DOI: 10.63527/1607-8829-2025-2-17-24

Снарський А.О.[1,2] (https://orcid.org/0000-0002-4468-4542),
Вихор Л.М.[3] (https://orcid.org/0000-0002-8065-0526),
Подласов С.О.[1] (https://orcid.org/0000-0002-3947-4401)

[1]Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”, проспект Берестейський, 37, Київ, 03056 Україна;
[2]Інститут проблем реєстрації інформації НАН України, вул. Н. Шпака 2, Київ, 03113, Україна;
[3]Інститут термоелектрики НАН та МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

Автор-кореспондент: Снарський А.О., e-mail: *asnarskii@gmail.com*

Універсальне співвідношення для термоелектричної добротності двофазних композитів

У роботі на основі методу ізоморфізму знайдено універсальний вираз для ефективної термоелектричної добротності композитного двофазного матеріалу. Показано, що для визначення ефективної термоелектричної добротності достатньо набору значень локальних кінетичних коефіцієнтів фаз, а саме електропровідності, теплопровідності, і термоЕРС, та ефективного значення коефіцієнта термоЕРС. Для визначення термоелектричної добротності не потрібно знати ефективні коефіцієнти електропровідності та теплопровідності. Відтак ефективна добротність не залежить від вибору наближення (теорії середнього поля, теорії протікання, наближення Максвелла та інші) для обчислення ефективних значень електропровідності та теплопровідності.

Ключові слова: композити, теорія ізоморфізму, ефективні термоелектричні властивості, ефективна термоелектрична добротність.

Вступ

Термоелектрична добротність – це ключовий параметр, який визначає ефективність перетворення теплової енергії в електричну і навпаки. В сучасних технологіях, для яких головними напрямами є сталий розвиток та енергозбереження, керування термоелектричними властивостями матеріалів, зокрема композитних матеріалів, має особливу значимість. Композитні матеріали, завдяки можливості цілеспрямованого підбору

Цитування: Снарський А.О., Вихор Л.М., Подласов С.О. (2025). Універсальне співвідношення для термоелектричної добротності двофазних композитів. *Термоелектрика*, (2), 17–24. https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-2-17-24

компонентів та структури, відкривають широкі перспективи для оптимізації термоелектричної добротності та створення ефективних термоелектричних перетворювачів.

Високе значення термоелектричної добротності свідчить про здатність матеріалу ефективно перетворювати енергію. Ця властивість є важливою в таких галузях, як перетворення тепла, що виділяється промисловими установками, охолодження електронних пристроїв та в багатьох інших. Композити дають змогу об'єднувати матеріали з високими коефіцієнтами термоЕРС, низькою теплопровідністю та високою електричною провідністю, що дає можливість оптимізувати термоелектричний матеріал.

Слід підкреслити, що між термоелектричною добротністю і коефіцієнтом корисної дії термоелектричного пристрою існує пряма залежність. Чим вище значення добротності, тим ближче коефіцієнт корисної дії до теоретичної межі. Таким чином, оптимізація добротності безпосередньо веде до підвищення енергетичної ефективності термоелектричних систем.

Мета роботи полягала в тому, щоб встановити універсальне співвідношення для ефективної добротності випадково неоднорідного середовища, тобто композита, яке пов'язує її з ефективним значенням коефіцієнта термоЕРС.

2. Ефективні кінетичні коефіцієнти термоелектричних композитних матеріалів

Розглянемо зразок об'ємом V з макроскопічно випадковою неоднорідністю властивостей середовища, під яким будемо розуміти таке середовище, в якому локально, в околі кожної точки середовища, можна записати феноменологічні вирази, а саме локальні зв'язки між векторами густини електричного струму $\mathbf{j}$, густини потоку тепла $\mathbf{q}$, градієнтом температури ∇T та напруженістю електричного поля $\mathbf{E}$, у вигляді [1–3]

$$\begin{aligned}\mathbf{j} &= \sigma\mathbf{E} + \gamma\mathbf{g} \\ \mathbf{s} &= \gamma\mathbf{E} + \chi\mathbf{g}\end{aligned}, \qquad (1)$$

