



А.А. Снарский

**ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ДВУХФАЗНЫХ
СРЕДАХ**
(Критический обзор)



М.И. Женировский

А.А.Снарский¹, М.И.Женировский²

(¹Национальный технический университет Украины
«КПИ», Киев, Украина;

²Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова, Киев, Украина)

- Представлен критический обзор свойств термоэлектрических двухфазных неупорядоченных сред вблизи порога протекания. Обсуждается применимость различных приближений при определении критического поведения эффективных коэффициента термоЭДС и добротности. Рассмотрены нерешенные задачи.

Введение

Свойства макроскопически неупорядоченной среды описываются эффективными кинетическими коэффициентами (ЭКК). По определению, эффективные кинетические коэффициенты связывают между собой средние по объему термодинамические потоки и силы (см., например, монографию [1]). Вблизи порога протекания ЭКК ведут себя критическим образом, испытывают резкое изменение, которое характеризуется критическими индексами, аналогично параметру порядка в теории фазовых переходов второго рода вблизи критической температуры [2]. Впервые задача перколяции была сформулирована в работах Бродбента и Хаммерсли (Broadbent and Hammersly) [3] в 1957 году. Самая простая, очищенная от всех физических наслоений формулировка задачи теории протекания имеет следующий вид: пусть дана решетка из связей, случайная часть которых – p «черная» – проводящая, а остальная часть – $(1-p)$ «белая» – непроводящая (разорванные связи). Найти такую минимальную концентрацию p_c «черных» связей, при которой еще есть путь по «черным» связям сквозь всю решетку (из «одной бесконечности» в «другую»). Та же самая задача может быть сформулирована и для узлов решетки.

Такую, пороговую, концентрацию p_c называют порогом протекания. Она была введена основателями теории перколяции Бродбентом и Хаммерсли [3]. Существование порога протекания – основная «метка», «визитная карточка» теории протекания. Свойства системы кардинально изменяются при переходе через порог протекания.

Можно условно разделить теорию протекания на геометрическую и физическую части. Геометрическая часть теории протекания исследует вопросы структуры, статистики, связности «черных» и «белых», конечных и бесконечных кластеров в пространствах различной мерности. Физическая часть теории протекания исследует различные физические процессы – протекание тока, термоэлектрические явления, упругие и неупругие деформации и т.п.

Многие задачи физической части теории протекания успешно решены [1, 4–11]. Построены модели перколяционной структуры, позволяющие наглядно, на физическом уровне строгости описать поведение ЭКК вблизи порога протекания (в том числе на самом пороге протекания). Определены критические индексы для многих ЭКК различных физических явлений (процессов), установлены пределы применимости описания при помощи ЭКК. Однако ряд задач рассмотрен пока на слишком упрощенном с точки зрения эксперимента уровне. Например, модель макроскопически неупорядоченной двухфазной среды, не включающей в себя межкристаллитные прослойки, хотя и является достаточно сложной с теоретической точки зрения, с точки зрения реального поликристалла в некоторых случаях недостаточна. В некоторых случаях «простые» перко-

ляционные подходы (включающие в себя тем не менее такой рафинированный метод, как интегралы по траекториям и метод реплик [12, 13]) не достаточны для анализа задачи.

В некоторых практически важных случаях задача о термоэлектрических свойствах неупорядоченных сред может быть решена, если известно решение соответствующей намного более простой задачи и эффективной проводимости. Поэтому в работе вначале будут кратко описаны основные приближения для задачи эффективной проводимости, а уже потом соответствующие приближения в задаче об эффективных свойствах сред с термоэлектрическими явлениями.

В первой части будут кратко описаны теоретические методы, начиная с приближения Максвелла, позволившие в конце концов описать критическое поведение двухфазных неупорядоченных термоэлектрических сред вблизи порога протекания. Во второй части будет описано это критическое поведение двухфазных неупорядоченных термоэлектрических сред вблизи порога протекания, рассмотрены разные типы концентрационного поведения, ограничения, вносимые термоэлектрическими явлениями на добротность, их влияние на соотношение Видемана-Франца. В третьей части на примере термоэлектрических явлений будет описано такое новое явление, как одновременное существование двух порогов протекания. В четвертой, заключительной, части будут обсуждены нерешенные задачи и возможные подходы к их решению и анализу.

1. «Ты помнишь, как все начиналось...»

Перефразируя известное начало известной книги, скажем: вначале был Максвелл. Завершив создание классической электродинамики, он практически первым поставил и решил задачу о ЭКК. Приближение Максвелла для диэлектрической проницаемости смеси или с точностью до обозначений об эффективной проводимости описано во множестве монографий (см., например, [2]). Приближение Максвелла применимо только для малой концентрации включений, оно основано на решении задачи об обтекании током единичного сферического включения.

Решение этой первой задачи дает

$$\mathbf{E}_1 = \frac{3\sigma_2}{2\sigma_2 + \sigma_1} \mathbf{E}_\infty, \quad (1)$$

где \mathbf{E}_∞ – однородное электрическое поле, заданное на «бесконечности» в среде с проводимостью σ_2 , т.е. далеко от включения, \mathbf{E}_1 – поле внутри включения с проводимостью σ_1 .

Вторая задача – собственно приближение Максвелла – вычисление интеграла $\langle \mathbf{j} - \sigma_2 \mathbf{E} \rangle$, где $\langle \dots \rangle = V^{-1} \int_V \dots$ – интеграл по объему с характерным размером много больше расстояния между включениями. Этот интеграл, с одной стороны, равен

$$\langle \mathbf{j} - \sigma_2 \mathbf{E} \rangle = \frac{1}{V} \int (\mathbf{j} - \sigma_2 \mathbf{E}) dV = \frac{1}{V} \int (\sigma \mathbf{E} - \sigma_2 \mathbf{E}) dV = \frac{V_1}{V} (\sigma_1 - \sigma_2) \mathbf{E}_1 = (\sigma_1 - \sigma_2) p \mathbf{E}_1, \quad (2)$$

где V_1 – объем первой фазы, $\mathbf{E}_1 = \frac{1}{V_1} \int \mathbf{E} dV$, а $p = V_1/V$ – концентрация первой фазы, а с другой стороны, согласно определению эффективного коэффициента проводимости $\langle \mathbf{j} \rangle = \sigma_e \langle \mathbf{E} \rangle$,

$$\langle \mathbf{j} - \sigma_2 \mathbf{E} \rangle = \langle \mathbf{j} \rangle - \langle \sigma_2 \mathbf{E} \rangle = (\sigma_e - \sigma_2) \langle \mathbf{E} \rangle. \quad (3)$$

Подставляя (1) в (2) и приравнявая получившееся выражение к (3), сразу же получаем эффективную проводимость в приближении Максвелла

$$\sigma_e = \sigma_2 \left(1 + 3p \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2\sigma_2 + \sigma_1} \right). \quad (4)$$

На рис. 1 показана концентрационная зависимость σ_e в приближении Максвелла (4). В

случае сильной неоднородности, когда $\sigma_1 \gg \sigma_2$, в случайно неоднородной среде происходит перколяционный переход: вблизи порога протекания наблюдается резкое изменение поведения эффективной проводимости. Приближение Максвелла, основанное на задаче об одном уединенном включении, никак, даже очень приближенно, не может описывать этот переход. Зависимость (тонкая сплошная линия на рис.1), показывающая поведение эффективной проводимости (6) вблизи порога протекания, проходит через $p = p_c$, «не замечая» его.

