

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Фізико-математичний факультет
Кафедра загальної фізики та моделювання фізичних процесів

«На правах рукопису»

«До захисту допущено»

УДК 538.975:621.373.826

_____ Дарія САВЧЕНКО
(підпис) (ім'я, прізвище)

«__» _____ 2025 р.

Магістерська дисертація

зі спеціальності 104 – “Фізика та астрономія”

освітньо-професійна програма «Комп’ютерне моделювання фізичних процесів»

на тему: «Метод послідовного усереднення визначення термоелектричних властивостей макроскопічно неупорядкованих середовищ»

Виконав: студент 2-го (магістерського) рівня вищої освіти, групи ОФ - 41мп
(шифр групи)

Дідур Іван Валерійович
(ПІБ)

(підпис)

Науковий керівник

д.ф.-м.н., професор Снарський Андрій Олександрович
(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Консультант

_____ (назва розділу)

_____ (посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Рецензент

_____ (посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Засвідчую, що у цьому звіті немає
запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2025

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського»**

Інститут/факультет фізико-математичний
(повна назва)

Кафедра загальної фізики та моделювання фізичних процесів
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною (освітньо-науковою) програмою «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

Спеціальність 104 – фізика та астрономія

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
Дарія САВЧЕНКО
(підпис) (ім'я, прізвище)
«__» _____ 20__ р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Дідуру Івану Валерійовичу**
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Метод послідовного усереднення визначення термоелектричних властивостей макроскопічно неупорядкованих середовищ

Науковий керівник дисертації д.ф.-м.н., професор Снарський Андрій Олександрович,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від « 01 » вересня 20 25р. № 484 З-с

2. Строк подання студентом дисертації 24.11.2025

3. Об'єкт дослідження Ефективні властивості термоелектричних композитів (провідність, термо-ерс, теплопровідність, добротність).

4. Предмет дослідження Змішування матеріалів термоелектричних композитів та їхні результуючі якості

5. Перелік завдань, які потрібно розробити

1. Змодельовати послідовне змішування для трифазних композитів двопотокової термоелектричної задачі
2. Провести аналіз та огляд літературних джерел з теми дослідження.
3. Провести аналіз отриманих результатів.
4. Проаналізувати концентраційні залежності та залежності ефективних властивостей термоелектричних композитів від порядку змішування.

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу

Концентраційні залежності ефективних кінетичних коефіцієнтів для однопотокового та двопотокового випадків

Ілюстрації до макроскопічно неупорядкованих середовищ

Графіки залежності ефективних властивостей від порядку змішування та властивостей окремих фаз композиту

7. Орієнтовний перелік публікацій

1. A. Snarskii, I. Ivanova, V. Fedotov, I. Didur, Reciprocity Relation in Thermoelectric Composites: Optimizing Materials for Energy Efficiency and Thermal Management, (PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE: Ukraine, 2025) <https://doi.org/10.15330/pcss.26.3.466-472>.

8. Консультанти розділів дисертації[□]

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання 01.09.2025

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Проходження інструктажу з техніки безпеки та охорони праці	01.09.2025	
2	Ознайомлення з місцем роботи	01.09.2025	

3	Вивчення літературних джерел, складання огляду літератури	12.09.2025	
4	Пошук і добір фактичних матеріалів, їх групування	26.09.2025	
5	Наукові дослідження за темою магістерської дисертації (МД)	10.10.2025	
6	Аналіз отриманих результатів	17.10.2025	
7	Підготовка розділів МД на основі отриманих даних за темою МД	22.11.2025	
8	Підготовка звіту з МД та оформлення презентацій до захисту	23.11.2025	
9	Надання роботи на перевірку керівнику МД	24.11.2025	
10	Перевірка МД на плагіат	01.12.2025	
11	Отримання відгуку від керівника МД	03.12.2025	
12	Попередній захист МД	08.12.2025	
13	Формування плану публікацій за темою МД або документів по впровадженню (подання проекту впровадження в КПП ім. Ігоря Сікорського)	10.12.2025	
14	Виправлення матеріалу МД згідно з зауваженнями комісії на попередньому захисті	10.12.2025	
15	Здача МД на нормо-контроль (додержання вимог до оформлення МД)	11.12.2025	
16	Подання МД на рецензію	17.12.2025	
17	Відправка матеріалів МД у бібліотеку КПП ім. Ігоря Сікорського та сайт кафедри ЗФ та МФП	17.12.2025	
18	Здача МД (друкований та електронний варіанти), Відгуку та Рецензії на кафедру ЗФ та МФП	19.12.2025	
19	Відправка анотації МД на сайт кафедри ЗФ та МФП	19.12.2025	
20	Остаточний захист МД	22.12.2025	

Студент

(підпис)

Дідур І.В.

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

Снарський А.О.

(ініціали, прізвище)

Консультантом не може бути зазначено наукового керівника

РЕФЕРАТ

Актуальність Передбачення ефективних властивостей термоелектричних композитів за моделювання трифазного одночасного та послідовного змішувань можуть надати уявлення про очікувані параметри отриманих таким чином експериментальних зразків, необхідні для створення спеціалізованих матеріалів у промислових та наукових цілях.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри Дослідження проводились в рамках тематики наукової школи «Фізика твердого тіла та магнітних явищ».

Об'єкт дослідження Ефективні властивості термоелектричних композитів (провідність, термо-ерс, теплопровідність, добротність).

Предмет дослідження Змішування матеріалів термоелектричних композитів та їхні результуючі якості.

Мета роботи Метою даної роботи є встановлення закономірностей впливу порядку змішування та відносних розмірів частинок матеріалів (фаз) композиту на його результуючі ефективні властивості.

Методи дослідження Комп'ютерне моделювання фізичного процесу.

Задачі дослідження

- Дослідити існуючі моделі для отримання ефективних властивостей термоелектричних композитів.
- Здійснити моделювання впливу на ефективні властивості термоелектричних композитів в залежності від порядку змішування.
- Дослідити узгодження запропонованого методу послідовного усереднення з класичними методами за граничних значень концентрації (наближення до перколяційного порогу).

Наукова новизна одержаних результатів

- Вперше запропоновано та змодельовано метод послідовного усереднення для трифазних композитів.

- Вперше отримано метод отримання ефективних властивостей термоелектричного композиту для трьох фаз, який враховує відносну різницю розмірів частинок.

- Вперше виявлено ефект проміжного зниження ефективної провідності трьохфазного композиту при збільшенні концентрації однієї з двох провідних фаз.

Практичне значення одержаних результатів Практичне значення одержаних результатів полягає у їх застосовності для подальшої розробки матеріалів із бажаними ефективними властивостями для подільшого використання у промислових та наукових цілях.

Апробація результатів дисертації

Робота пройшла апробацію за подання статті до журналу «PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE» та проходження рецензії.

Публікації автора МД

1. A. Snarskii, I. Ivanova, V. Fedotov, I. Didur, Reciprocity Relation in Thermoelectric Composites: Optimizing Materials for Energy Efficiency and Thermal Management, (PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE: Ukraine, 2025) <https://doi.org/10.15330/pcss.26.3.466-472>.

Ключові слова термоелектричні композити, двопотокова задача, макроскопічно неупорядковані середовища, трифазне змішування.

В роботі наведено: використаної літератури – 27, сторінок - 101, рисунків - 34, таблиць - 0.

ABSTRACT

Actuality of theme Prediction of the effective properties of thermoelectric composites by modeling three-phase simultaneous and sequential mixing can provide insight into the expected parameters of the experimental samples obtained in this way, necessary for the creation of specialized materials for industrial and scientific purposes.

Relationship of work with scientific programs, plans, themes The research was conducted within the framework of the scientific school's topic "Solid State Physics and Magnetic Phenomena".

The object of research Effective properties of thermoelectric composites (conductivity, thermo-emf, thermal conductivity, Q-factor).

The research subject Mixing of thermoelectric composite materials and their resulting qualities.

Purpose of work The aim of this work is to establish the regularities of the influence of the mixing order and relative particle sizes of the materials (phases) of the composite on its resulting effective properties.

Research methods Computer modeling of a physical process.

Research tasks

- To investigate existing models for obtaining effective properties of thermoelectric composites.
- To simulate the influence on the effective properties of thermoelectric composites depending on the mixing order.
- To investigate the agreement of the proposed method of sequential averaging with classical methods at limiting concentration values (approaching the percolation threshold).

Scientific novelty of the results

- For the first time, a sequential averaging method for three-phase composites has been proposed and modeled.

- For the first time, a method for obtaining the effective properties of a thermoelectric composite for three phases has been obtained, which takes into account the relative difference in particle sizes.

- For the first time, the effect of an intermediate decrease in the effective conductivity of a three-phase composite with an increase in the concentration of one of the two conductive phases has been discovered.

The practical significance of the results The practical significance of the results obtained lies in their applicability for the further development of materials with desired effective properties for further use in industrial and scientific purposes.

Approbation of the results of the thesis

The work has been approved by review board of the journal "PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE" and review.

Publications

1. A. Snarskii, I. Ivanova, V. Fedotov, I. Didur, Reciprocity Relation in Thermoelectric Composites: Optimizing Materials for Energy Efficiency and Thermal Management, (PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE: Ukraine, 2025) <https://doi.org/10.15330/pcss.26.3.466-472>.

Keywords thermoelectric composites, two-stream problem, macroscopically disordered media, three-phase mixing.

The work contains: references - 37, pages: - 101, figures - 34, tables – 0.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. МАКРОСКОПІЧНО НЕВПОРЯДКОВАНІ ТА ВЗАЄМНО НЕОДНОРІДНІ СЕРЕДОВИЩА	11
1.1 Макроскопічно неупорядковані середовища та визначення їх ефективних кінетичних коефіцієнтів.....	11
1.2 Взаємно неоднорідні та багатофазні композитні системи	18
1.3 Ефективна діелектрична проникність двофазних і багатофазних сумішей	22
1.4 Перколяційний поріг і поведінка ефективної провідності поблизу порогового стану.....	25
Висновки до 1-го розділу	28
РОЗДІЛ 2. МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАКРОСКОПІЧНО НЕВПОРЯДКОВАНИХ СЕРЕДОВИЩ	31
2.1 Проблема наближення середнього поля для композитів з різними значеннями перколяційних порогів	31
2.2. Метод ізоморфізму	32
2.3. Відношення взаємності для двовимірних неоднорідних термоелектричних середовищ	37
2.4 Взаємні співвідношення в тривимірних термоелектричних композитах зі зміщеним порогом перколяції	39
Висновки до 2-го розділу	43
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОВІДНИХ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ КОМПОЗИТІВ ШЛЯХОМ МОДЕЛЮВАННЯ	45

3.1 Метод каскадного усереднення для трифазної однопотокової задачі	45
3.2 Граничні значення сталих ізоморфізму KI,II при рівних значеннях термо-ерс обох термоелектричних фаз.....	49
Висновки до 3-го розділу	50
РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ЧИСЕЛЬНОГО МОДЕЛЮВАННЯ	53
4.1 Результати чисельного моделювання каскадного усереднення для трифазної однопотокової задачі.	53
4.2 Результати чисельного моделювання послідовного усереднення для трифазної двопотокової термоелектричної задачі	64
4.3 Перевірка теоретичного значення порогу протікання проміжної провідної фази 1-2.....	69
Висновки до 4-го розділу	72
ВИСНОВКИ	74
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ.....	75

ВСТУП

У сучасній фізиці конденсованого стану та матеріалознавстві зростає інтерес до макроскопічно неупорядкованих і багатофазних композитних середовищ, у яких транспортні властивості визначаються складною просторовою структурою фаз та їхнім статистичним розподілом [1–3]. Такі середовища формуються тоді, коли однорідність фізичних властивостей зберігається лише в межах характерного елемента об'єму, тоді як на більших масштабах спостерігається суттєва просторово-статистична неоднорідність [2–4]. Для їх опису вводиться формалізм узагальнених потоків і рушійних сил, між якими встановлюється локальне конститутивне співвідношення [5–7].

У випадку провідних та термоелектричних композитів до класичних задач електропровідності додається урахування теплопровідності, термо-ЕРС та пов'язаної з ними добротності, що ускладнює як аналітичний опис, так і інтерпретацію експерименту. У таких системах ключову роль відіграють перколяційні явища: поява нескінченного провідного кластера приводить до різкої зміни ефективних кінетичних коефіцієнтів, а критична поведінка поблизу порогу описується масштабними співвідношеннями з універсальними критичними показниками [8–10]. Водночас сам поріг перколяції є неуніверсальним параметром, чутливим до морфології композиту, розмірності задачі та топології провідної мережі [11,12].

Традиційні підходи теорії ефективного середовища (ЕМА) [12] забезпечують зручний інструмент для оцінювання концентраційних залежностей ефективної провідності та споріднених величин, однак у стандартній формі вони жорстко пов'язані з фіксованими значеннями перколяційних порогів (для дво- та тривимірних систем) і не враховують специфіку конкретної мікроструктури [13]. Це обмежує можливості опису реальних матеріалів, для яких поріг протікання зміщується під дією

зовнішніх чинників або змінюється внаслідок технологічних етапів виготовлення. У багатьох сучасних композитах – від магнітоеластомерів до наноструктурованих термоелектриків – може спостерігатись «рухомий» перколяційний поріг, що вимагає гнучкіших моделей.

Додатковою складністю є багатозфазність і взаємна неоднорідність середовищ. [14] У трифазних композитах ефективні властивості задаються не лише наборами провідностей та об'ємних часток фаз, але й маршрутом їх змішування та локальною мікроструктурою. Метал–напівпровідник–ізоляторні (MSI), метал–напівпровідник–металеві (MSM) та напівпровідник–метал–напівпровідникові (SMS) композити демонструють якісно різні режими провідності – від металевого до квазіізолюючого – залежно від того, яка фаза формує матрицю, а які відіграють роль включень. Як показують дослідження, каскадний підхід до усереднення дозволяє явно відстежувати, які підділянки є домінуючими провідними каналами, а які лише модифікують уже сформовану мережу, що безпосередньо пов'язано з перколяційними переходами та немонотонними залежностями ефективної провідності.

Актуальність теми магістерської роботи зумовлюється необхідністю побудови узгодженого математичного апарату для опису ефективних електричних і термоелектричних властивостей макроскопічно неупорядкованих трьохфазних композитів, у якому враховуються як довільний поріг перколяції, так і послідовність змішування компонент. Розробка таких моделей є важливою як для глибинного розуміння фундаментальних закономірностей перенесення у складних середовищах, так і для інженерного проектування матеріалів із цілеспрямовано заданими характеристиками – зокрема, термоелектричних композитів з оптимізованою добротністю та керованими режимами провідності.

Мета роботи полягає у розробленні та дослідженні методу послідовного усереднення для визначення електричних і термоелектричних властивостей макроскопічно неупорядкованих багатофазних композитних середовищ, зокрема трифазних провідних та термоелектричних систем із керованим порогом перколяції. Для досягнення поставленої мети формулюється та аналізується узагальнена ефективно-середовищна модель з явним урахуванням порогових концентрацій, розвивається метод ізоморфізму для двопотокових термоелектричних задач, будується каскадна й послідовна схема усереднення для трифазних композитів і виконується чисельне моделювання відповідних концентраційних залежностей ефективних параметрів.

Об'єктом дослідження є макроскопічно неупорядковані багатофазні провідні та термоелектричні композитні середовища, у яких локальні кінетичні коефіцієнти суттєво варіюють у просторі, а перколяційні явища визначають характер перенесення. Предметом дослідження виступають ефективні електрична провідність, термо-ЕРС, теплопровідність і добротність таких середовищ, а також їхня залежність від концентрацій фаз, порогу перколяції та порядку змішування.

У роботі застосовуються методи теорії ефективного середовища, перколяційної теорії, теорії випадково неоднорідних середовищ, а також метод ізоморфізму, що дозволяє редукувати двопотокову термоелектричну задачу до однопотокової у спеціально підібраному просторі узагальнених змінних. Широко використовуються аналітичні методи (побудова модифікованих рівнянь ЕМА, аналіз асимптотик, дослідження граничних випадків сталих ізоморфізму) та чисельні розрахунки, спрямовані на побудову концентраційних залежностей ефективних параметрів для різних наборів провідностей і сценаріїв змішування.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в узагальненні апроксимації наближення середнього поля для трифазних термоелектричних композитів шляхом каскадного усереднення.

Практичне значення роботи полягає в тому, що запропонована модель послідовного усереднення забезпечує інструмент для інженерного проектування провідних і термоелектричних композитів із заданими ефективними властивостями. Аналіз каскадних сценаріїв змішування показує, як можна, змінюючи порядок введення фаз та їхні концентрації, досягати або обмеження зростання провідності, або формування плато та екстремумів на концентраційних залежностях, що важливо при оптимізації добротності термоелектричних матеріалів і керуванні тепловими режимами багатофазних середовищ.

РОЗДІЛ 1. МАКРОСКОПІЧНО НЕВПОРЯДКОВАНІ ТА ВЗАЄМНО НЕОДНОРІДНІ СЕРЕДОВИЩА

1.1 Макроскопічно неупорядковані середовища та визначення їх ефективних кінетичних коефіцієнтів

У реальних твердих тілах однорідність розподілу фізичних властивостей спостерігається лише в межах деякого характерного об'єму – елементу об'єму в якому можна вважати матеріал однорідним, але й таким, що включає у себе достатню кількість атомів або молекул для усереднення мікроскопічних флуктуацій [15,16]. Навіть кристалічний матеріал з домішками, полікристалічна кераміка, гранульований метал чи тонка композитна плівка описуються не однією сталою величиною провідності або теплопровідності, а складнішим описом локальних властивостей, що змінюються від точки до точки (рисунок 1.1). У теоретичних моделях [2,5] вводиться поняття характерного елемента об'єму, в межах якого розподіл мікроскопічних параметрів уже усереднюється, але неоднорідність зберігається на більших масштабах; саме на цих масштабах формується клас макроскопічно неупорядкованих (макроскопічно неоднорідних) середовищ.

Локальні фізичні параметри (зокрема питомий опір, діелектрична проникність коефіцієнта теплопровідності або термоелектрорушійна сила) – істотно змінюються у просторі, тому слід розглядати ефективні (усереднені) властивості, що визначатимуться не мікроскопічною будовою, а статистичними характеристиками просторової неоднорідності.

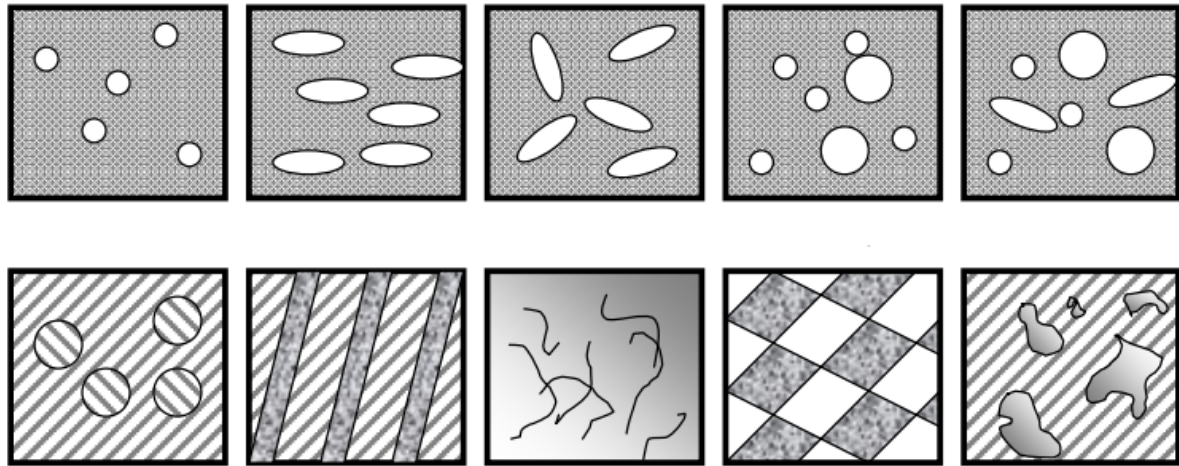


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення різних двофазних середовищ: верхній ряд – включення однієї ізотропної фази (білі області) в матриці іншої фази; нижній ряд – на трьох рисунках зліва заштриховані області позначають анізотропію локальних властивостей [14].