де $\mathbf{s} = \mathbf{q}/T$, $\mathbf{g} = -\nabla T$, $\gamma = \alpha\sigma$, $\chi = \sigma\alpha^2 + \dfrac{\kappa}{T}$, α, σ, κ – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності і теплопровідності. Локальні кінетичні коефіцієнти $\alpha(\mathbf{r})$, $\sigma(\mathbf{r})$, $\kappa(\mathbf{r})$ залежать від координати $\mathbf{r}$ і в разі двофазного композиту набувають значень α_1, σ_1, κ_1 в першій фазі та α_2, σ_2, κ_2 у другій.

У стаціонарному випадку, який розглядається, виконуються умови

$$\mathrm{div}\mathbf{j} = 0,\ \mathrm{div}\mathbf{s} = 0,\ \mathrm{rot}\mathbf{E} = 0,\ \mathrm{rot}\mathbf{g} = 0\,. \qquad (2)$$

Властивості неоднорідного середовища в цілому описуються ефективними кінетичними коефіцієнтами α_e, σ_e, κ_e, які за означенням зв'язують між собою усереднені за об'ємом V локальні термодинамічні поля $\mathbf{E}$ та $\mathbf{g}$ з потоками $\mathbf{j}$ та $\mathbf{s}$ наступними співвідношеннями

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{j}\rangle &= \sigma_e\langle\mathbf{E}\rangle + \gamma_e\langle\mathbf{g}\rangle \\ \langle\mathbf{s}\rangle &= \gamma_e\langle\mathbf{E}\rangle + \chi_e\langle\mathbf{g}\rangle\end{aligned}, \qquad (3)$$

де $\gamma_e = \alpha_e\sigma_e$, $\chi_e = \sigma_e\alpha_e^2 + \dfrac{\kappa_e}{T}$ і $<\ldots>$ позначають усереднення за об'ємом, а саме

$$\langle\ldots\rangle = 1/V\int_V \ldots dV\,. \qquad (4)$$

Обчислення ефективних кінетичних коефіцієнтів – це складна задача, і точне її розв'язання для неоднорідних термоелектричних середовищ у всій області концентрацій фаз з різними значеннями локальних кінетичних коефіцієнтів не має розв'язку. Існують різні наближення, що дають змогу в деяких випадках отримати наближені концентраційні вирази для ефективних коефіцієнтів. У випадку двофазного композиту під концентрацією p будемо розуміти відносний об’єм у зразку матеріалу першої фази.

Одним з найбільш важливих параметрів неоднорідного середовища є локальна безрозмірна термоелектрична добротність [3, 4], яка визначається за формулою

$$ZT = \frac{\sigma\alpha^2}{\kappa} T . \qquad (5)$$

Для опису композитних матеріалів необхідно визначити ефективну добротність

$$Z_e T = \frac{\sigma_e {\alpha_e}^2}{\kappa_e} T , \qquad (6)$$

що окрім знання локальних кінетичних коефіцієнтів, вимагає ще обчислення ефективних коефіцієнтів α_e, σ_e, κ_e.

Ми покажемо, що для двофазного випадково неоднорідного середовища, яке загалом є ізотропним, можливо визначити ефективну термоелектричну добротність, встановивши значення лише одного з ефективних кінетичних коефіцієнтів, а саме ефективного коефіцієнта термоЕРС.

3. Метод ізоморфізму

Обчислення ефективних кінетичних коефіцієнтів у термоелектричних середовищах можливе в різних наближеннях, проте існує так званий метод ізоморфізму, деталі якого описані в [3], і де надані всі посилання на першоджерела щодо цього методу. Ідея методу полягає в тому, щоб перейти від двопотокової задачі, в даному випадку з потоками **j** та **s**, які визначаються співвідношеннями (1), до деякої однопотокової задачі. Це дає змогу в ряді випадків одержати вирази для ефективних коефіцієнтів термоелектричного композиту, визначивши властивості однопотокової задачі.