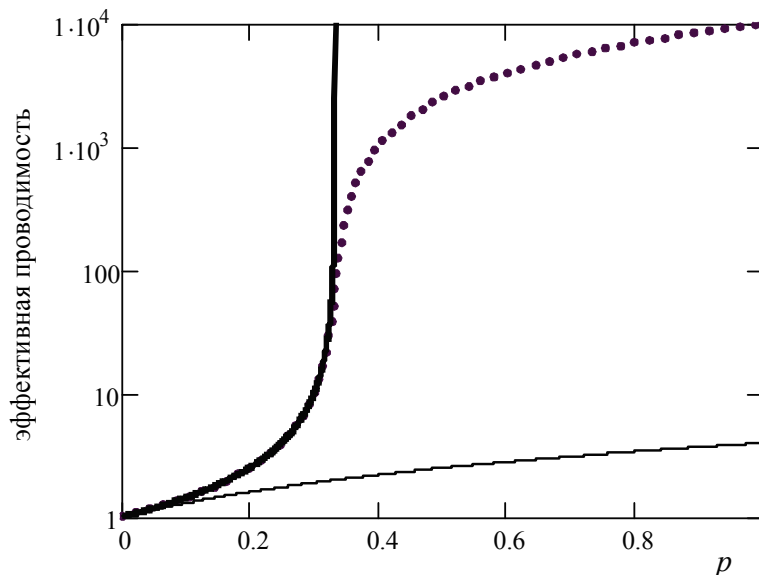


Рис. 1. Зависимость эффективной проводимости от концентрации. Тонкая сплошная линия – стандартное приближение Максвелла, пунктирная линия – приближение Бруггемана, толстая линия – новое приближение Максвелла.

На самом деле в подходе Максвелла содержится много больше, чем выражение (4) [14]. Задавая, в отличие от стандартного приближения Максвелла, на бесконечности не поле, а ток $\mathbf{j}_\infty = \langle \mathbf{j} \rangle$, и повторяя все выкладки в терминах удельного сопротивления (подробности приведены в [14]), получаем для эффективного удельного сопротивления $\rho_e = 1/\sigma_e$

$$\rho_e = \rho_2 \left(1 - 3p \frac{\rho_2 - \rho_1}{2\rho_1 + \rho_2} \right), \tag{5}$$

откуда для эффективной проводимости

$$\tilde{\sigma}_e = \frac{\sigma_2}{1 - 3p \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2\sigma_2 + \sigma_1}}. \tag{6}$$

При малых концентрациях зависимость эффективной проводимости такого усовершенствованного приближения Максвелла (6) конечно совпадает с (5): жирная линия на рис.1.

Легко увидеть, однако, что (6) принципиально отличается от (5) – концентрационная зависимость эффективной проводимости $\tilde{\sigma}_e$ в случае большой неоднородности $\sigma_1 \gg \sigma_2$ ($\sigma_1 \rightarrow \infty$) имеет особенность при $p \rightarrow p_c = 1/3$ – эффективная проводимость расходится.

Таким образом, новое усовершенствованное приближение Максвелла (6) качественно описывает перколяционный переход и может быть использовано для описания термоэлектрических явлений вблизи порога протекания.

Следующее по времени, наверное, наиболее используемое до сих пор приближение, «чувствующее» порог протекания, – приближение самосогласованного поля Бруггемана [15–17]. В литературе встречаются разные названия приближения Бруггемана: теория эффективной среды

(ТЭС), effective medium theory (EMT), теория самосогласованного поля, приближение Бруггемана-Ландауера и т.д. Много примеров применения данного метода дано в книге [18].

Проиллюстрируем это приближение на примере среды со сферическими включениями. Поместим в среду с эффективной проводимостью σ_e , N_1 включений с проводимостью σ_1 и N_2 с проводимостью σ_2 так, чтобы $N_1/N_2 = p/(1-p)$, где p – концентрация включений с проводимостью σ_1 . Концентрация фаз при этом не изменится, и тем самым эффективная проводимость останется той же. Вместе с тем каждое включение вносит искажения поля:

$$\delta \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1 - \langle \mathbf{E} \rangle, \quad \delta \mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_2 - \langle \mathbf{E} \rangle, \quad (7)$$

где \mathbf{E}_1 и \mathbf{E}_2 – поля внутри уединенных включений с проводимостями σ_1 и σ_2 соответственно – (1). Подставляя выражения для этих полей в (7), находим

$$\delta \mathbf{E}_1 = \frac{\sigma_e - \sigma_1}{2\sigma_e + \sigma_1} \langle \mathbf{E} \rangle, \quad \delta \mathbf{E}_2 = \frac{\sigma_e - \sigma_2}{2\sigma_e + \sigma_2} \langle \mathbf{E} \rangle. \quad (8)$$

Поскольку эффективные свойства среды не изменяются, искажения поля должны компенсировать друг друга:

$$p\delta \mathbf{E}_1 + (1-p)\delta \mathbf{E}_2 = 0, \quad (9)$$

это и есть условие самосогласования.

Подставляя выражения \mathbf{E}_1 и \mathbf{E}_2 , получим уравнение для определения σ_e

$$\frac{\sigma_e - \sigma_1}{2\sigma_e + \sigma_1} p + \frac{\sigma_e - \sigma_2}{2\sigma_e + \sigma_2} (1-p) = 0, \quad (10)$$

откуда и находим эффективную проводимость в EMT-приближении

$$\sigma_e = \frac{1}{4} \left[(3p-1)\sigma_1 + (2-3p)\sigma_2 + \sqrt{[(3p-1)\sigma_1 + (2-3p)\sigma_2]^2 + 8\sigma_1\sigma_2} \right]. \quad (11)$$

На рис. 1 приближение Бруггемана обозначено пунктирной линией. Как видно, усовершенствованное приближение Максвелла (6) совпадает с приближением Бруггемана практически до порога протекания.

Отметим, что хорошо «работающее» везде, кроме области вблизи особенности, приближение Бруггемана вблизи самой особенности не совпадает с численным расчетом и экспериментом. Область вблизи особенности (в рассматриваемых приближениях – это $p=1/3$) называется критической. Для ее правильного описания требуются более сложные математические методы и введение более глубоких представлений, чем уединенное включение в однородном внешнем поле.

Выше и ниже порога протекания p_c эффективная проводимость σ_e , как установлено многочисленными экспериментами (натурными и численными [8]), степенным образом зависит от близости к порогу протекания $\tau = (p - p_c)/p_c$ в первом приближении

$$\left. \begin{aligned} \sigma_e &\approx \sigma_1 \tau^t, & \tau > 0, & p > p_c \\ \sigma_e &\approx \sigma_2 |\tau|^{-q}, & \tau < 0, & p < p_c \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

или в безразмерном виде

$$\frac{\sigma_e}{\sigma_1} \approx \tau^t, \quad \tau > 0, \quad \frac{\sigma_e}{\sigma_1} \approx \frac{\sigma_2}{\sigma_1} |\tau|^{-q}, \quad \tau < 0, \quad (13)$$

где t и q – критические индексы проводимости выше и ниже p_c , которые в практически интересном трехмерном случае, равны

$$t = 2.0, \quad q = 0.73. \quad (14)$$

Скейлинговое соотношение, описывающее критическое поведение σ_e , по аналогии с параметром порядка в теории фазовых переходов второго рода (5.2.4) можно записать как

$$\sigma_e = (\sigma_1^q \sigma_2^t)^{\frac{1}{t+q}} f\left(\frac{\tau}{h^{\frac{1}{t+q}}}\right), \quad h = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \quad (15)$$

и в безразмерном виде

$$\frac{\sigma_e}{\sigma_1} = h^{\frac{t}{\varphi}} f\left(\frac{\tau}{h^{\frac{1}{\varphi}}}\right), \quad \varphi = t + q, \quad (16)$$

где для суммы $t + q$ часто вводят обозначение $\varphi = t + q$ – так называемый скейлинговый показатель.

