

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І.І.МЕЧНИКОВА

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

СЕМЕНОВ АНДРІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ

УДК 538.956, 537.9, 544.72.05, 544.77

ДИСЕРТАЦІЯ
ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
БАГАТОФАЗНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

01.04.02 — теоретична фізика

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Науковий керівник:

Сушко Мирослав Ярославович,
кандидат фізико-математичних наук, доцент

Одеса — 2020

АНОТАЦІЯ

Семенов А.К. Електрофізичні властивості багатофазних дисперсних систем. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика. – Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, МОН України, Одеса, 2020.

Дисертаційна робота присвячена побудові теоретичної моделі **тривимірної макроскопічно однорідної та ізотропної системи сферичних частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка та її аналізу та застосуванню для опису електрофізичних властивостей (квазістатичних електричної провідності та діелектричної проникності) неупорядкованих багатофазних гетерогенних систем**. Ці системи є одними з найбільш розповсюджених, але найменш теоретично досліджених через необхідність врахування великої кількості різних ефектів, серед яких можна виділити міжфазні (формування оксидних оболонок, областей з високою концентрацією дефектів, подвійних електричних шарів, областей аморфізованого полімеру тощо) та пов'язані зі змінами властивостей матриці (внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, змін внутрішньої структури тощо). **Розглядувана модель дозволяє врахувати ці ефекти через моделювання одночастинкового профілю розподілу комплексної діелектричної проникності оболонок**.

В першому розділі наведено критичний аналіз деяких з основних теорій, що використовуються для опису електрофізичних властивостей **розглядуваних систем**. Для подальших розрахунків **було обрано** метод компактних груп неоднорідностей (МКГ), який дозволяє **врахувати багаточастинкові ефекти в системі, уникаючи необхідність їх деталізації**.

Другий розділ дисертації присвячено **узагальненню МКГ на системи з провідними компонентами та його застосуванню до модельної системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка**. **Вважається, що оболонки мають радіально-симетричний розподіл комплексної діелектричної проникності; при їх перетинанні локальне значення проникності визначається одно-**

частинковим профілем проникності найближчої частинки. Ця модель відома в літературі, однак, у порівнянні з моделлю частинок тверде ядро–тверда оболонка, набагато менше досліджена аналітично. Ми очікуємо, що за допомогою такої моделі можна краще відобразити прояви зазначених фізико-хімічних процесів в системі. **Вважається, що частота тестуючого поля достатньо мала, щоб вкладами діелектричних втрат можна було знехтувати.** Основним результатом є співвідношення між ефективною квазістатичною комплексною діелектричною проникністю $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$ системи, проникностями її компонент $\hat{\epsilon}_q$ ($q = 0, 1, 2$) та об'ємними концентраціями останніх. Отримане з цього результату співвідношення для ефективної статичної провідності σ_{eff} системи є строгим.

В третьому розділі увагу зосереджено на тестуванні та практичних застосуваннях результатів теорії для статичної провідності у випадку, коли провідності матриці σ_0 та ядер частинок σ_1 набагато менші ніж провідність оболонок σ_2 ($\sigma_0, \sigma_1 \ll \sigma_2$), який є характерним для твердих композитних (ТКЕ) та полімерних композитних (ПКЕ) електролітів.

Тестування моделі виконано шляхом порівняння її результатів з широким масивом існуючих даних числових симуляцій в рамках алгоритму Random Resistor Network (RRN) для залежностей об'ємної концентрації оболонок $\phi - c$ та статичної провідності σ_{eff} розглядуваної модельної системи **від об'ємної концентрації ядер c для різних діаметрів останніх та товщин оболонок двох типів: електрично однорідних та неоднорідних з гаусовим радіальним профілем провідності.** Показано, що при урахуванні неточностей моделювання системи в рамках **розглядуваної реалізації алгоритму RRN**, наша теорія спроможна відновити дані симуляцій на всьому концентраційному інтервалі із задовільною точністю.

Далі, описано загальний алгоритм використання розробленої моделі для аналізу експериментальних даних та наведено результати її застосування до існуючих даних для квазістатичної провідності ТКЕ, утвореного диспергуванням частинок Al_2O_3 в полікристалічну матрицю LiI , та ПКЕ на основі

поліетилен-оксиду (PEO) та PEO з приєднаним оксиметиленом (OMPEO) з додаванням солей NaI або LiClO_4 , де в якості наповнювачів виступали провідні ($\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{P}_{0.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_{12}$ (NASICON)) чи непровідні ($\theta\text{Al}_2\text{O}_3$) частинки, або полімер іншого сорту (поліакриламід (РААМ)), що не змішувався з полімером матриці. Зроблено висновок, що параметри модельного профілю провідності оболонки $\sigma_2(r)$, отриманого з обробки експериментальних даних, ефективно описують вплив різних фізичних механізмів на формування σ_{eff} . Наявність кількох добре виражених ділянок на цьому профілі вказує на зміну відносної ролі цих механізмів зі зміною концентрації диспергованих частинок: із зростанням концентрації ядер домінуючими стають ближчі до ядра ділянки.

Зокрема, для ТКЕ $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ зовнішня ділянка $\sigma_2(r)$ враховує внесок матричних процесів у формування σ_{eff} . Ними можуть бути неконтрольоване легування матриці при підготовці експериментальних зразків, накопичення дислокацій та формування високопровідних шляхів для транспорту іонів тощо. Внутрішня ділянка може відображати існування високопровідного шару просторового заряду навколо частинок Al_2O_3 , на що вказують результати порівняння отриманих в роботі оцінок з оцінками інших авторів, отриманими поєднанням перколяційної теорії та моделі шару просторового заряду.

Результати для ПКЕ показують наявність двох-трьох чітко виражених ділянок $\sigma_2(r)$. Центральна ділянка $\sigma_2(r)$ має провідність, що на кілька порядків перевищує провідність матриці. Цей результат узгоджується з експериментально перевіреним фактом про формування навколо частинок в ПКЕ аморфізованих областей з відносно високою провідністю, яка є результатом підвищеної сегментарної гнучкості полімерних ланцюгів та, відповідно, підвищеної рухливості іонів розчиненої солі в цих областях. Найближча до ядра ділянка $\sigma_2(r)$ описує сумарний ефект кількох можливих процесів: утруднення, під впливом твердих частинок, руху сегментів полімерних ланцюгів в безпосередньому їх околі (так званий “stiffening effect” – ефект затвердіння), що веде до зниження локальної провідності; залежність цього значення від провідних властивостей частинок, а отже і природи міжфазної поверхні; нере-

гулярність форми частинок. Крім того, отримане нами значення провідності $\sigma_1 \approx 0.690$ мкСм/см для частинок NASICON в ПКЕ суттєво відрізняється від табличного значення їх провідності $\sigma_1 \approx 138$ мкСм/см до диспергування в ПКЕ. Цей результат може вказувати на формування на поверхні частинок слабопровідної оболонки, що підтверджується даними аналізу експериментальних зразків. Найвіддаленіша ділянка $\sigma_2(r)$ ефективно відображає залежність провідності матриці σ_0 від c . Зокрема, з наших результатів випливає, що σ_0 в ПКЕ ОМРЕО – LiClO_4 – РААМ знижується в порівнянні з провідністю чистого аморфного ОМРЕО. Це пояснено зв'язуванням іонами солі окремих ланцюжків РААМ, що залишилися поза межами глобул РААМ.

Далі, теорію розширено для аналізу температурної залежності σ_{eff} в рамках припущення, що у силу різної фізичної природи задіяних механізмів параметри різних ділянок $\sigma_2(r)$ повинні по-різному залежати від температури. Це припущення застосовано для даних температурної залежності σ_{eff} ПКЕ ОМРЕО – LiClO_4 – РААМ. Оскільки три ділянки профілю $\sigma_2(r)$ формуються процесами в областях з різним ступенем аморфності, температурну залежність параметрів цих ділянок змодельовано за допомогою трипараметричного емпіричного закону Фогеля-Таммана-Фульхера (VTF). Відповідні параметри VTF для цих ділянок та матриці знайдено шляхом обробки трьох ізоTERM $\sigma_{\text{eff}}(c, T)$ в рамках тришарової моделі при фіксованих значеннях інших параметрів моделі. Отриманих значень виявилось достатньо, щоб повністю відновити температурні залежності σ_{eff} при різних значеннях концентрацій РААМ.

У четвертому розділі проаналізовано властивості отриманих рівнянь для випадку $\sigma_0 \ll \sigma_2 \leq \sigma_1$ та продемонстровано результати застосування цих рівнянь до опису явища електричної перколяції в реальних системах типу ізолятор-провідник з міжфазним шаром. Показано, що поведінка ефективних квазістатичних провідності σ_{eff} та діелектричної проникності ε_{eff} має перколяційний характер. Отримано, що поріг перколяції c_c , який відповідає утворенню перколяційного кластера в системі проникних оболонок, визначається

лише геометричними властивостями оболонок; ефективні перколяційні критичні індекси для розвинутої моделі не є універсальними, а залежать від концентраційного інтервалу, на якому вони визначаються, та значень відносної провідності матриці x_0 , що дозволяє пояснити широкий спектр їх відомих значень. Діелектрична проникність в околі кожного з порогів перколяції має максимум.

Показано, що модель з однорідною оболонкою при $c < c_c$ достатньо добре описує експериментальні дані для діелектричної проникності та електричної провідності спеціально підготовленої системи на основі KCl з наночастинками Ag з середнім радіусом $R \approx 10$ нм, покритими проникним оксидним шаром. Зокрема, теорія описує експериментальні дані краще за скейлінгові закони. При $c > c_c$ перекривання оболонок суттєві, а тому важливою стає їх внутрішня структура. Для відновлення даних з провідності системи KCl–Ag використано степеневу залежності $\ln \sigma(r)$. Отримані оцінки для $\delta \approx 0.14 \div 0.18$ близькі до прогнозованих експериментаторами $\delta \approx 0.1$. Отримана неоднорідна структура профілю оксидної оболонки може бути результатом механізму тунелювання електронів, що підтверджується формою його зовнішньої частини та оцінками характерної довжини тунелювання ($0.4 \div 1$ нм). Внески в профіль ефектів, які грають роль на високих концентраціях, що не входили в досліджений на експерименті інтервал (наприклад, spill-out ефект), неможливо виявити внаслідок браку необхідних експериментальних даних.

В п'ятому розділі МКГ застосовано для критичного аналізу диференціальних схем обчислення ефективної діелектричної проникності невпорядкованих систем, та на прикладі системи твердих діелектричних куль в діелектричній матриці продемонстровано їх обмеженість. Показано, що відому асиметричну модель Бруггемана (АМБ) можна отримати лише за наступних умов: а) концентрація компоненту, що додається, є малою; б) різниці між діелектричними проникностями компонентів малі. Якщо ж виконується тільки перша умова, що відповідає класичним твердженням АМБ, ми отримаємо уточнену АМБ. Показано, що отримані нові співвідношення не задовольня-

ють межі Хашина-Штрікмана. Формули АМБ задовольняють ці межі, але вони застосовні лише до дуже вузького класу систем, що визначається зазначеними умовами а) та б).

Основні результати дисертації наступні:

- Побудовано замкнену статистичну модель квазістатичного електричного відгуку макроскопічно однорідних та ізотропних дисперсних систем частинок з морфологією типу тверде ядро–проникна оболонка на базі МКГ.
- Результати моделі для статичної провідності успішно протестовано на числових даних, отриманих в рамках алгоритму RRN для модельних систем з електрично однорідними та неоднорідними оболонками; продемонстровано суттєві переваги над моделям Максвелла-Гарнетта, Бруггемана та Накамури-Нана-Вєчорика.
- Продemonстровано застосовність теорії до кількісного опису експериментальних даних з ефективною провідністю твердих композитних та полімерних композитних електролітів та аналізу ролі різних фізико-хімічних механізмів у її формуванні.
- Продemonстровано застосовність теорії до кількісного опису ефективних електричної провідності та діелектричної проникності неупорядкованих композитів типу ізолятор–провідник. Встановлено залежність положення порогу перколяції від геометричних параметрів оболонки. Продemonстровано залежність ефективних критичних індексів для таких систем від геометричних та електричних параметрів компонентів та способу обробки експериментальних даних.
- Показано загальну обмеженість диференціальної схеми для аналізу ефективних квазістатичних електричних параметрів дисперсних систем.

Ключові слова: метод компактних груп, модель ядро-оболонка, електрична провідність, діелектрична проникність, дисперсна система, перколяція, композитні електроліти, нанокompозити, диференціальний метод

ABSTRACT

Semenov A.K. Electrophysical properties of multiphase disperse systems. – Qualification scientific paper, manuscript.

Thesis for a Candidate of Science in Physics and Mathematics (Philosophy Doctor) degree by specialty 01.04.02 – theoretical physics. – Odesa I.I. Mechnikov National University, the MES of Ukraine, Odesa, Ukraine, 2020.

The thesis is focused on construction and analysis of the theoretical model for quasistatic electrical response of three-dimensional disordered particulate systems. These systems are one of the most common, but the least theoretically studied because one needs take into account a large number of different effects, among which are interphase effects (formation of oxide shells, areas with high defect concentration, double electric layers, regions of amorphous polymer, etc.) and processes related changes in the properties of the matrix (due to uncontrolled doping, contamination, changes in the internal structure, etc.).

In the first section we analyze some of the main theories, typically used to describe electrophysical properties of macroscopically homogeneous and isotropic disperse systems. The compact group of inhomogeneities approach (CGA) is chosen as a basis for further calculations, which allows to avoids excessive detailing of the processes in the system.

In the second section we generalize the CGA to conductive systems with complex dielectric permittivity and apply it to the model of particles with hard-core–penetrable-shell morphology. When the shells overlap, local permittivity is determined by one-particle permittivity profile of the nearest particle. This model is known in literature, however, in comparison with the hard-core–hard-shell particles model, is much less analytically studied. We expect that this model can reflect manifestations of the stated physicochemical processes in the system better. The main results are the relationships between the effective quasi-static complex dielectric permittivity $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$ of the system and permittivities of its components $\hat{\epsilon}_q$ ($q = 0, 1, 2$) together with their volume concentrations.

The obtained from these results relationship for the effective static conductivity σ_{eff} is considered to be strict.

The third section is concentrated on testing and practical application of theoretical results for static conductivity, when the matrix's and cores' conductivities are much smaller than the shells' ones ($\sigma_0, \sigma_1 \ll \sigma_2$), which is a typical case for composite solid (CSE) and composite polymer (CPE) electrolytes.

Testing of the model is performed by comparing its results with a wide array of existing numerical simulation data, obtained within the Random Resistor Network (RRN) algorithm, for the concentration dependencies of the volume concentration of shells $\phi - c$ and the static conductivity σ_{eff} of the considered model system for different core diameters and thicknesses of the shells of two types: electrically homogeneous and electrically inhomogeneous with a Gaussian radial conductivity profile. We show, that by considering the system modeling inaccuracies of the RRN algorithm, our theory is able to restore simulation data over the entire concentration range with satisfactory accuracy.

Next, we describe a general algorithm for using the model for analysis of experimental data, and present the results of its application to existing data for the quasistatic conductivity of CSE formed by the dispersion of Al_2O_3 particles into LiI polycrystalline matrix and CPEs based on poly(ethylene oxide) (PEO) and oxymethylene-linked PEO (OMPEO) with the addition of NaI or LiClO_4 salts. The fillers were conductive ($\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{P}_{0.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_{12}$ (NASICON)) or non-conductive ($\theta\text{Al}_2\text{O}_3$) particles, or a polymer of another sort (polyacrylamid (PAAM)) that does not mix with the polymer matrix. It is concluded that the parameters of the model conductivity profile of the shell $\sigma_2(r)$, obtained from the experimental data processing, effectively incorporate effects of various physical mechanisms on the formation of σ_{eff} . The presence of several well-pronounced regions in the profile indicates a change in the relative role of these mechanisms with the change in the concentration of dispersed particles – as the cores' concentration increases, the regions closer to the core become more dominant.

In particular, for $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ the outer region of the profile $\sigma_2(r)$ incorporates the contribution of matrix processes in formation of σ_{eff} . It can be uncontrolled doping of the matrix during the experimental samples preparation step, accumulation of dislocations and formation of high-conductive paths for ion transport etc.. The inner region may indicate the existence of a high conducting space charge layer around Al_2O_3 particles. Our estimates for characteristics of this layer are in good agreement with the results of the other authors, obtained combining the percolation theory and the space charge layer model.

The results for the CPEs report the presence of two or three distinct regions in the obtained conductivity profiles $\sigma_2(r)$. The central region of $\sigma_2(r)$ has a conductivity value that is several orders of magnitude higher than the matrix's one. This result is consistent with the experimentally proven fact of formation around particles in the CPE of the amorphous regions with relatively high conductivity, which results from the increased segmental flexibility of the polymer chains and, respectively, the increased mobility of dissolved salt ions in these regions. The closest to the core region of $\sigma_2(r)$ describes the overall effect of several possible processes: the hindrance of movement of polymer chains' segments in the immediate vicinity of solid fillers (the so-called "stiffening effect"), which leads to a decrease in local conductivity; the dependence of the latter on the conductive properties of the particles, and therefore on the nature of the interfacial surface; irregularity of particles' shapes. In addition, the conductivity value $\sigma_1 \approx 0.690 \mu\text{S}/\text{cm}$ of NASICON particles in the CPE significantly differs from the conductivity $\sigma_1 \approx 138 \mu\text{S}/\text{cm}$ before their dispersion in the CPE. This result indicates formation of a thin weakly conductive shell on the surface of particles, which is confirmed by the analysis data for the experimental samples. The outermost region of $\sigma_2(r)$ effectively incorporates the dependence of the matrix's conductivity σ_0 on the cores concentration c . In particular, our results suggest that σ_0 in the $\text{OMPEO} - \text{LiClO}_4 - \text{PAAM}$ CPE decreases compared to the conductivity of a pure amorphous OMPEO. This can be explained by

binding of salt ions to solitary PAAM chains remaining outside the PAAM globules.

Due to the different physical nature of the mechanisms involved, the parameters of different sections of $\sigma_2(r)$ must depend on temperature differently. This assumption opens additional possibilities for further testing and extension of the theory, and is studied on example of the known data for temperature dependence of σ_{eff} of OMPEO – LiClO₄ – PAAM CPE. Since three parts of the profile $\sigma_2(r)$ are formed by the processes in regions with different degrees of amorphisation, the temperature dependence of these parts is modeled using the three-parameter empirical Vogel-Tamman-Fulcher law (VTF). The corresponding VTF parameters for these parts and the matrix are found from precessing results for three isotherms $\sigma_{\text{eff}}(c, T)$ within the three-layer model at fixed values of the other model's parameters. The obtained values are sufficient to completely restore the temperature dependencies of σ_{eff} at different values of PAAM concentrations.

In the fourth section we analyze properties of the theoretical results for the case $\sigma_0 \ll \sigma_2 \leq \sigma_1$ and demonstrate results of their application for description of electrical percolation effect in the real insulator–conductor type systems with interphase. It is shown, that the effective quasistatic conductivity σ_{eff} and dielectric permittivity ε_{eff} has percolation type behavior. The percolation threshold c_c , which refers to formation of a percolation cluster by the penetrable shells, is found to be determined within the equation $\phi(c_c, \delta) = 1/3$ (ϕ is the volume concentration of the cores and the shells; δ is a thickness of a shell relative to the radius of its core). The percolation critical indices for the developed model are not universal, but depend on the concentration interval, where they are determined, and values of the relative matrix's conductivity x_0 , which explains a wide range of their values. The conductivity demonstrates “double percolation” under the condition $\sigma_2 \ll \sigma_1$, which is observed, for example, in systems formed by dispersing nanotubes in a liquid crystal matrix. The dielectric permittivity in the vicinity of an electric percolation thresholds

has a maximum.