Загальний (мультипольовий) формалізм опису макроскопічно неупорядкованих композитів із кількома процесами перенесення ґрунтується на працях Мілтона [1,17,18], котрі показали, що існує локальне конститутивне співвідношення між узагальненим потоком $J(r)$ та узагальненою рушійною силою $E(r)$:

$$j_{i\alpha}(x) = \sum_{j=1}^d \sum_{\beta=1}^m L_{i\alpha j\beta}(x) j_{j\beta}(x) \quad (1.1)$$

де i, j – просторові індекси, α, β – індекси, що можна охарактеризувати впливом різних полів (електричним, тепловим, концентраційним тощо). Потім це компактна форма трансформується у:

$$J(x) = \mathfrak{Z}(x) E(x) \quad (1.2)$$

і потім середні поля пов'язуються:

$$\langle J \rangle = \mathfrak{J}_e \langle E \rangle \quad (1.3)$$

де $\mathfrak{J}_e$ – ефективний тензор.

У рамках лінійної нерівноважної термодинаміки вводиться локальний тензор кінетичних коефіцієнтів $\hat{L}(r)$ [18].

Для електропровідності роль J виконує густина струму j , а роль E – напруженість електричного поля E ; тоді $\hat{L}(r)$ збігається з локальним тензором питомої провідності $\hat{\sigma}(r)$ [10].

Для теплопровідності J ототожнюється з тепловим потоком q , $E = -\nabla T$, а $\hat{L}(r) = \hat{\kappa}(r)$ – локальний тензор теплопровідності [7].

Для дифузії J відповідає дифузійному потоку, $E = -\nabla \mu$, а $\hat{L}(r)$ – локальному коефіцієнту дифузії [5,6].

Такий узагальнений запис використовується як стартова точка для побудови єдиного опису різних процесів перенесення. Побудова повного просторового розподілу усіх фізичних параметрів та їх взаємозв'язків у таких зразках, як правило, є аналітично нерозв'язною і часто практично недосяжною навіть чисельно (за великої кількості хаотично розташованих включень).

Щоб проілюструвати частинний підхід до опису макроскопічно неупорядкованого середовища, розглянемо зразок утворений переважно з однорідного матеріалу з поодинокими включеннями іншого матеріалу простої геометричної форми. В цілому, розв'язки для таких задач можна отримати виключно для середовищ, які можна описати терміном “однорідні у середньому” [19,20].

Якщо з такого середовища обрати досить великі ділянки – їх властивості будуть однаковими (рис. 1.2(a)). Так до прикладу фізична

інтерпретація локальної ділянки зображеної на рис. 1.2(б), для якої закон Ома має вигляд: $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})\mathbf{j}(\mathbf{r})$ може бути спрощена до $\langle \mathbf{E} \rangle = \rho_e \langle \mathbf{j} \rangle$ (рис. 1.2(в)), де значення питомого електричного опору було б підібрано під розміри зразка та значення R .

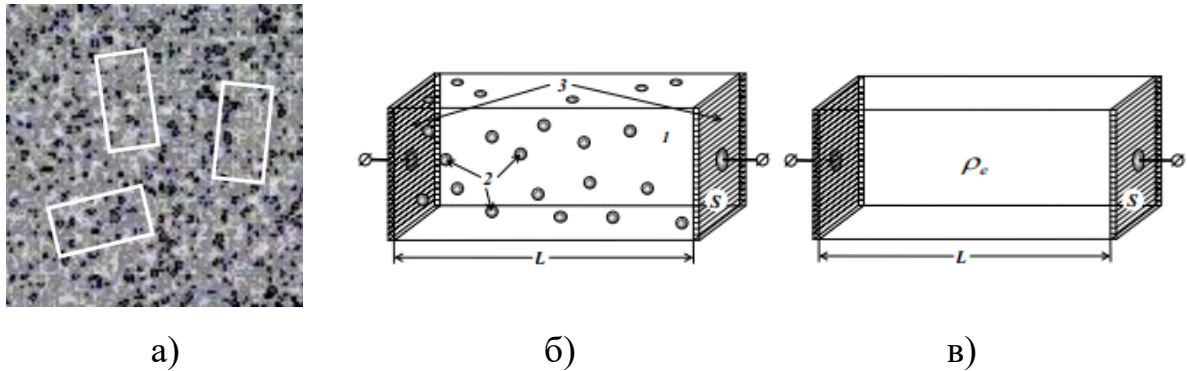


Рисунок 1.2 – Введення ефективних кінетичних коефіцієнтів у макроскопічно неоднорідному середовищі. а) Мікроскопічно неоднорідне середовище. Виділені мікроскопічно різні зразки середовища, з однаковими ефективними середовища. б) Вимірювання опору зразку середовища однорідного в цілому: 1, 2 – фази, що складають середовище, 3 – ділянки контакту ($\rho_3 \ll \rho_{1,2}$) в) Зразок середовища що вводиться у порівняння (співпадає по формі і розмірам з ділянкою вирізаного неоднорідного середовища).

Широко використовувані методи обчислення залежності ефективних кінетичних коефіцієнтів від концентрацій, зокрема ті, що ґрунтуються на наближенні середнього поля, передбачають наявність незмінного порогу перколяції [21,22]. У реальних композитах він може відрізнятися залежно від методу та технології створення/обробки композиту. Надалі буде описано модифікацію методу яка дозволяє врахувати можливість різних порогів перколяції. Показано, що в тривимірному випадку можливо

узагальнити закон взаємності, який пов'язує ефективну провідність теплопровідність і термоелектричну силу.

У найпростішому випадку однопотокової задачі (задача електропровідності без врахування інших процесів перенесення) локальний закон Ома задає зв'язок між густиною струму $j(\mathbf{r})$ та електричним полем $E(\mathbf{r})$ у вигляді (1.4), а рівняння (1.5) пов'язує їхні об'ємно-середні значення:

$$j = \sigma E, \langle j \rangle = \sigma_e \langle E \rangle \quad (1.5)$$

де $\sigma_e = 1/\rho_e$ – ефективна провідність.

Перехід до багатопотокових процесів ілюструє термоелектрична система, у якій розглядається одночасно електричний струм j і тепловий потік q . Як термодинамічні сили використовуються електричне поле E та градієнт температури $g = -\nabla T$. [23,24] У лінійному наближенні локальні співвідношення між потоками й силами для термоелектричних явищ записуються у вигляді:

$$j = \sigma E + \gamma g, s = \gamma E + \chi g \quad (1.6)$$

де $s = q/T$ – зручний для аналізу безрозмірний тепловий потік, σ – електропровідність, γ – коефіцієнт, пов'язаний з термо-ЕРС, χ – ефективна теплопровідність з урахуванням термоелектричного зворотного ефекту.

Для зручності ці параметри задаються як:

$$\gamma = \sigma \alpha, \chi = k / T (1 + ZT), s = q / T, Z = \sigma \cdot \alpha^2 / k \quad (1.7)$$

де α – коефіцієнт термо-ЕРС, k – коефіцієнт теплопровідності, Z – термоелектрична добротність [14].

У стаціонарному режимі додатково виконуються рівняння балансу:

$$\operatorname{div} j = 0, \operatorname{div} s = 0, \operatorname{rot} E = 0, \operatorname{rot} g = 0, \quad (1.8)$$

Ефективні термоелектричні коефіцієнти визначаються аналогічно до (1.4 $\rightarrow$ 1.5) через об'ємне усереднення потоків і сил. Вводяться співвідношення:

$$\langle j \rangle = \sigma_e \langle E \rangle + \gamma_e \langle g \rangle, \quad (1.9)$$

$$\langle s \rangle = \gamma_e \langle E \rangle + \chi_e \langle g \rangle, \quad (1.10)$$

де $\sigma_e, \gamma_e, \chi_e$ – ефективні коефіцієнти.

Примітка. Усереднення проводиться за об'ємом представленої області: $\langle \dots \rangle = 1/V \int_V \dots dV$, розміри якої перевищують характерну довжину кореляції мікроструктури. Таким чином, трійка $(\sigma_e, \gamma_e, \chi_e)$ – конкретна реалізація узагальненого ефективного тензора $\mathcal{L}_*$ у формалізмі макроскопічно неупорядкованих середовищ.

Для однофазової двофазної задачі в двовимірному випадку (наприклад, композит «провідник–провідник» без термоелектричних ефектів) при локальному законі $j = \sigma E$ отримується відома взаємна залежність між ефективною провідністю та провідностями фаз:

$$\sigma_e(p) \cdot \sigma_e(1-p) = \sigma_1 \sigma_2, \quad (1.11)$$

де σ_1 і σ_2 – провідності першої і другої фаз, а p – концентрація першої фази [25,26]. Зазначене співвідношення еквівалентне формі наближення

ефективного середовища (ЕМА – effective medium approach), яке для довільної розмірності задачі d записується як:

$$\frac{\sigma_e - \sigma_1}{(d-1)\sigma_e + \sigma_1} p + \frac{\sigma_e - \sigma_2}{(d-1)\sigma_e + \sigma_2} (1-p) = 0, \quad (1.12)$$

Для задачі електропровідності таке ЕМА традиційно позначається як апроксимація Бруггемана–Ландауера і широко застосовується до макроскопічно неупорядкованих композитів. [2] У термінах загального формалізму ця апроксимація задає конкретну нелінійну функцію переходу від набору локальних коефіцієнтів $\{\sigma_1, \sigma_2, p\}$ до ефективного коефіцієнта σ_e .

Для термоелектричних систем ефективно-середовищний підхід узагальнюється на випадок двопотокових задач [27]. Один із можливих підходів полягає у введенні матриць локальних $\hat{\Omega}_i$ та ефективних $\hat{\Omega}_e$ кінетичних коефіцієнтів:

$$\hat{\Omega}_i = \begin{pmatrix} \sigma_i & \sigma_i \alpha_i \\ \sigma_i \alpha_i & k_i \frac{1+Z_i T}{T} \end{pmatrix}, \hat{\Omega}_e = \begin{pmatrix} \sigma_e & \sigma_e \alpha_e \\ \sigma_e \alpha_e & k_e \frac{1+Z_e T}{T} \end{pmatrix}, \quad (1.13)$$

де індекс $i = 1, 2$ нумерує фази. За такого запису конститутивні співвідношення (1.6) та (1.9), (1.10) набувають компактного матричного вигляду:

$$\begin{pmatrix} j \\ s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma & \gamma \\ \gamma & \chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E \\ g \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

що в свою чергу, є окремим випадком загальної рівності (1.3) для двох взаємопов'язаних процесів перенесення.

Аналогія з однопотоковою задачею дозволяє сформулювати матричне ефективно-середовищне рівняння, яке є узагальненням (1.12) на двопотоковий випадок. Для двофазної термоелектричної системи у ЕМА записується співвідношення:

$$\frac{\hat{\Omega}_e - \hat{\Omega}_1}{2\hat{\Omega}_e + \hat{\Omega}_1} p + \frac{\hat{\Omega}_e - \hat{\Omega}_2}{2\hat{\Omega}_e + \hat{\Omega}_2} (1 - p) = 0, \quad (1.15)$$

Розв'язання системи рівнянь (1.14), (1.15) задає залежності ефективних термоелектричних коефіцієнтів σ_e , α_e , k_e , Z_e від концентрації фаз та локальних параметрів у наближенні середнього поля.

1.2 Взаємно неоднорідні та багатофазні композитні системи

Макроскопічно невпорядковані середовища сучасних функціональних матеріалів у більшості випадків мають композитну природу. У монографії [14] автори описують композитні системи як середовища, у яких локальні кінетичні коефіцієнти залежать від координат *стрибкоподібним чином* і набувають значень з кінцевої множини констант, що відповідають різним фазам, а основна задача теорії формулюється – як відшукування ефективних властивостей за відомих локальних характеристик і статистики мікроструктури. Такий підхід безпосередньо веде до розгляду багатофазних композитів, у яких кількість різнорідних фаз дорівнює трьом і більше, а кожна фаза потенційно демонструє власну внутрішню неоднорідність на проміжних масштабах.

Під терміном “взаємно неоднорідні композитні системи” доцільно розуміти клас середовищ, у яких не лише вся система в цілому є макроскопічно невпорядкованою, але й *кожна з фаз характеризується*

власною (мікроскопічною) неоднорідністю, причому просторовий розподіл фаз корельований у спільному об'ємі. Така ситуація реалізується, наприклад, у композитах з багат шаровими включеннями (ядро-оболонка), у пористих середовищах, де поровий простір частково заповнений другою рідиною або нанодисперсною фазою, у магнітоактивних еластомерах із кластеризованими наповнювачами тощо. У працях [28,29] гетерогенних матеріалів зазначається, що взаємна неоднорідність фаз приводить до складних багатомасштабних кореляцій полів напружень, потенціалів і струмів, що істотно ускладнює побудову універсальних аналітичних моделей.

У сучасній теорії композитів багатофазні системи розглядаються як окремий рівень складності порівняно з двофазними сумішами. У монографії [3] підкреслюється, що композитний матеріал визначається не лише наявністю кількох фаз, але й конкретною мікроструктурою, тобто геометричною організацією фаз у просторі, яка разом з локальними властивостями визначає ефективні тензори провідності, пружності, діелектричної проникності тощо. Автори монографій [3,14] наголошують, що зі збільшенням числа фаз розмір простору можливих мікроструктур різко зростає, а отже, зростає і різноманіття макроскопічної поведінки таких систем.

Мікроструктурний опис багатофазного композиту зручно формулювати через індикаторні функції фаз. Для *n*-фазного середовища вводяться узгоджені функції $\chi_i(r)$, де $i = 1, \dots, n$, такі, що $\chi_i(r) = 1$ всередині фази i й $\chi_i(r) = 0$ в іншому випадку, причому в кожній точці виконується умова повноти

$$\sum_{i=1}^n \chi_i(x) = 1 \quad (1.16)$$

Ефективні кінетичні коефіцієнти багатофазних систем визначаються, як і для двофазного випадку, через відношення між усередненими по великому об'єму макроскопічними потоками і макроскопічними рушійними силами. Однак уже в найпростішому ізотропному n -фазному випадку в межах ефективно-середовищного наближення типу Бруггемана узагальнене рівняння має вигляд:

$$\sum_{j=1}^n p \frac{\sigma_i - \sigma_e}{\sigma_i + (d-1)\sigma_e} = 0 \quad (1.17)$$

де p_i — об'ємні частки фаз, σ_i — їх скалярні провідності, σ_e — ефективна провідність, d — просторовий вимір. Узагальнена форма для тензорних кінетичних коефіцієнтів включає оператор деполяризації й матричні дробово-лінійні вирази. Така n -фазна форма ефективно-середовищного рівняння природно продовжує двофазні співвідношення й дозволяє описувати широкий клас багатофазних композитів за умови слабких кореляцій розподілу включень.

Взаємна неоднорідність фаз особливо виразно проявляється у системах з ієрархічною будовою. Типовий приклад — композит з багат шаровими сферичними або циліндричними включеннями, де кожне включення складається з кількох концентричних оболонок різної провідності або пружних модулів. У працях [16,30] докладно аналізуються так звані *assemblages of multicoated spheres*, що реалізують загальний багатофазний мікрогеометричний блок; цей блок, у свою чергу, може утворювати періодичні або випадкові ансамблі у матриці. Такі структури є типовими представниками взаємно неоднорідних систем, оскільки внутрішня неоднорідність включень взаємодіє з макророзподілом самих включень у матриці.

У працях [3] з теорії випадково неоднорідних середовищ наголошується, що багатофазні композити доцільно описувати через n -точкові кореляційні функції індикаторних полів, які кодують інформацію про топологію фаз, розподіл розмірів і взаємне розташування компонентів. Для взаємно неоднорідних систем важливими стають не лише кореляції всередині окремої фази, але й перехресні кореляції між різними фазами, які визначають, наскільки сильно одна фаза «супроводжує» іншу в просторі. Наявність таких перехресних кореляцій приводить до суттєвих відмінностей у поведінці ефективних коефіцієнтів порівняно з моделями, де припускається *некорельований* випадковий розподіл включень.

Багатофазні взаємно неоднорідні композити природно виникають у багатьох прикладних задачах: у пористих гірських породах, частково насичених різними рідинами; у полікристалічних матеріалах з домішковими фазами на межах зерен; у магніто- та електроактивних полімерних композитах, де частинки наповнювача утворюють кластери, ланцюжки й фрактальні структури. У монографії [19] зазначено, що такі системи нерідко поєднують макро- і мікронеоднорідності: розміри окремих доменів можуть істотно перевищувати або, навпаки, бути співмірними з мікроскопічною довжиною релаксації відповідних процесів, що призводить до одночасної присутності декількох характерних масштабів у задачі перенесення.

Важливою особливістю багатофазних композитів є наявність конкурентних шляхів перенесення. Для електропровідності частина фаз може утворювати протяжні квазіперколяційні кластери, які визначають основний внесок у струм, тоді як інші фази впливають переважно через зміну геометрії струмових ліній і локальних деполяризаційних полів. У роботах [31,32] показано, що врахування багатофазної взаємодії при розрахунку ефективних еластичних і електричних модулів призводить до появи нових типів нелінійних концентраційних залежностей, які не

редуються до простої суперпозиції двофазних результатів. Така поведінка особливо характерна для висококонтрастних композитів, де контрасти між фазами сягають кількох порядків величини.

1.3 Ефективна діелектрична проникність двофазних і багатофазних сумішей

Якщо речовина є дрібнодисперсною сумішшю (емульсія, порошкова суміш тощо), то можна розглядати електричне поле, усереднене за об'ємами, що є значно більшими за масштаби неоднорідностей. Стосовно такого середнього поля суміш поводить себе як однорідне та ізотропне середовище і, як така, може характеризуватися певним ефективним значенням діелектричної проникності, яке позначимо ε_{CM} . Якщо $\bar{E}$ та $\bar{D}$ позначають відповідно напруженість електричного поля і електричну індукцію, то за означенням ефективної діелектричної проникності маємо:

$$\bar{D} = \varepsilon_{CM} \cdot \bar{E} \quad (1.18)$$

Якщо всі частинки суміші ізотропні, а різниці між їхніми діелектричними проникностями малі порівняно з самими ε , то виявляється можливим обчислити ε_{CM} у загальному вигляді з точністю до членів другого порядку за цими різницями. Запишемо локальне значення напруженості поля у вигляді, $E = \bar{E} + \delta E$, а локальне значення діелектричної проникності – як, $\varepsilon = \bar{\varepsilon} + \delta \varepsilon$, де $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon dV$

Тоді середнє значення індукції:

$$\bar{D} = \langle (\bar{\varepsilon} + \delta \varepsilon)(\bar{E} + \delta E) \rangle = \bar{\varepsilon} \bar{E} + \langle \delta \varepsilon \delta E \rangle \quad (1.19)$$

оскільки в першому наближенні $\langle \delta \varepsilon \rangle = 0$ та $\langle \delta E \rangle = 0$. Користуючись рівнянням $\nabla \cdot D = \nabla \cdot (\varepsilon E) = 0$ і обмежуючись точністю до членів другого порядку, маємо

$$\nabla \cdot (\delta \varepsilon \bar{E}) + \nabla \cdot (\bar{\varepsilon} \delta E) = 0 \quad (1.20)$$

Усереднення добутку $\delta \varepsilon \delta E$ проводять у два етапи. Спершу усереднюють по об'єму частини однієї і тієї ж речовини, тобто при заданому значенні $\delta \varepsilon$.