Скейлинговая функция имеет следующие асимптоты [19]:

$$f(z) \sim \begin{cases} z^t, & z \rightarrow +\infty, \\ \text{const}, & z \rightarrow 0, \\ |z|^{-q}, & z \rightarrow -\infty. \end{cases} \quad (17)$$

Учет следующих после главного (сингулярного) слагаемого в разложении скейлинговой функции (подробности см. в [1]) дает уточненные выражения для эффективной проводимости:

$$\sigma_e = \begin{cases} \sigma_1 \tau^t (A_0 + A_1 h \tau^{-(t+q)} + A_2 h^2 \tau^{-2(t+q)} + \dots), & \Delta \ll \tau \ll 1, \quad \tau > 0, \\ (\sigma_1^q \sigma_2^t)^{\frac{1}{t+q}} \left(B_0 + B_1 \tau h^{\frac{1}{t+q}} + B_2 \tau^2 h^{\frac{2}{t+q}} + \dots \right), & |\tau| \leq \Delta, \\ \sigma_2 |\tau|^{-q} (C_0 + C_1 h |\tau|^{-(q+t)} + C_2 h^2 |\tau|^{-2(q+t)} + \dots), & \Delta \ll \tau \ll 1, \quad \tau < 0, \end{cases} \quad (18)$$

где Δ – т.н. область размазки, аналог области размытия в теории фазовых переходов второго рода. На рис. 2 приведена схематическая картина зависимости эффективной проводимости вблизи порога протекания. Особенности поведения эффективной проводимости непосредственно на пороге протекания, в области размазки, можно наглядно увидеть, построив концентрационную зависимость σ_e в двойном логарифмическом масштабе (см. рис. 3).

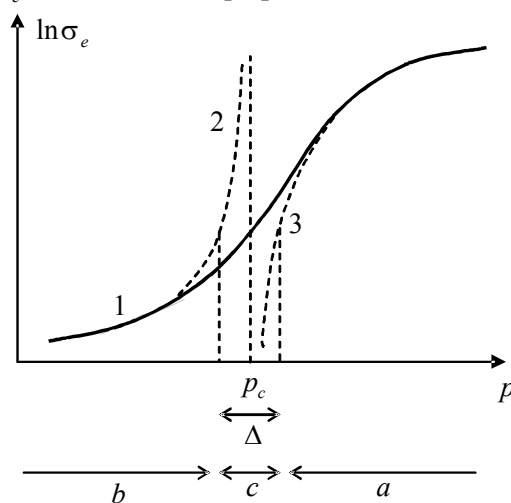


Рис. 2. Общий вид зависимости эффективной проводимости $\sigma_e = \sigma_e(p)$ в критической области:

1 – $\sigma_e(p)$ при $h \neq 0$; 2 – $\sigma_e(p)$ при $h = 0, \sigma_2 \neq 0, \sigma_1 = \infty$; 3 – $\sigma_e(p)$ при $h = 0, \sigma_2 = 0, \sigma_1 \neq \infty$.

Заметим, что в области применимости каждого из выражений (18) вторые, третьи и т.д. слагаемые малы, и, на первый взгляд, являются излишними. Однако в некоторых случаях они, например, при описании концентрационного поведения относительной спектральной мощности фликкер шума [20, 21], могут оказаться принципиальными.

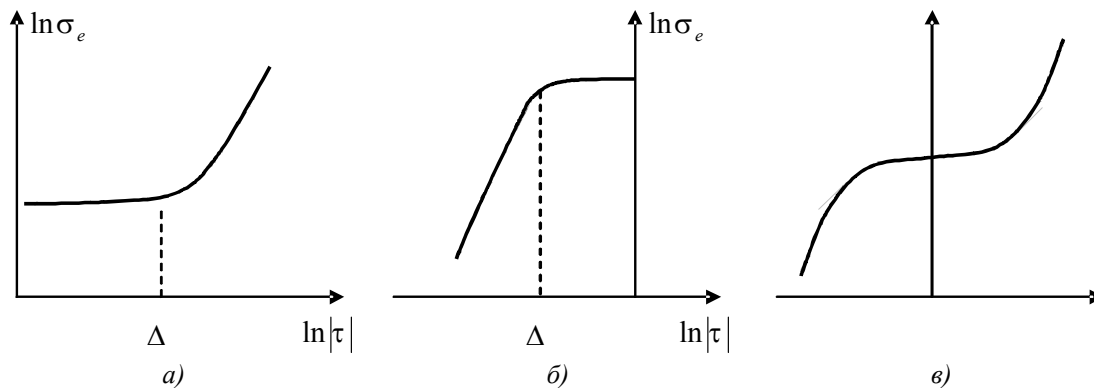


Рис. 3. Зависимости эффективной проводимости σ_e в области размазки Δ :
 а) $\tau > 0, p > p_c$; б) $\tau < 0, p < p_c$; в) схематический рисунок.

2. Критическое поведение двухфазных термоэлектрических сред вблизи порога протекания

Термоэлектрические эффекты – пример физических явлений, когда два термодинамических потока одновременно (\mathbf{j} – плотность электрического потока, \mathbf{q} – плотность потока тепла) создаются двумя термодинамическими силами: \mathbf{E} – напряженностью электрического поля и ∇T – градиентом температуры

$$\begin{cases} \mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} + \sigma \alpha (-\nabla T), \\ \frac{\mathbf{q}}{T} = \sigma \alpha \mathbf{E} + \kappa (1 + ZT) (-\nabla T), \quad ZT = \frac{\sigma \alpha^2}{\kappa} T, \end{cases} \quad (19)$$

где α – коэффициент термоЭДС, κ – удельный коэффициент теплопроводности, Z – добротность (число Иоффе, figure of merit).

Соответственно эффективные термоэлектрические коэффициенты определяются как величины, связывающие средние по объему термодинамические поля и потоки,

$$\begin{cases} \langle \mathbf{j} \rangle = \sigma_e \langle \mathbf{E} \rangle + \sigma_e \alpha_e \langle -\nabla T \rangle, \\ \left\langle \frac{\mathbf{q}}{T} \right\rangle = \sigma_e \alpha_e \langle \mathbf{E} \rangle + \kappa_e (1 + Z_e T) \langle -\nabla T \rangle, \quad Z_e T = \frac{\sigma_e \alpha_e^2}{\kappa_e} T. \end{cases} \quad (20)$$

Не останавливаясь на подробностях и последовательности исследования и вычисления эффективных термоэлектрических коэффициентов (см. обзор [22] и [1]) отметим, что в работе [23] был предложен метод, в дальнейшем обобщенный и развитый во многих работах, например, [24-27], который позволяет в ряде случаев свести двухпотокую задачу с перекрестным слагаемым к однопотокowej, например, задаче проводимости. Иными словами, этот метод позволяет установить точное соответствие (изоморфизм) между задачами о нахождении ЭКК для системы с термоэлектрическими явлениями и эффективной электропроводности в среде без термоэлектрических явлений.

Если известно решение задачи о вычислении эффективной электропроводности σ_e в среде без термоэлектрических явлений

$$\sigma_e = \sigma_1 f(p, h), \quad (21)$$

где $h = \sigma_2 / \sigma_1$ а p – как обычно, концентрация первой (хорошо проводящей фазы), матрица кинетических коэффициентов $\hat{\sigma}$ в термоэлектрическом случае имеет вид

$$\hat{\sigma}_i = \begin{pmatrix} \sigma_i \gamma_i \\ \gamma_i \chi_i \end{pmatrix}, \quad \gamma_i = \sigma_i \alpha_i, \quad \chi_i = \kappa/T + \sigma_i \alpha_i^2, \quad (22)$$

где $i = 1, 2$ обозначают номер фазы.