Further, it is shown that the homogeneous shell model at $c < c_c$ describes sufficiently well the experimental data for the dielectric permittivity and electric conductivity of a specially prepared KCl-based system with Ag nanoparticles having an average radius of $R \approx 10$ nm and covered with a permeable oxide layer. In particular, the theory satisfies experimental data better than the scaling laws. For $c > c_c$, the power-law dependence of $\ln \sigma(r)$ was used to recover the known conductivity data. The estimates obtained for $\delta \approx 0.14 \div 0.18$ are close to those predicted by the experimenters $\delta \approx 0.1$. The obtained inhomogeneous structure of the oxide shell profile can be a result of an electron tunneling mechanism, which is confirmed by its shape and estimates of the characteristic tunneling length ($0.4 \div 1$ nm). Contributions in the profile of the effects noticeable at high concentrations, that were out of the experimental range (for example, the spill-out effect), cannot be detected due to the lack of required experimental data.

In the fifth section, we use the CGA to critically analyze differential scheme for calculating the effective dielectric permittivity of disordered systems, and demonstrates their limitations on example of the system of hard dielectric spheres in a dielectric matrix. It is shown that the known asymmetric Bruggeman model (AMB) can be obtained only under the following conditions: a) the concentration of the added component is low; b) the differences between the dielectric permittivities of the components are small. If, however, only the first condition, that satisfies the classical AMB statements, is fulfilled, we will obtain the improved AMB. It is shown that the new equations do not satisfy the Hashin-Shtrickman boundary conditions, which points to their limitation and inability to extrapolate the solutions of differential equations constructed for narrow concentration intervals on the entire concentration interval. The AMB formulas satisfy these conditions, but they are only applicable to a very narrow class of systems defined by conditions a) and b).

The main results of the thesis are as follows:

- A closed statistical model for quasistatic electrical response of macroscopically homogeneous and isotropic systems of particles with hard-core–penetrable-shell morphology is constructed based on the CGA.
- The results of the model for the static conductivity were successfully tested against numerical data obtained within the RRN algorithm for the model systems with electrically homogeneous and inhomogeneous shells; significant advantages over the Maxwell-Garnett, Bruggeman and Nakamura-Nan-Wieczorek models were demonstrated.
- We demonstrated applicability of the theory to quantitative processing of experimental data on the effective conductivity of composite solid and composite polymer electrolytes and to analysis of the role of various physico-chemical mechanisms in its formation.
- We demonstrated the theory’s applicability to the quantitative processing of the effective electric conductivity and dielectric permittivity of disordered insulator–conductor type composites. The dependence of the percolation threshold position on the geometric parameters of the shells was determined. The dependence of the effective critical indices for such systems on the geometric and electrical parameters of the components and the method of processing the experimental data is demonstrated.
- The general limitation of the differential scheme for analysis of the effective quasistatic electric parameters of disperse systems is shown.

Key words: compact group approach, core-shell model, electric conductivity, dielectric permittivity, disperse system, percolation, composite electrolytes, nanocomposites, differential scheme

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Публікації в наукових журналах:

- [1*] Sushko M. Ya. Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Cond. Matter Phys. — 2013 — Vol. 16 — No. 1 — 13401 — P. 1-10. (SJR Q3)
doi: 10.5488/CMP.16.13401
- [2*] Semenov A. K. On applicability of differential mixing rules for statistically homogeneous and isotropic dispersions / A. K. Semenov // J. Phys. Commun. — 2018. — Vol. 2. — No. 3 — 035045. — P. 1-8.
doi: 10.1088/2399-6528/aab060
- [3*] Sushko M. Ya. A mesoscopic model for the effective electrical conductivity of composite polymeric electrolytes. / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // J. Mol. Liq. — 2019. — Vol. 279 — P. 677-686. (SJR Q1)
doi: 10.1016/j.molliq.2019.02.009
- [4*] Sushko M. Ya. Rigorously solvable model for the electrical conductivity of dispersions of hard-core-penetrable-shell particles and its applications / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Phys. Rev. E — 2019. — Vol. 100. — 052601. — P. 1-14. (SJR Q1)
doi: 10.1103/PhysRevE.100.052601
- [5*] Семенов А. К. Вплив неоднорідності міжфазного шару на перколяційну поведінку провідності дисперсних систем типу ізолятор-провідник / А. К. Семенов // Фізика аеродисперсних систем. — 2020. — Т. 58. — прийнято до друку.

Тези доповідей на наукових конференціях:

1. Semenov A. Complex permittivity of disperse systems with penetrable particle-host interphase / A. Semenov, M. Sushko // 4-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, abstract – Lviv (Ukraine), 2012. — P. 175.

2. Семенов А.К. Роль межфазной границы в формировании проводимости и диэлектрической проницаемости мелкодисперсных систем / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 25-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2012. – P. 221.
3. Sushko M. Ya. Finding the parameters of the interphase layers in fine dispersions with dielectric spectroscopy studies near the electrical percolation threshold / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 5-th International Symposium: Methods and Applications of Computational Chemistry, abstract – Kharkiv (Ukraine), 2013. – P. 44.
4. Sushko M. Ya. Effect of interphase on the effective electrophysical parameters of fine dispersions and nanofluids / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 6-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, abstract – Kyiv (Ukraine), 2014. – P. 177.
5. Семенов А. К. Диэлектрическая проницаемость и проводимость дисперсных систем с неоднородной межфазной границей / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 26-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2014. – P. 163.
6. Semenov A. K. A model for conductivity and permittivity of heterogeneous systems with complex microstructures / A.K. Semenov, M.Ya. Sushko // 2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics, abstract – Dnipropetrovsk (Ukraine), 2015. – P. 1.
doi: 10.1109/YSF.2015.7333251
7. Бабий К. А Особенности электрической проводимости дисперсных систем на основе полимерных матриц / К.А. Бабий, А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 27-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2016. – P. 28.
8. Семенов А. К. Роль міжфазних шарів у формуванні провідних та діелектричних властивостей дисперсноподібних систем: модель та застосування / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // International conference: The development of innovation in Engineering, Physical and Mathematical Sciences, abstract –

- Mykolayiv (Ukraine), 2016. – P. 21.
9. Sushko M. Ya. Effective electrical conductivity of composite polymer electrolytes / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 8-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, abstract – Kyiv (Ukraine), 2018. – P. 81.
 10. Sushko M. Ya. Recent developments in the theory of electrodynamic homogenization of random particulate systems / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 5-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, abstract – Lviv (Ukraine), 2019. – P. 160.
 11. Semenov A. K. Hard-core–penetrable-shell model for effective electric parameters of random particulate systems / A.K. Semenov, M.Ya. Sushko // 7-th International Conference: Nanotechnologies and Nanomaterials, abstract – Lviv (Ukraine), 2019. – P. 257.
 12. Семенов А. К. Моделирование электрофизического відгуку дисперсних систем з твердим дисперсійним середовищем / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 28-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2019. – P. 90.

ЗМІСТ

СПИСОК ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ	19
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЕЛЕКТРО- ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕТЕРОГЕНИХ СИСТЕМ	26
1.1. Класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана	27
1.2. Межі допустимих значень ефективних властивостей	33
1.3. Методи вивчення задач перколяції провідності	37
1.4. Модель типу тверде ядро–проникна оболонка	39
1.5. Теорія SPFT для сильно неоднорідного середовища	43
1.6. Метод компактних груп неоднорідностей	48
1.7. Висновки	53
РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖУВАНА МОДЕЛЬ	55
2.1. Узагальнення МКГ для провідних систем	55
2.2. Знаходження $\hat{\epsilon}_f$	58
2.3. Застосування МКГ для моделі тверде ядро–проникна оболонка	59
2.3.1. Узагальнення на електрично неоднорідні оболонки	61
2.4. Висновки	65
РОЗДІЛ 3. ТЕСТУВАННЯ Й ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ ДО АНА- ЛІЗУ ПРОВІДНОСТІ КОМПОЗИТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	66
3.1. Тестування моделі на існуючих результатах симуляцій RRN	67
3.1.1. Аналіз алгоритму симуляцій	68
3.1.2. Результати тестування	71
3.2. Застосування до твердих композитних електролітів	76
3.2.1. Процедура обробки та аналізу експериментальних даних	77
3.2.2. Результати обробки концентраційної залежності	80

3.3.	Застосування до полімерних композитних електролітів	82
3.3.1.	Результати обробки концентраційних залежностей	83
3.3.2.	Відновлення температурних залежностей	89
3.4.	Висновки	91

РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРИЧНА ПЕРКОЛЯЦІЯ В СИСТЕМАХ ТИПУ ІЗО-

ЛЯТОР–ПРОВІДНИК З МІЖФАЗНИМ ШАРОМ 94

4.1.	Аналіз провідності моделі	94
4.1.1.	Поріг електричної перколяції	94
4.1.2.	Ефективні критичні індекси провідності	96
4.1.3.	Ефект “подвійної” перколяції	97
4.1.4.	Аналіз для випадку електрично неоднорідних оболонок	98
4.2.	Поведінка квазістатичної ефективної проникності	101
4.3.	Порівняння з експериментальними даними	103
4.4.	Висновки	108

РОЗДІЛ 5. КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО ПІДХО-

ДУ В РАМКАХ МКГ 109

5.1.	Побудова диференціальної схеми та аналіз результатів	109
5.1.1.	Переформулювання МКГ	109
5.1.2.	Побудова диференціальної схеми в рамках МКГ	113
5.1.3.	Спроба уточнення підходу АМБ	115
5.2.	Порівняння результатів з межами Хашина-Штрікмана	116
5.3.	Висновки	118

ВИСНОВКИ	120
--------------------	-----

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	122
--------------------------------------	-----

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ТА АПРОБА-	
ЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ	137

СПИСОК ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

МКГ – метод компактних груп

СМБ – симетрична модель Бруггемана

АМБ – асиметрична модель Бруггемана

RRN – Random Resistor Network

ТКЕ – тверді композитні електроліти

ПКЕ – полімерні композитні електроліти

$\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$ – ефективна комплексна діелектрична проникність

$\hat{\epsilon}_f$ – комплексна діелектрична проникність матриці \mathcal{M} допоміжної системи \mathcal{S}

ϵ – дійсна частина квазістатичної діелектричної проникності

σ – квазістатична електрична провідність

ω – циклічна частота тестуючого поля

c – об’ємна концентрація твердих ядер частинок

ϕ – об’ємна концентрація ядер разом з оболонками

c_c – положення порогу перколяції відносно концентрації ядер

d, R_1 – діаметр та радіус ядра, відповідно

t – товщина оболонки

δ, δ_M – відношення товщини оболонки t до радіусу ядра R_1

$\delta\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ – локальні відхилення комплексної проникності за рахунок компактної групи поблизу точки \mathbf{r}

u – відносна відстань до даної точки від поверхні ядра розглядуваної частинки: $u = (r - R_1)/R_1$

ς – σ , обезрозмірена на провідність матриці σ_0 : $\varsigma = \sigma/\sigma_0$

x – σ , обезрозмірена на провідність ядра σ_1 : $x = \sigma/\sigma_1$

y – ϵ , обезрозмірена на проникність ядра ϵ_1 : $y = \epsilon/\epsilon_1$

ВСТУП

Актуальність теми.

Актуальність роботи визначається як нагальними практичними задачами створення та застосування нових композитних матеріалів з бажаними та контрольованими електрофізичними властивостями (наприклад, тверді композитні та полімерні композитні електроліти), суттєво відмінними від властивостей природних речовин, так і необхідністю побудови і вдосконалення надійних теоретичних моделей для кількісного опису та діагностики їх характеристик.

Робота присвячена побудові та аналізу теоретичної моделі для опису найменш дослідженого, але найбільш поширеного типу тривимірних неупорядкованих систем, утворених диспергуванням частинок наповнювача в несучу матрицю. Ключовими, але далекими до свого розв'язання, проблемами при створенні послідовної теорії таких систем є врахування різного роду міжфазних ефектів (нерегулярність форми частинок; контактний опір; утворення оксидних шарів; формування високопровідних областей з підвищеною концентрацією дефектів чи іонів; аморфізація полімерної матриці тощо), зміна властивостей самої матриці (внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, зміни внутрішньої структури тощо) та послідовне врахування багаточастинкових поляризаційних та кореляційних ефектів.

Побудована в дисертаційній роботі аналітична теорія ефективного квазістатичного електричного відгуку неупорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка є багаточастинковою та дозволяє враховувати вплив міжфазних та матричних ефектів через моделювання одночастинкового електричного профілю комплексної діелектричної проникності оболонок. Здобуті основні теоретичні співвідношення між ефективною статичною електричною провідністю системи та електричними і геометричними

ми параметрами компонентів підтверджуються результатами їх порівняння з існуючими даними симуляцій методом Random Resistor Network (RRN) та спроможністю адекватно описувати широкі масиви експериментальних даних для ефективної квазістатичної провідності твердих композитних і полімерних композитних електролітів, ефективних електричної провідності та діелектричної проникності в околі порогу електричної перколяції в системі діелектрик-провідник із міжфазним шаром. Теорія також дозволяє показати непослідовність та обмеженість поширеної диференціальної схеми для обчислення ефективних електричних параметрів гетерогенних систем.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі теоретичної фізики та астрономії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, а також є складовою частиною досліджень, які проводились за держбюджетними темами “Дослідження термодинамічних, критичних та кінетичних властивостей рідких металів та їх сплавів” No 0118U000202, та “Рівняння стану, термодинамічні та кінетичні властивості нанофлюїдів. Дослідження структурування нанофлюїдів на основі кореляційної спектроскопії та спектроскопії діелектричної проникності” No 113U000374.

Мета і задачі дослідження.

Метою роботи є побудова теорії ефективних електричних властивостей неупорядкованих дисперсних систем частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка. У зв'язку з цим були поставлені такі *задачі*:

1. Розробити теорію електродинамічної гомогенізації неупорядкованих систем провідних частинок у рамках методу компактних груп (МКГ) [1–4], для чого узагальнити та замкнути МКГ для випадку провідних частинок.
2. Проаналізувати в рамках цієї теорії ефективні електричні властивості модельних неупорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка та протестувати теорію шляхом порівняння

отриманих результатів з даними числових симуляцій.

3. Дослідити застосовність теорії до опису електричних властивостей твердих та полімерних композитних електролітів.
4. Дослідити застосовність теорії до опису електричної перколяції в дисперсноподібних композитах.
5. Виконати в рамках МКГ критичний аналіз диференціальної схеми обчислення ефективних електрофізичних параметрів гетерогенних систем.

Об'єкт, предмет та методи дослідження.

Об'єкт дослідження: невпорядковані дисперсні системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка.

Предмет дослідження: ефективні електрична провідність та діелектрична проникність.

Методи дослідження. У роботі був використаний метод компактних груп неоднорідностей [1–4], який дозволяє врахувати багаточастинкові поляризаційні і кореляційні ефекти в довгохвильовому наближенні без їх надмірної модельної деталізації.

Наукова новизна отриманих результатів.

В роботі отримано наступні результати:

- В рамках методу компактних груп неоднорідностей побудовано внутрішньо замкнену статистичну модель квазістатичного електричного відгуку макроскопічно однорідних та ізотропних дисперсних систем частинок з морфологією типу тверде ядро–проникна оболонка.
- Показано адекватність моделі для опису концентраційних залежностей статичної провідності, отриманих методом числових симуляцій RRN для модельних систем з електрично однорідними та неоднорідними оболонками, та її суттєві переваги над моделям Максвелла-Гарнетта, Бруггемана та Накамури-Нана-Вечорика.
- Показано застосовність теорії до кількісного опису експерименталь-

них даних з ефективної провідності твердих композитних та полімерних композитних електролітів та аналізу ролі різних фізико-хімічних механізмів у її формуванні. Внески останніх можна ефективно врахувати через модельний профіль комплексної діелектричної проникності проникних оболонок.

- Показано застосовність теорії до кількісного опису ефективних діелектричної провідності та діелектричної проникності твердих неупорядкованих композитів з міжфазним проникним шаром в околі порогу електричної перколяції. Встановлено залежність положення порогу перколяції від геометричних параметрів оболонки. Продемонстровано залежність ефективних критичних індексів для таких систем від геометричних та електричних параметрів компонентів та способу обробки експериментальних даних.
- Показано загальну обмеженість диференціальної схеми для аналізу ефективних квазістатичних електричних параметрів дисперсних систем.

Практичне значення отриманих результатів.

Розвинута теорія може розглядатися як новий гнучкий інструмент для аналізу та діагностики ефективних електрофізичних параметрів широкого кола практично важливих неупорядкованих композитних систем, включаючи тверді композитні та полімерні композитні електроліти, системи типу ізолятор–провідник з міжфазним шаром, колоїди тощо. Методи, використані в роботі, можуть бути застосовані для побудови нових теоретичних моделей ефективних електрофізичних властивостей інших багатофазних систем зі складною мікроструктурою.

Особистий внесок здобувача.

Три статті [1*, 3*, 4*] виконані у співавторстві з науковим керівником. Загальна постановка задач статей [1*, 3*, 4*] та метод компактних груп неоднорідностей належать доц. Сушку М.Я. При роботі над цими статтями здобувач

брав участь в пошуку та аналізі пов'язаних з ними теоретичних матеріалів та експериментальних даних, виконував з науковим керівником паралельні взаємоконтролюючі теоретичні розрахунки та обробки даних симуляцій та експерименту, брав участь в аналізі, інтерпретації результатів та підготовці їх до опублікування. Також здобувачем було виказано ідею про використання крайових умов для встановлення способу замикання процедури гомогенізації, виявлено проблеми, що виникають при відображенні результатів досліджуваної моделі на результати існуючих комп'ютерних симуляцій, запропоновано спосіб відновлення провідності реальної матриці через параметри дальньої частини модельного профілю провідності оболонки.

Постановка задач статей [2*, 5*] та їх розв'язання належать здобувачеві.

Апробація результатів дисертації.

Результати дисертації доповідалися на семінарах кафедри теоретичної фізики, та були представлені автором на наукових конференціях/школах/семінарах, з яких дванадцять міжнародних:

1. 4-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv, Ukraine, 2012.
2. 25-th International Conference: Disperse Systems, Odesa, Ukraine, 2012.
3. 5-th International Symposium: Methods and Applications of Computational Chemistry, Kharkiv, Ukraine, 2013.
4. 6-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kyiv, Ukraine, 2014.
5. 26-th International Conference: Disperse Systems, Odesa, Ukraine, 2014.
6. 2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics, Dnipropetrovsk, Ukraine, 2015.
7. 27-th International Conference: Disperse Systems, Odesa, Ukraine, 2016.
8. International conference: The development of innovation in Engineering, Physical and Mathematical Sciences, Mykolayiv, Ukraine, 2016.
9. 8-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kyiv, Ukraine, 2018.

10. 5-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv, Ukraine, 2019.
11. 7-th International Conference: Nanotechnologies and Nanomaterials, Lviv, Ukraine, 2019.
12. 28-th International Conference: Disperse Systems, Odesa, Ukraine, 2019.

Структура та обсяг роботи.

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатку. Загальний обсяг дисертації становить 133 сторінки, обсяг основного тексту – 99 сторінок. Робота містить 8 таблиць, 44 малюнки. Список використаних джерел включає 120 найменувань.

РОЗДІЛ 1

МЕТОДИ ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕТЕРОГЕНИХ СИСТЕМ

Створення гетерогенних систем з наперед заданими електрофізичними властивостями (діелектричною проникністю ε_{eff} та електричною провідністю σ_{eff}) є однією з нагальних сучасних задач матеріалознавства та виробництва. Найбільш розповсюдженими та затребуваними, але найменш дослідженими є макроскопічно однорідні та ізотропні тривимірні гетерогенні системи, утворені диспергуванням частинок наповнювача в насучу матрицю (тверді композитні та полімерні композитні електроліти [5–7]; системи типу ізолятор–провідник [8, 9]; коллоїди та нанорідини [10, 11] тощо).

В даному розділі наведено критичний аналіз основних підходів, які використовуються для опису електрофізичних властивостей таких систем: класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана; методи знаходження меж для значень цих властивостей; методи опису впливу перколяційних ефектів; модель тверде ядро–проникна оболонка, як спосіб врахування міжфазних ефектів, та спроби її реалізації для опису композитних електролітів; теорія SPFT (strong-property-fluctuation theory) для сильно неоднорідного середовища; та метод компактних груп неоднорідностей (МКГ), який кладеться за основу подальших досліджень.