Наведемо необхідні для подальшого співвідношення теорії ізоморфізму. Введемо деяку константу K, і запишемо (1) у вигляді

$$\mathbf{j} + K\mathbf{s} = \left(\sigma + K\gamma\right)\mathbf{E} + \left(\gamma + K\chi\right)\mathbf{g} . \qquad (7)$$

Використаємо позначення $\omega = \dfrac{\gamma + K\chi}{\sigma + K\gamma}$, щоб отримати

$$\mathbf{j} + K\mathbf{s} = \left(\sigma + K\gamma\right)\left(\mathbf{E} + \omega \cdot \mathbf{g}\right) . \qquad (8)$$

На основі (8) можна ввести однопотокову систему із потоком **i** та полем **ε**, які задаються співвідношеннями

$$\mathbf{i} = \mathbf{j} + K\mathbf{s} , \qquad \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{E} + \omega \cdot \mathbf{g} . \qquad (9)$$

У новій однопотоковій системі (9), як і у двупотоковій, повинні виконуватися аналогічні до (2) рівняння для потоку та поля, а саме

$$\mathrm{div}\,\mathbf{i} = 0, \quad \mathrm{rot}\,\boldsymbol{\varepsilon} = 0\,. \tag{10}$$

Ці рівняння будуть випливати з (2), якщо вимагати, щоб уведені константи K й ω не залежали від координат, тобто були однаковими для кожної з двох фаз: $K = K_I = K_{II}$. Ця вимога призводить да наступної умови

$$\frac{\gamma_1 + K\chi_1}{\sigma_1 + K\gamma_1} = \frac{\gamma_2 + K\chi_2}{\sigma_2 + K\gamma_2}\,. \tag{11}$$

Таким чином, визначивши з (11) два можливі значення константи K_I і K_{II}

$$K_{I,II} = \frac{\chi_2\sigma_1 - \chi_1\sigma_2 \pm \sqrt{\left(\chi_2\sigma_1 - \chi_1\sigma_2\right)^2 - 4\left(\chi_1\gamma_2 - \chi_2\gamma_1\right)\left(\gamma_1\sigma_2 - \gamma_2\sigma_1\right)}}{2\left(\chi_1\gamma_2 - \chi_2\gamma_1\right)}, \tag{12}$$

і дві константи ω_I й ω_{II}, згідно з (8) переходимо від двопотокової задачі (1) – (2) до однопотокової з локальним коефіцієнтом $f(\mathbf{r})$, яка записується у вигляді

$$\mathbf{i}(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})\cdot\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}), \quad \text{де} \quad f(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r}) + K\gamma(\mathbf{r})\,. \tag{13}$$

Звичайно, має місце і зворотний перехід, що й означає наявність ізоморфізму.

Ефективний коефіцієнт однопотокової системи визначається аналогічно (3), тобто

$$\left\langle \mathbf{i}(\mathbf{r})\right\rangle = f^e \left\langle \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r})\right\rangle. \tag{14}$$

Усереднимо тепер (9), враховуючи наявність двох констант K_I и K_{II}, будемо мати

$$\begin{aligned} \left\langle \mathbf{j}\right\rangle + K_I\left\langle \mathbf{s}\right\rangle &= f_I^e\left(\left\langle \mathbf{E}\right\rangle + \omega_I\left\langle \mathbf{g}\right\rangle\right), \\ \left\langle \mathbf{j}\right\rangle + K_{II}\left\langle \mathbf{s}\right\rangle &= f_{II}^e\left(\left\langle \mathbf{E}\right\rangle + \omega_{II}\left\langle \mathbf{g}\right\rangle\right), \end{aligned} \tag{15}$$