Тогда ЭКК согласно [25] можно записать:

$$\sigma_e = \frac{(\mu\sigma_1 - \sigma_2)f(p, \lambda) - (\lambda\sigma_1 - \sigma_2)f(p, \mu)}{\mu - \lambda}, \quad (23)$$

$$\alpha_e = \frac{(\mu\gamma_1 - \gamma_2)f(p, \lambda) - (\lambda\gamma_1 - \gamma_2)f(p, \mu)}{(\mu\sigma_1 - \sigma_2)f(p, \lambda) - (\lambda\sigma_1 - \sigma_2)f(p, \mu)}, \quad (24)$$

$$\kappa_e = \frac{\sigma_1 \kappa_1 (\mu - \lambda) f(p, \lambda) f(p, \mu)}{(\mu\sigma_1 - \sigma_2) f(p, \lambda) - (\lambda\sigma_1 - \sigma_2) f(p, \mu)}, \quad (25)$$

где функции $f(p, \lambda)$ и $f(p, \mu)$ те же, что и в (21) (с заменой h на λ и μ соответственно), а μ и λ имеют вид

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} \mu \\ \lambda \end{matrix} \right\} &= \frac{1}{4\sigma_1 \kappa_1} \left\{ \sqrt{(\sqrt{\sigma_1 \kappa_2} + \sqrt{\sigma_2 \kappa_1})^2 + \sigma_1 \sigma_2 T (\alpha_1 - \alpha_2)^2} \pm \right. \\ &\left. \pm \sqrt{(\sqrt{\sigma_1 \kappa_2} - \sqrt{\sigma_2 \kappa_1})^2 + \sigma_1 \sigma_2 T (\alpha_1 - \alpha_2)^2} \right\}. \end{aligned} \quad (26)$$

В случае, когда влияние термоэлектрических явлений на электро- и теплопроводность мало, т.е. при малой добротности $Z_i T \ll 1$

$$\begin{aligned} \alpha_e &= \frac{\alpha_1 \sigma_1 \kappa_2 - \alpha_2 \sigma_2 \kappa_1 - \sigma_1 \sigma_2 (\alpha_1 - \alpha_2) \kappa_e / \sigma_e}{\sigma_1 \kappa_2 - \sigma_2 \kappa_1} = \\ &= \alpha_1 + \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\alpha_1 - \alpha_2)}{\sigma_1 \kappa_2 - \sigma_2 \kappa_1} \left(\frac{\kappa_1}{\sigma_1} - \frac{\kappa_e}{\sigma_e} \right), \end{aligned} \quad (27)$$

где теперь $\sigma_e = \sigma_1 f(p, \sigma_2 / \sigma_1)$, $\kappa_e = \kappa_1 f(p, \kappa_2 / \kappa_1)$, где

$$\sigma_e = \frac{(\mu\sigma_1 - \sigma_2)f(p, \lambda) - (\lambda\sigma_1 - \sigma_2)f(p, \mu)}{\mu - \lambda} \quad (28)$$

и

$$\kappa_e = \frac{\sigma_1 \kappa_1 (\mu - \lambda) f(p, \lambda) f(p, \mu)}{(\mu\sigma_1 - \sigma_2) f(p, \lambda) - (\lambda\sigma_1 - \sigma_2) f(p, \mu)}. \quad (29)$$

Поведение α_e при $\kappa_1 = \kappa_2$ и $\kappa_1 \gg \kappa$ качественно различается.

В случае $\kappa_1 = \kappa_2$ и выполнении неравенств $\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^{t+q} \ll \frac{\alpha_2 \sigma_2}{\alpha_1 \sigma_1} \ll 1$ эффективный коэффициент α_e существенно изменяется в критической области (рис.4):

$$\alpha_e \approx \alpha_1, \quad p > p_e, \quad \tau^t \gg \alpha_2 \sigma_2 / \alpha_1 \sigma_1, \quad \tau \gg \Delta, \quad I, \quad (30)$$

$$\alpha_e = \alpha_2 \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \tau^{-t}, \quad p > p_e, \quad \Delta \ll \tau \ll \left(\frac{\alpha_2 \sigma_2}{\alpha_1 \sigma_1} \right)^{\frac{1}{t}}, \quad \text{II}, \quad (31)$$

$$\alpha_e = \alpha_2 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^{\frac{q}{t+q}} = \alpha_2 \Delta^q, \quad |\tau| < \Delta, \quad \text{III}, \quad (32)$$

$$\alpha_e = \alpha_2 |\tau|^q, \quad p < p_e, \quad |\tau| < \Delta, \quad \text{IV}, \quad (33)$$

где $(\sigma_2 / \sigma_1)^{\frac{t}{t+q}} = \Delta$, как и ранее, обозначает область размазки.

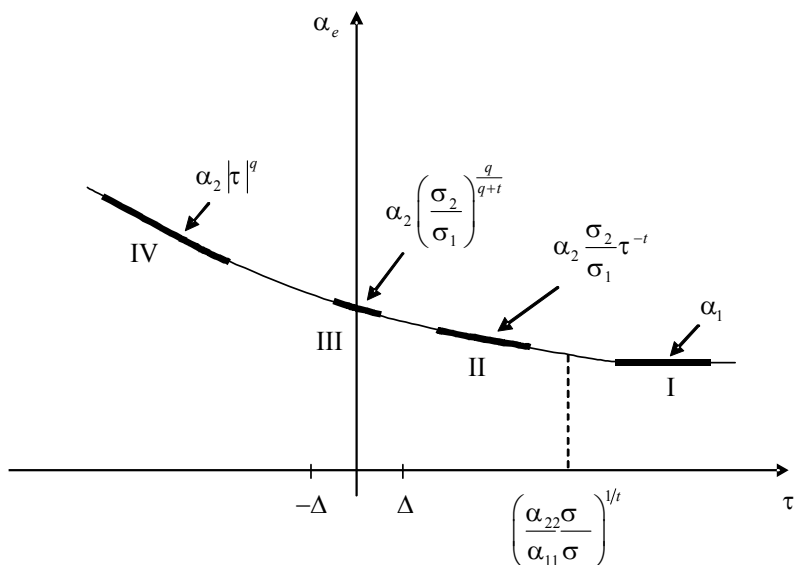


Рис. 4. Концентрационная зависимость эффективного коэффициента термоЭДС в критической области при близких значениях теплопроводности фаз $\kappa_1 \approx \kappa_2$.

В противоположном случае, когда теплопроводности фаз значительно разнятся ($\kappa_1 \gg \kappa_2$), изменение α_e от α_1 до α_2 происходит в критической области, рис. 5.

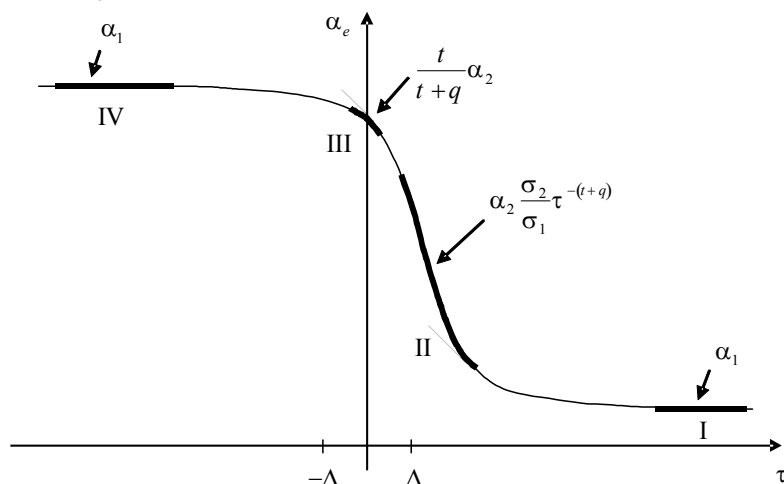


Рис. 5. Концентрационная зависимость эффективного коэффициента термоЭДС в критической области при $\alpha_2 \gg \alpha_1$ и $\alpha_2 \sigma_2 \ll \alpha_1 \sigma_1$ и при $\sigma_2 / \sigma_1 = \kappa_2 / \kappa_1$.

$$\alpha_e \approx \alpha_1, \quad \tau \gg \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{\frac{1}{t+q}} \Delta, \quad p > p_c, \quad \text{I}, \quad (34)$$

$$\alpha_e \approx \alpha_2 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right) \tau^{-(t+q)}, \quad \Delta \ll \tau \ll \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{\frac{1}{t+q}} \Delta, \quad p > p_c, \quad \text{II}, \quad (35)$$

$$\alpha_e = \frac{t}{t+q} \alpha_2, \quad |\tau| < \Delta, \quad \text{III}, \quad (36)$$

$$\alpha_e = \alpha_2, \quad |\tau| \gg \Delta, \quad p < p_c, \quad \text{IV}. \quad (37)$$

Кроме концентрационного поведения ЭКК (проводимости, теплопроводности и термоЭДС), значительный интерес представляет такая их комбинация, определяющая значение КПД и холодильный коэффициент термоэлектрических устройств, как добротность $Z_e = \sigma_e \alpha_e^2 / \kappa_e$. При малых значениях локальных добротностей фаз $Z_e(p)$ ведет себя простым, очевидным образом. Чем больше термоЭДС фазы/фаз, тем эффективная добротность выше, чем больше теплопроводность, тем ниже, и, наконец, чем выше добротности фазы/фаз, тем выше эффективная добротность. Как оказалось, такая тенденция справедлива только для малых значений локальных добротностей [28]. В настоящее время проводится активный поиск новых термоэлектрических материалов с большими значениями ZT , см., например, [29]. В последнее время созданы материалы со сравнительно большими добротностями, например, для $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15} + Cu$ $ZT \approx 1$ ($T \approx 300 K$), для $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$ $ZT \approx 1$ ($T \approx 800 K$), для Zn_4Sb_3 $ZT \approx 1.35$ ($T \approx 673 K$), для $PbSe - PbTe$ $ZT \approx 1.6$. Определенные надежды возлагаются на материалы с наноструктурой, теоретические предсказания дают для Bi нанопроволок значения ZT порядка 10 и более. Рассматривая гипотетический (пока) случай больших, в том числе как угодно больших значений локальных добротностей, можно показать, что для ряда случаев эффективная добротность не может быть выше некоторой определенной величины, даже при как угодно большой добротности одной из фаз.