З формули (1.20) випливає, що для ізотропного випадку

$$\langle \delta E \rangle_V = -\frac{1}{3\bar{\varepsilon}} \bar{E} \delta \varepsilon.$$

Після остаточного усереднення за всіма компонентами суміші отримуємо:

$$\langle \delta \varepsilon \delta E \rangle = -\frac{1}{3\bar{\varepsilon}} \bar{E} \langle (\delta \varepsilon)^2 \rangle \quad (1.21)$$

Підставляючи це у $\bar{D} = \bar{\varepsilon} \bar{E} + \langle \delta \varepsilon \delta E \rangle$ і порівнюючи з означенням $\bar{D} = \varepsilon_{CM} \cdot \bar{E}$, отримуємо шуканий результат:

$$\varepsilon_{CM} = \bar{\varepsilon} - \frac{1}{3\bar{\varepsilon}} \langle (\delta \varepsilon)^2 \rangle, \quad (1.22)$$

з точністю до членів другого порядку за відхиленнями $\delta \varepsilon$.

Цю формулу можна подати інакше, якщо врахувати, що з тією ж точністю $(\varepsilon_{CM})^{1/3} = \langle \varepsilon^{1/3} \rangle$.

Отже, у розглянутому наближенні вибір між арифметичним та гармонійним середнім визначається конкретною схемою «кубічного» усереднення.

Інший граничний випадок, який допускає точний розгляд – це діелектрична проникність емульсії за довільної різниці між проникностями дисперсної та суцільної фаз (ε_2 і ε_1 відповідно), але за малої концентрації дисперсної фази; частинки дисперсної фази вважаються сферичними. У інтегралі

$$\frac{1}{V} \int_V (D - \varepsilon_1 E) dV = \bar{D} - \varepsilon_1 \bar{E} \quad (1.23)$$

підінтегральний вираз відмінний від нуля лише *всередині* частинок емульсії. Тому він пропорційний об'ємній концентрації цих частинок; при цьому можна вважати, що частинки знаходяться у зовнішньому полі, створеному рештою суміші. Скориставшись результатом для поляризованої сфери в однорідному полі, дістанемо

$$\varepsilon_{CM} = \varepsilon_1 + 3\varepsilon_1 p \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \quad (1.24)$$

– відома формула Максвелла – Гарнетта (для першого порядку за концентрацією p) для розрідженої суспензії сферичних включень.

1.4 Перколяційний поріг і поведінка ефективної провідності поблизу порогового стану

У класичній теорії перколяції неупорядковане середовище описується як ансамбль вузлів і зв'язків (site- або bond-перколяція) із заданою ймовірністю заселення або провідності окремих елементів. У монографіях [8,9] під перколяційним порогом p_c визначається критичне значення параметра заповнення p (концентрація провідних вузлів або зв'язків), при якому вперше виникає нескінченний кластер, що пронизує всю систему та забезпечує можливість макроскопічного перенесення. У підкритичній області $p < p_c$ існує лише система скінченних кластерів, у надкритичній області ($p > p_c$) формується єдиний перколяційний кластер з фрактальною структурою. Перколяційний поріг інтерпретується як аналог точки фазового переходу другого роду для неупорядкованого середовища.

Кластерна структура в підкритичній, критичній і надкритичній областях ілюструється на рис. 1.3, де в підкритичній області $p < p_c$ спостерігається система скінченних кластерів, при $p \approx p_c$ формується фрактальний кластер, а в надкритичній області $p > p_c$ з'являється нескінченний провідний кластер, що забезпечує ненульову ефективну провідність середовища.

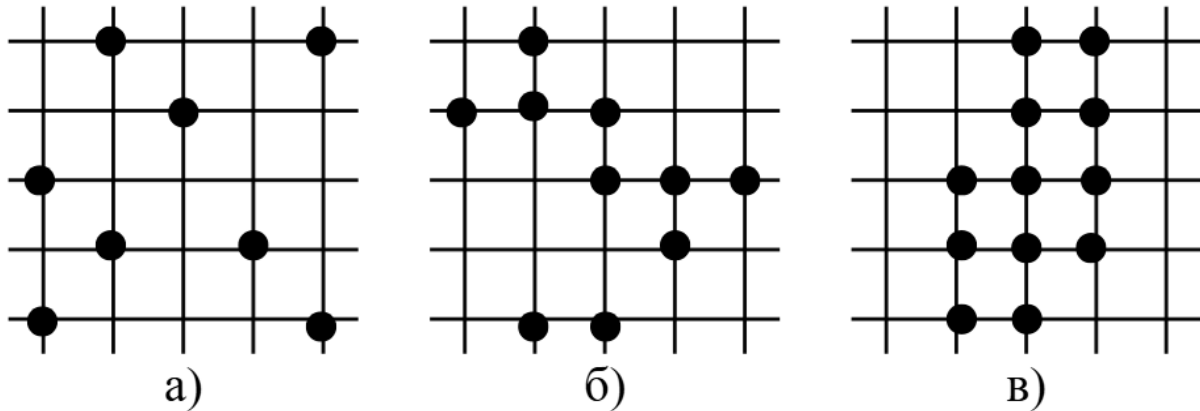


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення кластерної структури в перколяційній моделі при різних значеннях концентрації провідної фази p : (а) підкритична область $p < p_c$; (б) окол критичної концентрації $p \approx p_c$; (с) надкритична область $p > p_c$

Перенесення заряду в композитах типу «провідник – ізолятор» описується як транспорт на випадковій резистивній мережі; у фундаментальному огляді С. Кіркпатріка [33] показано, що ефективна провідність такої мережі поводить ся як параметр порядку поблизу перколяційного порогу. Вводиться безрозмірна концентрація провідної фази p та критичний показник t , який характеризує зростання ефективної питомої провідності σ_e при переході через поріг. У надкритичній області реалізується степеневий закон

$$\sigma_e(p) \sim \sigma_1(p - p_c)^t, \quad p > p_c \quad (1.25)$$

де σ_1 – локальна провідність провідної фази. Критичний показник t належить до універсального класу; у тривимірних системах чисельні симуляції та експерименти дають значення $t \approx 2$, тоді як у двовимірних мережах отримується менше значення $t \approx 1.3$ [7,27].

У підкритичній області ідеальна резистивна мережа з нульовою провідністю ізолюючої фази має нульову статичну провідність. Реальні композити містять кінцеву провідність матриці, тунельні міжкластерні переходи або термоактивоване стрибкове перенесення, тому поблизу порогу у практичних системах спостерігається мале, але скінченне значення σ_e для $p < p_c$. У роботах з перколяційної електропровідності зазначається, що у цій області більш природно розглядати дивергенцію ефективної діелектричної проникності або частотної “ ac ” провідності, які підкоряються степеневим законам із критичним показником s , пов’язаним з флуктуаціями зарядового розподілу в кластерній структурі. Таким чином, пара критичних показників (t, s) описує асиметрію поведінки транспортних характеристик у над- та підкритичній областях.

Повна картина критичної поведінки доповнюється кореляційною довжиною ξ , яка задає типовий розмір найбільших скінченних кластерів у підкритичній області та масштаб флуктуацій перколяційного кластера в надкритичній області. У праці [8] наведено співвідношення

$$\xi \sim |p - p_c|^{-\nu} \quad (1.26)$$

де ν – критичний показник кореляційної довжини. Поєднання законів для (1.25) та (1.26) дозволяє побудувати узгоджену масштабну теорію провідності поблизу порогу, у рамках якої ефективна провідність визначається перколяційним поперечним перерізом нескінченного кластера та фрактальною геометрією провідного підграфа.

Висновки до 1-го розділу

1. У розділі показано, що макроскопічно неупорядковані середовища формуються тоді, коли однорідність фізичних властивостей зберігається лише в межах характерного елемента об'єму, тоді як на більших масштабах спостерігається суттєва просторово-статистична неоднорідність. Запроваджується формалізм узагальнених потоків і рушійних сил, між якими встановлюється локальне конститутивне співвідношення $J(r) = \mathcal{L}(x)E(x)$, а також вводиться ефективний тензор $\mathcal{L}_*$, що пов'язує об'ємно усереднені поля. Такий підхід уніфікує опис електропровідності, теплопровідності, дифузії та інших процесів перенесення в одній теоретичній рамці й дозволяє перейти від складного мікроструктурного розподілу параметрів до ефективних кінетичних коефіцієнтів, що характеризують середовище в цілому.

2. В однопотоківих задачах електропровідності ефективна провідність σ_e однорідного в середньому двофазного композиту визначається залежністю між середніми густинами струму й електричного поля $\langle j \rangle = \sigma_e \langle E \rangle$, а в окремому двовимірному випадку задовольняє точну взаємозв'язку $\sigma_e(p) \cdot \sigma_e(1-p) = \sigma_1 \sigma_2$, [28]. У двопотоківих термоелектричних системах показано, що локальні та ефективні кінетичні коефіцієнти (σ , γ , χ) зручно записуються у вигляді матриць і підкоряються узагальненому ефективно-середовищному рівнянню, що є матричним аналогом скалярної формули Бруггемана. Це забезпечує єдиний підхід до розрахунку ефективних електричних, теплових і термоелектричних характеристик композитів у наближенні середнього поля й задає вихідну точку для подальших узагальнень.

3. Визначено, що сучасні функціональні матеріали доцільно розглядати як взаємно неоднорідні багатofазні композитні системи, у яких

не лише вся суміш є макроскопічно неупорядкованою, але й кожна фаза має власну внутрішню мікронеоднорідність. Узагальнене рівняння типу Бруггемана-Ландауера для n -фазних композитів демонструє, що зі зростанням числа фаз різко зростає різноманіття можливих концентраційних залежностей ефективних коефіцієнтів, зокрема при наявності ієрархічної будови та багатошарових включень типу «multicoated spheres». Наголошується, що перехресні кореляції між фазами й конкуренція різних шляхів перенесення приводять до появи нових типів нелінійних поведінок, які не зводяться до простої суперпозиції двофазних результатів.

4. Показано, що для задач ефективної діелектричної проникності двофазних і багатофазних сумішей існують як наближені, так і точні аналітичні схеми. У випадку малих контрастів між локальними $\varepsilon(r)$ отримується вираз для ефективної проникності ε_{CM} , який враховує флуктуації $\delta\varepsilon$ до другого порядку і фактично інтерпретується як певне «кубічне» усереднення між арифметичним і гармонійним середніми. Для розріджених емульсій із сферичними включеннями виведено формулу Максвелла–Гарнетта, що пов’язує ε_{CM} з проникностями фаз і концентрацією дисперсної складової та задає фізично прозору межу малих об’ємних часток. Сукупність цих результатів окреслює межі застосовності різних ефективно-середовищних наближень і створює базу для подальшого аналізу діелектричних властивостей композитів.

5. Встановлено, що поблизу перколяційного порогу p_c ефективна провідність композитів типу «провідник–ізолятор» демонструє критичну поведінку, аналогічну фазовому переходу другого роду. У надкритичній області $p > p_c$ ефективна провідність σ_e підкоряється степеневому закону $\sigma_e(p) \sim \sigma_1(p - p_c)^t, p > p_c$ з універсальним критичним показником t , значення якого залежить від розмірності системи. У підкритичній області реальні композити з кінцевою провідністю матриці та тунельними

переходами демонструють малу, але ненульову σ_e , натомість більш показовими стають дивергенція ефективної діелектричної проникності та частотної ас-провідності, що описуються критичним показником s . Введення кореляційної довжини $\xi \sim |p - p_c|^{-\nu}$ завершує масштабну картину критичної поведінки та пов'язує транспортні властивості з фрактальною геометрією перколяційного кластера.

6. Узагальнюючи, розділ формує цілісну теоретичну основу для опису макроскопічно неупорядкованих і взаємно неоднорідних композитних середовищ. Послідовне поєднання ефективно-середовищних підходів, мікроструктурних описів через узгоджені функції, а також перколяційної теорії забезпечує інструментарій для кількісного визначення ефективних кінетичних коефіцієнтів у багатофазних системах з довільною мікроструктурою. Отримані співвідношення й понятійний апарат слугують методологічною базою для подальших розділів роботи, де ці підходи застосовуються до конкретних класів композитів та аналізу їхніх електричних, діелектричних і термоелектричних властивостей.

РОЗДІЛ 2. МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАКРОСКОПІЧНО НЕВПОРЯДКОВАНИХ СЕРЕДОВИЩ

2.1 Проблема наближення середнього поля для композитів з різними значеннями перколяційних порогів

На відміну, від критичних індексів, які характеризують поведінку концентрації ефективного коефіцієнта в критичній області теорії перколяції і є універсальними (залежать лише від розмірності задачі) [8, 35, 36], поріг перколяції – p_c для різних композитів (і при моделюванні на різних ґратках) може мати різні значення.

Для стандартної версії ЕМА, за наявності великої гетерогенності (σ_1 , σ_2) у певній концентраційній області, спостерігається різка зміна залежності ефективної провідності від концентрації. Ці концентраційні значення порівнюють з порогом перколяції – p_c у перколяційних середовищах у критичній області. У стандартній версії ЕМА ці значення p_c неявно включені в рівняння; у дво- та тривимірних випадках вони рівні.

$$p_c(2d) = \frac{1}{2}, \quad p_c(3d) = \frac{1}{3} \quad (2.1)$$

Щоб розглянути ситуації, коли, необхідно описати експериментальні дані, отримані для середовища з порогом перколяції, відмінним від зазначених, авторами статті було запропоновано модифікацію ЕМА для тривимірного випадку, яка дозволяє встановити поріг перколяції. Цю модифікацію можна записати у формі результатів:

$$\frac{\frac{\sigma_e - \sigma_1}{2\sigma_e + \sigma_1}}{1 + c(p, \tilde{p}_c) \frac{\sigma_e - \sigma_1}{2\sigma_e + \sigma_1}} p + \frac{\frac{\sigma_e - \sigma_2}{2\sigma_e + \sigma_2}}{1 + c(p, \tilde{p}_c) \frac{\sigma_e - \sigma_2}{2\sigma_e + \sigma_2}} (1 - p) = 0 \quad (2.2)$$

де $c(p, \tilde{p}_c)$ є термом Саричева-Виноградова, який можна записати як

$$c(p, \tilde{p}_c) = (1 - 3\tilde{p}_c) \left(\frac{p}{\tilde{p}_c} \right)^{\tilde{p}_c} \left(\frac{1 - p}{1 - \tilde{p}_c} \right)^{1 - \tilde{p}_c} \quad (2.3)$$

У 2.3 була використана модифікована апроксимація (2.22-2.23) для розрахунку ефективних властивостей магнітних еластомерів, у яких відбувається реструктуризація в зовнішньому магнітному полі. Для опису цієї реструктуризації було введено концепцію рухомого перколяційного порогу на основі (2.23). Під час опису термоелектричних властивостей можна використовувати модифікацію ЕМА для дослідження можливості існування взаємодавних співвідношень при різних значеннях перколяційного порогу.

2.2. Метод ізоморфізму

У роботі [34] було запропоновано іншу версію аналізу термоелектричних явищ у композитах. Було показано, що задачу з обчислення термоелектричних ефективних коефіцієнтів двофазних систем (двопотокову задачу) можна звести до однопотокової задачі обчислення ефективних коефіцієнтів системи.

Іншими словами, з концентраційної залежності ефективної провідності (у задачі без термоелектричних явищ) можна визначити концентраційну поведінку ефективних термоелектричних коефіцієнтів у

неоднорідному середовищі з тією ж геометричною структурою (однаковим розташуванням фаз). Метод редукування задачі з двома потоками до задачі з одним потоком – називають методом ізоморфізму.

Тут ми розглянемо цей метод, як запропоновано авторами статті (деталі див. [34]). Перехід від двопотокової постановки задачі до однопотокової здійснюється шляхом застосування такої послідовності перетворень: друге рівняння системи (1.6) множиться на сталу K і додається до першого:

$$j = Ks = (\sigma + K\gamma)E + (\gamma + K\chi)g \quad (2.4)$$

Переписавши (2.4) у вигляді

$$j + Ks = (\sigma + K\gamma)(E + \omega \cdot g), \quad \omega = (\gamma + K\chi) / (\sigma + K\gamma) \quad (2.5)$$

можна ввести новий потік (струм) – i та нове поле – ε :

$$i = j + Ks, \quad \varepsilon = E + \omega \cdot g. \quad (2.6)$$

У стаціонарному випадку, який ми розглядаємо, струми та поля виконують умови (1.8). Введений струм – i та поле – ε повинні виконувати ті самі умови:

$$\operatorname{div} i = 0, \operatorname{rot} \varepsilon = 0. \quad (2.7)$$

Оскільки введена константа – K за визначенням не залежить від координат, умова (2.7) для струму задовольняється автоматично. Стосовно фактору ω у (2.5) ми не можемо скористатися умовою незалежності від

координат, оскільки в різних точках середовища локальні коефіцієнти набувають різних значень (у випадку двофазного середовища це – $\sigma_1, \sigma_2, \alpha_1, \alpha_2, k_1, k_2$).

Наступним кроком є врахування умови сталості фактору ω (тобто зробити його незалежним від координат), вимагаючи, щоб константа – K була розв'язком рівняння

$$(\gamma_i + K\chi_i) / (\sigma_i + K\gamma_i) = (\gamma_j + K\chi_j) / (\sigma_j + K\gamma_j), \quad i \neq j \quad (2.8)$$

Розв'язок рівняння (2.8) визначає дві можливі константи – K_I, K_{II} та відповідні їм константи – ω_I і ω_{II} .

$$K_{I,II} = \frac{\chi_j \sigma_i - \chi_i \sigma_j \pm \sqrt{(\chi_j \sigma_i - \chi_i \sigma_j)^2 - 4(\chi_i \gamma_j - \chi_j \gamma_i)(\gamma_i \sigma_j - \gamma_j \sigma_i)}}{2(\chi_i \gamma_j - \chi_j \gamma_i)} \quad (2.9)$$

Тепер рівняння (2.6) можна записати як однопотокову задачу з

$$i(r) = f(r) \cdot \varepsilon(r) \quad (2.10)$$

де «струм» і «поле» підкоряються умовам (1.8), а ефективний коефіцієнт визначається аналогічно до (1.9) і (1.10)

$$\langle i \rangle = f^e \langle \varepsilon \rangle \quad (2.11)$$

Отримана система відрізняється від (1.5) лише позначенням. Таким чином, якщо ми знаємо поведінку концентрації провідності у задачі (1) (у однопотоковій задачі), то проста зміна позначень дає нам вираз для f^e . Зауважимо, що насправді існують дві системи (2.11), одна для – K_I, ω_I , а

друга для $-K_{II}$, ω_{II} . Локальні коефіцієнти (за аналогією до тих, що отримали у задачі на провідності) першої та другої фаз $-f_I$ та f_{II} пов'язані з локальними коефіцієнтами ТЕ системи таким чином:

$$f_{1,I} = \sigma_1 + K_I \gamma_1, f_{2,I} = \sigma_2 + K_I \gamma_2, \quad (2.12)$$

відповідно, для першої системи із $-K_I$, ω_I та для другої з $-K_{II}$, ω_{II} . Тепер, щоб знайти ефективні термоелектричні коефіцієнти, необхідно записати (2.4) у середньому вигляді

$$\begin{aligned} \langle j \rangle + K_I \langle s \rangle &= f_I^e (\langle E \rangle + \omega_I \langle g \rangle), \\ \langle j \rangle + K_{II} \langle s \rangle &= f_{II}^e (\langle E \rangle + \omega_{II} \langle g \rangle), \end{aligned} \quad (2.13)$$

де

$f_I^e = f_I^e(f_{1,I}, f_{2,I}, p)$, $f_{II}^e = f_{II}^e(f_{1,II}, f_{2,II}, p)$, і застосовуючи аналогічний прийом, який використовували до (1.9) та (1.10)

$$\begin{aligned} \langle j \rangle &= \frac{K_{II} f_I^e - K_I f_{II}^e}{K_{II} - K_I} \langle E \rangle + \frac{K_{II} f_I^e \omega_I - K_I f_{II}^e \omega_{II}}{K_{II} - K_I} \langle g \rangle, \\ \langle s \rangle &= \frac{f_{II}^e - f_I^e}{K_{II} - K_I} \langle E \rangle + \frac{f_{II}^e \omega_{II} - f_I^e \omega_I}{K_{II} - K_I} \langle g \rangle \end{aligned} \quad (2.14)$$

де $K_{II} \omega_I = K_I \omega_{II} = -1$. Таким чином, відповідно до (2.14), ефективні коефіцієнти термоелектричних систем виражаються через ефективний коефіцієнт однопотокової системи f_I^e , f_{II}^e наступним чином:

$$\sigma_e = \frac{K_{II} f_I^e - K_I f_{II}^e}{K_{II} - K_I}, \gamma_e = \frac{f_{II}^e - f_I^e}{K_{II} - K_I}, \chi_e = \frac{f_{II}^e \omega_{II} - f_I^e \omega_I}{K_{II} - K_I} \quad (2.15)$$

Варто зазначити, що залежність концентрації σ_e з (2.15) знайдена з урахуванням термоелектричних явищ і, повністю не збігається з залежністю концентрації ефективного коефіцієнта σ_e однопотокової системи.