звідки отримаємо

$$\begin{aligned} \left\langle \mathbf{j}\right\rangle &= \frac{K_{II}f_I^e - K_I f_{II}^e}{K_{II} - K_I}\left\langle \mathbf{E}\right\rangle + \frac{K_{II}f_I^e\omega_I - K_I f_{II}^e\omega_{II}}{K_{II} - K_I}\left\langle \mathbf{g}\right\rangle, \\ \left\langle \mathbf{s}\right\rangle &= \frac{f_I^e - f_{II}^e}{K_{II} - K_I}\left\langle \mathbf{E}\right\rangle + \frac{f_I^e\omega_I - f_{II}^e\omega_{II}}{K_{II} - K_I}\left\langle \mathbf{g}\right\rangle. \end{aligned} \tag{16}$$

Якщо зіставити (16) з (3), одержимо зв'язок між ефективними коефіцієнтами однопотокової та двопотокової систем у наступному вигляді

$$\sigma_e = \frac{K_{II}f_I^e - K_I f_{II}^e}{K_{II} - K_I}, \quad \gamma_e = \frac{K_{II}f_I^e\omega_I - K_I f_{II}^e\omega_{II}}{K_{II} - K_I}, \quad \chi_e = \frac{f_I^e\omega_I - f_{II}^e\omega_{II}}{K_{II} - K_I}\,. \tag{17}$$

При цьому були використані рівності $\omega_I K_{II} = -1$ та $\omega_{II} K_I = -1$, які повинні виконуватися, щоб матриця ефективних коефіцієнтів у (16) була симетричною, тобто щоб виконувалася умова

$$\frac{K_{II}f_I^e\omega_I - K_I f_{II}^e\omega_{II}}{K_{II} - K_I} = \frac{f_I^e - f_{II}^e}{K_{II} - K_I}\,. \tag{18}$$

4. Універсальне співвідношення для ефективної добротності

Ефективні кінетичні коефіцієнти f_I^e, f_{II}^e однопотокової системи можна визначити, використовуючи різні наближення, наприклад, наближення Максвелла [1–3], наближення середнього поля (EMA – effective medium approximation) [5–7], методи теорії протікання [1, 3]. Однак зв'язки (17) між однопотоковою і двопотоковою системами дозволяють одержати співвідношення для ефективної термоелектричної добротності двофазного композиту без використання зазначених наближень. Для цього на основі (13) і (14) запишемо

$$f_1 = \sigma_1 + K\gamma_1, \quad f_2 = \sigma_2 + K\gamma_2, \qquad f_I^e = \sigma_e + K_I\gamma_e, \quad f_{II}^e = \sigma_e + K_{II}\gamma_e. \tag{19}$$

Підставивши (19) у χ_e з (17), знаходимо:

$$\chi_e = \frac{\omega_I - \omega_{II}}{K_{II} - K_I}\sigma_e + \frac{K_I\omega_I - \omega_{II}K_{II}}{K_{II} - K_I}\gamma_e. \tag{20}$$

Якщо врахувати, що $\omega_I = -1/K_{II}$, $\omega_{II} = -1/K_I$ і $\chi_e = \frac{\kappa_e}{T}\left(1 + Z_eT\right)$, то отримаємо

$$1 + \frac{1}{Z_eT} = \frac{1 + \left(K_I + K_{II}\right)\alpha_e}{K_I \cdot K_{II}\alpha_e^2} \tag{21}$$

Згідно з (12), можна показати, що

$$K_I \cdot K_{II} = \frac{\gamma_1\sigma_2 - \gamma_2\sigma_1}{\chi_1\gamma_2 - \chi_2\gamma_1}, \qquad K_I + K_{II} = \frac{\chi_2\sigma_1 - \chi_1\sigma_2}{\chi_1\gamma_2 - \chi_2\gamma_1}. \tag{22}$$

Тоді підставивши (22) у (21) і враховуючи позначення γ_1, γ_2, χ_1, χ_2, остаточно знаходимо наступний вираз для ефективної добротності двофазного композита:

$$Z_eT = \frac{\left(\alpha_2 - \alpha_1\right)\alpha_e^2}{\alpha_1^2\left(1 + \frac{1}{Z_1T}\right)\left(\alpha_2 - \alpha_e\right) + \alpha_2^2\left(1 + \frac{1}{Z_2T}\right)\left(\alpha_e - \alpha_1\right) - \left(\alpha_2 - \alpha_1\right)\alpha_e^2}, \tag{23}$$

де Z_1T і Z_2T – безрозмірні добротності першої та другої фаз.