Так, например, для плоскостойких сред, определяя эффективные добротности вдоль и поперек слоев как

$$Z_{\parallel}^e = \sigma_{xx}^e (\alpha_{xx}^e)^2 / \kappa_{xx}^e, \quad Z_{\perp}^e = \sigma_{zz}^e (\alpha_{zz}^e)^2 / \kappa_{zz}^e, \quad (38)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}^e(p) &= \frac{\sigma_1 \sigma_2}{p \sigma_2 + (1-p) \sigma_1} \frac{1}{1 + \tilde{Z}(p)T}, & \sigma_{zz}^e(p) &= p \sigma_1 + (1-p) \sigma_2, \\ \kappa_{xx}^e(p) &= \frac{\kappa_1 \kappa_2}{p \kappa_2 + (1-p) \kappa_1}, & \kappa_{zz}^e(p) &= [p \kappa_1 + (1-p) \kappa_2] (1 + \tilde{Z}(1-p)T), \\ \alpha_{xx}^e(p) &= \frac{\kappa_2 \alpha_1 p + \kappa_1 \alpha_2 (1-p)}{p \kappa_2 + (1-p) \kappa_1}, & \alpha_{zz}^e(p) &= \frac{\alpha_1 \sigma_1 p + \alpha_2 \sigma_2 (1-p)}{p \sigma_1 + (1-p) \sigma_2}, \end{aligned} \quad (39)$$

а

$$\tilde{Z}(p)T = p(1-p) \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\alpha_1 - \alpha_2)^2}{[p \sigma_2 + (1-p) \sigma_1][p \kappa_2 + (1-p) \kappa_1]} \cdot T \quad (40)$$

– т.н. внутренняя добротность (подробности см. в [30]), сразу же получаем

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha_2 \rightarrow \infty} Z_{\parallel}^e(p)T &= \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \frac{1-p}{p}, & Z_2 T &\rightarrow \infty, \\ \lim_{\alpha_2 \rightarrow \infty} Z_{\perp}^e(p)T &= \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{1-p}{p}, & Z_2 T &\rightarrow \infty, \end{aligned} \quad (41)$$

где в первом случае достаточно, чтобы имело место $\alpha_2 \gg \alpha_1$, $\kappa_1 \alpha_2 (1-p) \gg \kappa_2 \alpha_1 p$, а во втором $\alpha_2 \gg \alpha_1$ и $\sigma_2 \alpha_2 (1-p) \gg \alpha_1 \sigma_1 p$.

Влияние больших локальных добротностей в трехмерном случае можно наглядно показать, рассмотрев формальный переход к бесконечной добротности второй фазы путем стремления ее коэффициента термоЭДС к бесконечности, т.е. $\alpha_2 \rightarrow \infty$. В этом случае [28]

$$\lim_{\alpha_2 \rightarrow \infty} (Z_e T) = \begin{cases} \frac{9}{2} \cdot \frac{\sigma_2 \cdot \alpha_2^2}{\kappa_2} \cdot T \cdot \left(p - \frac{2}{3}\right) \cdot \left(p - \frac{1}{3}\right), & p < p_c \\ \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \cdot \frac{2/3 - p}{p - 1/3}, & p_c < p < 1 - p_c \\ \frac{9}{2} \cdot \frac{\sigma_1 \cdot \alpha_1^2}{\kappa_1} \cdot T \cdot \left(p - \frac{2}{3}\right) \cdot \left(p - \frac{1}{3}\right), & p > 1 - p_c \end{cases}. \quad (42)$$

Из (42) непосредственно видно, что в области $p > p_c$ при сколь угодно большой локальной добротности второй фазы эффективная добротность остается конечной. Необходимо отметить, что при получении (42) предполагалось выполнение следующих неравенств: $\alpha_2^2 \cdot (p - p_c) \gg 1$ и $\alpha_2^2 \cdot (p - (1 - p_c)) \gg 1$.

3. Двухпороговое критическое поведение двухфазных термоэлектрических сред

Рассмотрим случай, когда две термодинамические силы \mathbf{E}_1 и \mathbf{E}_2 порождают два термодинамических потока \mathbf{j}_1 и \mathbf{j}_2

$$\begin{pmatrix} \mathbf{j}_1 \\ \mathbf{j}_2 \end{pmatrix} = \hat{S}(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} \mathbf{E}_1 \\ \mathbf{E}_2 \end{pmatrix}, \quad \left. \begin{aligned} \mathbf{j}_1 &= S_{11}(\mathbf{r})\mathbf{E}_1 + S_{12}(\mathbf{r})\mathbf{E}_2 \\ \mathbf{j}_2 &= S_{12}(\mathbf{r})\mathbf{E}_1 + S_{22}(\mathbf{r})\mathbf{E}_2 \end{aligned} \right\}, \quad (43)$$

где $S_{ij}(\mathbf{r})$ – локальные кинетические коэффициенты, принимающие в первой и второй фазе значения

$$\hat{S}(\mathbf{r}) = \hat{a} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & a_{22} \end{pmatrix} \text{ – первая фаза,} \quad (44)$$

$$\hat{S}(\mathbf{r}) = \hat{b} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{12} & b_{22} \end{pmatrix} \text{ – вторая фаза,} \quad (45)$$

и поскольку рассматривается стационарный случай, то

$$\operatorname{div}(\mathbf{j}_{1,2}) = 0, \quad \operatorname{rot}(\mathbf{E}_{1,2}) = 0. \quad (46)$$

Эффективные кинетические коэффициенты системы (43) определяются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \langle \mathbf{j}_1 \rangle &= S_{11}^e \langle \mathbf{E}_1 \rangle + S_{12}^e \langle \mathbf{E}_2 \rangle \\ \langle \mathbf{j}_2 \rangle &= S_{12}^e \langle \mathbf{E}_1 \rangle + S_{22}^e \langle \mathbf{E}_2 \rangle \end{aligned} \right\}. \quad (47)$$

Как известно [23–25], нет необходимости решать отдельную задачу об определении концентрационных зависимостей S_{ik}^e для (43). Для их определения достаточно знать концентрационное поведение эффективных кинетических коэффициентов однопоточковой системы. Конечно, геометрическая структура среды (расположение фаз) должна быть идентичной. Задача вычисления S_{ik}^e сводится к задаче определения σ_e .

Мы воспользуемся здесь наиболее общим подходом сведения одной задачи к другой [25], согласно которому \hat{S}_e может быть записано как

$$\hat{S}_e = \frac{(\mu\hat{a} - \hat{b})f(p, \lambda) + (\hat{b} - \lambda\hat{a})f(p, \mu)}{\mu - \lambda}, \quad (48)$$

где $f(p, \lambda)$ и $f(p, \mu)$ определяют из однопоточковой задачи

$$\sigma_e = \sigma_1 f(p, h), \quad h = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \ll 1, \quad (49)$$

где в $f(p, h)$ необходимо заменить h на параметры λ и μ – корни квадратного уравнения

$$(\xi a_{11} - b_{11})(\xi a_{22} - b_{22}) - (\xi a_{12} - b_{12})^2 = 0, \quad (50)$$

один из корней которого $\xi_1 = \lambda$, второй $\xi_2 = \mu$.