Для опису суті методів та демонстрації структури співвідношень, якщо не буде зазначено інше, буде розглянута немагнітна статистично однорідна та ізотропна тривимірна двофазна система \mathcal{D}_0 , що складається з N сферичних частинок. У даному розділі й надалі для розрахунків буде використовуватись система СГС(Е).

1.1. Класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана

Перші кроки опису електрофізичних властивостей гетерогенних систем були зроблені Фарадеєм та Максвеллом в середині 19-ого століття при побудові бази теорії електромагнітизму. В класичній роботі Фарадея [12] були зроблені перші спроби опису оптичних властивостей дисперсій металевих частинок; Максвелл в роботі [13] розглянув просту тривимірну двокомпонентну систему, що складалась з металевих кульок провідністю σ_1 , рівномірно диспергованих в матриці провідністю σ_0 . Спочатку він знайшов електростатичний потенціал всередині та зовні однієї сфери, користуючись принципом неперервності. Далі, він розглянув потенціал N електрично не взаємодіючих куль вдалі від них, вважаючи, що вони знаходяться всередині більшої сфери, на поверхні якої потенціал дорівнює потенціалу такої ж сфери з однорідною шуканою провідністю σ_{eff} . Співвідношення для останньої має наступний вигляд:

$$\frac{\sigma_{\text{eff}} - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_{\text{eff}}} = c \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_1},$$

де c – об’ємна концентрація частинок в системі. В роботі Лорда Релея [14], де вивчалась провідність періодично розподілених куль в матриці з різними провідностями, показано, що підхід Максвелла є добрим першим наближенням до опису σ_{eff} таких систем та бере до уваги тільки дипольні вклади. Пізніше такий підхід був використаний Максвеллом-Гарнеттом [15] для вивчення коефіцієнту заломлення в середовищах з металевими частинками. Для систем з діелектричними компонентами, ефективну діелектричну проникність ε_{eff} в рамках підходу МГ можна знайти розглядаючи дипольний момент одиниці об’єму гетерогенної системи, як суму дипольних моментів окремих частинок, які виражаються через їх діелектричні проникності та проникність матриці. Наприклад, для системи \mathcal{D}_0 діелектричних куль з проникністю ε_1 , рівномірно розподілених в матриці проникністю ε_0 співвідношення для знаходження ε_{eff} буде мати наступний вигляд [16, 17]:

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{eff}}} = c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_1}. \quad (1.1)$$

Якщо йде мова про багатоконпонентну систему куль n типів, рівняння (1.1) перепишеться у вигляді [16]:

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{eff}}} = \sum_{j=1}^n c_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_j}, \quad (1.2)$$

де c_j – об’ємна концентрація частинок j -ого типу з проникністю ε_j . Узагальнення підходу МГ на комплексні значення проникностей відомо в літературі, як підхід Максвела-Вагнера-Сілларса [18, 19].

Одним з головних недоліків підходу МГ є те, що це суттєво одночастинкове наближення, яке не може використовуватись коли багаточастинковими поляризаційними та кореляційними ефектами неможливо знехтувати. Крім цього, підхід МГ для систем еліпсоїдальних частинок при великих концентраціях ($c \rightarrow 1$) дає нефізичні результати [17]. Якщо йде мова про багатозфазні системи, то при концентраціях включень, що відповідають стану коли вся система зайнята лише дисперсною фазою, ефективні характеристики, в рамках підходу МГ, ще будуть залежати від характеристик матриці (див. (1.2)). Різноманітні узагальнення та поліпшення цього підходу можна знайти в [20].

Паралельно в ці роки було створено багато інших підходів для опису електрофізичних властивостей багатоконпонентних систем, переважна більшість яких є емпіричними та застосовними лише для одного типу систем, або обмежуються декількома мультипольними вкладками для ідеалізованих систем із заданою структурою [21]. Наприклад, Гледстоун та Дейл [22] при розгляданні заломлення світла в рідинах запропонували розглядати ефективну діелектричну проникність суміші як взвішане середнє між її компонентами. Для двоконпонентної системи вираз для ε_{eff} матиме вигляд:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = (1 - c)\varepsilon_0 + c\varepsilon_1,$$

де c – об’ємна концентрація фази з проникністю ε_1 ; ε_0 – проникність другої фази. Іншим добре відомим емпіричним підходом, який узагальнює підхід Гледстоуна та Дейла, є емпіричний підхід Ліхтенекера [23, 24]:

$$\varepsilon_{\text{eff}}^k = (1 - c)\varepsilon_0^k + c\varepsilon_1^k,$$

де параметр k належить до проміжку $[-1, 1]$; при $k = 0$ це рівняння приймає класичну логарифмічну форму [23, 25]:

$$\ln \varepsilon_{\text{eff}} = (1 - c) \ln \varepsilon_0 + c \ln \varepsilon_1. \quad (1.3)$$

Однак в чисельних роботах [26–29] показано, що такі підходи можуть бути використані для інтерполяції окремих типів систем, але не можуть бути узагальнені для отримання більш точних результатів.

Якісне вдосконалення моделювання ефективних властивостей гетерогенних систем було розроблено Бруггеманом [30] та іншими вченими того часу, які запропонували розглядати ці системи в рамках підходу ефективного середовища [31]. Вважається, що кожен з компонент системи (включаючи матрицю) можна розглядати окремо, як усамітнену частинку, що знаходиться в середовищі з ефективною проникністю (провідністю) шуканого середовища ε_{eff} (σ_{eff}), властивості якого формуються всіма іншими компонентами системи. Іншими словами, вважається, що локальне електромагнітне поле однакове для кожного з компонентів системи, не збурене присутністю інших компонентів, та еквівалентне полю в середовищі з проникністю ε_{eff} (провідністю σ_{eff}). Наприклад, для розглянутої системи \mathcal{D}_0 діелектричних куль проникністю ε_1 в діелектричній матриці проникністю ε_0 , співвідношення для ε_{eff} в рамках такого підходу формально можна отримати із підходу МГ для трьохфазної системи ($n = 2$ в (1.2)), що складається з однакових частинок двох сортів ε_0 та ε_1 з об'ємними концентраціями $(1 - c)$ та c , відповідно, які знаходяться в “ефективному” середовищі з проникністю ε_{eff} :

$$(1 - c) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_0} + c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1} = 0.$$

Аналогічне співвідношення можна знайти для ефективної провідності σ_{eff} двокомпонентної системи [32]:

$$(1 - c) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} = 0. \quad (1.4)$$

Цей підхід узагальнюється на багатofазні системи несферичних та анізотропних частинок з комплексними проникностями/провідностями компонент,

нелінійні системи тощо, та став основою для цілого ряду теорій, що досі застосовуються та розвиваються [17, 33–35].

По-перше, зазначимо, що підхід ефективного середовища Бруггемана нехтує міжчастинковими взаємодіями та не чутливий до деталей мікроструктури. Тому цей метод є досить точним при низьких значеннях c , коли цими ефектами можна знехтувати, та зводиться до піходу МГ у наближенні $c \rightarrow 0$. Крім цього, точні розрахунки для регулярно впорядкованих систем провідних куль в непровідній матриці показують [36–38] нескінченний зріст ε_{eff} коли кількість сфер стає достатньою для їх контакту. По-друге, цей підхід застосовний лише для довжин хвиль тестуючого поля, набагато більших ніж типовий розмір неоднорідностей; для менших довжин слід враховувати внески багаточастинкових ефектів перевипромінювання [21, 29, 39]. Підхід Бруггемана для еліпсоїдальних частинок дає нефізичні результати [40–42]. Також треба зазначити, що в рамках цього підходу вважається, що компонента матриці має таку ж саму форму, як частинки, що фізично не виправдано [43]. Ці та інші питання щодо недоліків та границь застосування підходу Бруггемана можна знайти в [17, 27, 34, 44].

Підхід ефективного середовища Бруггемана відноситься до класу так званих симетричних підходів розглядання мікроструктури гетерогенної системи, в рамках яких кожна з компонент системи (матриця та частинки дисперсної фази) розглядаються еквівалентним чином. Через це надалі цей підхід будемо називати симетричною моделлю Бруггемана (СМБ). Класичним прикладом асиметричного підходу є підхід МГ, де при розгляданні системи робиться чітке розмежування між термінами “матриця” та “частинки”, тобто фази частинок та матриці в рамках цього формалізму розглядаються по різному.

Ідею асиметричного розгляду системи також можна реалізувати й в рамках підходу ефективного середовища. Розглянемо систему \mathcal{D}_0 , та припустимо, що значення ефективного відгуку відомо при деякій концентрації c включень та дорівнює a . Ставиться задача знаходження ефективного проникності a' цієї системи після збільшення концентрації частинок на малу величину Δc (див.

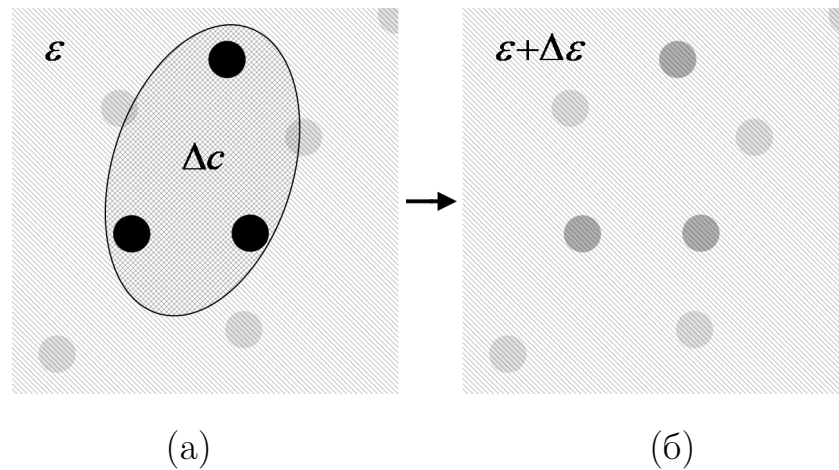


Рис. 1.1: Схематичне представлення диференціального алгоритму АМБ: (а) додавання порції нових частинок з концентрацією $\Delta c/(1 - c)$ у вільній від частинок області в дане ефективне середовище з проникністю ε (світліша область) призводить до (б) формування нового ефективного середовища з проникністю $\varepsilon + \Delta \varepsilon$, що грає роль матриці для наступної порції включень. Таким чином, попередні порції електрично взаємодіють з новими тільки за рахунок ефективного середовища (нові частинки зображені темніше).

рис. 1.1а) при умові, що ε змінюється на $\Delta \varepsilon$, та вважаючи розподіл частинок до та після додавання рівноважним. Одним з можливих варіантів вирішення цієї задачі є асиметрична модель Бругемана [30] (АМБ): вважається, що нова порція частинок (з концентрацією $\Delta c/(1 - c)$ у вільній від вже присутніх в системі частинок області) після її додавання може розглядатися окремо на фоні ефективної проникності ε . Іншими словами, робиться припущення, що для будь-якого значення c взаємодія між старими частинками та новими може бути замінена взаємодією нових частинок з ефективним середовищем, сформованим старими частинками (див. рис. 1.1б). Тому вважаючи концентрацію $\Delta c/(1 - c)$ достатньо малою, нову проникність ε' можна шукати за стандартним законом Максвела-Гарнетта (1.1) для нової порції частинок в матриці з проникністю ε :

$$\frac{\Delta c}{1 - c} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1} = \frac{\varepsilon' - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon'} = \frac{\Delta \varepsilon}{3\varepsilon + \Delta \varepsilon} \quad (1.5)$$

З цих припущень видно, що в рамках АМБ при будь-якій концентрації ефе-

ктивна проникність формується рекурсивним чином, крок за кроком за законом Максвела-Гарнетта. Числові методи вирішення рівняння (1.5) носять назву поступового (“інкрементного”) підходу Максвела-Гарнетта (incremental Maxwell-Garnett formalism) [45, 46].

Переходячи до нескінченно малих в (1.5), отримуємо диференціальне рівняння:

$$\frac{dc}{1-c} = \frac{d\varepsilon (2\varepsilon + \varepsilon_1)}{3\varepsilon (\varepsilon_1 - \varepsilon)}, \quad (1.6)$$

що має особливість в точці $c = 1$, а рішення в цій точці має задовольняти рівності $\varepsilon = \varepsilon_1$. Закон АМБ отримуємо інтегруючи ліву частину (1.6) в межах від нуля до c та праву – від ε_0 до шуканого значення ε_{eff} :

$$1 - c = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1} \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\text{eff}}} \right)^{1/3}. \quad (1.7)$$

Аналогічним чином знаходиться рівняння АМБ для випадку, коли включеннями вважаються порції матеріалу матриці, що зменшують кількість частинок [47]:

$$-\frac{dc}{c} = \frac{d\varepsilon (2\varepsilon + \varepsilon_0)}{3\varepsilon (\varepsilon_0 - \varepsilon)}; \quad (1.8)$$

$$c = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{\text{eff}}} \right)^{1/3}. \quad (1.9)$$

Узагальнення цього методу для комплексних проникностей носить назву моделі Бруггемана-Ханая або Максвела-Вагнера-Ханая [47, 48]).

Підходи АМБ добре застосовні до емульсій типу вода-олія/олія-вода при частотах тестуючого поля порядку ГГц [48], пористих каменевих систем [47] тощо, але за визначенням цей метод побудовано на базі методу МГ, введенням ефективного середовища Бруггемана, тож він є одночастинковим. Тому на нього розповсюджуються всі зауваження, зазначені вище. Сам диференціальний підхід може бути використаний для отримання й інших класичних підходів, наприклад, логарифмічного підходу Ліхтенекера (1.3) [25] та підходу Луенги для двокомпонентних систем з малим контрастом провідностей компонент [49]:

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{1/3} = (1 - c)\varepsilon_0^{1/3} + c\varepsilon_1^{1/3}.$$

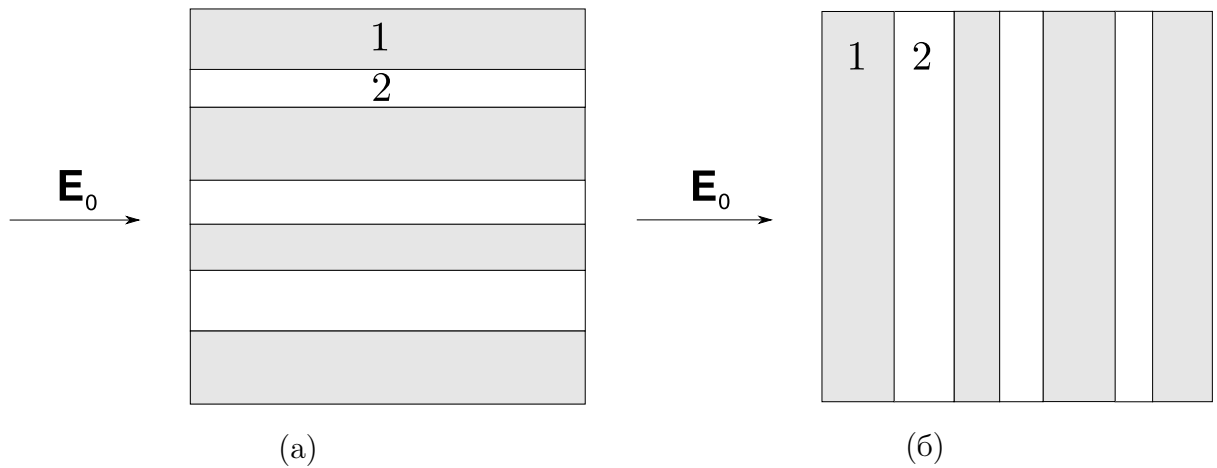


Рис. 1.2: Фізична інтерпретація границь Вінера двофазної системи (номера областей позначають індекси фаз в тексті): (а) верхня границя – плоско-паралельні пластини по відношенню до зовнішнього поля E_0 ; (б) нижня границя – послідовно впорядковані пластини по відношенню до поля E_0 .

В розділі 5 буде показано, що у квазістатичному наближенні диференціальний підхід є суттєво обмеженим та застосовним лише для вузького класу систем на певних концентраційних інтервалах.

1.2. Межі допустимих значень ефективних властивостей

В загальному випадку неможливо точно визначити ефективні властивості тієї чи іншої гетерогенної системи, через необхідність врахування низки неконтрольованих та часто невідомих процесів, особливостей мікроструктури та статистичного розподілу тощо. Тому іншим підходом вивчення ефективних властивостей є знаходження меж $[a^-; a^+]$ (a позначає ε чи σ) їх можливих значень для відповідних класів систем. Чим більше інформації взято до уваги про відповідний клас (мікроструктура, внутрішня симетрія, присутні процеси та механізми тощо) тим більш точними будуть ці межі, що підтверджується числовими розрахунками [42, 50]. Існує велика кількість методів їх знаходження [27, 34, 42, 51], які належать до, так званої, теорії гомогенізації.

Перші межі для гетерогенних систем були отримані Вінером [52], який розглянув два випадки мікроструктури двофазної системи (рис. 1.2): (а) паралельно (по відношенню до зовнішнього поля E_0) впорядковані пластини

різної товщини, що мають характеристики проникності/провідності a_1 й a_2 та об'ємні долі c_1 та $c_2 = 1 - c_1$ (верхня границя a^+ ; рис. 1.2а); (б) ті ж самі пластини, але послідовно впорядковані (нижня границя a^- ; рис. 1.2б). Вирішуючи відповідні електростатичні задачі отримаємо:

$$a^- = \left(\frac{c_1}{a_1} + \frac{c_2}{a_2} \right)^{-1}$$

$$a^+ = c_1 a_1 + c_2 a_2.$$

Ці межі застосовні для будь-якої двофазної системи, а тому є найбільш загальними, та можуть бути розвинені для комплексних проникностей/провідностей [53].

Наступні дослідження в цій сфері були направлені на уточнення цих меж, за рахунок розглядання різних конкретних симетрій та мікроструктур [27, 34, 42]. Для тривимірних двофазних макроскопічно однорідних та ізотропних гетерогенних систем частинок найбільш загальними межами, є межі Хашина-Штрікмана [17, 27, 34, 42, 54], які було отримано в рамках варіаційного принципу розглядаючи задачу знаходження стаціонарної точки функціоналу електростатичної енергії поля в гетерогенній системі. Такий підхід веде до наступних співвідношень:

$$a^- = a_1 + \frac{3c_2 a_1 (a_2 - a_1)}{3a_1 + c_1 (a_2 - a_1)};$$

$$a^+ = a_2 + \frac{3c_1 a_2 (a_1 - a_2)}{3a_2 + c_2 (a_1 - a_2)}.$$
(1.10)

За допомогою простих алгебраїчних маніпуляцій, можна показати [27], що ці границі співпадають зі співвідношенням МГ (1.1) для системи твердих куль: a^- дорівнює ефективній проникності/провідності системи, що складається куль проникністю/провідністю a_1 , диспергованих в матрицю з проникністю/провідністю a_2 ; для a^+ – навпаки. Іншими словами, ці границі відповідають ефективним значенням a_{eff} системи, що складається з щільно упакованих взаємо-непроникних шарів різного діаметру, з морфологією типу тверде ядро–тверда оболонка (див. рис. 1.3) [34]. Якщо фаза ядра “1” має більш ви-

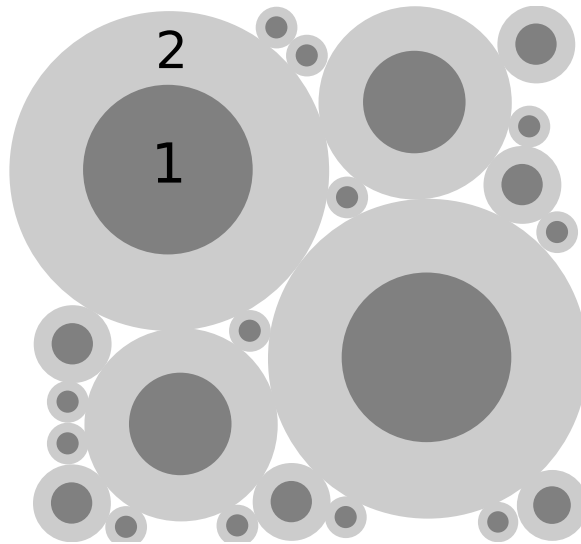


Рис. 1.3: Фізична інтерпретація границь Хашина-Штрікмана двофазної системи: дисперсна система розглядається, як щільно упакована сукупність сфер (темні області “1”) різного діаметру із зовнішньою непроникною оболонкою (світлі області “2”); верхня границя досягається при $a_2 > a_1$, а нижня – при $a_2 < a_1$.