Це співвідношення можна назвати універсальним, адже воно надає можливість визначити ефективну добротність двофазного композиту без використання будь-якого із зазначених вище наближень. Для цього достатньо знати добротність і коефіцієнти термоЕРС окремих фаз та, наприклад, експериментально оцінити лише ефективне значення коефіцієнта термоЕРС композита, методи вимірювання якого більш прості й точніші ніж інших термоелектричних параметрів композита.

Для підтвердження вище викладеної теорії і справедливості універсального співвідношення (23) ми провели розрахунки залежності $Z_eT(\alpha_e)$ ефективної добротності від ефективної термоЕРС двома способами, а саме за формулою (23) і шляхом обчислення в наближенні теорії середнього поля (EMA). Для прикладу використали композит, перша фаза якого – це метал з термоелектричними параметрами $\alpha_1 = 10^{-8}$ В/К, $\sigma_1 = 5{\cdot}10^6$ Ом$^{-1}$м$^{-1}$, $\kappa_1 = 40$ Вт/м·К, друга фаза – термоелектричний матеріал з параметрами $\alpha_2 = 2{\cdot}10^{-4}$ В/К, $\sigma_2 = 10^5$ Ом$^{-1}$м$^{-1}$, $\kappa_2 = 2$ Вт/м·К, $Z_2T = 0.6$, близькими до параметрів сплавів на основі Bi_2Te_3 за температури $T = 300$ К.

Для обчислення $Z_eT(\alpha_e)$ в наближенні ЕМА спочатку розраховувалися концентраційні залежності ефективних коефіцієнтів термоЕРС $\alpha_e(p)$, електропровідності $\sigma_e(p)$, теплопровідності $\kappa_e(p)$ і добротності $Z_eT(p)$, де p – концентрація першої фази в складі композиту. Результати ілюструє рис. 1. Слід зауважити, що ці ж концентраційні залежності можна отримати, застосувавши інші наближення і, вочевидь, вони будуть відрізнятися [3].