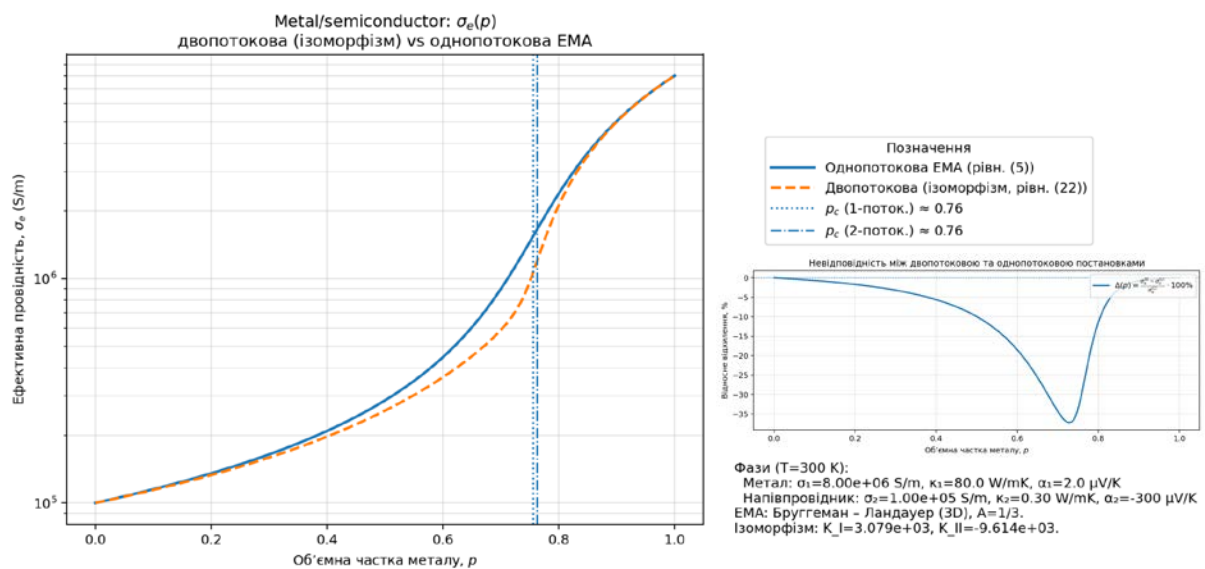


Рисунок 2.1 – Порівняння залежностей ефективної електропровідності σ_e для композиту «метал/напівпровідник» у двох постановках: однопотокова за симетричною схемою Бруггемана – Ландауера та двопотокова з урахуванням термоелектричних явищ (метод ізоморфізму, (2.15)).

Параметри фаз при $T = 300$ K: метал – $\sigma_1 = 8.0 \cdot 10^6$ S/m, $\kappa_1 = 80.0$ W/(m K), $\lambda_1 = +2$ μ V/K; напівпровідник – $\sigma_2 = 1.0 \cdot 10^5$ S/m, $\kappa_2 = 0.30$ W/(m K), $\lambda_2 = -300$ μ V/K; Вертикальними лініями позначено ефективні пороги ρ_c , отримані як $\arg(\max(\frac{d}{d\rho}(\ln\sigma_e)))_p$: $\rho_c^{(1)} \approx 0.76$ для однопотокового випадку (пунктир) $\rho_c^{(2)} \approx 0.76$ для двопотокового (штрих-пунктир) [35].

Порівняння демонструє, що врахування термоелектричних ефектів змінює форму та чисельні значення σ_e : навіть за близьких оцінок p_c двопотокова крива проходить помітно нижче однопотокової (до $\approx 36\%$ різниці), що безпосередньо підтверджує різницю між залежностями $\sigma_e(p)$ за (2.15) у присутності термоелектричних явищ.

2.3. Відношення взаємності для двовимірних неоднорідних термоелектричних середовищ

Щоб знайти термоелектричну аналогію відношень взаємності в термоелектричній системі, ми перепишемо (6) у вигляді

$$\begin{aligned} f_{I^e}(p) f_{I^e}(1-p) &= f_{I^e}(1/2)^2, \\ f_{II^e}(p) f_{II^e}(1-p) &= f_{II^e}(1/2)^2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

відношення (2.16) вже містять певні співвідношення для ефективних термоелектричних коефіцієнтів. щоб записати їх явно, ми можемо виразити f_{I^e} , f_{II^e} через ефективний термоелектричний коефіцієнт; це можна зробити, наприклад, так:

$$f_{I^e}(p) = \sigma_e + K_I \sigma_e \alpha_e, \quad f_{II^e}(p) = \sigma_e + K_{II} \sigma_e \alpha_e \quad (2.17)$$

Підставляючи (2.17) у (2.16), ми отримуємо теромоелектричні-аналоги співвідношень взаємності:

$$\begin{aligned} \sigma_e(p)[1+K_I \alpha_e(p)] \cdot \sigma_e(1-p)[1+K_I \alpha_e(1-p)] &= \{\sigma_e(1/2)[1+K_I \alpha_e(1/2)]\}^2, \\ \sigma_e(p)[1+K_{II} \alpha_e(p)] \cdot \sigma_e(1-p)[1+K_{II} \alpha_e(1-p)] &= \{\sigma_e(1/2)[1+K_{II} \alpha_e(1/2)]\}^2, \end{aligned} \quad (2.18)$$

Для ілюстрації отриманих залежностей розглянемо числовий приклад. Попередньо рівняння (2.18) подамо у віднормованому вигляді:

$$\Lambda_I(p) = \frac{\sigma_e(p)[1 + K_I \alpha_e(p)] \cdot \sigma_e(1-p)[1 + K_I \alpha_e(1-p)]}{\{\sigma_e(1/2)[1 + K_I \alpha_e(1/2)]\}^2}$$

$$\Lambda_{II}(p) = \frac{\sigma_e(p)[1 + K_{II} \alpha_e(p)] \cdot \sigma_e(1-p)[1 + K_{II} \alpha_e(1-p)]}{\{\sigma_e(1/2)[1 + K_{II} \alpha_e(1/2)]\}^2}, \quad (2.19)$$

де, якщо відношення взаємності виконуються, то нормалізовані вираження $\Lambda_I(p)$ та $\Lambda_{II}(p)$ не залежатимуть від концентрації, тобто дорівнюють константі, у цьому випадку одиниці. Для порівняння запишемо подібні вираження для ефективної провідності та коефіцієнта термо-ЕДС.

$$\Lambda\sigma(p) = \frac{\sigma_e(p)\sigma_e(1-p)}{[\sigma_e(p_c = 1/2)]^2}, \quad \Lambda\alpha(p) = \frac{\alpha_e(p)\alpha_e(1-p)}{[\alpha_e(p_c = 1/2)]^2} \quad (2.20)$$

Оберемо залежності концентрації для ефективного термоелектричного коефіцієнта з двовимірної ЕМА.

Нехай числові значення локальних термоелектричних коефіцієнтів для другої фази будуть близькі до значень напівпровідника з гарним коефіцієнтом якості (наприклад, p-Bi₂Te₃ [24]): $\sigma_2 = 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, $\alpha_2 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$, $k_2 = 1 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при $T = 300 \text{ К}$ з коефіцієнтом якості другої фази $Z_2 T = 1,2$ [24]. А першу фазу оберемо металом, тобто з практично нульовим значенням локального термо-ЕДС коефіцієнта: $\sigma_1 = 5 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, $\alpha_1 = 0 \text{ В/К}$, $k_1 = 40 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$.

Як видно з рис. 2.2, концентраційна залежність $\Lambda_I(p)$ та $\Lambda_{II}(p)$ відсутня, тоді як вирази $\Lambda\sigma(p)$ та $\Lambda\alpha(p)$ суттєво залежать від концентрації. Таким чином, вирази (2.19) дійсно є термоелектричними аналогами відношень взаємності.

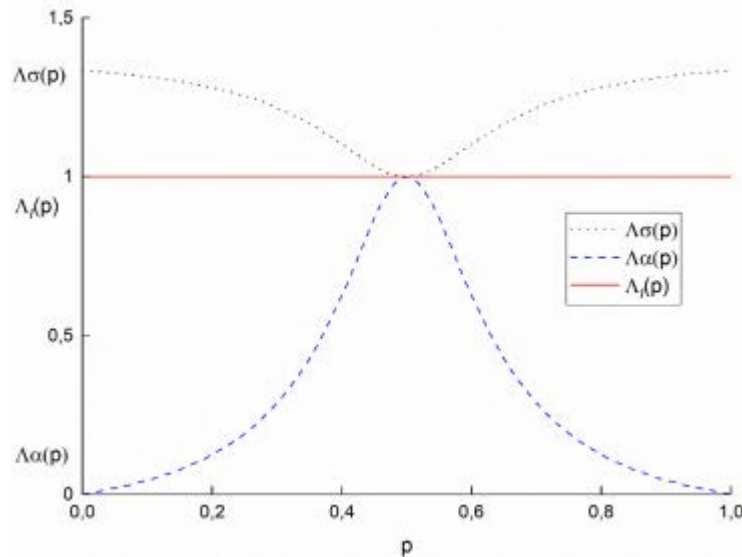


Рисунок 2.2. – Функції залежностей концентрації $\Lambda_I(p)$ (червоний онлайн), $\Lambda_\alpha(p)$ (синій онлайн), $\Lambda_\sigma(p)$ (чорний онлайн).

2.4 Взаємні співвідношення в тривимірних термоелектричних композитах зі зміщеним порогом перколяції

Застосуємо модифіковану ЕМА аналогічно до [36,37]. Спершу розглянемо задачу одинарного потоку. Аналогічно до (2.17), ми вводимо нормалізоване відношення для $\sigma_e(p) \sigma_e(1-p)$:

$$\Lambda\sigma(p, \tilde{p}_c) = \frac{\sigma_e(p)\sigma_e(1-p)}{[\sigma_e(p_c = \tilde{p}_c)]^2} \quad (2.21)$$

де $\tilde{p}_c$ – це заданий поріг перколяції у описі залежності концентрації $\sigma_e(p)$ у межах модифікованої ЕМА, коли ефективна провідність залежить від заданого порогу перколяції. Очікувано, що при заданому $\tilde{p}_c = 1/3$ модифікована ЕМА перетворюється у свою стандартну форму (1.17). Зверніть увагу, що значення ефективної провідності при будь-якому значенні концентрації (навіть далеко від порога перколяції) також

залежить від значення заданого $\tilde{p}_c$. На рисунку показано поведінку концентрації $\Lambda\sigma(p)$, і видно, що $\Lambda\sigma(p)$ ближче до сталої, коли заданий поріг перколяції ближчий до значення $1/2$.

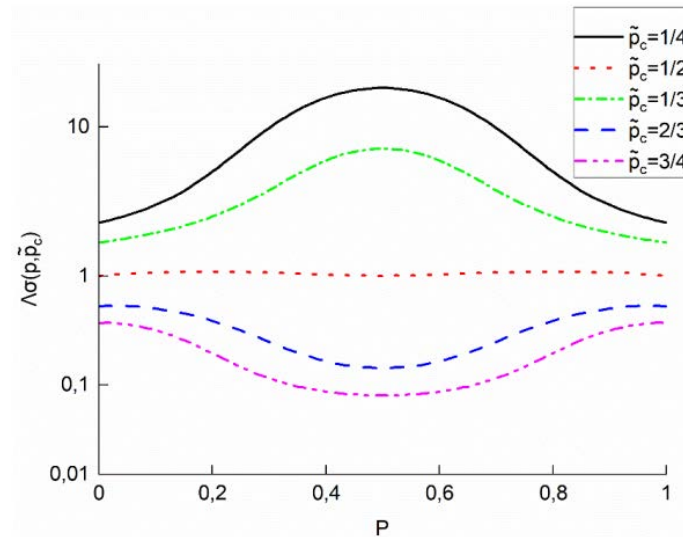


Рисунок 2.3. – Залежність функції $\Lambda\sigma(p, \tilde{p}_c)$ від концентрації при різних значеннях концентрації $\tilde{p}_c = 1/4$ (чорний сплайн), $\tilde{p}_c = 1/4$ (червоний сплайн), $\tilde{p}_c = 1/3$ (зелений сплайн), $\tilde{p}_c = 2/3$ (синій сплайн), $\tilde{p}_c = 3/4$ (пурпурний сплайн).

$$\sigma_e(p)[1 + K_I \alpha_e(p)] \cdot \sigma_e(1-p)[1 + K_I \alpha_e(1-p)] = \{\sigma_e(\tilde{p}_c)[1 + K_I \alpha_e(p\tilde{p}_c)]\}^2 \quad (2.22)$$

$$\sigma_e(p)[1 + K_{II} \alpha_e(p)] \cdot \sigma_e(1-p)[1 + K_{II} \alpha_e(1-p)] = \{\sigma_e(\tilde{p}_c)[1 + K_{II} \alpha_e(p\tilde{p}_c)]\}^2$$

Перепишемо (2.22) у загальній формі, коли нормалізація (права частина) є функцією зазначеного порога перколяції.

$$\begin{aligned} \Lambda_I(p, \tilde{p}_c) &= \frac{\sigma_e(p)[1 + K_I \alpha_e(p)] \cdot \sigma_e(1-p)[1 + K_I \alpha_e(1-p)]}{\{\sigma_e(\tilde{p}_c)[1 + K_I \alpha_e(p\tilde{p}_c)]\}^2} \\ \Lambda_{II}(p, \tilde{p}_c) &= \frac{\sigma_e(p)[1 + K_{II} \alpha_e(p)] \cdot \sigma_e(1-p)[1 + K_{II} \alpha_e(1-p)]}{\{\sigma_e(\tilde{p}_c)[1 + K_{II} \alpha_e(p\tilde{p}_c)]\}^2} \end{aligned} \quad (2.23)$$

І аналогічно до (2.23), розглянемо нормалізовані співвідношення - $\Lambda_I(p, \tilde{p}_c)$, $\Lambda_{II}(p, \tilde{p}_c)$, які тепер будуть залежати від заданого порогового значення перколяції та подібні співвідношення для ефективної провідності і термо-ЕРС:

$$\Lambda\alpha(p, \tilde{p}_c) = \frac{\alpha_e(p)\alpha_e(1-p)}{[\alpha_e(p_c = \tilde{p}_c)]^2} \quad (2.24)$$

Зауважимо, що ефективні термоелектричні коефіцієнти у тривимірному випадку, були отримані методом ізоморфізму у модифікованому вигляді за допомогою приближення ЕМА. На рисунку показані залежності концентрацій - $\Lambda_I(p, \tilde{p}_c)$, $\Lambda_{II}(p, \tilde{p}_c)$ при різних значеннях $\tilde{p}_c$.

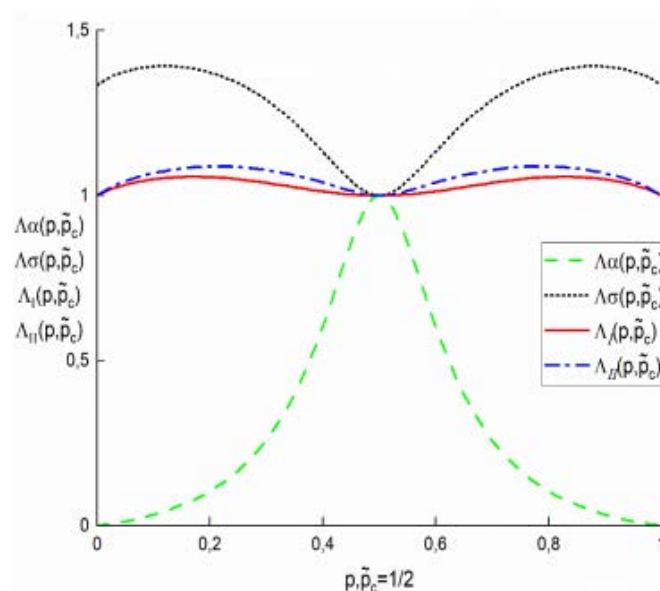


Рисунок 2.4. – Залежності концентрацій функцій $\Lambda_I(p, \tilde{p}_c)$ (червона), $\Lambda_{II}(p, \tilde{p}_c)$ (синя), $\Lambda\sigma(p, \tilde{p}_c)$ (чорна), $\Lambda\alpha(p, \tilde{p}_c)$ (зелена).

Як видно з рисунку, так само, як і в тривимірному випадку з одним потоком, співвідношення взаємності для систем коефіцієнтів термоелектричного ефекту виконуються краще, чим ближче вказаний поріг потоку до $\frac{1}{2}$.

Висновки до 2-го розділу

1. У другому розділі запропоновано й проаналізовано узагальнені математичні моделі для опису ефективних властивостей макроскопічно неупорядкованих композитів з довільним порогом перколяції та з урахуванням термоелектричних явищ. Запроваджено модифіковану апроксимацію ефективного середовища для тривимірних систем, у якій перколяційний поріг входить як явний параметр $\tilde{p}_c$. Показано, що додатковий терм $s(p, \tilde{p}_c)$ дає змогу гнучко «налаштовувати» теоретичну криву σ_e під експериментальні дані композитів з різними морфологіями, зокрема магнітоеластомерів з рухомим перколяційним порогом у зовнішньому полі. Встановлено, що вибір $\tilde{p}_c$ впливає не лише на поведінку σ_e у безпосередній околі порогу, а й на всю концентраційну залежність ефективної провідності, що принципово важливо для кількісної інтерпретації експерименту.

2. Подальший аналіз присвячено методу ізоморфізму, за допомогою якого двопотокову термоелектричну задачу редуковано до однопотокової. Показано, що введення комбінованих змінних – нового «струму» $i = j + Ks$ та «поля» $\varepsilon = E + \omega \cdot g$ – за умови вибору константи K , що забезпечує просторову сталість фактора ω , призводить до задачі виду $i(r) = f(r) \cdot \varepsilon(r)$ з тими самими умовами дивергенції та ротора, що й для звичайної задачі провідності. Встановлено існування двох розв'язків рівняння на K (K_I, K_{II}), які породжують дві ізоморфні «гілки» ефективного коефіцієнта f^e і, відповідно, два набори ефективних термоелектричних параметрів. На цій основі отримано явні вирази, які зв'язують ефективну провідність $\sigma_e(p)$ та ефективний термо-ЕДС $\alpha(p)$ метал–напівпровідникового композиту з відомою залежністю $f^e(p)$ однопотокової

системи, і показано, що врахування термоелектричних ефектів призводить до помітного зменшення σ_e (до кількох десятків відсотків) порівняно з суто електричним випадком за однакових параметрів фаз.