Мы будем рассматривать случай, когда

$$\frac{b_{11}}{a_{11}} \ll 1, \quad (51)$$

отношение “проводимостей” второй фазы к первой много меньше единицы ($\sigma_2/\sigma_1 \ll 1$) и

$$\frac{b_{22}}{a_{22}} \gg 1, \quad (52)$$

отношение “теплопроводностей” второй фазы к первой много больше единицы $\kappa_2/\kappa_1 \gg 1$. Из (50) с учетом (51) и (52) следует, что

$$\lambda \approx \frac{b_{11}}{a_{11}} \left(1 - \frac{b_{12}^2}{b_{11}b_{22}} \right) = \frac{\det(\hat{b})}{a_{11}b_{22}} \ll 1, \quad (53)$$

$$\mu \approx \frac{b_{22}}{a_{22}} \left(1 - \frac{a_{12}^2}{a_{11}a_{22}} \right) = \frac{a_{11}b_{22}}{\det(\hat{a})} \gg 1. \quad (54)$$

Учитывая эти неравенства (48), можно приближенно записать как

$$\hat{S}_e = \left(\hat{a} - \frac{\hat{b}}{\mu} \right) f(p, \lambda) + \left(\frac{\hat{b}}{\mu} - \frac{\lambda}{\mu} \hat{a} \right) f(p, \mu), \quad (55)$$

откуда для эффективных коэффициентов S_{ik}^e получаем

$$S_{11}^e \approx a_{11} f(p, \lambda) + a_{22} \frac{b_{12}^2}{b_{22}^2} \tilde{a} f(p, \mu), \quad (56)$$

$$S_{22}^e \approx \frac{a_{12}^2}{a_{11}} f(p, \lambda) + a_{22} \tilde{a} f(p, \mu), \quad (57)$$

$$S_{12}^e \approx \left(a_{12} - \frac{b_{12}a_{22}}{b_{22}} \right) f(p, \lambda) + \frac{a_{22}}{b_{22}} b_{12} \tilde{a} \left(1 - \frac{a_{12}b_{11}}{b_{12}a_{11}} \right) f(p, \mu), \quad (58)$$

где введены обозначения

$$\tilde{a} = \frac{\det(\hat{a})}{a_{11}a_{22}}, \quad \tilde{b} = \frac{\det(\hat{b})}{b_{11}b_{22}}. \quad (59)$$

Для получения концентрационной зависимости S_{ik}^e необходимо обратиться к конкретной однопоточковой задаче. В сильно неоднородной среде, когда имеют место неравенства (51) и (52), возможны два разных случая.

Первый случай, когда $h \ll 1$, т.е. когда локальный коэффициент σ_1 , (для простоты будем называть его проводимостью первой фазы) много больше локального коэффициента во второй фазе σ_2 . Необходимо заметить, что нельзя путать проводимость в однофазовой системе и проводимость S_{11} в двухфазовой системе. Итак, при $\sigma_1 \gg \sigma_2$ (однофазовая система) критическая область, в которой имеет место перколяционное поведение, находится вблизи p_c , т.е.

$$f(p, x)|_{x=h \ll 1} = f(p, h), \quad p \approx p_c, \quad (60)$$

и (см. (4–6))

$$f(p, h) = \begin{cases} \tau^t, & \tau > 0, \quad A, \\ h|\tau|^{-q}, & \tau < 0, \quad B, \\ h^{\frac{t}{t+q}}, & |\tau| \leq \Delta, \quad C, \end{cases} \quad (61)$$

$$f(p, h) = \begin{cases} h|\tau|^{-q}, & \tau < 0, \quad B, \end{cases} \quad (62)$$

$$f(p, h) = \begin{cases} h^{\frac{t}{t+q}}, & |\tau| \leq \Delta, \quad C, \end{cases} \quad (63)$$

где $\tau = (p - p_c)/p_c$, и $\Delta = h^{\frac{1}{t+q}}$. При этом в области вблизи \tilde{p}_c перколяционные зависимости не “работают” и для определения, например, поведения $f(p \approx \tilde{p}_c, h)$ можно воспользоваться ЕМТ приближением [9,10].

Второй случай, когда $h \gg 1$. Перколяционные зависимости при этом имеют место вблизи \tilde{p}_c и вместо (60–63)

$$f(p, x)|_{x=h \gg 1} = f(p, h), \quad p \approx \tilde{p}_c, \quad (64)$$

$$f(p, h) = \begin{cases} h\tilde{\tau}^t, & \tilde{\tau} > 0, \quad \tilde{A}, \\ |\tilde{\tau}|^{-q}, & \tilde{\tau} < 0, \quad \tilde{B}, \\ h^{\frac{q}{t+q}}, & |\tilde{\tau}| \leq \tilde{\Delta}, \quad \tilde{C}, \end{cases} \quad (65)$$

$$f(p, h) = \begin{cases} |\tilde{\tau}|^{-q}, & \tilde{\tau} < 0, \quad \tilde{B}, \end{cases} \quad (66)$$

$$f(p, h) = \begin{cases} h^{\frac{q}{t+q}}, & |\tilde{\tau}| \leq \tilde{\Delta}, \quad \tilde{C}, \end{cases} \quad (67)$$

где теперь $\tilde{\tau} = (\tilde{p}_c - p)/\tilde{p}_c$, и $\tilde{\Delta} = h^{-\frac{1}{t+q}}$. При этом вблизи p_c функция $f(p \approx p_c, h)$ определяется с помощью приближения ЕМТ.

Функция $f(p, h)$ в приближении ЕМТ для трехмерного случая имеет вид [1, 2, 9, 10]

$$f(p, h) = \frac{1}{4} \left(3p(1-h) + 2h - 1 + \sqrt{(3p(1-h) + 2h - 1)^2 + 8h} \right). \quad (68)$$

Для случая $h \ll 1$ (68) можно, разлагая в ряд Тейлора по h , с хорошей точностью записать как

$$f(p, h) = \begin{cases} \frac{h}{1-3p}, & p < p_c, \\ \frac{3p-1}{2}, & p > p_c, \end{cases} \quad (69)$$

$$f(p, h) = \begin{cases} \frac{3p-1}{2}, & p > p_c, \end{cases} \quad (70)$$

а для случая $h \gg 1$, разлагая (68) в ряд Тейлора по $1/h$,

$$f(p, h) = \begin{cases} -\frac{3p-2}{2}h, & p < \tilde{p}_c, \\ \frac{1}{3p-2}, & p > \tilde{p}_c. \end{cases} \quad (71)$$

$$f(p, h) = \begin{cases} \frac{1}{3p-2}, & p > \tilde{p}_c. \end{cases} \quad (72)$$

Подставляя соответственно значения $f(p, \lambda)$ и $f(p, \mu)$ в (55) с учетом (53, 54) из (61–67) и (69–72), можно определить S_{ik}^e во всех областях A, B, \dots, \tilde{C} (рис.2). В областях A, B, C $p \approx p_c$ и т.к. $\lambda \ll 1$ для $f(p, \lambda)$ необходимо использовать (61 - 63), а так как $\mu \gg 1$, для $f(p, \mu)$ соотношения (71, 72). Аналогично для областей $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C}$. После подстановки $f(p, \lambda)$ и $f(p, \mu)$ в (56–58) получим эффективные кинетические коэффициенты. В каждой из областей они будут различаться.