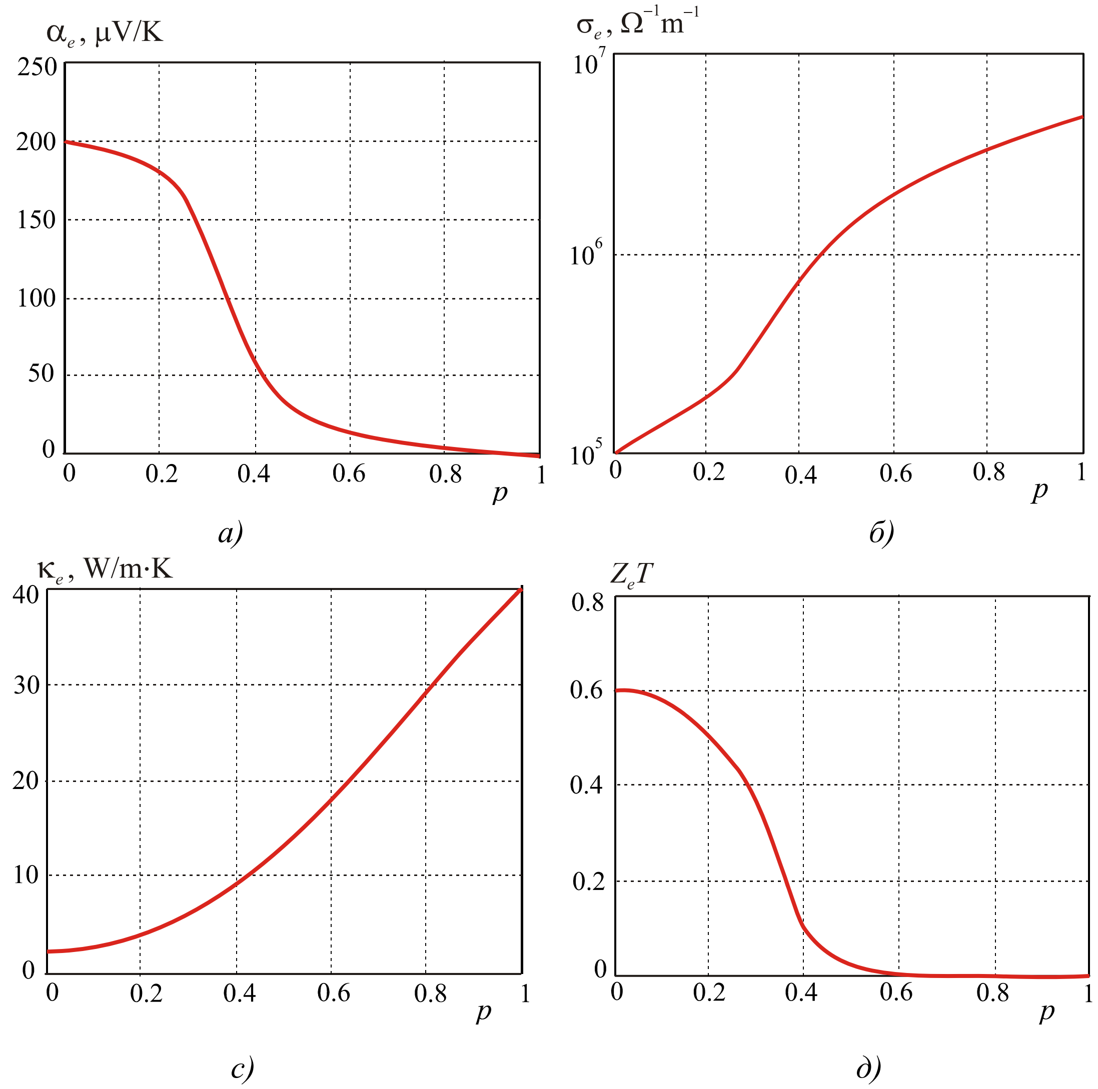

Рис. 1. Концентраційні залежності ефективних коефіцієнтів двофазного композиту, обчислені в наближенні теорії середнього поля (ЕМА). а) термоЕРС $\alpha_e(p)$, б) електропровідність $\sigma_e(p)$, c) теплопровідність $\kappa_e(p)$, д) добротність $Z_eT(p)$.

Використовуючи концентрацію p як параметр, за даними на рис.1 *а* і 1 *д* побудована залежність $Z_eT^{(1)}(\alpha_e)$, яка показана на рис. 2. На цьому ж рисунку представлена аналогічна залежність $Z_eT^{(2)}(\alpha_e)$, розрахована за універсальним співвідношенням (23), і яка не залежить від наближення, яке вибиралося для обчислення концентраційних залежностей ефективних кінетичних коефіцієнтів композиту. Як і очікувалося, обидві залежності $Z_eT(\alpha_e)$ співпадають.

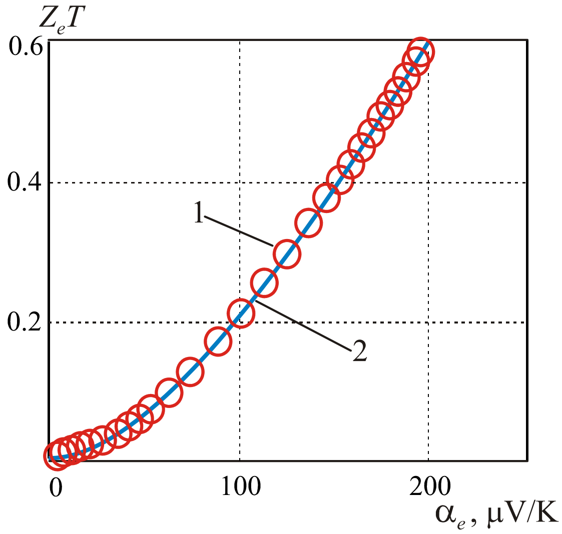

Рис. 2. Залежність ефективної добротності композиту від ефективної термоЕРС.
1 – залежність $Z_eT^{(1)}(\alpha_e)$, розрахована у наближенні EMA,
2 – залежність $Z_eT^{(2)}(\alpha_e)$, розрахована за універсальним співвідношенням.