3. Окремо досліджено термоелектричні аналоги відношень взаємності для двовимірних неоднорідних систем. Показано, що побудовані на основі ефективних коефіцієнтів нормалізовані функції $\Lambda_I(p, \tilde{p}_c)$ та $\Lambda_{II}(p, \tilde{p}_c)$ які відповідають ізоморфним гілкам f^e , практично не залежать від концентрації, тоді як аналогічні вирази $\Lambda\sigma(p, \tilde{p}_c)$ та $\Lambda\alpha(p, \tilde{p}_c)$, сформовані без урахування ізоморфізму, виявляють суттєву концентраційну залежність. Такий контраст інтерпретується як прояв «істинних» відношень взаємності саме в просторі ізоморфних змінних, що уточнює відому дихнівську картину для випадку термоелектрики. На числовому прикладі для композиту «метал–добрий термоелектричний напівпровідник» продемонстровано, що запропоновані співвідношення дійсно зберігають інваріантний характер у всьому діапазоні концентрацій.

4. Узагальнено відношення взаємності на тривимірні термоелектричні композити в рамках модифікованої ЕМА зі зміщеним перколяційним порогом. Встановлено, що нормалізовані функції $\Lambda\sigma(p, \tilde{p}_c)$, $\Lambda\alpha(p, \tilde{p}_c)$, $\Lambda_I(p, \tilde{p}_c)$ та $\Lambda_{II}(p, \tilde{p}_c)$ найближчі до константних саме тоді, коли заданий поріг $\tilde{p}_c$ наближається до значення $1/2$, тоді як суттєве відхилення $\tilde{p}_c$ від цієї величини призводить до помітних концентраційних флуктуацій цих функцій. Така поведінка свідчить, що якість виконання взаємних співвідношень у тривимірних системах чутливо залежить від вибору ефективного перколяційного порогу i , водночас, підтверджує узгодженість сформульованих співвідношень із двовимірним «канонічним» випадком.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОВІДНИХ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ КОМПОЗИТІВ ШЛЯХОМ МОДЕЛЮВАННЯ

3.1 Метод каскадного усереднення для трифазної однопотокової задачі

Теорія ефективного середнього у формуванні Бруггемана застосовується для оцінки властивостей *двофазних* композитів. Вона базується на припущенні про однорідні середовища. Для двох фаз з провідностями σ_1 та σ_2 і об'ємними частками p та $(1 - p)$ відповідно, симетрична формула Бруггемана (для сферичних включень у 3D) має вигляд:

$$\frac{\sigma_e - \sigma_1}{2\sigma_e + \sigma_1} p + \frac{\sigma_e - \sigma_2}{2\sigma_e + \sigma_2} (1 - p) = 0 \quad (3.1)$$

де σ_e – ефективна провідність суміші. Однак, хоча така модель добре описує двофазні суміші (коли $p_1 + p_2 = 1$), узагальнення на трифазну суміш виявляється *недосконалим*, оскільки як і інші середньопольові наближення вони припускають статистично однорідний розподіл компонент; нехтуючи особливостями мікроструктури та кореляціями розподілу фаз, а тому не здатне правильно описати поведінку багатофазного середовища поблизу порогу перколяції або при наявності сильних контрастів провідності.

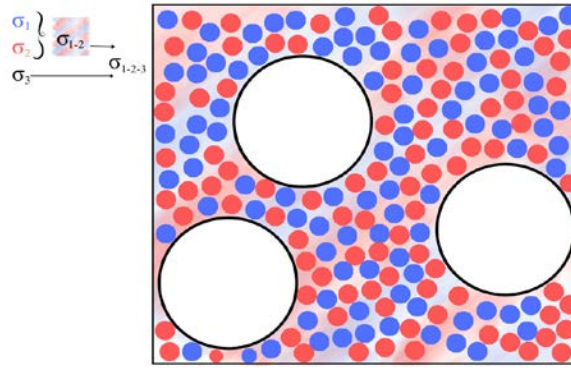


Рисунок 3.1. – Ілюстрація керованого каскадного змішування у трифазному композиті за схемою « $\sigma_1 + \sigma_2 \rightarrow \sigma_{1-2} \rightarrow \sigma_{1-2} + \sigma_3 \rightarrow \sigma_{1-2-3}$ ».

Для подолання цих обмежень пропонується підхід “керованого каскадного змішування”. Замість одночасного змішування усіх трьох фаз з жорсткою умовою $p_2 = 1 - p_1$, каскадний процес – передбачає двостадійний процес. Спочатку змішуються фази σ_1 та σ_2 , утворюючи ефективну проміжну фазу σ_{1-2} . На цьому етапі концентрації нормалізуються до $\tilde{p}_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2}$ та $\tilde{p}_2 = \frac{p_2}{p_1 + p_2}$. Далі отриману фазу – розглядаємо як нове стартове значення та переходимо до другого етапу каскадного змішуванням третьої фази ($\sigma_e = \sigma_{1-2} + \sigma_3$). Таким чином, каскадне змішування моделює реальний процес виготовлення композиту, де спершу формується композит з двох компонентів, а потім вводиться третій.

.

$$\frac{\sigma_e - \sigma_i}{(d-1)\sigma_e + \sigma_i} p_i + \frac{\sigma_e - \sigma_j}{(d-1)\sigma_e + \sigma_j} p_j = 0 \quad (3.1)$$

Розв’язком рівняння (3.1) є:

$$\sigma_e = \frac{(d-1)\sigma_j - \sigma_i + p_i(d)(\sigma_i - \sigma_j) + \sqrt{\left((d-1)\sigma_j - \sigma_i + p_i(d)(\sigma_i - \sigma_j)\right)^2 + 8\sigma_i\sigma_j}}{4} \quad (3.2)$$

де для 3D ($d = 3$) та задовольняється умова $p_i + p_j = 1$

I етап)

$$\frac{\sigma_{12}^e - \sigma_1}{2\sigma_{12}^e + \sigma_1} \tilde{p}_1 + \frac{\sigma_{12}^e - \sigma_2}{2\sigma_{12}^e + \sigma_2} \tilde{p}_2 = 0 \quad (3.3)$$

$$\sigma_{12}^e = \frac{2\sigma_2 - \sigma_1 + \tilde{p}_1 3(\sigma_2 - \sigma_1) + \sqrt{(2\sigma_2 - \sigma_1 + \tilde{p}_1 3(\sigma_2 - \sigma_1))^2 + 8\sigma_1 \sigma_2}}{4} \quad (3.4)$$

II етап)

$$\frac{\sigma_{123}^e - \sigma_{12}^e}{2\sigma_{123}^e + \sigma_{12}^e} (p_1 + p_2) + \frac{\sigma_{123}^e - \sigma_3}{2\sigma_{123}^e + \sigma_3} p_3 = 0 \quad (3.5)$$

$$\frac{\sigma_{123}^e - \sigma_{12}^e}{2\sigma_{123}^e + \sigma_{12}^e} (1 - p_3) + \frac{\sigma_{123}^e - \sigma_3}{2\sigma_{123}^e + \sigma_3} p_3 = 0, \quad \sigma_{123}^e \equiv \sigma_e \quad (3.6)$$

$$\sigma_e = \frac{2\sigma_{12}^e - \sigma_3 + p_3 3(\sigma_3 - \sigma_{12}^e) + \sqrt{(2\sigma_{12}^e - \sigma_3 + p_3 3(\sigma_3 - \sigma_{12}^e))^2 + 8\sigma_3 \sigma_{12}^e}}{4} \quad (3.7)$$

У трифазному композиті порядок, в якому компоненти поєднуються, може впливати на кінцеві ефективні властивості, особливо якщо провідності фаз сильно різняться. В рамках каскадного підходу можна розглянути три гіпотетичні сценарії послідовного змішування:

$$\sigma_1 + \sigma_2 \rightarrow \sigma_{12}^e \rightarrow \sigma_{12}^e + \sigma_3 \rightarrow \sigma_{123}^e \quad (3.8)$$

$$\sigma_1 + \sigma_3 \rightarrow \sigma_{13}^e \rightarrow \sigma_{13}^e + \sigma_2 \rightarrow \sigma_{132}^e \quad (3.9)$$

$$\sigma_2 + \sigma_3 \rightarrow \sigma_{23}^e \rightarrow \sigma_{23}^e + \sigma_1 \rightarrow \sigma_{231}^e \quad (3.10)$$

Хоча підсумкові об'ємні частки однакові, хід змішування впливає на проміжну мікроструктуру – яка фаза на якому етапі утворює матрицю, а яка – дисперсні включення. Це може суттєво змінювати ефективну провідність σ_e . Зокрема, якщо на першому етапі формується матриця з відносно слабопровідної основи, то введення високопровідної фази на другому етапі може створити розгалужені «острівці» або канали провідності; і навпаки, якщо спочатку утворився добре провідний каркас, додавання третьої фази (особливо слабшої) може заповнити проміжки ізолятором і частково порушити суцільність провідного кластера.

Таким чином, послідовність $(\sigma_1 + \sigma_2) + \sigma_3$ та $(\sigma_3 + \sigma_2) + \sigma_1$ є взаємно протилежними випадками: у першому матрицею на старті є фаза 2 разом з 1, а третя (дуже провідна) додається пізніше, тоді як у другому випадку матрицею спочатку є фаза 2 з 3, а високопровідна фаза 1 вводиться в кінці.

Сценарій $(\sigma_1 + \sigma_3) + \sigma_2$ відрізняється тим, що обидві високопровідні фази об'єднуються раніше, формуючи єдиний каркас, і лише потім розбавляються фазою 2. Інтуїтивно зрозуміло, що цей випадок може давати найменшу чутливість до співвідношення між фазами 1 і 3, адже вони вже на початку утворюють спільну мережу.

3.2 Граничні значення сталих ізоморфізму $K_{I,II}$ при рівних значеннях термо-ерс обох термоелектричних фаз

При дослідженні впливу різних значень характеристик термоелектричних фаз на їхні ефективні властивості, отримані за використання методу ізоморфізму, було встановлено, що сталі ізоморфізму $K_{I,II}$ (2.9) можуть перетворюватись на нуль.

При наближенні значення термо-ерс однієї фази до значення термо-ерс іншої, в залежності від знаку виразу $\chi_2\sigma_1 - \chi_1\sigma_2$:

$$\chi_2\sigma_1 - \chi_1\sigma_2 < 0 \Rightarrow K_{II} = 0 \quad (3.13)$$

$$\chi_2\sigma_1 - \chi_1\sigma_2 > 0 \Rightarrow K_I = 0 \quad (3.14)$$

Зазначене у (3.13-3.14) впливає з (2.9) при :

$$\alpha_1 = \alpha_2, \gamma := \alpha\sigma \Rightarrow \gamma_2\sigma_1 - \gamma_1\sigma_2 \equiv 0, \quad (3.15)$$

За умов (3.15) вираз (2.9) перетворюється у наступному вигляді:

$$K_{I,II} = \frac{\chi_j\sigma_i - \chi_i\sigma_j \pm |\chi_j\sigma_i - \chi_i\sigma_j|}{2(\chi_i\gamma_j - \chi_j\gamma_i)}, \quad (3.16)$$

що підтверджує (3.13-3.14).

Наведене вище (3.13-3.16) підтверджує наявність асимптотичного наближення сталих ізоморфізму $K_{I,II}$ до нуля в залежності від умов наведених у (3.13-3.14).

Висновки до 3-го розділу

1. У цьому розділі отримано, з'ясовано та проаналізовано низку результатів, що конкретизують поведінку трифазних провідних і термоелектричних композитів у рамках моделей керованого каскадного та послідовного усереднення, а також методу ізоморфізму для двопотокових задач.

2. Отримано узагальнення апроксимації ефективного середовища Бруггемана на трифазний випадок у вигляді керованого каскадного змішування, коли спочатку формують проміжну ефективну фазу σ_{1-2} , а вже потім її змішують із третьою фазою, що моделює реалістичний технологічний сценарій «двохетапного» виготовлення композиту. Показано, що заміна одночасного змішування трьох фаз каскадною процедурою дає змогу явно врахувати, яка саме фаза на кожному етапі формує матрицю, а які відіграють роль дисперсних включень, і тим самим відтворити різні варіанти мікроструктури MSI-, MSM- та SMS-композитів.

3. З'ясовано, що порядок каскадного змішування $\sigma_1 + \sigma_2 \rightarrow \sigma_{1-2} \rightarrow + \sigma_3 \rightarrow \sigma_{1-2-3}$; $\sigma_1 + \sigma_3 \rightarrow \sigma_{1-3} \rightarrow + \sigma_2 \rightarrow \sigma_{1-2-3}$ чи $\sigma_3 + \sigma_2 \rightarrow \sigma_{2-3} \rightarrow + \sigma_1 \rightarrow \sigma_{1-2-3}$ суттєво впливає на ефективну провідність σ_e при сильних контрастах провідності фаз: у випадку раннього об'єднання двох добре провідних фаз формується стійкий провідний каркас, який лише частково «розбавляється» слабопровідною фазою, тоді як сценарії, де на першому етапі домінує слабопровідна матриця, призводять до більш розірваних провідних шляхів та нижчих значень σ_e . Цим кількісно обґрунтовано принципову важливість «маршруту змішування» для проектування багатofазних композитів із заданими транспортними властивостями.

4. Визначено та детально описано метод послідовного усереднення для трифазної однопотокової задачі з випадковим розбиттям

представницького елементарного об'єму на підобласті. Показано, що двоетапна процедура – спочатку локальне усереднення в кожній підобласті за багатофазною формулою Бруггемана, а потім глобальне усереднення набору отриманих σ_k^{loc} – дозволяє врахувати реалістичні комбінації ділянок з різним набором фаз (1–2, 1–3, 2–3 або всі три одночасно) та неоднорідний розподіл третьої фази у вигляді «острівців» підвищеної чи зниженої провідності. Такий підхід інтерпретується як побудова ефективної провідності σ_{1-2-3} другого рівня та слугує основою для моделювання взаємно неоднорідних структур із випадковою мікроструктурою.

5. Показано, що в рамках методу ізоморфізму для двопотокових термоелектричних композитів існують граничні режими, за яких ізоморфні сталі $K_{I,II}$ прямують до нуля при зближенні значень термо-ЕРС (термо-ЕДС) обох фаз. На основі аналізу узагальнених виразів (2.9) та граничних умов (3.13)–(3.16) аналітично доведено асимптотичне занулення $K_{I,II}$, що відповідає зникненню додаткового «змішаного» струму й переходу системи до режиму, де термоелектричне зчеплення фаз стає несуттєвим. З'ясовано, що цей результат задає природні межі застосовності ізоморфного перетворення й окреслює особливі випадки, в яких багатопотокова задача фактично редукується до суто електричної.

6. Узагальнюючи, у розділі показано, що поєднання каскадного та послідовного усереднення з аналізом граничних режимів методу ізоморфізму формує узгоджену схему моделювання ефективної провідності й термоелектричних властивостей трифазних композитів. Отримані підходи забезпечують контрольований перехід від локальної мікроструктури та порядку змішування фаз до глобальних ефективних коефіцієнтів і створюють теоретичну базу для подальшого порівняння

різних режимів провідності в MSI-, MSM- та SMS-системах на основі чисельного моделювання.

РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ЧИСЕЛЬНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

4.1 Результати чисельного моделювання каскадного усереднення для трифазної однопотокової задачі.

Отримані моделі показують, що послідовність змішування помітно впливає на характер залежності σ_e від часток p_1, p_3 . Порядок визначає, яка фаза “домінує” структурно: перша змішана пара задає фон (матрицю), а третя фаза або вбудовується в існуючу сітку, або формує окремі провідні шляхи. Як побачимо далі, це призводить до різних нахилів кривих провідності, появи або відсутності мінімумів та плато на графіках, що відображають ефективну провідність композита.

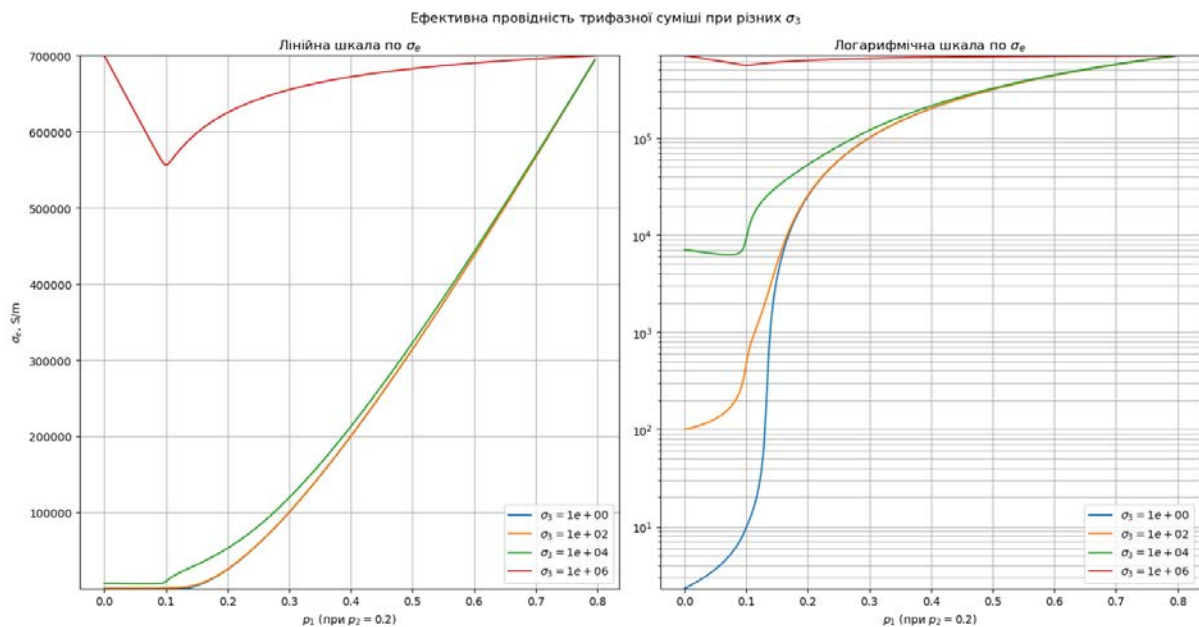


Рисунок 4.1 – Залежність ефективної електропровідності σ_e трифазного композиту від об’ємної частки фази p_1 при фіксованій частці фази $p_2 = 0,2$) для різних значень провідності фази $\sigma_3 = 10^0, 10^2, 10^4, 10^6$ S/m. Ліворуч – лінійна шкала, праворуч – логарифмічна.

Видно, що мала провідність фази 3 діє – як ізолятор, тоді як висока σ_3 виступає як “місток” провідності між областями фази 1. Для низького σ_3 (до прикладу, 10^0 С/м, синя крива) ефективна провідність σ_e при $p_1 = 0$ (тобто коли 80% об’єму займає практично ізоляційна фаза 3, а 20% – фаза 2 з помірною провідністю) є малою – композит фактично не проводить струм через переважання ізолятора. У міру додавання фази p_1 – σ_e різко зростає: початковий нахил кривої для $\sigma_3 = 10^0$ є найбільшим серед усіх випадків. Це пояснюється тим, що навіть невелике зростання частки добре провідної фази 1 суттєво підвищує зв’язність провідної мережі на фоні ізолюючої матриці. Графік має крутий нахил на початку, адже струм спочатку мусить “пробиватися” через острівці фази 1 в ізолюючому середовищі фази 3. Далі, при більших p_1 , крива поступово насичується, оскільки фаза 1 починає домінувати і додаткові її об’єми дають менший відносний приріст провідності.