В области A

$$S_{11}^e \approx a_{11} \tau^t, \quad (73)$$

$$S_{12}^e \approx a_{12} \left(1 - \frac{b_{12} a_{22}}{b_{22} a_{12}} \right) \tau^t + b_{12} \left(1 - \frac{a_{12} b_{11}}{b_{12} a_{11}} \right), \quad (74)$$

$$S_{22}^e \approx b_{22}; \quad (75)$$

в области B

$$S_{11}^e \approx b_{11} \tilde{b} |\tau|^{-q}, \quad (76)$$

$$S_{12}^e \approx \frac{a_{12} b_{11}}{a_{11}} \tilde{b} \left(1 - \frac{b_{12} a_{22}}{b_{22} a_{12}} \right) |\tau|^{-q} + b_{12} \left(1 - \frac{a_{12} b_{11}}{b_{12} a_{11}} \right), \quad (77)$$

$$S_{22}^e \approx b_{22}; \quad (78)$$

в области C (области размазки)

$$S_{11}^e \approx a_{11}^{t+q} \left(b_{11} \tilde{b} \right)^{\frac{t}{t+q}} + \frac{b_{12}^2}{b_{22}}, \quad (79)$$

$$S_{12}^e \approx a_{12} \left(\frac{b_{11} \tilde{b}}{a_{11}} \right)^{\frac{t}{t+q}} \left(1 - \frac{b_{12} a_{22}}{b_{22} a_{12}} \right) + b_{12} \left(1 - \frac{a_{12} b_{11}}{b_{12} a_{11}} \right), \quad (80)$$

$$S_{22}^e \approx b_{22}, \quad (81)$$

где во всех областях A, B и C эффективный коэффициент S_{22}^e , не испытывающий перколяционный переход, был получен в ЕМТ приближении, поэтому не удивительно, что его значение практически одно и то же во всех областях.

Перейдем теперь к областям вблизи \tilde{p}_c . Область \tilde{A}

$$S_{11}^e \approx a_{11}, \quad (82)$$

$$S_{12}^e \approx a_{12} - \frac{b_{12} a_{22}}{b_{22}} + b_{12} \left(1 - \frac{a_{12} b_{11}}{b_{12} a_{11}} \right) \tilde{\tau}^t, \quad (83)$$

$$S_{22}^e \approx b_{22} \tilde{\tau}^t. \quad (84)$$

в области \tilde{B}

$$S_{11}^e \approx a_{11}, \quad (85)$$

$$S_{12}^e \approx \left(a_{12} - \frac{a_{22} b_{12}}{b_{22}} \right) + \frac{b_{12} a_{22}}{b_{22}} \tilde{a} \left(1 - \frac{a_{12} b_{11}}{b_{12} a_{11}} \right) |\tilde{\tau}|^{-q}, \quad (86)$$

$$S_{22}^e \approx a_{22} \tilde{a} |\tilde{\tau}|^{-q} \left(1 + \frac{a_{12}^2}{a_{11} a_{22} \tilde{a}} |\tilde{\tau}|^q \right). \quad (87)$$

в области \tilde{C} (область размазки вблизи \tilde{p}_c):

$$S_{11}^e \approx a_{11}, \quad (88)$$

$$S_{12}^e \approx \left(a_{12} - \frac{a_{22} b_{12}}{b_{22}} \right) + b_{12} \left(1 - \frac{a_{12} b_{11}}{b_{12} a_{11}} \right) \left(a_{22}^t \tilde{a}^t b_{22}^{-t} \right)^{\frac{1}{t+q}}, \quad (89)$$

$$S_{22}^e \approx \frac{a_{12}^2}{a_{11}} + \left(a_{22}^t \tilde{a}^t b_{22}^q \right)^{\frac{1}{t+q}}. \quad (90)$$

Вблизи \tilde{p}_c эффективный коэффициент S_{11}^e не испытывает перколяционного перехода (аналогично S_{22}^e в областях A, B, C вычислен в ЕМТ приближении).

В отличие от эффективных “диагональных” коэффициентов S_{11}^e и S_{22}^e , каждый из которых испытывает перколяционный переход около “своего” порога протекания, коэффициент S_{12}^e/S_{11}^e , который отвечает за перекрестные эффекты, может вести себя перколяционным образом как вблизи p_c , так и около \tilde{p}_c . Проиллюстрируем это, выбрав случай, когда помимо неравенств (51, 53) выполняется также неравенство (рис. 6)

$$\frac{a_{12}}{b_{12}} \ll 1. \quad (91)$$

Тогда для области A (см. рис. 6) из (73, 75) с учетом (91) получаем

$$\frac{S_{12}^e}{S_{11}^e} = \frac{b_{12}}{a_{11}} \tau^{-t}. \quad (92)$$

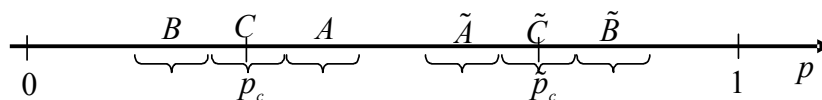


Рис. 6. На концентрационной оси схематически изображены области, соответствующие выражениям (61–63), (65–67).

Для области B

$$\frac{S_{12}^e}{S_{11}^e} = \frac{a_{12}}{a_{11}} \left(1 - \frac{b_{12} a_{22}}{b_{22} a_{12}} \right) + \frac{b_{12}}{b_{11} \tilde{b}} |\tilde{\tau}|^q. \quad (93)$$

Для области \tilde{A}

$$\frac{S_{12}^e}{S_{11}^e} = \frac{a_{12}}{a_{11}} \left(1 - \frac{b_{12} a_{22}}{b_{22} a_{12}} \right) + \frac{b_{12}}{a_{11}} \tau^t. \quad (94)$$

Для области \tilde{B}

$$\frac{S_{12}^e}{S_{11}^e} = \frac{b_{12} a_{22}}{a_{11} b_{22}} |\tilde{\tau}|^{-q}. \quad (95)$$

Из рис. 7 хорошо видно резкое изменение концентрационного поведения эффективного перекрестного коэффициента S_{12}^e/S_{11}^e вблизи обоих порогов протекания.

Зная эффективные кинетические коэффициенты абстрактной системы, мы можем сразу же получить их для термоэлектрического случая. Для малых ZT , в соответствии с (19, 20), получаем

$$\hat{S}_i(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \sigma_i & \sigma_i \alpha_i \\ \sigma_i \alpha_i & \frac{\kappa_i}{T} \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_e(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \sigma_e & \sigma_e \alpha_e \\ \sigma_e \alpha_e & \frac{\kappa_e}{T} \end{pmatrix}, \quad (96)$$

здесь $i = 1, 2$ номер фазы. Из (56–59) с учетом (62) получаем для области A

$$\alpha_e = \frac{\sigma_2 \alpha_2}{\sigma_1} \tau^{-t}. \quad (97)$$

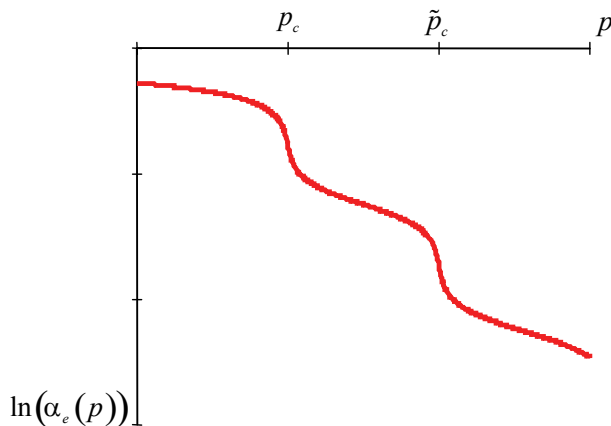


Рис. 7. Двухпороговое поведение эффективного коэффициента термоЭДС.