соке значення a ніж фаза оболонки “2” ($a_1 > a_2$) досягається нижня межа $a_{\text{eff}} = a^-$; якщо $a_2 > a_1$ отримуємо верхню межу $a_{\text{eff}} = a^+$.

Варіаційний принцип Хашина-Штрікмана може бути використано для узагальнення цих меж на багатофазні та анізотропні систем, системи з комплексними значеннями проникностей/провідностей компонент тощо [27, 34, 42]. Більш того, цей підхід може бути використано для отримання більш точних меж, залучаючи все більше інформації про мікроструктуру системи. Такі межі часто називають “поліпшеними межами” (“improved bounds”) [27, 42] в тому сенсі, що вони містять більше інформації ніж та, яку надає об’ємна концентрація, та є точнішими ніж межі Хашина-Штрікмана. Строго кажучи, межі Хашина-Штрікмана (1.10) залежать від властивостей парної кореляційної функції [42, 55], тому що саме вона визначає клас систем, до яких застосовні межі; зокрема, для макроскопічно однорідних та ізотропних систем парна кореляційна функція залежить лише від відстані між двома точками, тож можна показати [55, 56], що її внесок в другому порядку розкладу a_{eff}

за ступенями величини $(a_2 - a_1)/a_1$ зануляється через особливості кутової частини підінтегральної функції. Внески вищих порядків кореляційних функцій [42, 55, 57] вже не будуть демонструвати таких властивостей, тому межі Хашина-Штрікмана для макроскопічно однорідних та ізотропних систем вважаються найбільш точними межами, які залежать лише від об'ємної концентрації. Межі Вінера також можна отримати в рамках варіаційного принципу розглядаючи внески лише одночастинкових кореляційних функцій [42]. Зазначимо, що розглянута СМБ (1.4) задовільняє межах Хашина-Штрікмана (1.10), але не задовільняє існуючим межах вищих порядків [42].

Для розрахунку полішнених меж вищих порядків необхідно знати вигляд багаточастинкових кореляційних функцій, знаходження яких є дуже нетривіальною задачею вже в наближенні твердих сфер. Стверджується [42], що чим більше інформації відомо про багаточастинкові кореляційні функції тим більш вузькими будуть межі. Це твердження базується на результатах спроб відновлення мікроструктури статистичних систем в рамках методів стахостичної оптимізації [50], які свідчать про те, що чим більше та точніше визначено кореляційних функцій, тим точніше можна відновити мікроструктуру системи. Взагалі то кажучи, на основі цих результатів неможливо сказати які порядки кореляційних функцій будуть більше впливати на системи, особливо поблизу та за порогом перколяції та для систем з великим контрастом в значеннях провідностей/проникностей компонент. Також, виникає питання про те, як ведуть себе ефективні властивості таких відновлених систем з ростом врахованих кореляційних внесків.

Істотні результати в напрямі отримання цих меж були отримані Бергманом [58, 59], Мільтоном [34], Торкватто [42, 55] та ін.. Крім варіаційного принципу є ще низка інших підходів для отримання меж [27, 34, 42, 51, 60], серед яких одними з найпотужніших є метод компенсованої компактності [34, 61] та методи математичної теорії міри, розвинені для вивчення гомогенізації в диференціальних рівняннях [62]; ці методи дали початок розвитку математичної теорії гомогенізації [51, 60].

1.3. Методи вивчення задач перколяції провідності

Однією з істотних переваг СМБ перед підходами типу МГ та АМБ є передбачення перколяційної поведінки провідності, що проявляється головним чином у вигляді різкої зміни ефективної провідності на вузьких концентраційних інтервалах в системах з істотними різницями в провідностях компонент. Сам термін “перколяція” та математичне вивчення цього ефекту з’явилися пізніше СМБ в роботі Бродбента і Хаммерслі у 1957 році [63]. Після цієї роботи та фундаментальних робіт в сфері критичних явищ в фізиці, теорія перколяції почала досить стрімко розвиватись та отримала сильну математичну базу [28, 64–69] й широке застосування не тільки в фізиці [39, 65].

Ефект перколяції провідності виникає за рахунок формування високопровідних шляхів (перколяційних кластерів), що простягаються через всю систему, утворених компонентами з більш високою провідністю. Для системи твердих куль при $\sigma_1 \gg \sigma_0$ такі шляхи формуються за рахунок безпосереднього контакту між цими кулями. Концентрацію куль (високопровідної компоненти) c_c , при якій виникає такий кластер, називають порогом перколяції. В околі цієї точки провідність системи σ_{eff} на практиці інтерполюють степеневими законами:

$$\sigma_{\text{eff}} \sim \begin{cases} (c_c - c)^{-s}, & c < c_c, \\ (c - c_c)^t, & c > c_c, \end{cases} \quad (1.11)$$

де s і t – перколяційні критичні індекси провідності. За визначенням [42, 65, 68, 69], індекс t вводиться для систем з нульовою провідністю матриці, а індекс s – для систем з нульовим опором дисперсної фази.

В рамках теорії перколяції, ці індекси та поріг перколяції вважаються фіксованими для відповідного класу мікроструктури системи та залежать лише від розмірності простору – концепція універсальності [42, 65, 69]. Для системи \mathcal{D}_0 високопровідних куль $s \approx 0.73$, $t \approx 2$ [65], $c_c \approx 0.183$ [70]. Зазначимо, що в рамках СМБ (1.4) та його модифікацій ці характеристики мають інші значення ($s = t = 1$, $c_c = 1/3$), які не підтверджується на числових симуляціях [42, 64, 65]. Крім цього, СМБ передбачає залежність порогу перколяції від

форми самих частинок для макроскопічно однорідних та ізотропних систем, що суперечить [41] концепції універсальності. Ця концепція та вивчення систем в рамках теорії перколяції з залученням скейлінгвих співвідношень дає можливість вивчати колективну поведінку великих класів мікроструктур систем. Однак для більшості мікроструктур задачі теорії перколяції можуть бути вирішені тільки числовими методами. Крім цього, досі не існує повного розуміння перколяційної моделі критичної поведінки таких систем, а саме близьких та дальніх кореляційних ефектів.

Теорія перколяції дає змогу дуже точно вивчати вплив структурних ефектів на ефективну провідність в околі порогу перколяції, але не дає відповідь на її поведінку за межами цієї області. Однією із найбільш успішних спроб поліпшення СМБ та розширення меж теорії перколяції є емпіричний підхід МакЛачлана [71, 72]. Цей підхід базується на введенні в СМБ підгінних параметрів s , t так, щоб поблизу c_c він давав степеневу поведінку (1.11) для σ_{eff} . Підхід МакЛачлана отримав широке застосування, як простий інструмент опису експериментальних залежностей σ_{eff} систем, що демонструють перколяційну поведінку, використовуючи лише три підгінних параметри: s , t , c_c . Він також може бути застосований до систем з компонентами, що мають комплексні проникності [73]. Основним недоліком підходу МакЛачлана є суттєво емпіричним та не дає ніякої інформації щодо причин формування відповідних значень його параметрів. Крім цього, він навіть якісно не спроможний описати немонотонну поведінку провідності, що виникає, наприклад, в композитних електролітах [5, 7, 74].

Результати застосування підходу МакЛачлана та окремих скейлінгових співвідношень (1.11) до реальних систем з однаковою мікроструктурою, але з різними матеріалами складових та/або різними способами виготовлення, суперечать концепції універсальності. Наприклад, значення індексу t може лежати у проміжку $1.5 \div 2$ [75], а в деяких експериментах можуть бути отримані й більші значення [75, 76]; значення індексу s зазвичай лежать у проміжку $0.7 \div 1.0$ [75]. Положення порогу перколяції в таких системах також не

є фіксованим. Наприклад, в роботі [8] для двох серій однакових експериментів з вимірювання ефективної квазістатичної діелектричної проникності ε_{eff} системи частинок Ag з оксидним поверхневим шаром, диспергованих в полікристалічній матриці KCl, в рамках обробки скейлінговим співвідношенням (1.11) при $c < c_c$, були отримані дві різні пари значень порогу перколяції та індексу s . Це виникає за рахунок того, що не враховані фізико-хімічні процеси та ефекти, які впливають на формування ефективних властивостей (в тому числі, перколяційних характеристик) в системі. Як вже було зазначено на початку розділу 1.2, неможливо врахувати (а часто навіть дізнатися про) всі ці ефекти в системі через те, що вони істотним чином можуть залежати від низки факторів (особливостей структури компонент системи, способу виготовлення зразків та самих компонент тощо). Одним з найважливіших факторів, які слід враховувати при вирішенні задачі знаходження ефективних характеристик системи, є врахування міжфазних ефектів, що присутні у тій чи іншій системі, основні з яких часто вдається відокремити (формування оксидних шарів на поверхні металевих частинок [8, 9]; утворення високопровідних шарів просторового заряду в твердих композитних електролітах [75] та області аморфізованого полімеру в полімерних композитних електролітах [7]; формування подвійних електричних шарів в колоїдах [11]). Іншим фактором є зміна властивостей самої матриці, наприклад, внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, змін внутрішньої структури тощо.

1.4. Модель типу тверде ядро–проникна оболонка

Одним із найбільш розповсюджених підходів врахування міжфазних ефектів в багаточастинкових системах є вивчення останніх в рамках моделі системи неупорядкованих частинок з морфологією ядро–оболонка (рис. 1.4) [17, 42]. Найбільш розповсюдженою та вивченою є модель тверде ядро–тверда оболонка, яка досить легко може бути використана в рамках класичних підходів [17, 27]. Наприклад, автори роботи [77] узагальнили підхід МГ для частинок з твердим міжфазним шаром, що дало змогу описати відновити дані

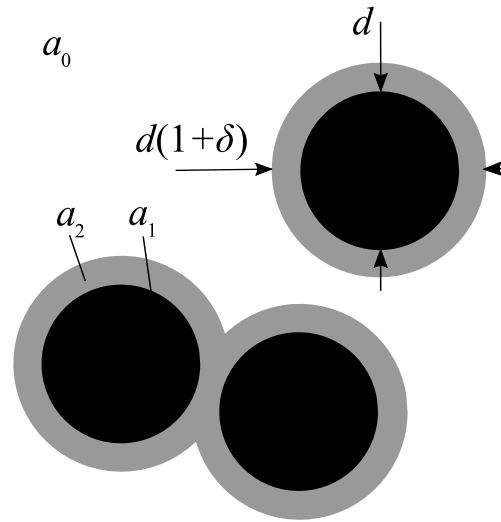


Рис. 1.4: Модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, диспергованих в однорідній матриці з проникністю/провідністю a_0 (біла область). Кожна частинка має радіус R_2 та складається з твердого ядра радіусом $R_1 = d/2$ та проникністю/провідністю a_1 (чорні області) та концентричної оболонки товщиною $R_1\delta$ та проникністю/провідністю a_2 (сірі області).

для діелектричної проникності композитів на основі епоксидної смоли з різними типами діелектричних включень. Модель тверде ядро–тверда оболонка також застосовується в теорії провідності колоїдних суспензій [11, 78], як найпростіше наближення в рамках коміркової моделі [42, 78]. Однак переважна більшість ефектів (нерегулярність форми частинок; контактний опір; формування високопровідних областей з підвищеної концентрацією дефектів чи іонів; аморфізація полімерної матриці навколо частинок; подвійні електричні шари тощо) передбачають проникність оболонок.

Модель системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка (soft shell model, cherry-pit model, inverse “sweese-cheese” model [42]; рис. 1.4) є більш гнучкою та може врахувати більшу кількість ефектів ніж модель тверде ядро–тверда оболонка. За допомогою цієї моделі можна пояснити, наприклад, ефект подвійної перколяції в рідкокристалічних системах з диспергованими нанотрубками [79, 80], релаксаційні процеси в системах стрижнів [81], немонотонну поведінку ефективної провідності полімерних композитних ел-

ктролітів [74] тощо. Але на відміну від моделі тверде ядро–тверда оболонка, аналітичне вивчення цієї моделі вже у випадку електрично однорідних оболонок набагато складніше навіть в рамках моделей МГ та СМБ: виникає питання, що вважати окремою частинкою – окремі ядра з їх оболонками, або кластери частинок з перекритими оболонками. Обидва підходи призводять до необхідності розрахунку окремих багаточастинкових внесків, що є дуже складною задачею навіть у простому випадку сферичних частинок з повністю проникними оболонками вже при помірних концентраціях частинок [42].

Задача вивчення впливу міжфазних ефектів в рамках цієї моделі на перколяційні властивості зазвичай вирішується числовими методами (див. наприклад [82, 83]). Спроби побудови цієї моделі в рамках класичних підходів зводяться до низки емпіричних припущень та побудов. Наприклад, однією зі спроб модифікувати підхід СМБ для опису немонотонної концентраційної поведінки ефективної провідності σ_{eff} композитних електролітів шляхом врахування проникного міжфазного шару просторових зарядів є підхід Нана та Сміта [5, 75, 84] для σ_{eff} систем твердих композитних електролітів, що базується спрощенні емпіричного піходу Накамури [85]. Для того, щоб обійти задачу розрахунку складних багаточастинкових внесків кластерів частинок, цей підхід передбачає розглядання системи в двох граничних режимах: 1) частинки з оболонкою вважаються ізольованими одна від одної, так що їх оболонки можна вважати твердими; 2) фаза матриці майже повністю витіснена проникним міжфазним шаром.

В першому режимі трьохфазна система матриця-ядро-оболонка моделюється як квазідвофазна: матриця-дисперсна фаза, де провідність дисперсної фази дорівнює ефективній провідності σ_{cs} частинки (радіусом R та провідністю σ_1) з оболонкою (товщиною t та провідністю σ_2), яка розраховується наступним чином [13, 86, 87]:

$$\sigma_{\text{cs}} = \sigma_1 \frac{2\sigma_1 + \sigma_2 + 2\psi(\sigma_2 - \sigma_1)}{2\sigma_1 + \sigma_2 - \psi(\sigma_2 - \sigma_1)},$$

де $\psi = (1 + \delta)^{-3}$; $\delta = t/R$. Ця модель розглядається в рамках спрощеної

форми підходу Накамури для σ_{eff} [75]:

$$(1 - \phi_t) \frac{\sigma_0^- - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}} + c_c(\sigma_0^- - \sigma_{\text{eff}})} + \phi_t \frac{\sigma_1^- - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}} + c_c(\sigma_1^- - \sigma_{\text{eff}})} = 0,$$

де $\phi_t = c/\psi$ – об’ємна концентрація частинок з твердою оболонкою; σ_0^- дорівнює нижній границі Хашіна-Штрікмана a^- (1.10) при $a_1 = \sigma_0$, $a_2 = 0$, $c_2 = \phi_t$:

$$\sigma_0^- = 2\sigma_0 \frac{1 - \phi_t}{2 + \phi_t};$$

σ_1^- розраховується за верхню межею Хашіна-Штрікмана a^+ (1.10) при $a_1 = 0$, $a_2 = \sigma_{\text{cs}}$, $c_2 = \phi_t$:

$$\sigma_1^- = 2\sigma_{\text{cs}} \frac{\phi_t}{3 - \phi_t}.$$

Для врахування проникності оболонок, значення порогу перколяції взято як для системи повністю проникних шарів $c_c \approx 0.28$ [75].

Максимум провідності, в рамках підходу Накамури Нана, досягається при $\phi_t = 1$ або $c^* = \psi$. Після цього максимуму ($c > c^*$) система розглядається в другому режимі, як сукупність твердих ядер частинок, які знаходяться в матриці, утвореній матеріалом міжфазних шарів. Ця модель також розглядається в рамках спрощеного підходу Накамури, але з порогом перколяції, що відповідає системі твердих шарів $c'_c = 0.15$ [75], іншим використанням меж Хашіна-Штрікмана та починаючи відлік об’ємної концентрації з c^* :

$$(1 - c) \frac{\sigma_0^+ - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}} + c'_c(\sigma_0^+ - \sigma_{\text{eff}})} + (c - c^*) \frac{\sigma_1^+ - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_{\text{eff}} + c'_c(\sigma_1^+ - \sigma_{\text{eff}})} = 0.$$

Тут σ_0^+ знаходиться, як верхня межа Хашіна-Штрікмана a^+ (1.10) при $a_1 = \sigma_{\text{cs}}$, $a_2 = 0$, $c_2 = c$:

$$\sigma_0^+ = 2\sigma_{\text{cs}} \frac{1 - c + c^*}{2(1 + c) - c^*};$$

σ_2^+ знаходиться як нижня межа Хашіна-Штрікмана a^- (1.10) $a_1 = 0$, $a_2 = \sigma_1$, $c_2 = c$:

$$\sigma_1^+ = 2\sigma_1 \frac{c - c^*}{3 - c + c^*}.$$

Такий частково-гладкий підхід дозволяє якісно отримати шукану поведінку провідності, але має ряд недоліків: 1) це емпіричний підхід, що має в якості бази дуже грубі фізичні міркування; 2) формально оболонки є не-проникними, а сама властивість проникності враховується за рахунок різних значень порогів перколяції та використання різних меж Хашіна-Штрікмана для відповідних режимів; 3) оболонки можуть бути лише електрично однорідними. Ці обмеження дуже звужує клас систем, до яких застосовний підхід. Зокрема, останній фактор не дає змоги застосувати модель до систем полімерних композитних електролітів, де міжфазні оболонки мають електрично неоднорідний профіль провідності [74]. Крім цього в таких системах, проникність сильно впливає на локальне значення провідності. Для того щоб обійти ці два недоліки, Вічореком та колегами [6, 7, 88] було запропоновано **феноменологічно ввести залежність відносної товщини оболонки δ від концентрації частинок c на основі результатів диференціальної скануючої калориметрії аморфних областей в досліджуваних зразках. Але такі області можуть знаходитися не тільки навколо частинок, а ще й усамітнено в самій матриці. Це натякає на те, що модель систем частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка ефективно може враховувати ще й матричні ефекти.**

З цих прикладів можна зробити висновок, що для адекватної реалізації цієї моделі потрібно залучати інші методи, які б послідовним чином підходили до моделювання систем. Одними з таких методів є схожі за побудовою теорія SPFT (strong-property-fluctuation theory) [90–97] та метод компактних груп неоднорідностей [1, 2, 4].

1.5. Теорія SPFT для сильно неоднорідного середовища

Неоднорідну багаточастинкову систему можна розглядати, як середовище із сильно флюктуюючими значеннями його локальних властивостей. Розгляд такої стахостичної моделі в рамках задачі розповсюдження електромагнітних хвиль в середовищі вперше запропонував Лішфіць з колегами [97]; далі цей підхід був “перевідкритим” Бюрре [90] та групою вчених Рижов, Тамойкін

та Татарський [91, 92]. Теорія розвивалась в роботах Тсанга [93], Жука [94] та ін., й знову була “перевідкрита” в роботах Маки, Лакхтакії та Вейгхофера [95, 96, 98], де отримала остаточний розвиток та назву strong-property-fluctuation theory (SPFT). Останні автори, на базі результатів [93], які спираються на результати [91, 92], узагальнили розроблену схему знаходження ефективної комплексної діелектричної проникності, включивши в розгляд й ефективні магнітні характеристики сприйнятливості неоднорідного стохастичного середовища.