Протилежна ситуація спостерігається для високої провідності третьої фази. Червона крива на рисунку 2 відповідає $\sigma_3 = 10^6$ С/м, що дорівнює провідності фази 1 (σ_1 теж $\sim 10^6$ С/м у цьому прикладі). Тут σ_e при $p_1 = 0$ уже велика – близько $5 - 7 \cdot 10^5$ С/м (оскільки 80% об’єму займає дуже провідна фаза 3, яка утворює суцільний каркас, плюс 20% фази 2 з 10^2 С/м лише незначно знижують загальну провідність). Початок кривої плоский: додавання невеликої кількості фази 1 майже не змінює σ_e , бо мережа провідності вже існує завдяки фазі 3. Це проявляється як своєрідне «плато» на графіку при малих p_1 : провідна фаза 3 фактично “бриджує” простір композиту, забезпечуючи високий рівень σ_e навіть без фази 1. Лише коли частка фази 1 стає достатньо великою ($\sim 10\%$), вона починає додатково підсилювати вже наявну провідну сітку – на графіку червона крива дещо підвищується ближче до правого краю ($p_1 \rightarrow 0,8$). Втім, загальні зміни залишаються невеликими. Таким чином, високопровідна третя фаза призводить до появи плато на залежності $\sigma_e(p_1)$ – ефективна

провідність насичується на високому рівні майже незалежно від перших відсотків фази 1.

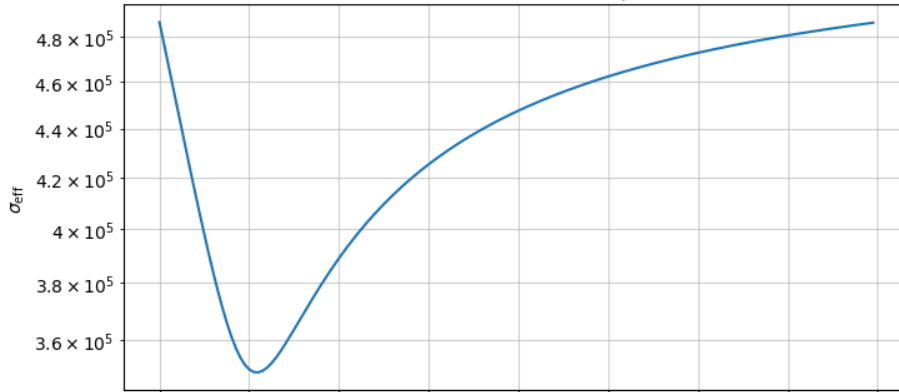
Для проміжних значень σ_3 (наприклад, 10^2 або 10^4 С/м, помаранчева та зелена криві) спостерігається перехідна поведінка: початковий нахил менший, ніж у випадку ізолятора, але й не настільки плаский, як при дуже провідній фазі 3. Зі збільшенням σ_3 криві стають вищими (σ_e зростає по всій осі p_1) та більш пологими на початку, а при середніх p_1 можуть проявляти локальні вигини. Це означає, що фаза 3 з проміжною провідністю частково сприяє утворенню провідних шляхів, але все ще потребує достатньої присутності фази 1 для досягнення високої σ_e .

У підсумку роль третьої фази можна описати так: якщо вона майже ізолююча – вона гальмує струм і різко збільшує залежність σ_e від p_1 ; якщо вона дуже провідна – вона сама формує провідний каркас, зменшуючи залежність від p_1 і створюючи ефект насичення.

У випадках, коли дві з трьох фаз мають однаково високу провідність, а інша фаза помітно поступається їм ($\sigma_1 \sim \sigma_3 \gg \sigma_2$), на графіках ефективної провідності може з'являтися *немонотонна поведінка* – зокрема, мінімум σ_e при певному значенні p_1 .

На рис. 4.2А, В добре видно наявність мінімумів: крива (А) має виражений мінімум при $p_1 \approx 12\%$, а крива (В) – при $p_1 \approx 68\%$. Ці дві ситуації є по суті дзеркальними – вони відрізняються лише тим, яка з двох еквівалентно провідних фаз (1 чи 3) вводиться останньою.

A) 1+2→12→+3 $\sigma_1=1e+06, \sigma_2=100, \sigma_3=1e+06; p_2=0.2$ | GEM, $t=2.0, pc_{12}=0.35, pc_{final}=0.35$



B) 3+2→32→+1 $\sigma_1=1e+06, \sigma_2=100, \sigma_3=1e+06; p_2=0.2$ | GEM, $t=2.0, pc_{12}=0.35, pc_{final}=0.35$

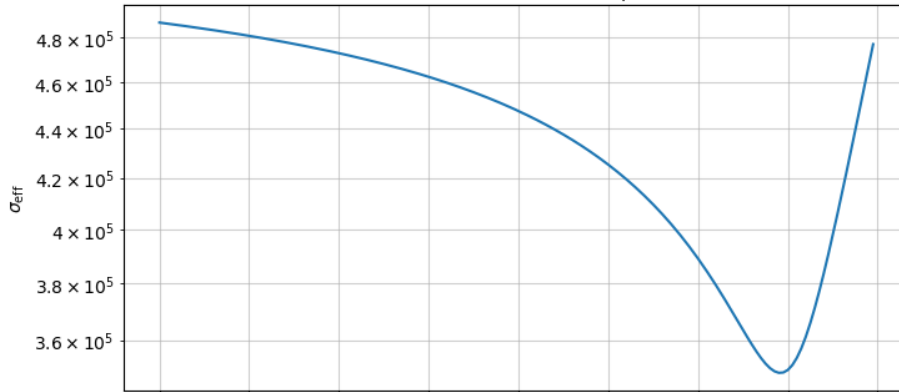


Рисунок 4.2 – Ефективна провідність σ_e як функція p_1 для випадку $\sigma_1 = \sigma_3 = 10^6$ С/м, $\sigma_2 = 10^2$ С/м ($p_2 = 0,2$). Показано результати для трьох сценаріїв каскадного змішування: (А) $(\sigma_1 + \sigma_2) + \sigma_3$, (В) $(\sigma_3 + \sigma_2) + \sigma_1$, (С) $(\sigma_1 + \sigma_3) + \sigma_2$.

Розглянемо детальніше сценарій $(\sigma_1 + \sigma_2) + \sigma_3$ (рис. 4.2А). При $p_1 = 0$ увесь матеріал складається з фази 2 (20%) та фази 3 (80%); фаза 3 провідна (10^6 С/м), тому σ_e стартує з високого рівня ($\sim 5 \times 10^5$ С/м). Коли починаємо збільшувати p_1 , ми на першому етапі змішуємо фазу 1 з фазою 2. За малих p_1 ця перша суміш все ще переважно складається з слабшої фази 2, тому проміжна провідність σ_{1-2} виходить відносно низькою (значно нижче 10^6). Додавання цієї суміші до фази 3 на другому етапі дає кінцеву σ_e , яка спочатку зменшується зі зростанням p_1 : фактично, невелике додавання фази 1 «розбавляє» початковий суцільний каркас фази 3, тому що частина об'єму фази 3 заміщується менш провідною сумішшю σ_{1-2} . Це і спричиняє падіння σ_e – появу мінімуму на кривій (А). Далі, після перевищення

критичної частки, подальше збільшення p_1 вже призводить до зростання σ_{1-2} (суміш 1+2 стає більш провідною, бо фаза 1 в ній домінує дедалі сильніше). Як наслідок, після мінімуму ефективна провідність σ_e у сценарії (А) знову зростає і досягає на $p_1 = 0,8$ значення $\sim 7 \times 10^5$ С/м, практично такого ж, як і при $p_1 = 0$ (симетрія ситуації, оскільки $\sigma_1 = \sigma_3$).

Для сценарію $(\sigma_3 + \sigma_2) + \sigma_1$ (рис. 4.2В) спостерігаємо обернену картину. При $p_1 = 0$ маємо суміш фаз 3 і 2 (знову ж фаза 3 утворює високопровідний каркас), але тепер саме ця суміш є початковою, а фазу 1 додаємо на другому етапі.

На початку σ_e висока. Коли збільшується p_1 , ми на другому етапі вводимо фазу 1 в уже сформовану матрицю $(\sigma_3 + \sigma_2)$. За малих p_1 додавання 1-ої фази лише незначно *покращує* провідність, адже фаза 3 і так домінує. Натомість при більших p_1 поступово зменшується частка первинної фази 3 (її витісняє фаза 1), і після певної точки провідність починає трохи спадати, оскільки суміш (3+2) замінюється частково на менш провідну 1+2 (аналогічно до попереднього випадку, але у зворотному напрямку). Симетрія системи $\sigma_1 = \sigma_3$ зумовлює симетричну поведінку: сценарій, де однакова фаза вводиться останньою замість першої, дає дзеркально протилежний хід $\sigma_e(p_1)$. *В обох випадках екстремуми контролюються балансом між двома високопровідними фазами.* Мінімуми настають тоді, коли жодна з двох провідних фаз не утворює суцільної мережі – їх внески “нейтралізують” один одного, і струм протікає в основному через фазу 2, обмежуючись її меншою провідністю. Значення p_1 , при якому це відбувається, залежить від *порогу перколяції* для провідних кластерів. У наших розрахунках для моделей (А) та (В) критична частка провідної мережі ($\sim 33\%$) виходить однаковою на першому і другому етапах ($p_{1-2} = p_c = 0,33$), що віддзеркалює повну симетрію фаз. Саме тому мінімум і максимум розташовані приблизно при $p_1 \approx 0,1 - 0,2$ (з урахуванням, що p_3

$= 0,8 - p_1$ тоді $\approx 0,6 - 0,7$, тобто близько 0,33 на фазу 3 у першому випадку і на фазу 1 – в другому).

Для сценарію $(\sigma_1 + \sigma_3) + \sigma_2$ (рис. 4.2С) при $\sigma_1 = \sigma_3$ *ніякого екстремуму не виникає взагалі*. Значення σ_2 на кривій (С) фактично не змінюється з ростом p_1 . Це очікувано, адже коли фази 1 і 3 (обидві 10^6 С/м) змішані першими, їх ефективна провідність $\sigma_1 + \sigma_3 \sim 10^6$ (два провідники однакової провідності дають той самий провідник). Таким чином, на другому етапі ми завжди маємо матеріал з 80% об'єму, що вже чудово проводить ($\sigma \sim 10^6$), і 20% слабкої фази 2. Тому незалежно від співвідношення між фазами 1 і 3 (при незмінному їх сумарному вмісті 0,8) ефективна провідність залишається майже сталою $\sim 7 \times 10^5$ С/м. Сценарій $(\sigma_1 + \sigma_3) + \sigma_2$ за таких параметрів демонструє перевагу: він *усуває нестабільність* провідності – немає ні провалів, ні піків.

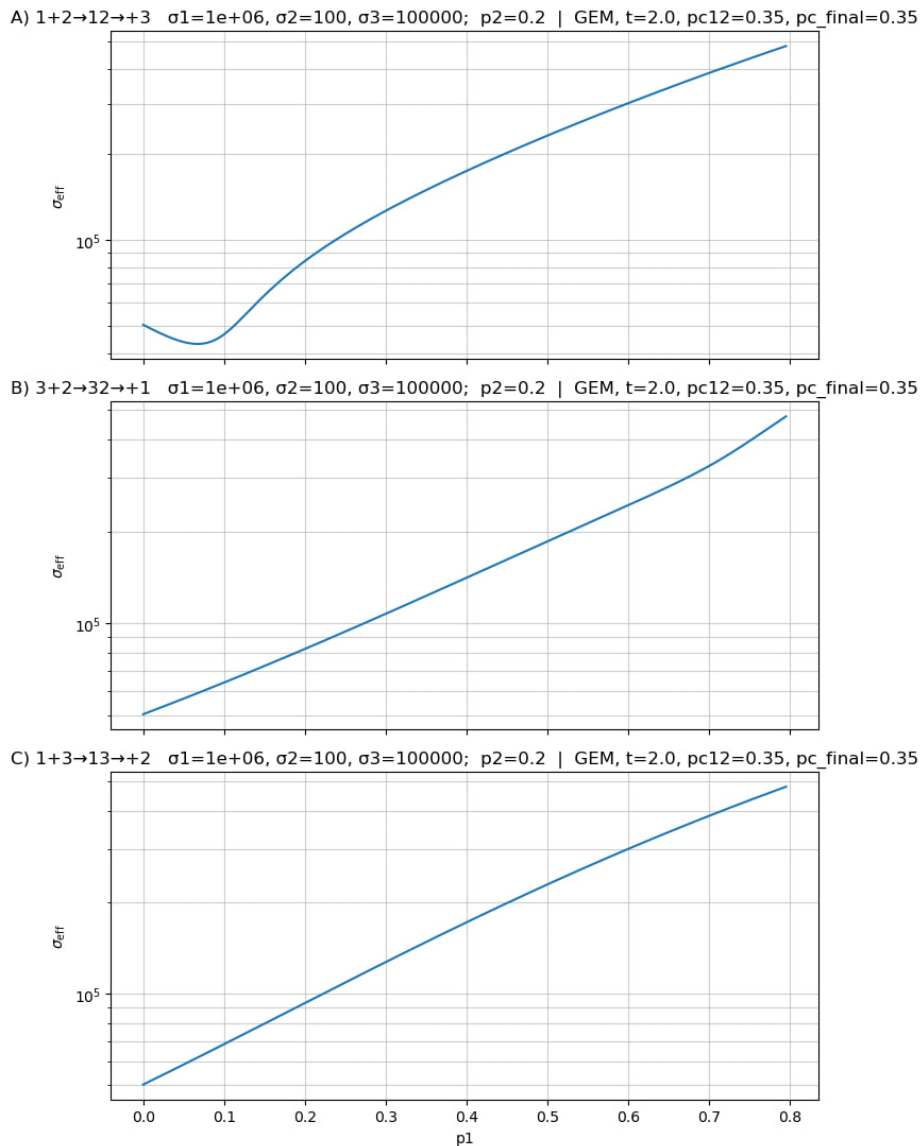


Рисунок 4.3 – Ефективна провідність $\sigma_e(p_1)$ для випадку несиметричних провідностей фаз $\sigma_1 \neq \sigma_3$: $\sigma_1 = 10^6, \sigma_3 = 10^5, \sigma_2 = 10^2$ С/м ($p_2 = 0,2$).

Показано сценарії (А) $(\sigma_1 + \sigma_2) + \sigma_3$, (В) $(\sigma_3 + \sigma_2) + \sigma_1$ та (С) $(\sigma_1 + \sigma_3) + \sigma_2$.

Як видно з рисунку 4.3, за відсутності повної симетрії екстремуми згладжуються або взагалі зникають. У сценарії $(\sigma_1 + \sigma_2) + \sigma_3$ (рис. 4.3) крива ще зберігає мінімум, але він менш виражений і зміщений до області дуже малих p_1 . Коли фаза 3 менш провідна ніж фаза 1, початкова провідність при $p_1 = 0$ вже не настільки висока (у порівнянні з попереднім випадком). Тому додавання невеликої кількості фази 1 спершу знижує σ_e за рахунок

перерозподілу концентрацій фаз (1 – зростає, 2 – незмінна, 3 – спадає $\Rightarrow \sigma_{1-2}$ – зростає не так швидко, аби “компенсувати” вплив 3 фази на σ_e (детальніше розписано у додатку А)). Лише після того, як p_1 перевищує певний поріг, змішування 1 з 2 починає «розбавляти» фазу 3 настільки, ефективна провідність зростає, подолавши перед цим неглибокий мінімум. Далі σ_e знову зростає з p_1 , оскільки фаза 1 бере гору. Таким чином, при $\sigma_3 < \sigma_1$ мінімум менш виражений, оскільки його контролює *слабша з двох провідних фаз*. Якщо різниця в провідності збільшується ($\sigma_3 \ll \sigma_1$), мінімум може взагалі зникнути – це завдяки тому, що одна високопровідна фаза «тягнучиме» σ_e вгору. Це ми і бачимо на рис. 4.3 для сценарію $(\sigma_3 + \sigma_2) + \sigma_1$: там крива практично не має екстремумів. Фаза 1, будучи найпровіднішою, вводиться в кінці і постійно підвищує σ_e зі зростанням своєї частки. Різниця між кривими (А) та (В) в тому, що мінімум (А) зумовлений *тимчасовим домінуванням* менш провідної фази 3, але коли фаза 1 досягає достатнього вмісту, ситуація вирівнюється. У сценарії (В) фаза 3 ніколи не була єдиним провідним каркасом – з самого початку поряд з нею є фаза 2, тому при додаванні фази 1 система швидко переходить під контроль найпровіднішої фази 1 без помітних провалів у провідності. Сценарій $(\sigma_1 + \sigma_3) + \sigma_2$ для несиметричного випадку (рис. 4.3) теж не дає різких екстремумів.

Підсумовуючи, симетрія сценаріїв характерна лише для випадку рівних σ_1 та σ_3 ; при відхиленні від цієї рівності провідні властивості однієї з фаз починають домінувати і деформують залежність, згладжуючи або, навпаки, формуючи локальний мінімум. Положення та глибина мінімуму контролюються співвідношенням провідностей: чим більш дисбалансовані σ_1 , σ_2 і σ_3 , тим менш вираженим буде локальний мінімум на графіку, адже одна з фаз завжди забезпечує більший внесок у провідність композиту.

Переваги каскадного змішування над класичною ЕМА: Результати дослідження показують, що метод керованого каскадного змішування надає *гнучкішу та більш інформативну картину* ефективних властивостей складних трифазних композитів, ніж класична модель Бруггемана. Каскадний підхід дозволяє врахувати різні сценарії формування мікроструктури і, тим самим, передбачити такі явища, як: (1) насичення провідності (плато) за наявності високопровідного “містка” у вигляді однієї з фаз; (2) немонотонні залежності і екстремуми σ_e , зумовлені конкуренцією двох провідних мереж; (3) чутливість до порядку введення компонент (що еквівалентна різним технологічним маршрутам виготовлення композиту).

Класична ЕМА, якщо її напряду застосувати до трифазної суміші, використовуючи узагальнену формулу рівняння Бруггемана для кількох компонент $p_i \frac{\sigma_i - \sigma_e}{\sigma_i + A\sigma_e} + p_j \frac{\sigma_j - \sigma_e}{\sigma_j + A\sigma_e} + p_k \frac{\sigma_k - \sigma_e}{\sigma_k + A\sigma_e} = 0$, де $(p_i + p_j + p_k = 1)$ дала б єдину гладку криву для $\sigma_e(p_1)$, яка не в змозі описати ні плато, ні мінімум, ні вплив порядку змішування. В реальних нанокомпозитах такі ефекти дуже важливі, оскільки мікроструктура нерівномірна, а провідні шляхи формуються каскадно (наприклад, наночастинки можуть спершу утворювати перколяційну сітку в матриці, а більші частки – покращувати її провідність, виступаючи “містками” між нанокластерами. Керований каскадний підхід краще узгоджується з цими фізичними реаліями. Більше того, він дає можливість врахувати пороги перколяції на різних рівнях змішування (як було зроблено в наших розрахунках через параметр $A = 2$ і $p_c = 0,33$ для кожного етапу), тоді як класична ЕМА в базовій формі може врахувати лише один ефективний поріг (симетрична модель Бруггемана передбачає один поріг провідності, але не розрізняє вкладу різних фаз у формування кластера).