Для области B

$$\alpha_e = \alpha_1 \left(1 - \frac{\sigma_2 \alpha_2 \kappa_1}{\sigma_1 \alpha_1 \kappa_2} \right) + \alpha_2 |\tau|^q. \quad (98)$$

Для области \tilde{A}

$$\alpha_e = \alpha_1 \left(1 - \frac{\sigma_2 \alpha_2 \kappa_1}{\sigma_1 \alpha_1 \kappa_2} \right) + \frac{\sigma_2 \alpha_2}{\sigma_1} \tau^t. \quad (99)$$

Для области \tilde{B}

$$\alpha_e = \frac{\sigma_2 \alpha_2 \kappa_1}{\sigma_1 \kappa_2} |\tau|^{-q}. \quad (100)$$

Таким образом, как видно из (97–100), эффективный коэффициент термоЭДС может вести себя критическим образом одновременно вблизи двух порогов протекания (см. рис. 7). Заметим, что такое поведение возможно при выполнении довольно «стеснительных» условий для локальных кинетических коэффициентов фаз, которые следуют из (51), (52) и (91). Переписывая последние в терминах термоэлектричества, получаем

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \ll 1, \quad (101)$$

$$\frac{\kappa_2}{\kappa_1} \gg 1, \quad (102)$$

$$\frac{\sigma_1 \alpha_1}{\sigma_2 \alpha_2} \ll 1. \quad (103)$$

К сожалению, для известных материалов условия (101) и (102) не совместимы. Как правило, чем больше проводимость материала, тем больше и его теплопроводность (заметим, что с этим фактом связана малая добротность и в конечном счете малый коэффициент полезного действия термоэлектрических устройств). Это эмпирическое правило, крайним выражением которого является закон Видемана-Франца, делает экспериментальное подтверждение возможности двух порогов

в термоэлектрических композитах в настоящее время маловероятным. Тем не менее, никаких запретов на существование материалов, для которых выполнимы условия (101–103), нет.

4. Проблемные задачи

1. При общепринятом, стандартном определении ЭКК термоэлектрических явлений (20) предполагается, что координатной зависимостью температуры $T = T(\mathbf{r})$ в первом приближении можно пренебречь. Для оправдания такого приближения необходима малость градиента температур. Представляется весьма интересным и важным определить, когда $\text{grad } T$ можно считать малым. Очевидно, что в различных геометрических структурах критерий малости $\text{grad } T$ может быть совершенно различным.

Особенно сложным выглядит вопрос о малости $\text{grad } T$ вблизи порога протекания. Здесь на основных геометрических элементах перколяционной структуры – мостиках и прослойках (single connected bonds и single disconnected bonds) (см. подробности в [1]) концентрируются значительные токи, напряжения, перепады температур и т.п. Соответственно именно здесь возможно возникновение больших $\text{grad } T$. Таким образом, критерий малости $\text{grad } T$ должен включать в себя не только средний градиент температуры, но и локальные градиенты. Ситуация аналогична задаче о критических полях и токах в слабо нелинейной среде вблизи порога протекания [31].

2. Близкой к первой задаче является задача учета температурной зависимости локальных кинетических коэффициентов, которая всегда имеет место в реальных полупроводниковых материалах. Сложность задачи заключается в том, что при учете такой зависимости значения локальных кинетических коэффициентов при наличии среднего $\text{grad } T$ будут различными в различных местах образца. И уже нельзя, строго говоря, использовать такое существенное для определения ЭКК понятие, как однородность в целом (другими словами, понятие корреляционной длины).

3. В некотором смысле более простой, но до сих пор нерешенной, является задача учета анизотропии локальных коэффициентов. Метод изоморфизма для двухфазной термоэлектрической среды уже не может «справиться» с ситуацией, когда одна (или обе) фазы являются кристаллитами с анизотропией локальных коэффициентов. Приближения типа ЭМТ, прекрасно справляющиеся с такой задачей, как известно, вблизи порога протекания не работают.

4. Большой интерес представляют исследования ЭКК вблизи порога протекания для сред, образованных из частиц с разными размерами, когда спектр размеров не сводится к двум дельта-функциям Дирака. Эта задача пока не исследована до конца даже для наиболее простой ситуации – «чистой» проводимости.

5. Близкой к последней задаче является задача о прослойках между кристаллитами в поликристаллах. Другими словами – о композитах, составленных из частиц с оболочкой. Здесь одна из фаз – оболочка, занимает вполне определенное (а не случайное, как в обычных моделях) положение относительно другой. Для двухфазного двумерного случая с детерминированным, строго периодическим расположением частиц с оболочкой такая задача рассмотрена в [32].

6. Весьма перспективной является задача о термоэлектрических свойствах таких композитов, в структуре которых реализуется значительное число субмикронных и нанотуннельных контактов. Одной из наиболее подходящих представляется структура композита с концентрацией «чуть ниже» порога протекания [33].

Выводы

Теория термоэлектрических явлений в макроскопически неупорядоченных средах является активно развивающейся областью физики и материаловедения. Несмотря на значительное

продвижение в понимании и описании таких свойств таких сред, существует большое число интересных и важных, в том числе для практического использования, проблем и задач.

Литература

1. Снарский А.А., Безсуднов И.В., Севрюков В.А. Процессы переноса в макроскопически неупорядоченных средах. – М.: УРСС, 2007. – 303с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч.1. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
3. Broadbent S.R., Hammersley J.M. // Proc. Camb. Phil. Soc. – 1957. – V.53. – P.629-633.
4. Виноградов А.П. Электродинамика композитных материалов – М.: УРСС 2001. – 208 с.
5. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. – М.: Главн. из-во. Физ.-мат. лит., 2003. – 176 с.
6. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
7. Sahimi M. // Phys.Rep. – 1998. – V.306. – P.213-395.
8. Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory 2nd ed. – Taylor&Francis, 1992. – 181 p.
9. Электрофизические свойства перколяционных систем / Под ред., Лагарькова А.Н. –М.: ИВТАН, 1990. – 120 с.
10. Bergman D.J., Stroud D. // Solid St.Phys. – 1992. – V.46. – P.147-269.
11. Clerc J.P., Giraud G., Laugier J.M., Luck J.M. // Advances in Physics. – 1990. – V.39. – P.191-309.
12. M. Barthelemy // Phys.Rev. – 2000. – B62. – P.8576.
13. H-K. Janssen, U.C. Tauber. The Field Theory Approach to Percolation Processes, ArXiv:cond-mat/0409670, 2004.
14. Снарский А.А. // УФН, 2008, в печати.
15. Bruggeman D.A.G. // Ann. Physik. – 1936. – V.25. – P.645-672.
16. Оделевский В.И. // ЖТФ. – 1951. – Т.21. – С.667-677, С.678-685, С.1379-1382.
17. Landauer R. // J. Appl. Phys. – 1952. – V.23. – P.779-784.
18. Швидлер М.И. Статистическая гидродинамика пористых сред (глава 6). – М.: Недра, 1985. – 288 с.
19. Efros A.L., Shklovskii B.I. // Phys. Stat. Sol. B. – 1976. – V.76. – P.475-485.
20. Морозовский А.Е., Снарский А.А. // ЖЭТФ, 1989. – Т.95. – С.1844-1849.
21. Snarskii A.A., Morozovsky A.E., Kolek A., Kusy A. // Phys. Rev. E. – 1996. –V.53. – P.5596-5605.
22. Снарский А.А., Безсуднов И.В. // Термоэлектричество. – 2005. – №3. – С.7-22.
23. Straley J.P. // J. Phys. D. – 1981. – V.14. – P.2101.
24. Halpern V. // J. Phys. C. – 1983. – V.16. – L217-L220.
25. Балагуров Б.Я. // ЖЭТФ. – 1983. – Т.85. – С.568-584.
26. Балагуров Б.Я. // ФТП, 1986. – Т.20. – С.1276-1280.
27. Балагуров Б.Я. // ФТП, 1985. – Т.19. – С.968-970.
28. Снарский А.А., Женировский М.И. // ФТП.– 2008. – 42. – 82, в печати.
29. Thermoelectric handbook (ed. by D.M. Rowe, Taylor and Francis, London, 2006) 10-1.
30. Снарский А.А. Аджигай Г. Безсуднов И.В. // Термоэлектричество. – 2005. – №4. – С.76.
31. Снарский А.А., Буда С.И. // ЖТФ. – 1998. – 68. – С.5.
32. Балагуров Б.Я., Кашин В.А.// ЖТФ. – 2002. – 1.
33. Булат Л.П., Пивоваров Г.И., Снарский А.А. Термоэлектрики и их применения / Сб. докладов X Межгосударственного семинара, ФТИ, Санкт-Петербург, 2006. – С.36.

Поступила в редакцию 16.07.07.