Задля демонстрації загальної схеми SPFT розглянемо задачу розрахунку лише дійсної ефективної діелектричної проникності ε_{eff} системи \mathcal{D}_0 , компоненти якої такої мають дійсні проникності, у білокальному наближенні (наближенні Бюрре) [92, 93], тобто враховуючи кореляційні внески лише другого порядку. Це наближення відповідає другому порядку малості за відношенням лінійного розміру частинки d до довжини хвилі λ в середовищі. Ефективна діелектрична проникність ε_{eff} моделюється як коефіцієнт пропорційності між середніми індукцією \mathbf{D} та напруженістю \mathbf{E} електричного поля:

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (1.12)$$

де $\varepsilon(\mathbf{r})$ – локальне значення діелектричної проникності в середовищі; кутові дужки позначають статистичне усереднення. Поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ знаходиться, як рішення рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в середовищі, вважаючи, що джерело випромінювання знаходиться досить далеко від розглянутої області [91, 93]:

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \text{grad div} \mathbf{E}(\mathbf{r}) + k_0^2 \varepsilon_f \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -k_0^2 [\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_f] \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (1.13)$$

де Δ – оператор Лапласа; $k_0 = \omega/c$ – модуль хвильового вектора падаючої хвилі з циклічною частотою ω в вакуумі; c – швидкість світла в вакуумі; ε_f – допоміжна проникність, що не залежить від координат, введення якої дозволяє позбутися розбіжних вкладів в розкладі Борна [93]. Залишемо це

рівняння в інтегральному вигляді:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\varepsilon(\mathbf{r}') - \varepsilon_f] \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (1.14)$$

Тут $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$; \mathbf{E}_0 , $\mathbf{k} = \sqrt{\varepsilon_f} \mathbf{k}_0$ – відповідно, амплітуда та хвильовий вектор падаючої хвилі в середовищі з проникністю ε_f ; $T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = T(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ – тензор Гріна (пропагатор) рівняння (1.13). Для макроскопічно однорідного та ізотропного середовища декартові компоненти цього тензору

$$T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = -(k^2 \delta_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha \nabla_\beta) \frac{e^{ikr}}{4\pi k^2 r}, \quad k = |\mathbf{k}|.$$

можуть бути записані в еквівалентному вигляді [91, 99–101]:

$$\tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{e^{ikr}}{3k^2} \delta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} + \mathcal{P} \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}), \quad (1.15)$$

$$\mathcal{P} \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi k^2} \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) (\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta) e^{ikr} - \frac{1}{4\pi r} (\delta_{\alpha\beta} - e_\alpha e_\beta) e^{ikr}, \quad (1.16)$$

по відношенню до співвідношення

$$\int_V d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) = \int_V d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) \tilde{T}(\mathbf{r}),$$

розглядаючи виколоту сферичну область радіусу $a \rightarrow 0$ з центром у початку координат. Тут ψ – фінітна обмежена кусково-гладка скалярна функція; символ \mathcal{P} позначає головну частину (principal value) в сенсі інтегрування; $e_\alpha = r_\alpha/r$ – нормовані компоненти радіус-вектору \mathbf{r} ; $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера; $\delta(\mathbf{r})$ – дельта-функція Дірака. В рамках SPFT вважається, що симетрія сингулярної частини пропагатора повинна збігатися з симетрією кореляційної функцій середовища [93]. Іншими словами, сингулярна частина пропагатора (1.15) відповідає перевипромінюванням на частинках, тому форма виколотої області повинна співпадати з формою частинок [96]. Головна частина (1.16) пропагатора відповідає міжчастинковим перевипромінюванням.

Підставляючи такий вигляд пропагатора (1.15) до інтегрального рівняння (1.14), перенормовуємо поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - 3\hat{\varepsilon}_f k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' \mathcal{P} \tilde{T}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \xi(\mathbf{r}') \mathbf{F}(\mathbf{r}'), \quad (1.17)$$

де

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \frac{2\varepsilon_f + \varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_f} \mathbf{E}(\mathbf{r}); \quad \xi(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - \hat{\varepsilon}_f}{2\hat{\varepsilon}_f + \varepsilon(\mathbf{r})}.$$

З фізичної точки зору [92], $\xi(\mathbf{r})$ співпадає з поляризацією сфери проникністю $\varepsilon(\mathbf{r})$, що знаходиться в середовищі з проникністю ε_f . При цьому поля \mathbf{F} та \mathbf{E} грають роль зовнішнього та внутрішнього полів, відповідно. Ці вирази також можна знайти, якщо застосувати одразу ітераційну процедуру для сингулярних вкладів пропагатора [92].

Рівняння (1.17) вирішується методом ітерацій (розклад Борна), вслід за чим кожний член ряду окремо усереднюється. Щоб позбавитись від розбіжних доданків, накладається умова [91, 93]

$$\langle \xi(\mathbf{r}) \rangle = 0, \quad (1.18)$$

що гарантує найшвидше збігання ітераційного ряду та дає змогу визначити значення ε_f .

Після усереднення ітераційного ряду використовується метод підсумування Фейнманівських діаграм [102], добре відомий з квантової теорії поля, що дає інтегральне рівняння (типу рівняння Дайсона) для $\langle \mathbf{F} \rangle$ [92]:

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \varepsilon_f \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \mathcal{P} \tilde{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \xi_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_2) \rangle, \quad (1.19)$$

де $\xi_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = -\Sigma(\mathbf{r})/k_0^2 \varepsilon_f$; $\Sigma(\mathbf{r})$ – масовий оператор, що складається з нескінченного ряду незвідних Фейнманівських діаграм. У випадку гаусового характеру стохастичної величини $\xi(\mathbf{r})$, та вважаючи це поле однорідним, масовий оператор буде мати наступний вигляд [92]:

$$\begin{aligned} \Sigma(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = & k_0^4 \varepsilon_f^2 \langle \xi(\mathbf{r}_1) \xi(\mathbf{r}_2) \rangle \mathcal{P} \tilde{T}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \\ & + k_0^8 \varepsilon_f^4 \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \mathcal{P} \tilde{T}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) \mathcal{P} \tilde{T}(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4) \mathcal{P} \tilde{T}(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_2) \times \\ & \times [\langle \xi(\mathbf{r}_1) \xi(\mathbf{r}_2) \rangle \langle \xi(\mathbf{r}_3) \xi(\mathbf{r}_4) \rangle + \langle \xi(\mathbf{r}_1) \xi(\mathbf{r}_3) \rangle \langle \xi(\mathbf{r}_2) \xi(\mathbf{r}_4) \rangle + \\ & + \langle \xi(\mathbf{r}_1) \xi(\mathbf{r}_4) \rangle \langle \xi(\mathbf{r}_2) \xi(\mathbf{r}_3) \rangle] + \dots \end{aligned}$$

У білокальному наближенні обмежуються лише першим вкладом в $\Sigma(\mathbf{r})$:

$$\langle \xi(\mathbf{r}_1) \xi(\mathbf{r}_2) \rangle = D_\xi R_\xi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|),$$

де D_ξ – дисперсія ξ , а R_ξ – нормована кореляційна функція ξ ($R_\xi(0) = 1$) [93].

Строго кажучи, вкладками вищих порядків можна знехтувати за умовою [92]:

$$|\langle \xi^2 \rangle k_0 \sqrt{\varepsilon_f} d| \ll 1$$

для великомасштабних неоднорідностей ($k_0 d \gg 1$, де d – лінійний розмір неоднорідностей $\xi(\mathbf{r})$), та

$$|\langle \xi^2 \rangle k_0^2 \varepsilon_f d^2| \ll 1$$

для маломасштабних неоднорідностей. З останнього видно, що у граничному випадку маломасштабних неоднорідностей накладаються достатньо слабкі умови на величину флуктуацій $\xi(\mathbf{r})$ (а, як наслідок, й на $\varepsilon(\mathbf{r})$), щоб дозволити виконання нерівності $\langle \xi^2 \rangle \gtrsim 1$, тобто сильних флуктуацій¹. Іншими словами, рамках SPFT можна обмежитись білокальним наближенням, якщо довжина тестуючого поля набагато більша ніж лінійні розміри неоднорідностей.

Для знаходження ε_{eff} , у рівняннях (1.19) та (1.12) переходять до k -простору, відокремлюючи відповідні внески у білокальному наближенні [93]:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_f + \frac{1}{4\pi} \xi_{\text{eff}}^{(0)}, \quad (1.20)$$

де $\xi_{\text{eff}}^{(0)}$ – значення Фур'є образу $\xi_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ в точці $k = 0$:

$$\xi_{\text{eff}}^{(0)} = D_\xi k_0^2 \varepsilon_f \int_V d\mathbf{r} \mathcal{P}\tilde{T}(r) R_\xi(r). \quad (1.21)$$

В роботі [93] було використано наступну кореляційну функцію:

$$R_\xi(r) = \theta(d - r),$$

де $\theta(r)$ – функція Хевісайда. Підставляючи її до (1.21), отримаємо [93]:

$$\xi_{\text{eff}}^{(0)} = D_\xi k_0^2 \varepsilon_f \frac{2}{3} \left(\frac{d^2}{2} + \frac{ik_0 \sqrt{\varepsilon_f} d^3}{3} \right).$$

¹Під слабкими флуктуаціями маються на увазі такі відхилення локальної проникності від ε_f , що виконується нерівність $\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle / \langle \varepsilon \rangle^2 \ll 1$ [92, 93]. Для них розв'язок $\varepsilon_f = 0$ може мати місце.

Таким чином рівняння для знаходження ε_{eff} прийматиме вигляд:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_f + D_\xi k_0^2 \varepsilon_f \frac{2}{3} \left(\frac{d^2}{2} + \frac{ik_0 \sqrt{\varepsilon_f} d^3}{3} \right),$$

де проникність ε_f визначається з рівняння (1.18):

$$\left\langle \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle = 0.$$

Зазначимо, що навіть для систем з дійсними значеннями проникностей компонент, ефективна проникність ε_{eff} є комплексною у третьому порядку за відношенням розміру неоднорідностей до довжини хвилі. Це свідчить про появу ефектів діелектричних втрат в таких систем при частотах ω , що відповідають цьому наближенню.

Для системи \mathcal{D}_0 , ми будемо мати два значення випадкової величини $\varepsilon(\mathbf{r})$: ε_0 та ε_1 з ймовірностями $(1 - c)$ та c , відповідно. Тоді співвідношення для знаходження ε_f зведеться до рівняння типу СМБ (1.4):

$$(1 - c) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} + c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} = 0; \quad (1.22)$$

дисперсія буде мати вигляд [93]:

$$D_\xi = 9\varepsilon_f^2 \left[(1 - c) \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} \right)^2 + c \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} \right)^2 \right]. \quad (1.23)$$

У квазістатичному наближенні $\xi_{\text{eff}}^{(0)} = 0$, тож рівняння (1.20) одразу зводиться до рівності $\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_f$, яке призводить до співвідношення СМБ (1.4) для знаходження ε_{eff} .

В загальному випадку SPFT можна розвинути для анізотропних неоднорідних систем різного типу з комплексними проникностями компонент [92, 93], при цьому розраховуючи також й ефективну намагніченість системи [96].

1.6. Метод компактних груп неоднорідностей

Метод компактних груп неоднорідностей (МКГ) був розроблений М. Я. Сушко досить недавно [1, 3, 4, 101], але вже зарекомендував себе як ефективний

підхід для різних задач, пов'язаних з вивченням діелектричних характеристик статистично однорідних та ізотропних гетерогенних систем: вивчення діелектричних властивостей систем анізотропних частинок [3] та неоднорідних повністю проникних частинок [4], опис оптичних властивостей рідин поблизу критичної точки [103,104] тощо. Під терміном “компактна група” розуміється макроскопічна область неоднорідної системи, що має розміри набагато менші ніж довжина хвилі тестуючого поля, але досить великі, щоб мати властивості всієї системи. По відношенню до поля ці групи ведуть себе як точкові неоднорідності, що дозволяє звести задачу розрахунку напруженості електромагнітного поля у неоднорідному середовищі до підсумування ітераційних рядів лише від сингулярних вкладів в пропагатор. Зокрема, для дисперсних систем у квазістатичному наближенні таким чином вдається ефективно врахувати всі багаточастинкові кореляційні та поляризаційні вклади, уникаючи прямого розрахунку окремих внесків.

Для демонстрації методу розглянемо таку ж задачу знаходження дійсної частини ефективної квазістатичної діелектричної проникності ε_{eff} системи \mathcal{D}_0 з компонентами, що мають дійсні проникності. В рамках МКГ ε_{eff} також визначається рівнянням (1.12) (але можна визначити й іншими способами [4]), з урахуванням ергодичної гіпотези [42,105], згідно якої для макроскопічно однорідних та ізотропних систем статистичне усереднення та усереднення за об'ємом еквівалентні.

Знаходження середніх полів $\langle \mathbf{D} \rangle$ та $\langle \mathbf{E} \rangle$ в \mathcal{D}_0 в рамках МКГ здійснюється наступним чином [4]. Вважається, що ефективний відгук системи \mathcal{D}_0 еквівалентний відгуку допоміжної системи \mathcal{S} , що складається з компонентів системи \mathcal{D}_0 , розташованих у деякій однорідній матриці \mathcal{M} з поки невідомою проникністю ε_f . Просторовий розподіл компонентів в \mathcal{S} такий самий, що й в \mathcal{D}_0 . Система \mathcal{S} розглядається як сукупність компактних груп, а локальне значення проникності в \mathcal{S} записується наступним чином:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r}),$$

де $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ – кусково-гладка функція локальних відхилень проникності, викликаних компактною групою в околі точки \mathbf{r} . Явний вигляд $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ залежить від структури розглядуваної системи.

Середнє поле $\langle \mathbf{E} \rangle$ знаходяться як квазістатичне наближення ітераційного рішення інтегрального рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі (1.14) для системи \mathcal{S} (члени в квадратних дужках в правій частині (1.14) суть внески компактних груп $\delta\varepsilon$ [1, 2]). В рамках МКГ сингулярний внесок в пропагатор (1.15) та перший внесок в його головну частину (1.16) описують ближні перевипромінювання всередині компактної групи; другий внесок в головну частину описує дальні перевипромінювання між компактними групами [1, 4].

Ітераційне рішення рівняння (1.13) має наступний вигляд [1]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \sum_{s=1}^{\infty} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}), \quad \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (1.24)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) = & (-k_0)^{2s} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_s \tilde{T}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) \dots \tilde{T}(|\mathbf{r}_{s-1} - \mathbf{r}_s|) \times \\ & \times \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1) \dots \delta\varepsilon(\mathbf{r}_s) \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_s), \end{aligned} \quad (1.25)$$

де \mathbf{E}_0 та $\mathbf{k} = \sqrt{\varepsilon_f} \mathbf{k}_0$ – відповідно, амплітуда та хвильовий вектор падаючої хвилі в \mathcal{M} . Підставляючи явний вигляд пропагатора \tilde{T} (1.15) в s -ий член ітераційного рішення (1.25), останній можна записати у вигляді суми трьох доданків [1]:

$$\mathbf{E}_s = \mathbf{E}_s^{(1)} + \mathbf{E}_s^{(1,2)} + \mathbf{E}_s^{(1,2,3)},$$

де перший доданок включає лише сингулярні внески в (1.15) та після зведення дельта-функцій має вигляд:

$$\mathbf{E}_s^{(1)}(\mathbf{r}) = \left(-\frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{3\varepsilon_f} \right)^s (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s \mathbf{E}_0(\mathbf{r}); \quad (1.26)$$

другий доданок містить сингулярні внески в (1.15) та перші внески в головну частину (1.16); третій містить всі внески в (1.15). Усереднюючи (1.24), можна показати [1, 4], що доданок $\mathbf{E}_s^{(1,2,3)}$ дає вклад не більший ніж $(\varepsilon_f k_0^2 L^3/d)^s$, де L

– лінійний розмір системи та d – характерний лінійний розмір компактої групи. Цей вираз можна зробити скільки завгодно малим, шляхом відповідного вибору k_0 , при умові скінченних розмірів L . Другий доданок $\mathbf{E}_s^{(1,2)}$ для макроскопічно однорідних та ізотропних систем зануляється за рахунок особливості функціональної форми кутової частини підінтегрального виразу [1, 4].

Таким чином, переходячи до квазістатичного наближення $\omega \rightarrow 0$, розрахунок $\langle \mathbf{E} \rangle$ та $\langle \mathbf{D} \rangle$ зводиться до усереднення за об'ємом ітераційного ряду (1.24), що складається лише з доданків $\mathbf{E}_s^{(1)}$ (1.26) [1, 4]:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = [1 + \langle Q(\mathbf{r}) \rangle] \mathbf{E}_0; \quad \langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_f [1 - 2\langle Q(\mathbf{r}) \rangle] \mathbf{E}_0, \quad (1.27)$$

де

$$Q(\mathbf{r}) \equiv \sum_{s=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{3\varepsilon_f} \right)^s (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s. \quad (1.28)$$

Підставляючи ці вирази до (1.12) отримаємо наступне рівняння для ε_{eff} :

$$\langle Q(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_{\text{eff}}}, \quad (1.29)$$

що залежить від поки невідомого значення ε_f та явного вигляду $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$.

Для розглядуваної системи \mathcal{D}_0 функцію $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ можна записати, використовуючи характеристичні функції кожної n -ої частинки $\chi_1^{(n)}$, які для сферичних частинок виражаються через ступінчаті функції Хевісайда $\theta(r)$ [1, 2, 4]:

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = \Delta\varepsilon_0 \left[1 - \sum_{n=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|) \right] + \Delta\varepsilon_1 \sum_{n=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|), \quad (1.30)$$

де $\Delta\varepsilon_j = [\varepsilon_j - \varepsilon_{\text{eff}}]$ ($j = 0, 1$). Користуючись тим, що всі частинки тверді, можна одразу записати наступний вираз для моментів $\delta\varepsilon$:

$$\langle (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s \rangle = (1 - c)(\Delta\varepsilon_0)^s + c(\Delta\varepsilon_1)^s,$$

де $c \equiv N\langle \theta(R_1 - r) \rangle$ – об'ємна концентрація частинок. Після підстановки цього виразу до (1.27) задача зводиться до розрахунку суми ряду (1.28), що за умови $|\Delta\varepsilon_j/3\varepsilon_{\text{eff}}| < 1$ збігається, як сума геометричної прогресії:

$$\sum_{s=1}^{\infty} \left(-\frac{\Delta\varepsilon_j}{3\varepsilon_{\text{eff}}} \right)^s = -\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_j}.$$

Якщо зазначена нерівність не виконується, ліву частину наведеного виразу можна трактувати як асимптотичний розклад правої частини (див. [4, 92] та Розділ 5).

Остаточно рівняння (1.29) для ε_{eff} системи \mathcal{D}_0 приймає наступний вигляд:

$$(1 - c) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} + c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_{\text{eff}}}. \quad (1.31)$$

Поклавши $\varepsilon_f = \varepsilon_0$ ми одразу отримаємо співвідношення Максвелла-Гарнета (1.1), а при $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$ – співвідношення СМБ (1.4). В роботі [4] в рамках варіаційного принципу Хашина-Штрікмана [54] показано, що тільки останній вибір значення ε_f є фізично послідовним в рамках МКГ. Таким чином ε_{eff} системи \mathcal{D}_0 в рамках МКГ знаходиться із співвідношення (1.4).

Слід зазначити, що формально отриманий результат співпадає з результатом СМБ (1.4) для системи \mathcal{D}_0 , але за свою суттю МКГ якісно відрізняється. В рамках СМБ кожна з компонент \mathcal{D}_0 (частинки та матриця) розглядаються як окремі частинки в ефективному середовищі з шуканою проникністю ε_{eff} , тобто поляризація кожної частинки знаходиться індивідуально в ефективному середовищі, при цьому вважається, що матриця поляризується таким же чином, що й частинки [35]. Умова $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$ є основним припущенням СМБ. Крім цього, використання цих двох умов для систем несферичних частинок не є послідовним [43] та може давати нефізичні результати, як вже було зазначено в підрозділах 1.1 та 1.3. В рамках МКГ, в ефективному середовищі розглядаються компактні групи – макроскопічні області, міжчастинкові кореляційні та поляризаційні ефекти в яких й формують ε_{eff} у квазістатичному наближенні [4]. **Тобто, в рамках МКГ показано, що рівняння (1.4) застосовне до макроскопічно однорідних та ізотропних систем частинок будь-якої форми в квазістатичному наближенні. Це підтверджує концепцію універсальності в теорії перколяції (див. розділ 1.3).**

Крім цього, як вже було відмічено (див. розділ 1.2), результат СМБ (1.4) не задовільняє існуючим межам вищих порядків, але було показано [1, 2, 4], що МКГ враховує всі міжчастинкові внески для макроскопічно однорідних

та ізотропних гетерогенних систем в квазістатичному наближенні. В розділі 1.2 зазначено, що концепція звуження меж з підвищенням порядку врахованих кореляційних внесків може бути хибною, тому для результатів МКГ слід використовувати межі Хашина-Штрікмана, як найбільш точний результат для макроскопічно однорідних та ізотропних систем, інваріантний відносно мікроструктури компонентів.