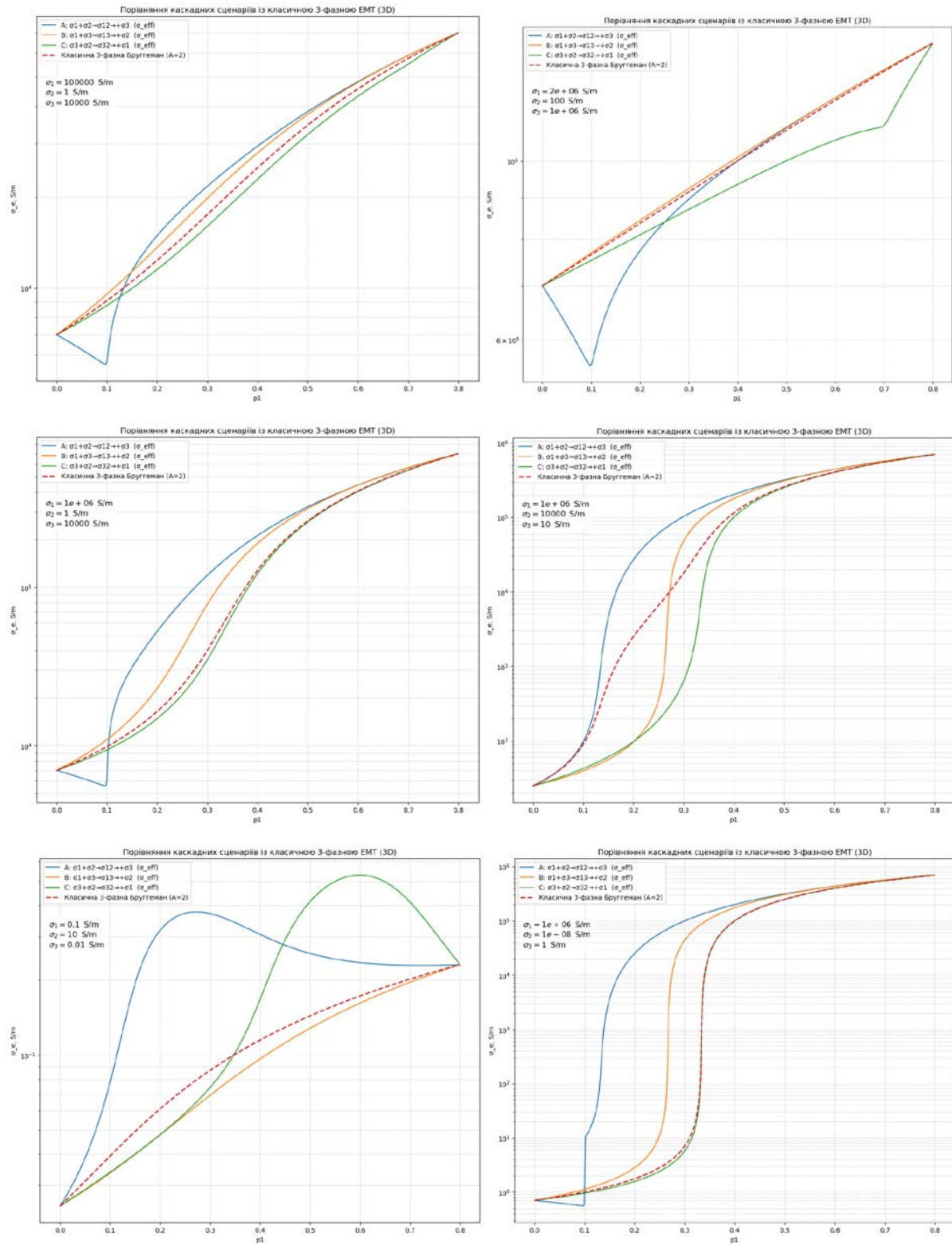


Рисунок 4.4 – Каскадні сценарії змішування проти класичної трифазної ЕМТ Бруггемана (3D). На шести панелях порівняно залежності ефективної провідності $\sigma_e(p_1)$ для трьох маршрутів формування композиту. Пунктир – розв'язок одноетапного трифазного рівняння Бруггемана.

Серія графіків на рисунку 4.4 демонструє, що порядок змішування є додатковим керувальним параметром для визначення залежностей ефективних властивостей. Коли першим кроком з'єднуються дві високопровідні фази, проміжна підсистема σ_{ij} вже з початку має підвищене значення провідності, і другий крок лише незначно змінює нахил відповідної кривої (у таких наборах ці сценарії практично збігаються з пунктирною одноетапною оцінкою). Натомість, коли в першу пару потрапляє слабка фаза, проміжна σ_{ij} на старті занижена відносно провідності третьої складової, через що криві демонструють локальне зниження (мінімум) або протяжне плато; щойно σ_{ij} досягає рівня σ_k , графік різко переходить у режим зростання. Таким чином, локальні екстремуми та «переломи» зумовлені балансом двох внесків у другому кроці каскаду і якісно узгоджуються з критерієм $\sigma_{ij} \approx \sigma_k$ для положення точки перелому.

Коли третя фаза є майже ізолятором, характер поведінки визначається насамперед зменшенням p_3 : усі сценарії різко переходять у провідний режим у близьких зонах p_1 , а залежність від послідовності змішування істотно послаблюється. Ефект контролюється не стільки порядком змішування, скільки утворенням перколяційного провідного кластера. Натомість за помірного контрасту фаз різниця між сценаріями змішування максимально проявляється: якщо друга фаза є «рушієм» провідності, то включення її в першу пару створює високу σ_{ij} і навіть породжує максимуми $\sigma_e(p_1)$, тоді як пара з двох слабких фаз утримує систему нижче пунктиру. На краях інтервалу $p_1 \rightarrow 0$ або $p_3 \rightarrow 0$ усі криві коректно збігаються з відповідними *двофазними межами* (задачі 1+2 чи 1+3 тощо), що пояснює характерні «злами» біля правого та лівого країв. Якщо $\sigma_i \approx \sigma_j$, набір кривих звужується – симетрія контрастів зменшує залежність отриманих результатів від послідовності змішування фаз.

Практично це означає, що для підвищення провідності за обмеженої кількості провідного матеріалу доцільно на першому етапі змішувати дві

високо провідні фази. Натомість, якщо метою є обмеження зростання провідності або виокремлення немонотонного характеру залежності $\sigma_e(p_1)$, ефективним є спершу поєднання високопровідної фази з слабопровідною.

4.2 Результати чисельного моделювання послідовного усереднення для трифазної двопотокової термоелектричної задачі

Розширюючи метод послідовного усереднення для однопотокової задачі (3.1-3.10) на двопотокову (3.11-3.12) було розраховано ефективні величини для макроскопічно неупорядкованих трьохфазних термоелектричних композитів.

В межах проведення розрахунків досліджено параметричну залежність ефективних характеристик результуючого композиту від відносних концентрації вмісту фаз. До досліджуваних характеристик входили ефективні провідність, термо-ерс, теплопровідність та добротність:

$$\sigma_e = \sigma_e(p_1, p_2, p_3 = 1 - (p_1 + p_2)) \quad (4.6)$$

$$\alpha_e = \alpha_e(p_1, p_2, p_3 = 1 - (p_1 + p_2)) \quad (4.7)$$

$$d_e = d_e(p_1, p_2, p_3 = 1 - (p_1 + p_2)) \quad (4.8)$$

$$ZT_e = ZT_e(p_1, p_2, p_3 = 1 - (p_1 + p_2)) \quad (4.9)$$

При чому, при такому записі (4.6-4.9) мається на увазі побудова графіку залежності шуканої ефективної величини від концентрації за інших змінних, визначених як фіксовані параметри:

$$\sigma_e(p_1, p_2, p_3) = \sigma_e(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, d_1, d_2, d_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, p_1, p_2, p_3) \quad (4.10)$$

На рисунках 4.14-4.21 надані двовимірні графіки залежностей ефективних параметрів результуючого композиту (4.5-4.9) від концентрацій p_1 та p_2 , допоки $p_3 = 1 - p_1 - p_2$ не є залежною змінною через умову нормування. Фіксовані параметри для трьох фаз визначено наступним чином:

$$\sigma_1 = 5 \cdot 10^6, d_1 = 0.133, \alpha_1 = 10^{-8}, p_1 = 0.3, \quad (4.11)$$

$$\sigma_2 = 10^5, d_2 = 7.6 \cdot 10^{-3}, \alpha_2 = 10^{-4}, p_2 = 0.08, \quad (4.12)$$

$$\sigma_3 = 10^{-2}, d_3 = 10^{-5}, \alpha_3 = 10^{-10}, p_3 = 1 - p_1 - p_2, \quad (4.13)$$

де перша фаза (4.11) представляє металічний провідник з високою провідністю, високою теплопровідністю та низькою термо-ерс, друга фаза (4.12) представляє напівпровідник із посередньою провідністю, посередньою теплопровідністю та високим значенням термо-ерс та третя фаза (4.13) – діелектричні пори, у яких всі відповідні показники низькі.

На рисунках (4.14-4.15) можна побачити зростання термо-ерс зі збільшенням відносної частки напівпровідної фази у проміжній фазі 1-2. Дана залежність добре узгоджується з теоретичними даними.

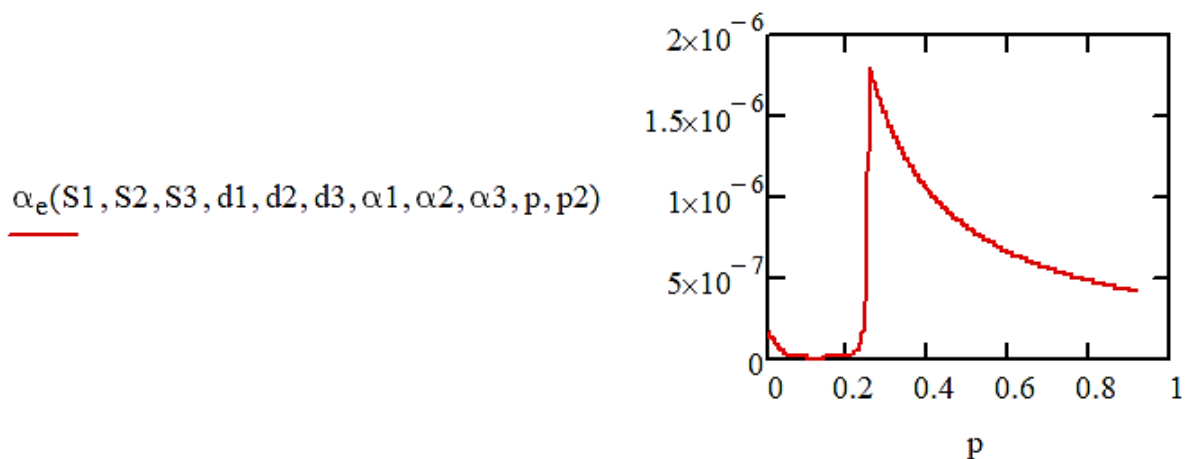


Рисунок 4.14 – Графік залежності ефективної термо-ерс від концентрації провідної фази.

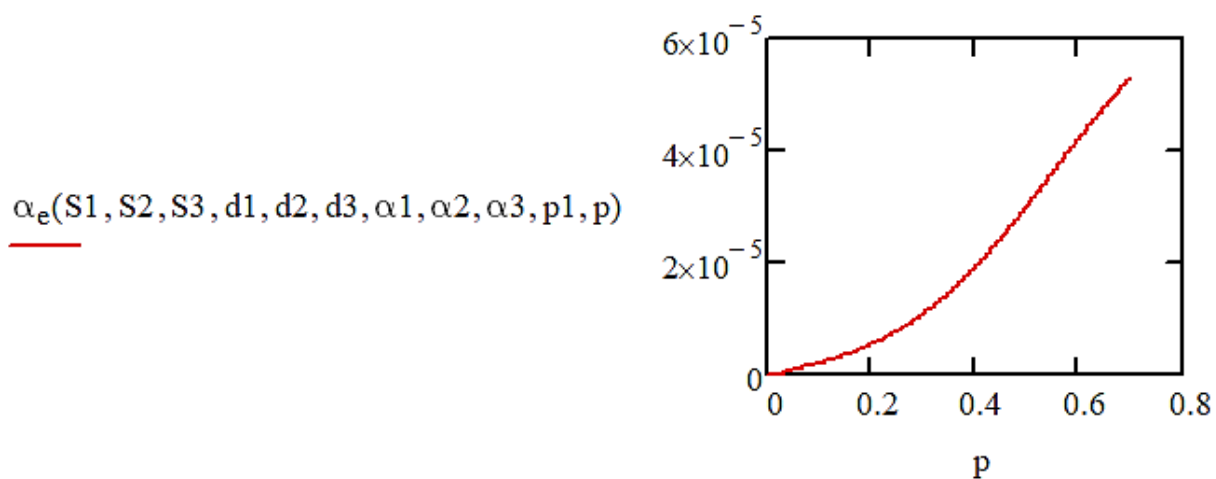


Рисунок 4.15 – Графік залежності ефективної термо-ерс від концентрації напівпровідної фази.

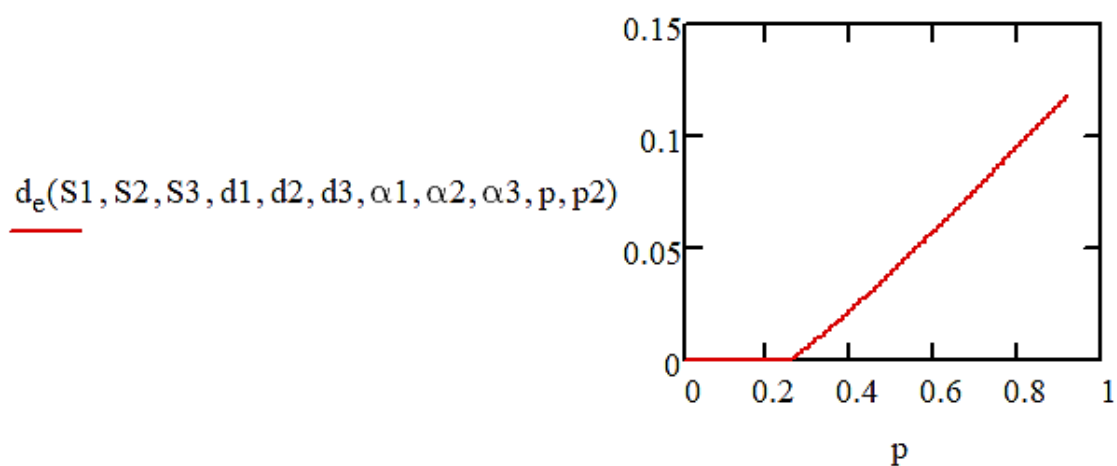


Рисунок 4.16 – Графік залежності ефективної теплопровідності від концентрації провідної фази.

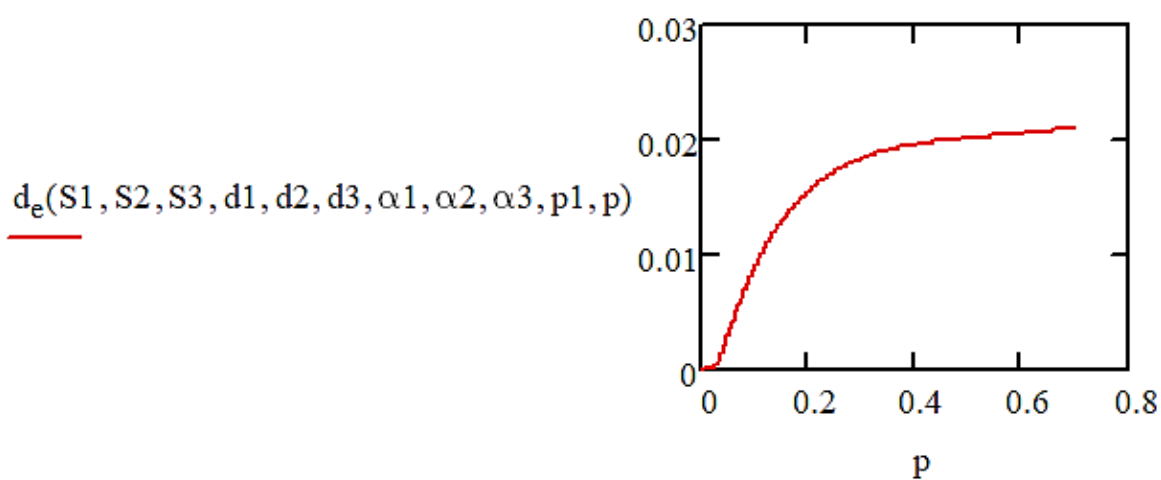


Рисунок 4.17 – Графік залежності ефективної теплопровідності від концентрації напівпровідної фази.

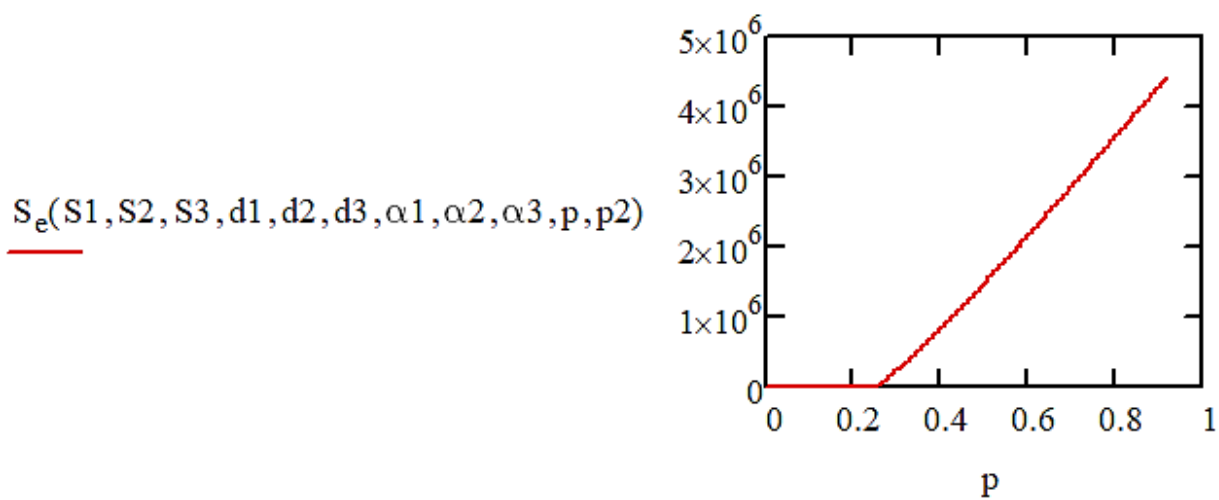


Рисунок 4.18 – Графік залежності ефективної провідності від концентрації провідної фази.

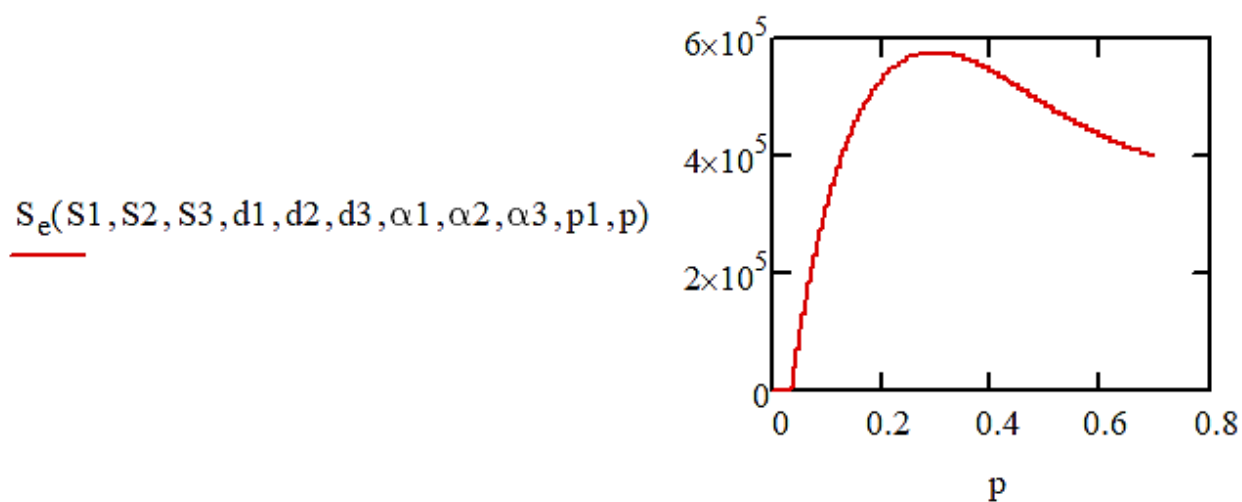


Рисунок 4.19 – Графік залежності ефективної провідності від концентрації напівпровідної фази.