Висновки

Для двофазного випадково неоднорідного композиту з ізотропними кінетичними коефіцієнтами застосовано метод ізоморфізму і отримано аналітичне універсальне співвідношення між ефективною термоелектричною добротністю і ефективним коефіцієнтом термоЕРС. Показано, що зв’язок між цими ефективними параметрами не залежить від наближення, яке використовується для обчислення концентраційних залежностей ефективних кінетичних коефіцієнтів композиту, і легко може бути встановлений за допомогою отриманого універсального виразу.

Інформація про авторів

Снарський А.О. – Доктор фізико-математичних наук, професор.
Вихор Л.М. – Доктор фізико-математичних наук.
Подласов С.О. – Старший викладач факультету фізики та математики.

Література

1. Torquato S. (2002). *Random heterogeneous materials: Microstructure and macroscopic properties.* Springer. https://doi.org/10.1115/1.1483342
2. Choy T.C. (2016). Effective medium theory: Principles and applications. *Oxford University Press*. https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198705093.001.0001
3. Snarskii A., Bezsudnov I.V., Sevryukov V.A., Morozovskiy A., & Malinsky J. (2016). *Transport processes in macroscopically disordered media: From mean field theory to percolation*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8291-9

4. Rowe D.M. (Ed.). (2006). *Thermoelectrics handbook: Macro to nano*. Taylor & Francis.
5. Bruggeman V.D. (1935). Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik*, 416(7), 636–664. https://doi.org/10.1002/andp.19354160705
6. Bergman D.J. (1978). The dielectric constant of a composite material – a problem in classical physics. *Physics Reports*, 43(9), 407–411. https://doi.org/10.1016/0370-1573(78)90024-1
7. Snarskii A., Zorinets D., Shamonin M., & Kalita V. (2019). Theoretical method for calculation of effective properties of composite materials with reconfigurable microstructure: Electric and magnetic phenomena. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 535, 122467. https://doi.org/10.1016/j.physa.2019.122467

Submitted: 28.05.2025

A.O. Snarskii[1,2] (https://orcid.org/0000-0002-4468-4542),
L.M. Vikhor[3] (https://orcid.org/0000-0002-8065-0526),
S.O. Podlasov[1] (https://orcid.org/0000-0002-3947-4401)

[1]National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Beresteyskyi Avenue, 37, Kyiv, 03056 Ukraine;
[2]Institute for Information Registration Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2 N. Shpaka St., Kyiv, 03113, Ukraine;
[3]Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine, 1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine

Universal Relation for Thermoelectric Figure of Merit of Two-Phase Composites

In the paper, a universal expression for the effective thermoelectric figure of merit of a composite two-phase material is found based on the isomorphism method. It is shown that to determine the effective thermoelectric figure of merit, a set of values of local kinetic coefficients of the phases, namely electrical conductivity, thermal conductivity, and thermoEMF, and the effective value of the thermoEMF coefficient is quite sufficient to use. To determine the thermoelectric figure of merit, it is not necessary to know the effective coefficients of electrical conductivity and thermal conductivity. Therefore, the effective figure of merit does not depend on the choice of approximation (effective medium approximation (EMA), flow theory, Maxwell approximation, etc.) for calculating the effective values of electrical conductivity and thermal conductivity.

Key words: composites, isomorphism theory, effective thermoelectric properties, effective thermoelectric figure of merit.

Submitted: 28.05.2025