Зазначимо також, що схема МКГ дуже схожа на схему SPFT, більш того в [4] показано, що рівняння (1.29) разом з умовою $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$ можна подати у наступному вигляді:

$$\left\langle \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle = 0, \quad (1.32)$$

що в точності відповідає умові SPFT (1.18) для стахостичного поля ξ . Нагадаємо, що в рамках SPFT співвідношення (1.32) є постулатом, а форма виколотої області при знаходженні представлення пропагатора повинна відповідати симетрії кореляційної функції $\langle \xi(\mathbf{r}_1)\xi(\mathbf{r}_2) \rangle$. В рамках МКГ, рівність (1.32) знаходиться в рамках варіаційного принципу Хашина-Штрікмана [4], а форма виколотої області відповідає симетрії компактних груп, що збігається з макроскопічною симетрією всієї системи; форма частинок починає грати роль лише на етапі розрахунку моментів $\langle (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s \rangle$. Для макроскопічно однорідних ізотропних систем сферичних частинок в квазістатичному наближенні результати SPFT (1.22) та МКГ (1.31) для системи \mathcal{D}_0 збігаються, але вже для макроскопічно однорідних та ізотропних систем еліпсоїдальних частинок результати будуть різні (див. [3, 93]).

1.7. Висновки

Для побудови багаточастинкової теорії, яка б могла описувати ефективні електрофізичні властивості багатофазних гетерогенних систем, необхідно враховувати міжфазні фізико-хімічні ефекти, що впливають на формування цих властивостей. Класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана є насамперед одночастинковими підходами та не враховують ці ефекти. Теорія перколяції не спроможна описувати поведінку ефективних властивостей си-

стем за межами області перколяційного переходу без залучення допоміжних теорій та феноменологічних ідей. Вивчення меж значень ефективних властивостей призводить до необхідності залучення та/або уточнення все більшої кількості міжчастинкових кореляційних функцій, що не є тривіальною задачею.

Найбільш гнучкою та затребуваною, але найменш теоретично вивченою моделлю, що може врахувати ці ефекти є модель тверде ядро–проникна оболонка. Спроби вдосконалення класичних підходів для конкретного типу систем в рамках моделі тверде ядро–проникна оболонка можуть призводити до необхідності розглядати їх комбінації та модифікації у декількох концентраційних інтервалах по різному для різних типів систем. Це робиться для того, щоб обійти задачу розрахунку поляризованостей окремих кластерів частинок з перетинаючими оболонками, яка виникає при побудові цієї моделі. Труднощі виникають також при вивченні ефекту електричної перколяції. Не зважаючи на те, що теорія перколяції має достатньо твердий математичний фундамент, задачі перколяції провідності в рамках цієї моделі часто вирішуються за допомогою комп'ютерних розрахунків.

Теорії SPFT та МКГ в цьому плані показали себе, як найбільш розвинені: вони дають можливість послідовним чином побудувати модель системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка шляхом моделювання розподілу значень локальної проникності та знайти ефективні властивості такої систем вирішуючи задачу розповсюдження електромагнітного поля в неоднорідному середовищі. SPFT передбачає необхідність розрахунку окремих міжчастинкових вкладів, що веде до суттєвих труднощів вже в білокальному наближенні. МКГ дозволяє їх уникнути та показує себе, як більш гнучкий підхід, з цієї точки зору. Крім цього в МКГ для замикання теорії використовуються фізичні міркування, на відміну в SPFT, де для цього постулюється умова найшвидшої збіжності ітераційного ряду. Через це, МКГ обрано в якості бази для подальших розрахунків.

РОЗДІЛ 2

ДОСЛІДЖУВАНА МОДЕЛЬ

В даному розділі МКГ узагальнюється для випадку систем з провідними компонентами та застосовується для знаходження ефективних електрофізичних властивостей макроскопічно однорідної та ізотропної модельної системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка. Оболонки вважаються, в загальному випадку, електрично неоднорідними з радіальним розподілом комплексної діелектричної проникності. Локальне значення проникності при їх перекритті визначається одночастинковим профілем проникності найближчої частинки.

Очікується, що за допомогою такої моделі можна краще відобразити прояви різноманітних фізико-хімічних процесів в системі, зокрема міжфазні ефекти (формування оксидних оболонок, областей з високою концентрацією дефектів, подвійних електричних шарів, областей аморфізованого полімеру тощо) та матричні ефекти (зміни властивості самої матриці внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, змін внутрішньої структури тощо).

2.1. Узагальнення МКГ для провідних систем

Почнемо з визначення комплексної проникності $\hat{\epsilon}$ для провідних систем. Для цього розглянемо рівняння Максвелла та рівняння неперервності у Фур'є представленні **за часом** у тривимірній статистично однорідній та ізотропній дисперсній системі \mathcal{D} , з електрично провідними немагнітними компонентами, вважаючи частоти тестуючого поля ω достатньо малими, щоб внесками діелектричних втрат можна було знехтувати (квазістатичне наближення):

$$\operatorname{div} \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = 4\pi\rho(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = 0,$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i \frac{\omega}{c} \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.2)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) - i \frac{\omega}{c} \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega); \quad (2.3)$$

$$-i\omega\rho(\mathbf{r}, \omega) + \operatorname{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (2.4)$$

\mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{H} та \mathbf{j} – вектори напруженості та індукції електричного поля, вектор індукції магнітного поля та вектор щільності струму в дисперсній системі; ρ – щільність вільних зарядів.

Поля \mathbf{D} та \mathbf{j} визначаються з матеріальних рівнянь для лінійного відгуку системи:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega); \quad (2.5)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.6)$$

де $\varepsilon(\mathbf{r})$, $\sigma(\mathbf{r})$ – локальні значення квазістатичних проникності та провідності, відповідно. Підставляючи ρ із першого рівняння Максвелла (2.1) до рівняння неперервності (2.4) та використовуючи матеріальні рівняння (2.5) та (2.6), можна знайти наступне визначення щільності комплексного струму \mathbf{J} в \mathcal{D} :

$$\operatorname{div} \mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) = 0,$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) = \hat{\sigma}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.7)$$

де комплексна діелектрична проникність $\hat{\varepsilon}$ має вигляд [105]:

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{r}) + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

та пов'язана з комплексною провідністю $\hat{\sigma}$ наступним чином [106]:

$$\hat{\sigma}(\mathbf{r}, \omega) = -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\mathbf{r}) - i \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon(\mathbf{r}).$$

Дійсно, при переході до статичного наближення ($\omega \rightarrow 0$), рівняння (2.7) дає стандартний закон Ома для щільності статичного струму \mathbf{j} :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{j}(\mathbf{r}, 0) = \sigma(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, 0).$$

Зазначимо, що співвідношення (2.7) можна також знайти підставляючи рівняння матеріальні рівняння (2.5), (2.6) до четвертого рівняння Максвелла (2.3).

Зважаючи на співвідношення (2.7), ефективну комплексну діелектричну проникність $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$ системи \mathcal{D} визначимо, як коефіцієнт пропорційності між статистичними середніми щільністю комплексного струму $\langle \mathbf{J} \rangle$ та напруженістю електричного поля $\langle \mathbf{E} \rangle$ в системі \mathcal{S} :

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\epsilon}_f \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle - i \frac{\omega}{4\pi} \langle \delta \hat{\epsilon}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\epsilon}_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (2.9)$$

де локальне значення комплексної проникності $\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$, представлено в термінах МКГ у вигляді суми комплексної проникності $\hat{\epsilon}_f$ допоміжної матриці \mathcal{M} та внеску компактної групи $\delta \hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ в даній точці:

$$\hat{\epsilon}(\mathbf{r}) = \hat{\epsilon}_f + \delta \hat{\epsilon}(\mathbf{r}).$$

Таке визначення $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$ дозволяє позбутися точок неаналітичності у статичному наближенні ($\omega \rightarrow 0$).

Рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в \mathcal{S} за своєю структурою співпадає з (1.13) та може бути отримано, підстановкою поля \mathbf{H} з третього рівняння Максвелла (2.2) до четвертого (2.3):

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \text{grad div} \mathbf{E}(\mathbf{r}) + k_0^2 \hat{\epsilon}_f \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -k_0^2 \delta \hat{\epsilon}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}),$$

звідки

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' T(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta \hat{\epsilon}(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}').$$

Повторюючи далі такі ж самі розрахунки, що були зроблені в розділі 1.6, знаходження середніх електричного поля та комплексного струму зводиться до усереднення ітераційного ряду, що складається лише з сингулярних внесків, після зведення яких отримаємо:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \left[1 + \langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle \right] \mathbf{E}_0; \quad (2.10)$$

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega \hat{\epsilon}_f}{4\pi} \left[1 - 2\langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle \right] \mathbf{E}_0, \quad (2.11)$$

де

$$\hat{Q}(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{\infty} \left(-\frac{1}{3\hat{\epsilon}_f} \right)^s (\delta\hat{\epsilon}(\mathbf{r}))^s. \quad (2.12)$$

Підставляючи вирази для середніх полів (2.10), (2.11) до (2.9) отримаємо наступне рівняння для $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$, що залежить лише від $\hat{\epsilon}_f$ та вигляду $\delta\hat{\epsilon}$:

$$\langle \hat{Q} \rangle = \frac{\hat{\epsilon}_f - \hat{\epsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\epsilon}_f + \hat{\epsilon}_{\text{eff}}}. \quad (2.13)$$

2.2. Знаходження $\hat{\epsilon}_f$

Можна показати, що за умови, коли вкладом діелектричних втрат можна знехтувати, тобто з точністю до другого порядку за ω в розкладі комплексної провідності, сумісною з МКГ є гомогенізація типу Бруггемана $\hat{\epsilon}_f = \hat{\epsilon}_{\text{eff}}$. Дійсно, згадаємо граничні умови для нормальних компонент комплексних полів на границі розділу допоміжної матриці \mathcal{M} та гомогенізованим середовищем \mathcal{D} [19]:

$$\hat{\epsilon}_f \mathbf{E}_{0n} = \hat{\epsilon}_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle_n. \quad (2.14)$$

Користуючись цією рівністю та виразом (2.10), отримаємо

$$\langle \hat{Q} \rangle = \frac{\hat{\epsilon}_f - \hat{\epsilon}_{\text{eff}}}{\hat{\epsilon}_{\text{eff}}},$$

що разом з (2.13) дає рівняння для заходження $\hat{\epsilon}_f$ та $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$. Відкидаючи фізично непослідовний розв'язок $\hat{\epsilon}_f = 0$, отримуємо

$$\hat{\epsilon}_f = \hat{\epsilon}_{\text{eff}};$$

$$\langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle = 0. \quad (2.15)$$

Ця рівність може бути отримана й з варіаційного принципу Хашина-Штрікмана, як вже зазначалось в розділі 1.6 для діелектричних систем, розглядаючи окремо проникність та провідність.

Рівняння (2.15) є точним у наближенні $\omega \rightarrow 0$. Для його використання та отримання значення $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$ треба певним чином змодельовати $\delta\hat{\epsilon}(\mathbf{r})$ для нагальної системи та підсумувати ряди в (2.12).

2.3. Застосування МКГ для моделі тверде ядро–проникна оболонка

Розглянемо тривимірну макроскопічно однорідну та ізотропну систему частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка (див. рис. 1.4), **де всі проникності комплексні та мають структуру (2.8). Локальне значення проникності визначається відстанню від даної точки до центра найближчої частинки.** Локальне значення проникності $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ такої моделі можна подати у вигляді ступінчатої функції, що залежить від відстані $l = \min_{1 \leq a \leq N} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|$ від даної точки \mathbf{r} до найближчої частинки та для електрично однорідних оболонок приймає вигляд:

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \hat{\varepsilon}_0, & l > R_2 \\ \hat{\varepsilon}_1, & l < R_1 \\ \hat{\varepsilon}_2, & R_1 < l < R_2. \end{cases}$$

Внесок компактних груп $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ для такого розподілу $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ можна записати у наступному вигляді, використовуючи характеристичні функції Π_1 та Π_2 , областей, що зайняті, відповідно, всіма ядрами (всі чорні області на рис. 1.4) та всіма ядрами разом з їх оболонками (всі чорні та сірі області):

$$\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = (1 - \Pi_2(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_0 + \Pi_1(\mathbf{r})\Delta\hat{\varepsilon}_1 + (\Pi_2(\mathbf{r}) - \Pi_1(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_2,$$

де $\Delta\hat{\varepsilon}_j = [\hat{\varepsilon}_j - \hat{\varepsilon}_f]$ ($j = 0, 1, 2$).

Для цих характеристичних функцій виконується рівність

$$\Pi_1(\mathbf{r}) \Pi_2(\mathbf{r}) = \Pi_1(\mathbf{r}),$$

використовуючи яку моменти $\delta\hat{\varepsilon}$ можна записати у наступному вигляді:

$$\langle (\delta\hat{\varepsilon})^s \rangle = (1 - \phi)(\Delta\hat{\varepsilon}_0)^s + c(\Delta\hat{\varepsilon}_1)^s + (\phi - c)(\Delta\hat{\varepsilon}_2)^s, \quad (2.16)$$

де $c = \langle \Pi_1(\mathbf{r}) \rangle$ та $\phi = \langle \Pi_2(\mathbf{r}) \rangle$ – об’ємні концентрації, відповідно, тільки ядер та ядер разом з їх оболонками. Для N твердих сферичних ядер, Π_1 можна записати, використовуючи функції Хевісайда θ , як це було зроблено у розділі 1.6:

$$\Pi_1(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|);$$

явний вигляд Π_2 можна записати у наступному вигляді [42, 107]:

$$\Pi_2(\mathbf{r}) = 1 - \prod_{a=1}^N \left[1 - \chi_2^{(a)}(\mathbf{r}) \right] = \sum_{a=1}^N \chi_2^{(a)}(\mathbf{r}) - \sum_{a < b} \chi_2^{(a)}(\mathbf{r}) \chi_2^{(b)}(\mathbf{r}) + \dots, \quad (2.17)$$

використовуючи одночастинкові характеристичні функції $\chi_2^{(a)}$ областей, зайнятих кожним a -им ядром разом з його оболонкою, які для сферичних частинок можна записати через функції Хевісайда: $\chi_2^{(a)}(\mathbf{r}) = \theta(R_2 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|)$. Для розрахунку об'ємної концентрації

$$\phi = 1 - \left\langle \prod_{a=1}^N \left[1 - \chi_2^{(a)}(\mathbf{r}) \right] \right\rangle = N \langle \chi_2^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle - \frac{N(N-1)}{2} \langle \chi_2^{(1)}(\mathbf{r}) \chi_2^{(2)}(\mathbf{r}) \rangle + \dots$$

таких частинок необхідно знати багаточастинкові функції розподілу $F_n(\mathbf{r}; \mathbf{r}^n)$ ($\mathbf{r}^n \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}$).

Для обраної моделі сферичних частинок з твердими ядрами та вільно проникними оболонками у статистичній рівновазі можна використовувати функції розподілу системі твердих сфер з радіусом R_1 [108, 109], які в рамках теорії масштабованих частинок (scaled particle theory [110]) в парному наближенні дають наступний результат для ϕ [111]:

$$\begin{aligned} \phi(c, \delta) = 1 - (1 - c) \exp \left[-\frac{(1 - \psi)\phi_t}{1 - c} \right] \times \\ \times \exp \left[-\frac{3c\phi_t}{2(1 - c)^3} \left(2 - 3\psi^{1/3} + \psi - c \left(3\psi^{1/3} - 6\psi^{2/3} + 3\psi \right) \right) \right], \end{aligned} \quad (2.18)$$

де $\psi = (1 + \delta)^{-3}$;

$$\phi_t = c(1 + \delta)^3 = c/\psi \quad (2.19)$$

є об'ємною концентрацією ядер з твердими оболонками тієї ж товщини. Цей результат добре узгоджується з розрахунками методами Монте-Карло [112] та використовується надалі для розрахунків.

Для знаходження остаточного рівняння для $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$, підставимо вираз (2.16) для моментів $\delta \hat{\epsilon}$ до (2.15) та підсумуємо отриманий ряд, що в результаті дає наступний результат для макроскопічно однорідної та ізотропної тривимірної

системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна електрично однорідна оболонка:

$$(1 - \phi(c, \delta)) \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + (\phi(c, \delta) - c) \frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_2} = 0. \quad (2.20)$$

Через те, що $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ шукається у квазістатичному наближенні та має форму (2.8), це рівняння можна спростити користуючись методами теорії збурень. Зокрема, якщо виконуються нерівності

$$\begin{aligned} |\sigma_j - \sigma_{\text{eff}}| &\gg \frac{\omega}{4\pi} |\varepsilon_j - \varepsilon_{\text{eff}}|, \\ |\sigma_j + 2\sigma_{\text{eff}}| &\gg \frac{\omega}{4\pi} |\varepsilon_j + 2\varepsilon_{\text{eff}}|, \end{aligned} \quad (2.21)$$

для всіх компонент системи ($j = 0, 1, 2$), рівняння (2.20) зводиться до систем дійсних рівнянь для ефективних квазістатичних провідності σ_{eff} та діелектричної проникності ε_{eff} , відповідно:

$$(1 - \phi) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + (\phi - c) \frac{\sigma_2 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2} = 0, \quad (2.22a)$$

$$(1 - \phi) \frac{\varepsilon_0 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_0}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0)^2} + c \frac{\varepsilon_1 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_1}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1)^2} + (\phi - c) \frac{\varepsilon_2 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_2}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2)^2} = 0. \quad (2.22б)$$

Рівняння (2.22a) для електричної провідності σ_{eff} стає строгим у статичному наближенні ($\omega \rightarrow 0$); у квазістатичному наближенні, з урахуванням умов (2.21), його можна використовувати, якщо виконується нерівність:

$$|\sigma_j - \sigma_{\text{eff}}| \gg \frac{\omega}{4\pi} |\varepsilon_j + 2\varepsilon_{\text{eff}}|/4\pi, \quad j = 0, 1, 2.$$

За інших умов, для отримання вірних співвідношень для квазістатичних σ_{eff} та ε_{eff} потрібен додатковий аналіз рівняння (2.20).

2.3.1. Узагальнення на електрично неоднорідні оболонки

Розглянемо тривимірну макроскопічно однорідну та ізотропну систему частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, де оболонки складаються з M концентричних шарів, при перекритті яких пріоритетними є ближчі до ядра оболонки (див. рис. 2.1). Кожен m -ий шар ($1 \leq m \leq M$) має

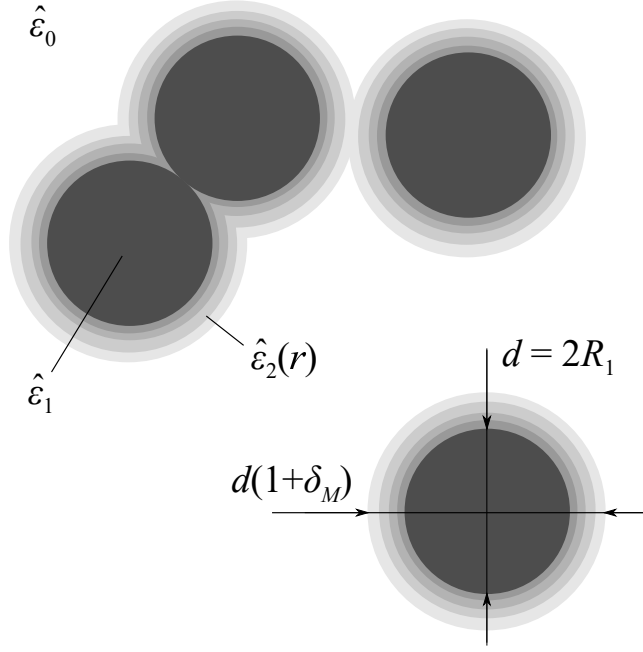


Рис. 2.1: Модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка, де оболонки складаються з M концентричних шарів. Всі частинки знаходяться в однорідній матриці з проникністю $\hat{\epsilon}_0$ (біла область) та складаються з твердого ядра радіусом $R_1 = d/2$ та проникністю $\hat{\epsilon}_1$ (чорні області) та концентричної проникної оболонки товщиною $R_1 \delta_M$ (сірі області). Всі проникності комплексні та мають структуру (2.8). Локальне значення проникності визначається відстанню від даної точки до центра найближчої частинки.