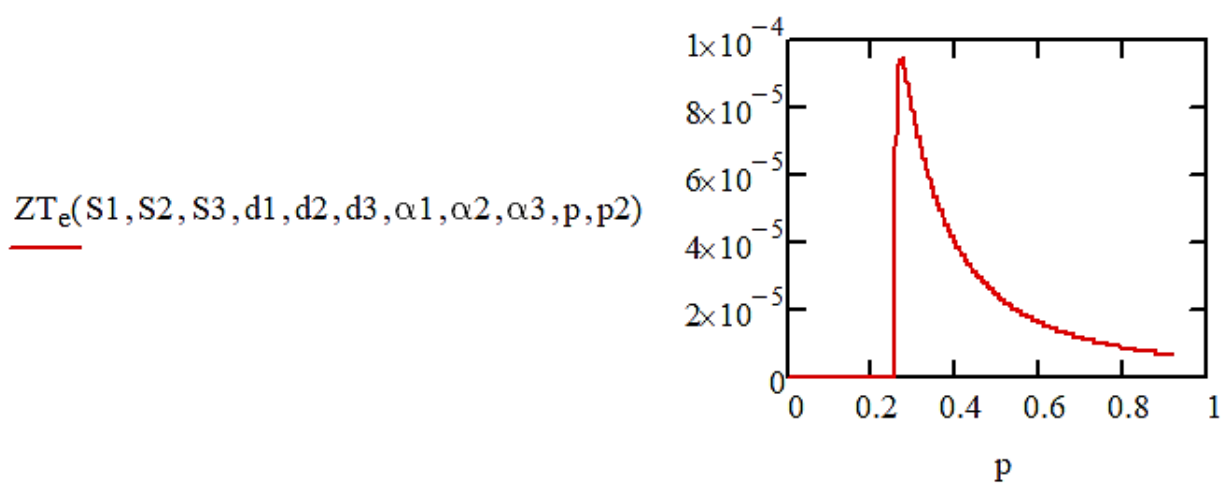


Рисунок 4.20 – Графік залежності ефективної добротності від концентрації впровідної фази.

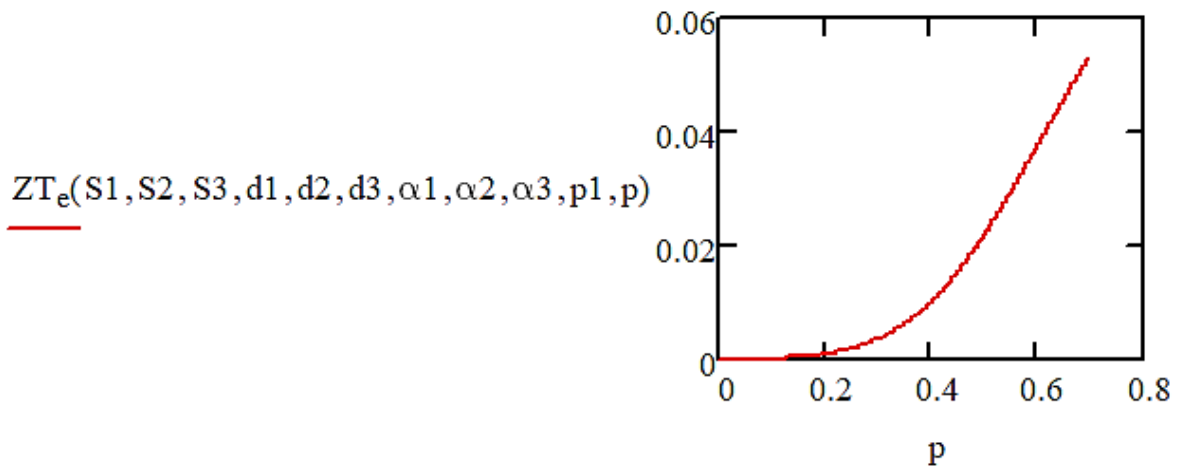


Рисунок 4.21 – Графік залежності ефективної добротності від концентрації напівпровідної фази.

4.3 Перевірка теоретичного значення порогу протікання проміжної провідної фази 1-2

Для двопотокової задачі трифазного послідовного змішування було перевірено теоретичну відповідність отриманого результату згідно зі значенням перколяційного порогу, що впливає з розв'язку рівняння Бруггемана-Ландауера.

Було побудовано графіки залежностей значень ефективних термо-ерс та добротності для композитів, у яких проміжна фаза – суміш провідної та мало провідної фази (металевий провідник та напівпровідник) створювали нескінченний провідний кластер у ізолюючому середовищі.

На рисунках (4.22-4.23) надано графіки залежності термо-ерс та добротності від відношення концентрацій провідної та малопровідної фази у кластері після його формування.

Виходячи з не модифікованого розв'язку рівняння Бруггемана-Ландауера, перколяційний перехід складає $p_c = \frac{1}{3}$, доки крок до

наближення та віддалення від концентрації переходу було обрано у $\Delta = 0.01$.

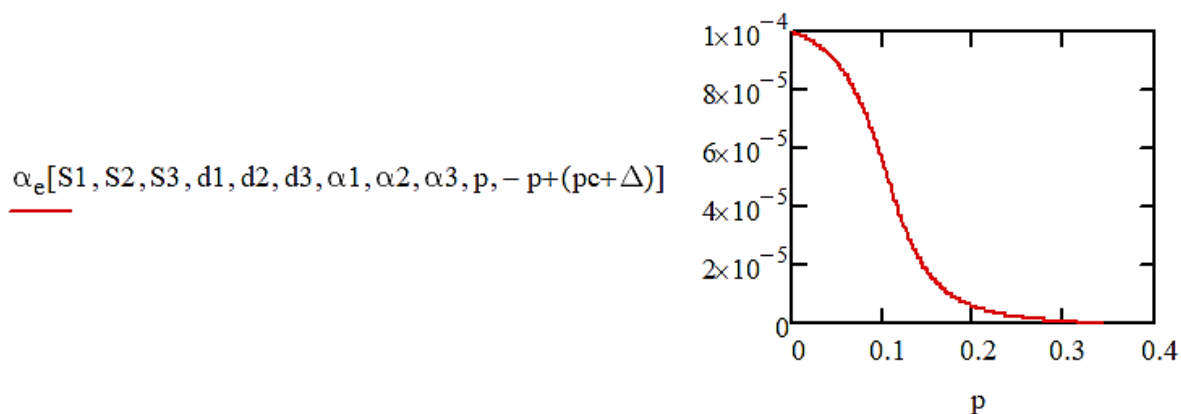


Рисунок 4.22 – Графік залежності ефективної термо-ерс від концентрації провідної фази після формування нескінченного кластеру проміжної провідної фази.

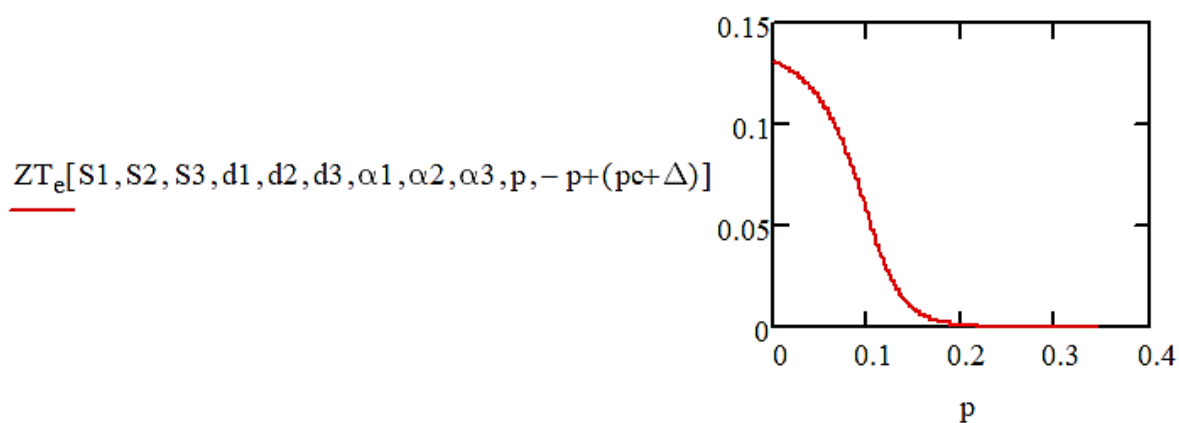


Рисунок 4.23 – Графік залежності ефективної добротності від концентрації провідної фази після формування нескінченного кластеру проміжної провідної фази.

Значення відповідних залежностей до моменту формування кластера дорівнюють нулю. Відсутність термо-ерс на контактних межах

середовища (4.12-4.13) до моменту формування кластера та добротність такого середовища, що дорівнює нулю, узгоджуються з теорією.

Після формування кластера спостерігається перколяційний перехід та результуючі провідність та добротність залежать від відносного внеску окремих концентрацій відповідних фаз.

Висновки до 4-го розділу

1. У четвертому розділі отримано узагальнену картину впливу послідовності змішування, контрасту провідностей і просторової структури фаз на ефективні електричні та термоелектричні характеристики трифазних композитів. Чисельні розрахунки для каскадного усереднення показують, що саме маршрут формування проміжної фази визначає, яка складова задає фон, а яка утворює додаткові провідні «містки» або, навпаки, розриває провідну мережу. Показано, що за участі третьої фази роль ізолятора чи високо провідного мосту призводить або до різкого зростання ефективної провідності при малих частках провідної фази, або до насичення й плато, коли провідний каркас уже сформований навіть без неї. Виявлено немонотонні концентраційні залежності з мінімумами σ_e у симетричних випадках $\sigma_1 \approx \sigma_3 \gg \sigma_2$, які відсутні в одноетапній трифазній ЕМА, що підкреслює додаткову «керованість» каскадного підходу.

2. Показано, що розширення методу послідовного усереднення на двопотокову термоелектричну задачу дозволяє кількісно простежити, як зміна концентрацій провідної та напівпровідної фаз впливає не лише на σ_e , а й на ефективну термо-ЕРС, теплопровідність і добротність. Отримані концентраційні залежності демонструють характерний компроміс між великою провідністю металеві фази та високою термо-ЕРС напівпровідника: збільшення вмісту напівпровідної складової підсилює термо-ЕРС, але супроводжується падінням σ_e та зміною κ_e , тоді як зростання частки металу різко підвищує σ_e , проте зменшує термо-ЕРС. На цій основі показано існування оптимальних областей концентрацій, у яких ефективна добротність досягає максимальних значень, що задає орієнтири для інженерного підбору складу трифазних термоелектричних композитів.

3. Встановлено, що чисельна перевірка порогу протікання проміжної провідної фази 1–2 узгоджується з теоретичним значенням перколяційної концентрації, отриманим із рівняння Бруггемана–Ландауера: до формування нескінченного кластера термо-ЕРС на контактних межах відсутня, а добротність дорівнює нулю; після досягнення порогу з'являється термоелектрична відповідь, і подальша еволюція σ_e , α_e та добротності вже визначається відносним внеском добре і слабо провідних компонент усередині кластера. Таким чином, розділ не лише підтверджує коректність застосованої ефективно-середовищної моделі для трьохфазних двопотокових систем, а й демонструє її здатність точно описувати перколяційні переходи та пов'язані з ними зміни термоелектричних характеристик.

ВИСНОВКИ

У роботі розв'язано комплексну наукову задачу теоретичного опису та чисельного моделювання ефективних провідних і термоелектричних властивостей макроскопічно неупорядкованих і взаємно неоднорідних композитних середовищ. На основі поєднання підходів теорії ефективного середнього, перколяційних моделей та каскадного усереднення побудовано узгоджену схему переходу від мікроскопічного опису багатофазної структури до макроскопічних кінетичних коефіцієнтів.

Підхід каскадного усереднення добре узгоджується з теорією, що було продемонстровано при моделюванні наближення проміжної фази до перколяційного порогу. Отримані значення відповідали тим, що отримуються з розв'язків рівняння Бруггемана-Ландауера для однопотокової задачі та ізоморфізму Дихне для двопотокової задачі.

Розроблена в роботі комбінація методу наближення середнього поля, із каскадним усередненням надає ґрунтовний підхід до опису ефективних властивостей макроскопічно неупорядкованих, багатофазних провідних та термоелектричних композитів.

Запропоновані модель дозволяє як пояснити відомі ефекти (перколяційні переходи, насичення провідності, згасання термо-ЕРС до моменту утворення кластера), так і передбачити нові сценарії поведінки, пов'язані з конкуренцією кількох провідних фаз та чутливістю до послідовності змішування фаз. Отримані результати створюють теоретичне підґрунтя для подальшої оптимізації ефективних властивостей композитів та можуть бути використані при моделюванні матеріалів як у научних, так і у промислових цілях для галузей сенсорики, енергетики та функціональної електроніки.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Milton GW. The Theory of Composites. 2002; Cambridge University Press; 2002.URL: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511613357>
2. Bergman DJ, Stroud D. Physical Properties of Macroscopically Inhomogeneous Media. In 1992; p. 147–269.1992.URL: [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60398-7](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60398-7)
3. Haslach H. Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties. *Applied Mechanics Reviews*. 2002; Vol.55.no.4 P. B62–3.URL: <https://doi.org/10.1115/1.1483342>
4. M S. Heterogeneous Materials I. 2003; New York: Springer-Verlag; 2003.(Interdisciplinary Applied Mathematics; vol. 22). URL: <https://doi.org/10.1007/b97507>
5. Onsager L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. *Physical Review*. 1931; Vol.37.no.4 P. 405–26.URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.405>
6. Onsager L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II. *Physical Review*. 1931; Vol.38.no.12 P. 2265–79.URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.38.2265>
7. Goupil C, Seifert W, Zabrocki K, Müller E, Snyder GJ. Thermodynamics of Thermoelectric Phenomena and Applications. *Entropy*. 2011; Vol.13.no.8 P. 1481–517.URL: <https://doi.org/10.3390/e13081481>
8. Aharony A, Stauffer D. Introduction To Percolation Theory. 2003; Taylor & Francis; 192 p.2003.
9. Stauffer D. Ising-Model Relaxation as Testing Ground for Modern Computers. In 1993; p. 5–17.1993.URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-78448-4_2
10. Clerc JP, Giraud G, Laugier JM, Luck JM. The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related

- models. *Advances in Physics*. 1990; Vol.39.no.3 P. 191–309.URL: <https://doi.org/10.1080/00018739000101501>
11. Sahimi M. Mixing and Dispersion in Flow Through Porous Media. In 2023; p. 155–742023.URL: https://doi.org/10.1007/978-3-031-20386-2_8
 12. Stroud D. Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material. *Physical Review B*. 1975; Vol.12.no.8 P. 3368–73.URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3368>
 13. Snyder GJ. Complex Thermoelectric Materials. In: *Frontiers in Electronic Materials*. 2012; Wiley; p. 44–442012.URL: <https://doi.org/10.1002/9783527667703.ch10>
 14. Снарський АО, Іванова ІМ, Федотов ВВ. Основи теорії невідпорядкованих середовищ. In: *Підручник для здобувачів ступеня доктора філософії за спец 104 Фізика та астрономія*. 2024; КПІ ім. Ігоря Сікорського; p. 2552024.
 15. McLachlan DS, Blaszkiewicz M, Newnham RE. Electrical Resistivity of Composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990; Vol.73.no.8 P. 2187–203.URL: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb07576.x>
 16. He J, Tritt TM. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science*. 2017; Vol.357.no.6358.URL: <https://doi.org/10.1126/science.aak9997>
 17. Milton GW. Electric and Elastic Properties of Linear and Non-linear Composites. In: *IUTAM Symposium on Mechanical and Electromagnetic Waves in Structured Media*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; p. 3–14.URL: https://doi.org/10.1007/0-306-46955-3_1
 18. Milton GW. Bounds on the transport and optical properties of a two-component composite material. *Journal of Applied Physics*. 1981; Vol.52.no.8 P. 5294–304.URL: <https://doi.org/10.1063/1.329386>
 19. Goldsmid HJ. The Thermoelectric and Related Effects. In 2016; p. 1–72016.URL: https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7_1

20. Goldsmid HJ. Thermoelectric Modules and Their Application. In 2016; p. 197–220. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7_10
21. Landauer R. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures. *Journal of Applied Physics*. 1952; Vol.23.no.7 P. 779–84. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1702301>
22. Rowe D. Introduction. In: CRC Handbook of Thermoelectrics. 1995; CRC Press; 1995. URL: <https://doi.org/10.1201/9781420049718.ch1>
23. Nolas GS, Sharp J, Goldsmid HJ. Thermoelectrics. 2001; Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2001. (Springer Series in MATERIALS SCIENCE; vol. 45). URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04569-5>
24. Nolas GS. “Open structure” semiconductors: Clathrate and channel compounds for low thermal conductivity thermoelectric materials. *MRS Proceedings*. 2000; Vol.658. P. GG11.1. URL: <https://doi.org/10.1557/PROC-658-GG11.1>
25. Bruggeman DAG. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik*. 1935; Vol.416.no.7 P. 636–64. URL: <https://doi.org/10.1002/andp.19354160705>
26. Dykhne AM. Conductivity of a Two-dimensional Two-phase System. *JETP*. 1971; Vol.32.no.1 P. 65.
27. Hashin Z, Shtrikman S. A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials. *Journal of Applied Physics*. 1962; Vol.33.no.10 P. 3125–31. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1728579>
28. Back SY, Mori T, Rhyee JS. Thermoelectric properties and effective medium theory analysis on the (GeTe)_{1-x}(InTe)_x composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024; Vol.1002. P. 175316. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175316>

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175316>

29. Diller RW, Bell LE. Experimental results confirming improved efficiency of thermoelectric power generation systems with alternate thermodynamic cycles. In: Proceedings ICT'03 22nd International Conference on Thermoelectrics (IEEE Cat No03TH8726). IEEE; p. 571–3. URL: <https://doi.org/10.1109/ICT.2003.1287577>
30. Tritt TM. Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties, and Applications. In: Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2002; Elsevier; p. 1–112002. URL: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01822-2>
31. Hicks LD, Dresselhaus MS. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*. 1993; Vol.47.no.19 P. 12727–31. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>
32. Chen G, Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Fleurial JP, Caillat T. Recent developments in thermoelectric materials. *International Materials Reviews*. 2003; Vol.48.no.1 P. 45–66. URL: <https://doi.org/10.1179/095066003225010182>
33. Kirkpatrick S. Percolation and Conduction. *Reviews of Modern Physics*. 1973; Vol.45.no.4 P. 574–88. URL: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574>
34. Wood ND, Gillie LJ, Cooke DJ, Molinari M. A Review of Key Properties of Thermoelectric Composites of Polymers and Inorganic Materials. *Materials*. 2022; Vol.15.no.23 P. 8672. URL: <https://doi.org/10.3390/ma15238672>
35. Rowe DM, editor. Thermoelectrics Handbook. 2018; CRC Press; 2018. URL: <https://doi.org/10.1201/9781420038903>
36. Snarskii AA, Shamonin M, Yuskevich P. Effect of magnetic-field-induced restructuring on the elastic properties of magnetoactive elastomers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021; Vol.517. P.

167392.URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167392>

37. Sarychev AK, Vinogradov AP. Effective Medium Theory for the Magnetoconductivity Tensor of Disordered Materials. *physica status solidi (b)*. 1983; Vol.117.no.2.URL: <https://doi.org/10.1002/pssb.2221170252>