зовнішній радіус $R_{2,m} = R_1(1 + \delta_m)$ по відношенню до центру ядра частинки ($R_{2,m-1} < R_{2,m}$) та проникність $\hat{\epsilon}_{2,m}$. Локальне значення проникності в такій системі можна записати у наступному вигляді, використовуючи те ж саме означення l :

$$\hat{\epsilon}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \hat{\epsilon}_0, & l > R_{2,M} \\ \hat{\epsilon}_1, & l < R_1 \\ \hat{\epsilon}_{2,1}, & R_1 < l < R_{2,1} \\ \hat{\epsilon}_{2,m}, & R_{2,m-1} < l < R_{2,m}, \quad 2 \leq m \leq M \end{cases}$$

Внески компактних груп $\delta \hat{\epsilon}$ запишемо, використовуючи характеристичні функції Π_1 та $\Pi_{2,m}$ областей, зайнятих ядрами та ядрами разом з m найближчими

шарами їх оболонок, відповідно:

$$\begin{aligned} \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = & (1 - \Pi_{2,M}(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_0 + \Pi_1(\mathbf{r})\Delta\hat{\varepsilon}_1 + (\Pi_{2,1}(\mathbf{r}) - \Pi_1(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_{2,1} + \\ & + \sum_{m=2}^M (\Pi_{2,m}(\mathbf{r}) - \Pi_{2,m-1}(\mathbf{r}))\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m}, \end{aligned}$$

де $\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m} = [\hat{\varepsilon}_{2,m} - \hat{\varepsilon}_f]$. Характеристичні функції $\Pi_{2,m}$ мають ту саму форму, що й для однорідних оболонок (2.17):

$$\Pi_{2,m}(\mathbf{r}) = 1 - \prod_{a=1}^N \left(1 - \chi_{2,m}^{(a)}(\mathbf{r})\right)$$

та задовільняють наступним тотожностям ($l < m$):

$$\Pi_{2,m}\Pi_1 = \Pi_1, \quad \Pi_{2,l}\Pi_{2,m} = \Pi_{2,l}.$$

Використовуючи останні, моменти $\delta\hat{\varepsilon}$ можна записати у наступному вигляді:

$$\begin{aligned} \langle (\delta\hat{\varepsilon})^s \rangle = & (1 - \phi(c, \delta_M))(\Delta\hat{\varepsilon}_0)^s + c(\Delta\hat{\varepsilon}_1)^s + (\phi(c, \delta_1) - c)(\Delta\hat{\varepsilon}_{2,1})^s \\ & + \sum_{m=2}^M (\phi(c, \delta_m) - \phi(c, \delta_{m-1}))(\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m})^s, \end{aligned} \quad (2.23)$$

де $\phi(c, \delta_m) = \langle \Pi_{2,m}(\mathbf{r}) \rangle$ – об’ємна концентрація областей всіх ядер разом з m найближчими шарами їх оболонок, що для сферичних частинок дається виразом (2.18). Підставляючи моменти (2.23) до (2.15), отримаємо співвідношення для $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ макроскопічно однорідної та ізотропної системи твердих ядер, покритих M концентричними шарами:

$$\begin{aligned} [1 - \phi(c, \delta_M)] \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + [\phi(c, \delta_1) - c] \frac{\hat{\varepsilon}_{2,1} - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_{2,1}} + \\ + \sum_{m=2}^M [\phi(c, \delta_m) - \phi(c, \delta_{m-1})] \frac{\hat{\varepsilon}_{2,m} - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_{2,m}} = 0. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Переходячи до границь $M \rightarrow \infty$, $|\delta_{2,m} - \delta_{2,m-1}| \rightarrow 0$ при $\delta_M = \text{const}$ та вимагаючи, щоб $\phi(c, u)$ була диференційована за u , отримуємо наступне інтегральне рівняння для $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, де оболонки мають кусково-гладкий радіальний профіль

проникності $\hat{\varepsilon}_2(r)$, а локальні значення проникності при їх перекритті визначається профілем найближчої до даної точки частинки:

$$(1 - \phi(c, \delta_M)) \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\hat{\varepsilon}_2(u) - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_2(u)} du = 0. \quad (2.25)$$

де функція $\hat{\varepsilon}_2(r)$ виражена в термінах змінної $u = (r - R_1)/R_1$, а δ_M відповідає зовнішньому радіусу оболонки. Таке ж саме співвідношення можна отримати перейшовши до зазначених границь у виразі для моментів $\delta \hat{\varepsilon}$ (2.23):

$$\langle (\delta \hat{\varepsilon})^s \rangle = (1 - \phi(c, \delta)) (\Delta \hat{\varepsilon}_0)^s + c (\Delta \hat{\varepsilon}_1)^s + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} (\Delta \hat{\varepsilon}_2(u))^s du, \quad (2.26)$$

та підставляючи цей вираз до (2.15). Для електрично однорідної оболонки ($\hat{\varepsilon}_2(u) = \text{const}$) співвідношення (2.25) зводиться до (2.20) при $\delta = \delta_M$.

Якщо виконуються нерівності (2.21), в рамках теорії збурень рівняння (2.26) можна звести до системи двох рівнянь для σ_{eff} та ε_{eff} , відповідно:

$$(1 - \phi(c, \delta_M)) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\sigma_2(u) - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2(u)} du = 0, \quad (2.27a)$$

$$(1 - \phi) \frac{\varepsilon_0 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_0}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0)^2} + c \frac{\varepsilon_1 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_1}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1)^2} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\varepsilon_2(u) \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_2(u)}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2(u))^2} du = 0.$$

Зазначимо, що якщо ми не будемо використовувати граничні умови (2.14), з'являється свобода у виборі значення $\hat{\varepsilon}_f$. Його різні значення будуть давати різні співвідношення для $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ згідно (2.13); так, наприклад, поклавши $\hat{\varepsilon}_f = \hat{\varepsilon}_0$ (див. [1, 2, 4]) отримаємо співвідношення типу Максвелла-Гарнетта для систем частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка:

$$\frac{\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} - \hat{\varepsilon}_0}{2\hat{\varepsilon}_0 + \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}} = c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_0}{2\hat{\varepsilon}_0 + \hat{\varepsilon}_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\hat{\varepsilon}_2(u) - \hat{\varepsilon}_0}{2\hat{\varepsilon}_0 + \hat{\varepsilon}_2(u)} du,$$

що у квазістатичному наближенні дає наступне співвідношення для σ_{eff} :

$$\frac{\sigma_{\text{eff}} - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_{\text{eff}}} = c \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\sigma_2(u) - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_2(u)} du. \quad (2.28)$$

2.4. Висновки

Побудовано електродинамічну модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи немагнітних частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка на базі узагальненого на провідні системи МКГ, використовуючи граничні умови для нормальних компонент полів для її замкнення. Отримано співвідношення між ефективною квазістатичною комплексною проникністю та геометричними й діелектричними параметрами системи. Форма частинок грала роль лише на етапі вибору їх статистичного розподілу, тобто вибору функції ϕ ; в загальному випадку, результати (2.20) та (2.25) можуть бути застосовані до будь-яких багатofазних макроскопічно однорідних та ізотропних систем у довгохвильовому наближенні, з відповідною функцією ϕ . Очікується, що запропонована модель спроможна ефективно врахувати основні фізико-хімічні механізми в системі, які грають роль у формуванні її лінійного відгуку у квазістатичному наближенні.

Загальний розв’язок рівняння (2.20) робиться за допомогою формул Кардано, а (2.25) – тільки використовуючи спеціальний вигляд $\hat{\varepsilon}_2(u)$, однак аналіз основних характеристик моделі більш практично робити для окремих класів систем.

Результати розділу представлено в публікаціях [113, 114].

РОЗДІЛ 3

ТЕСТУВАННЯ Й ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ ДО АНАЛІЗУ ПРОВІДНОСТІ КОМПОЗИТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

В даному розділі увага зосереджується на тестуванні та практичних застосуваннях результатів (2.22а) та (2.27а) для квазістатичної електричної провідності у випадку, коли $\sigma_0, \sigma_1 \ll \sigma_2$, який є характерним для твердих композитних (ТКЕ) та полімерних композитних (ПКЕ) електролітів.

Тестування моделі виконується шляхом порівняння її результатів з широким масивом даних числових симуляцій [115–117] для залежностей об'ємної концентрації оболонок та статичної провідності розглядуваної модельної системи концентрації ядер для різних діаметрів ядер та товщин оболонок двох типів: електрично однорідних [115, 117] та електрично неоднорідних з гаусовим радіальним профілем провідності [116].

Далі модель використовується для обробки та аналізу експериментальних даних. Зокрема, наводяться результати її застосування до даних [118] для квазістатичної провідності ТКЕ, утвореного диспергуванням частинок Al_2O_3 в полікристалічну матрицю LiI , та аналізується питання фізичної інтерпретації цих результатів; наводяться результати застосування аналогічної процедури до опису експериментальних даних [6, 7] з концентраційних залежностей електричної провідності полімерних композитних електролітів на основі поліетилен-оксиду (PEO) та PEO з приєднаним оксіметилом (OMPEO) з додаванням солей NaI або LiClO_4 . В якості наповнювачів виступали провідні (NASICON ($\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{P}_{0.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_{12}$)) чи непровідні ($\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$) частинки, або полімер іншого сорту (поліакриламід (РААМ)), що не змішувався з полімером матриці.

3.1. Тестування моделі на існуючих результатах симуляцій RRN

Алгоритм Random Resistor Network (RRN) [115–117] складається з наступних трьох кроків (див рис. 3.1).

- а) Генерація досліджуваної тривимірної системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка. Розглядається тривимірний замкнутий простір із заданими розмірами та періодичними граничними умовами. Центри ядер кожної частинки розташовуються по черзі наступним чином: координати центру поточного ядра генеруються за рівномірним розподілом; якщо ці координати передбачають перекриття з будь-яким вже доданим ядром, вони відкидаються та генеруються нові. Цей процес повторюється доки не буде отримана бажана об’ємна концентрація ядер c . Вважається, що навколо кожного ядра існує проникна оболонка з деякою товщиною та радіальним розподілом провідності.
- б) Генерація системи кубічних комірок на базі попередньо згенерованої моделі. Для цього розглядається тривимірний простір з тими ж розмірами, що й в попередньому випадку, розбитий на кубічні комірки із заданою довжиною ребра a . Цей простір накладається на попередньо згенеровану модель. Якщо центр комірки попадає в область ядра, вва-

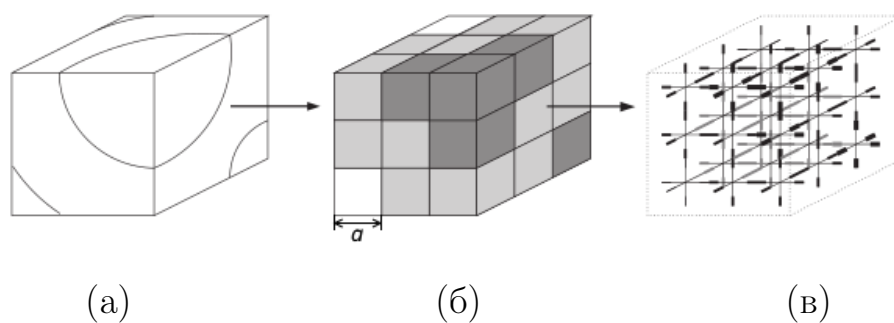


Рис. 3.1: Етапи алгоритму RRN: (а) модельна система частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка; (б) її апроксимація системою кубів; (в) отримана тривимірна кубічна ґратка резисторів. Рисунок взято з [117].

жається, що ця комірка має такі ж електричні властивості що й ядро. Аналогічно для оболонки та матриці. При цьому алгоритм побудовано так, що виконується умова рівності об'ємної концентрації c' комірок, що відповідають ядрам, та об'ємної концентрації самих ядер c .

- в) Побудова кубічної ґратки резисторів з отриманої системи комірок. Вважається, що центри кожної комірки є вузлами шуканої ґратки. Значення імпедансів резисторів (ребер ґратки) розраховуються, як для плоского конденсатора, утвореного послідовним з'єднанням половин кожних двох сусідніх комірок. Вважається, що ефективні електричні властивості отриманої ґратки еквівалентні властивостям початкової моделі.

Для адекватного тестування розвинутої теорії на результатах таких симуляцій треба врахувати особливості алгоритму.

3.1.1. Аналіз алгоритму симуляцій

3.1.1.1. Зміна геометричних параметрів оболонок

В рамках зазначеного алгоритму RRN при заданій абсолютній товщині оболонок t їх відносна товщина δ після переходу від системи (а) до системи (б) змінюється. Дійсно, розглянемо N частинок, ядра яких мають радіус $R_1 = a/2$, а оболонка – товщину t , в об'ємі V ; тоді $c = (\pi/6)a^3N/V$ та $\delta = 2t/a$. Нехай на одну кульку припадає одна комірка з довжиною ребра a' ($c' = a'^3N/V$). У такому випадку, вимога алгоритму $c = c'$ виконується, якщо $a' = (\pi/6)^{1/3}a$. Відповідно, відносна товщина після переходу $\delta' = 2t/a'$ буде дорівнювати

$$\delta' = K^{-1}\delta, \quad (3.1)$$

де наразі $K = k \equiv (\pi/6)^{1/3} \approx 0.806$. Вважаючи параметр K підгінним, можна узагальнити (3.1) на випадок, коли на одну кульку припадає більше ніж одна комірка; чим більша кількість цих комірок, тим ближче K до одиниці. Таким чином у загальному випадку виконується нерівність:

$$k \leq K \leq 1 \approx 1.241k. \quad (3.2)$$

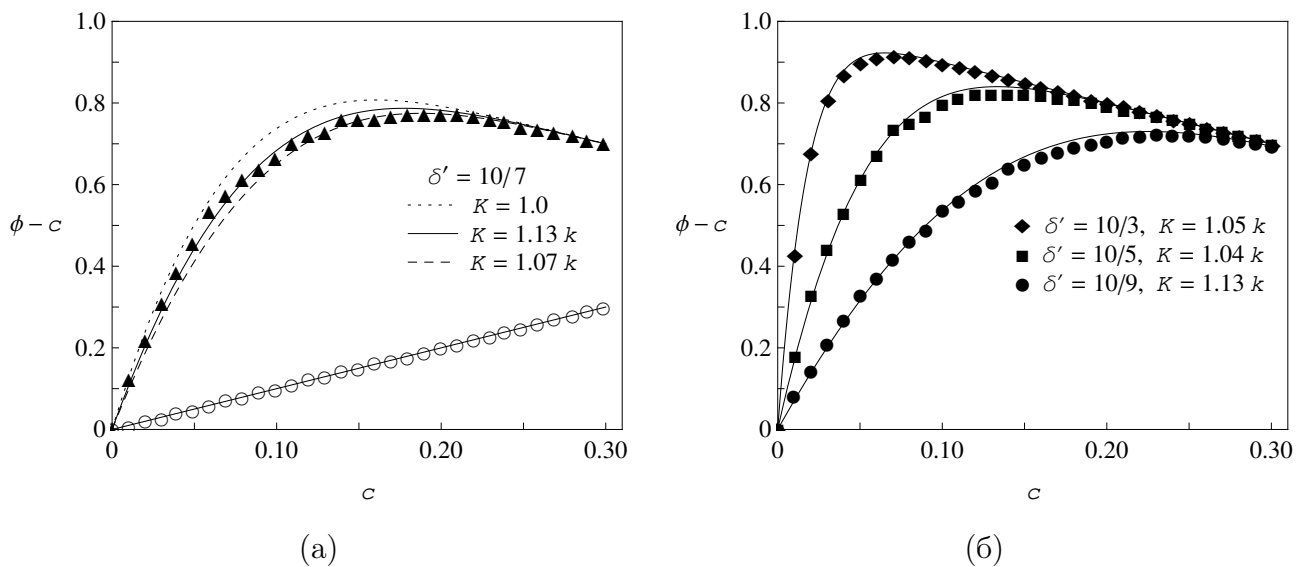


Рис. 3.2: Залежності об'ємних концентрацій оболонок $\phi - c$ від об'ємної концентрації ядер c [117] при фіксованій товщині $t = 5$ мкм та (а) $d = 7$ (▲), (б) $d = 3$ (◆), 5 (■), та 9 (●) мкм; пусті точки (○) на рис. (а) – дані для c' . Неперервні лінії – найкращі результати обробки за формулами (2.18) та (3.1); точкова лінія – обробка за (2.18) без використання K ($K = 1$).

В симуляціях [115–117], довжини ребер комірок a' були 0.5 мкм, а діаметри ядер варіювалися від 3 до 11 мкм, тож відхилення K від одиниці повинні бути помітними.

Необхідність використання параметру K підтверджується порівнянням розрахунків залежності об'ємної концентрації оболонок $\phi - c$ від об'ємної концентрації ядер c , отриманих в рамках RRN [117] та в рамках перевіреного теоретичного результату (2.18) (див. рис. 3.2). **Найбільша середньоквадратична похибка представлених найкращих обробок (неперервні лінії) дорівнює ≈ 0.014 для даних при $d = 7$ мкм, $K = 1.13 k \approx 0.91$.** Без цього параметру розрахунки за (2.18) дають завищений результат у порівнянні з отриманим в рамках RRN. Також зазначимо, що знайдені значення K задовільняють наведених вище нерівності (3.2).

3.1.1.2. Зміна електричних параметрів неоднорідних оболонок

У роботі [116] профіль провідності оболонок моделювався у вигляді гаусового сферично-симетричного розподілу, максимум σ_{\max} якого знаходився на

відстані $t/2$ від поверхні ядра, а мінімум σ_{\min} – на зовнішніх границях оболонки. Правило перекриття оболонок те ж саме, що й у досліджуваній моделі. Явний вигляд цієї функції та правило, за яким кожній комірці області оболонки ставилось у відповідність значення провідності, не були зазначені у роботі [116], але, базуючись на даному визначенні, у найпростішій формі її можна записати у наступному вигляді:

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\max} \exp \left[-\frac{4(u - \delta/2)^2}{\delta^2} \ln \left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \right) \right]. \quad (3.3)$$

Нехай $n = t/a$ є середнє число комірок, що припадають на радіальну товщину оболонки; центр першої комірки знаходиться у точці $u_1 = \delta'/2n$, другої – $u_2 = u_1 + \delta'/n = 3u_1$ та, за індукцією, i -ої – $u_i = (2i - 1)u_1 = (2i - 1)\delta'/2n$, $i = 1..n$. Якщо провідність i -ої комірки визначалася як значення функції $\sigma_2(u)$ у точці u_i , тоді значення параметрів σ'_{\max} , σ'_{\min} в симуляціях [116] та σ_{\max} , σ_{\min} в рамках (3.3), пов'язані наступним чином:

$$\sigma_{\max} = \sigma_2(u_{n/2}) = \sigma_2(u_{n/2+1}) = \sigma'_{\max} \left(\frac{\sigma'_{\max}}{\sigma'_{\min}} \right)^{-1/n^2},$$

$$\sigma_{\min} = \sigma_2(u_1) = \sigma_2(u_n) = \sigma'_{\max} \left(\frac{\sigma'_{\max}}{\sigma'_{\min}} \right)^{-(n-1)^2/n^2}.$$

У наближенні $n \rightarrow \infty$: $\sigma_{\max} = \sigma'_{\max}$ та $\sigma_{\min} = \sigma'_{\min}$; для скінченних n : $\sigma_{\max} < \sigma'_{\max}$, $\sigma_{\min} > \sigma'_{\min}$, та

$$\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} = \left(\frac{\sigma'_{\max}}{\sigma'_{\min}} \right)^{(n-2)/n}. \quad (3.4)$$

Тобто значення параметрів профілю (3.3) після переходу від системи (а) до системи (б) залежать від деталей самої алгоритму. Ці деталі не були зазначені в роботі [116], тому для обробки даних, використовуючи профіль (3.3), один з параметрів будемо вважати підгінним, а інший – фіксованим у значенні, даному в [116]; наразі σ_{\max} був вибраний у якості підгінного.

3.1.2. Результати тестування

3.1.2.1. Випадок однорідних оболонок

Спираючись на отриманий результат ми можемо приступити до тестування рівняння (2.22a) для провідності систем частинок з однорідними оболонками на даних симуляцій RRN [117]. На рис. 3.3 представлено результати обробки даних симуляцій [117] для концентраційних залежностей ефективної статичної провідності за (2.22a). Використані параметри підсумовані в Таблиці 3.1. Результати для σ_{eff} на рис. 3.3a, розраховані в рамках (2.22a) з використанням даних [117] для ϕ (див. рис. 3.2б), при $c \gtrsim 0.07$ добре узгоджуються з теорією (максимальна середньоквадратична відносна похибка дорівнює ≈ 0.065); нижче цієї концентрації наша теорія демонструє перколяційну поведінку з порогом перколяції c_c , що може бути знайдений із співвідношення (4.3) (див. розділ 4): $\blacksquare - c_c \approx 0.020$; $\blacktriangle - c_c \approx 0.034$; $\bullet - c_c \approx 0.046$. Згідно даних симуляцій, провідність повинна швидко рости при концентраціях, набагато нижчих за ці значення. Це можна пояснити тим, що в обмежених системах положення порогу не є чітко визначеною величиною та носить випадковий негаусів характер [119].

Результати на рис. 3.3б показують, що 1) використання в якості ϕ результату для моделі з твердими оболонками (2.19) навіть якісно не призводить до шуканої залежності (штрих-пунктирна лінія 1); 2) використання модифікованого рівняння типу Максвелла-Гарнетта якісно дає близьку залежність, але не кількісно (штрих-пунктирна лінія 2). Використанні трохи змінених значень K для відновлення даних для σ_{eff} у порівнянні зі значеннями K , використаними на рис. 3.3, можна пояснити тим, що при переході від системи (б) до системи (в) на межах розділу фаз з'являються перехідні шари, що мають проміжне значення імпедансу по відношенню до відповідних фаз. Цей ефект ми не враховували при обробці даних для σ_{eff} .

Використовуючи лише один підгінний параметр K , в рамках (3.1) та (2.22a), вдається відновити дані всіх десятих серій симуляцій [115] (див. рис. 3.4) для різних значень товщин оболонок та діаметрів ядер (максималь-

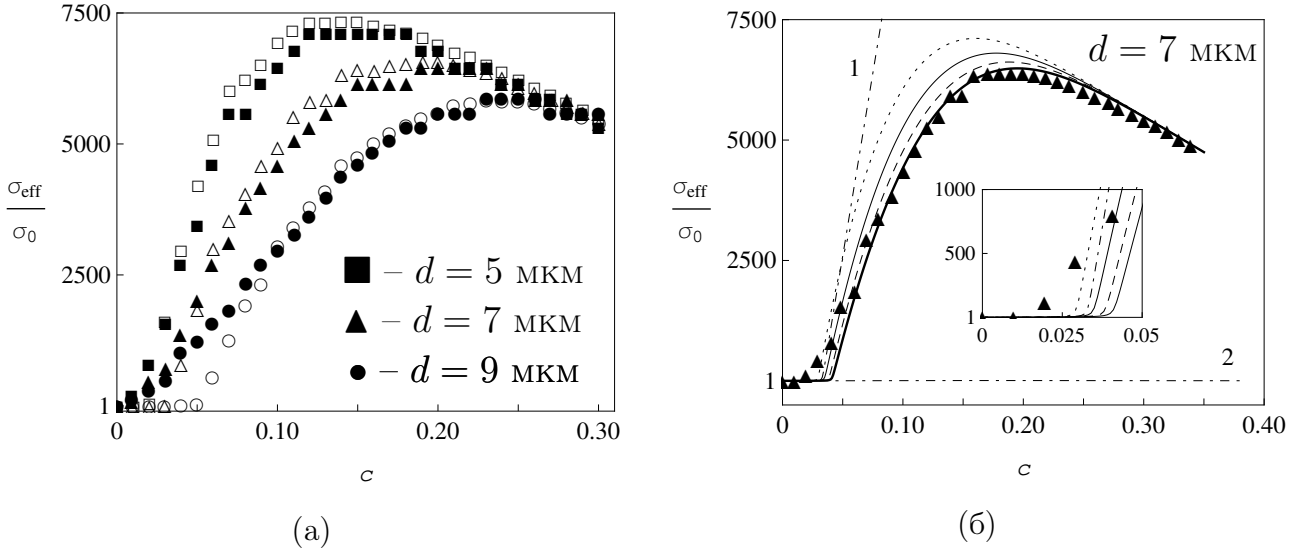


Рис. 3.3: Залежності ефективної статичної провідності від концентрації при фіксованій товщині оболонки $t = 5$ мкм та різних діаметрах ядер частинок з електрично однорідними оболонками [117] та їх обробка за (2.22а), використовуючи значення ϕ , що (а) були отримані в рамках симуляцій (рис. 3.2б) (пусті точки) та (б) розраховані в рамках моделей з твердою (2.19) (штрих-пунктирна лінія 1, $K = 1.07k$) та проникною (2.18) (товста неперервна лінія – $K = 1.03k$; значення K для інших ліній відповідають значенням на рис. 3.2а) оболонками. Штрих-пунктирна лінія 2 – результати, отримані в рамках рівняння типу Максвелла-Гарнетта (2.28).

на середньоквадратична відносна похибка для $c \gtrsim c_c$ дорівнює ≈ 0.048), що є дуже серйозним аргументом на користь розробленої моделі.

3.1.2.2. Аналіз екстремальної поведінки провідності

Параметри компонентів модельної системи, що були використані в розглянутих симуляціях (див. Таблицю 3.1) та характерні для деяких типів композитних електролітів, підкоряються умові $\sigma_1 \ll \sigma_0 \ll \sigma_2$, яка дозволяє істотно спростити (2.22а), переходячи до межі $\sigma_1 \rightarrow 0$:

$$4\sigma_{\text{eff}}^3 - 2[(2 - 3\phi)\sigma_0 - (1 + 3c - 3\phi)\sigma_2]\sigma_{\text{eff}}^2 - (2 - 3c)\sigma_0\sigma_2\sigma_{\text{eff}} = 0.$$

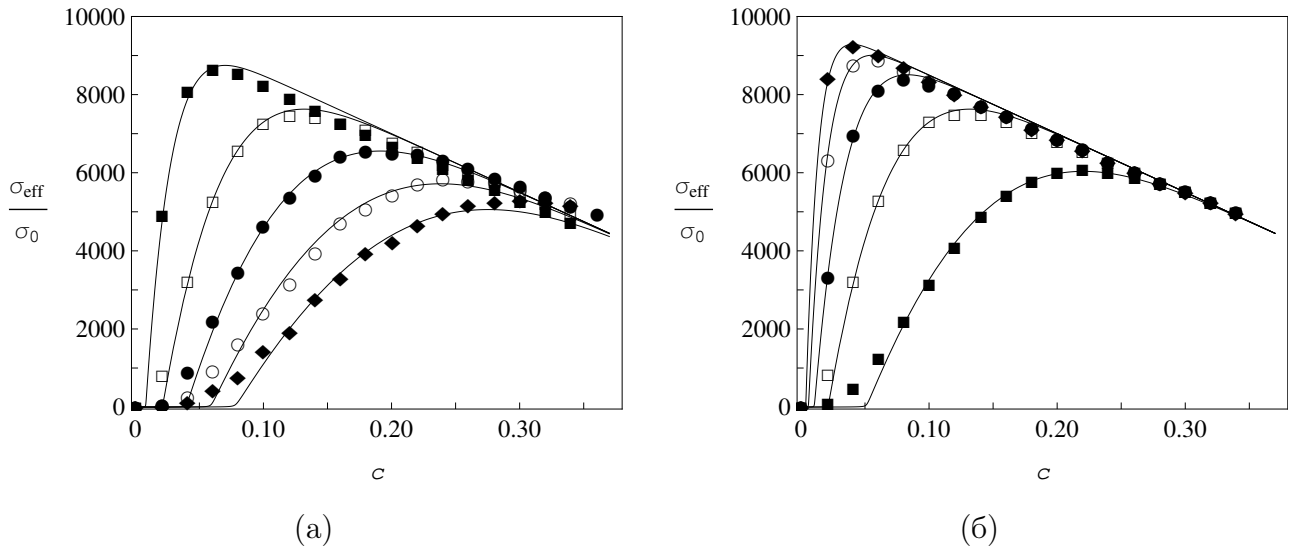


Рис. 3.4: Залежності ефективної провідності σ_{eff} від концентрації c , отримані в рамках симуляцій [115] для частинок з електрично однорідними оболонками при (а) $t = 5$ мкм та $d = 3$ (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм; (б) $d = 5$ мкм та $t = 3$ (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм. Неперервні лінії – їх обробка в рамках (2.22а), (2.18) та (3.1). Використані параметри наведені в Таблиці 3.2.

Це рівняння має два фізично-обґрунтованих рішення, з яких одне – тривіальне ($\sigma_{\text{eff}} = 0$), а друге:

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{3}{4} \left(A + \sqrt{B + A^2} \right), \quad (3.5)$$

де

$$A = \left(\frac{2}{3} - \phi \right) \sigma_0 + \left(\phi - c - \frac{1}{3} \right) \sigma_2,$$

$$B = \frac{4}{3} \left(\frac{2}{3} - c \right) \sigma_0 \sigma_2.$$

Таблиця 3.1

Значення провідності відповідних компонент системи в См/см, що використовувались в числових експериментах RRN [115–117].

Експерименти	σ'_0	σ'_1	σ'_2	σ'_{\min}	σ'_{\max}
[115, 117]	1×10^{-8}	1×10^{-12}	1×10^{-4}		
[116]	1×10^{-8}	1×10^{-12}		1×10^{-6}	1×10^{-4}

Використані параметри для обробки даних симуляцій,
зображених на рис. 3.4 за формулою (2.22а).

(а)	d , мкм	3	5	7	9	11
	K/k	1.0	1.05	1.05	1.07	1.10
(б)	t , мкм	3	5	7	9	11
	K/k	1.08	1.05	1.06	1.07	1.06

Для серій експериментів [115] (рис. 3.4) графіки залежностей σ_{eff} від c , розраховані за (2.22а) та (3.5), не відрізняються.

Положення максимуму провідності c_{max} знаходиться із співвідношень

$$\left. \frac{\partial \sigma_{\text{eff}}}{\partial c} \right|_{c=c_{\text{max}}} = 0; \quad \left. \frac{\partial^2 \sigma_{\text{eff}}}{\partial c^2} \right|_{c=c_{\text{max}}} < 0. \quad (3.7)$$

Біля максимуму виконується $\sigma_{\text{eff}} \sim \sigma_2 \gg \sigma_0$, тож рівняння (3.5) можна спростити:

$$\sigma_{\text{eff}} \approx \frac{3}{2} \left(\phi - c - \frac{1}{3} \right) \sigma_2,$$

звідки перша з (3.7) умов на положення максимуму c_{max} приймає вигляд:

$$\left. \frac{\partial \phi(c, \delta)}{\partial c} \right|_{c=c_{\text{max}}} = 1. \quad (3.8)$$

Цю умову можна сприймати як необхідну умову на положення екстремуму об'ємної концентрації оболонок $\phi - c$. Через те, що ця функція неперервна, невід'ємна та для проникних оболонок приймає нульові значення на границях її області визначення $c \in [0, 1]$, шуканий екстремум відповідає її максимуму, а похідні $\partial^2 \sigma_{\text{eff}} / \partial c^2$ та $\partial^2 \phi / \partial c^2$ мають однаковий знак у точці $c = c_{\text{max}}$.

На рис. 3.5а представлено обробки даних симуляцій [115] залежностей c_{max} та $\sigma_{\text{max}} = \sigma_{\text{eff}}|_{c_{\text{max}}}$ від c за співвідношеннями (3.8) та (3.5), відповідно. Отримані теоретичні результати дуже добре узгоджуються з даними симуляцій, що відображає внутрішню послідовність приведеної процедури обробки даних.

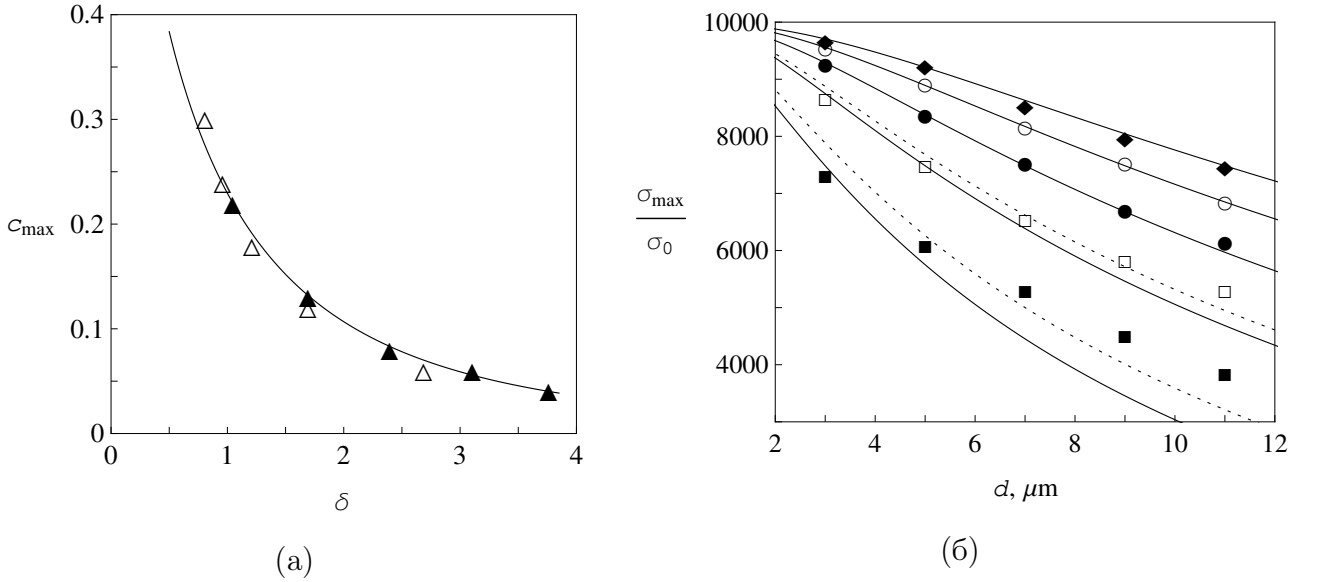


Рис. 3.5: Залежності [115] (а) положення максимуму провідності c_{\max} від δ , взяті з даних на рис. 3.4а (Δ) та 3.4б (\blacktriangle), та (б) значення $\sigma_{\text{eff}}|_{c_c}$ в цій точці від d при фіксованих σ_2 та $t = 3$ (\blacksquare), 5 (\square), 7 (\bullet), 9 (\circ) та 11 (\blacklozenge) мкм (див. рис. 3.4); неперервні лінії – їх обробки за (3.8), (3.5), (2.18) та (3.1) при $K = k$ (точкові лінії – те ж саме для $t = 3$ та 5 мкм при $K/k = 1.15$ та 1.07, відповідно).

3.1.2.3. Випадок неоднорідних оболонок

На рис. 3.6 представлено обробки даних симуляцій [116] для концентраційних залежностей σ_{eff} систем частинок з гаусовим профілем оболонки при різних значеннях її товщин та діаметрів ядер. Використовуючи в якості профілю провідності $\sigma_2(u)$ рівняння (3.3), за допомогою (2.27а), (2.18) та (3.1) вдається відновити весь спектр симуляцій із середньою середньоквадратичною відносною похибкою ≈ 0.092 при $s > s_c$ (максимальна середньоквадратична похибка дорівнює ≈ 0.54 для $t = 5$ мкм та $d = 3$ мкм (\blacksquare) на рис. 3.6б). Зазначимо, що у випадках $t = 9$ мкм ($n = 18$) та $t = 11$ мкм ($n = 22$) з найбільшою кількістю комірок, припадаючих на оболонку, рівняння (3.4) дає, відповідно, $\log_{10}(\sigma_{\max}/\sigma_{\min}) = 2(n - 2)/n \approx 1.78$ та 1.82 ($\sigma'_{\max}/\sigma'_{\min} = 100$). Ці дані відрізняються від отриманих з підгонки (див. Таблицю 3.3) не більш ніж на 17 та 12%, відповідно.

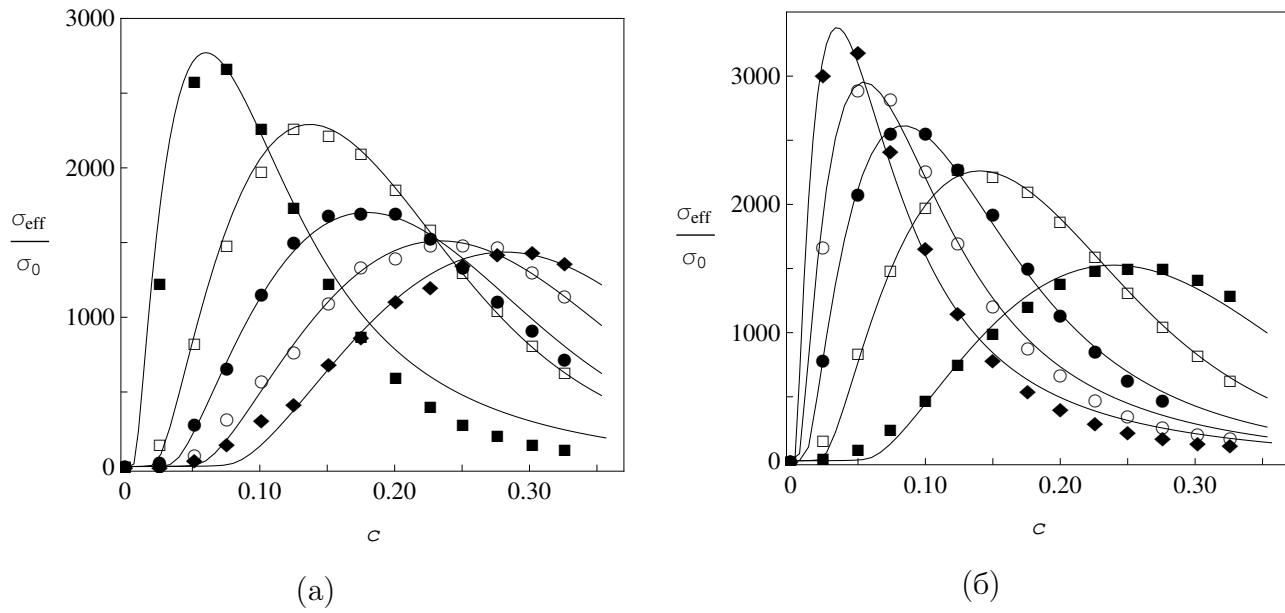


Рис. 3.6: Залежності ефективної провідності σ_{eff} від концентрації c , отримані в рамках симуляцій [116] для частинок з профілем провідності оболонок гаусового типу при (а) $t = 5$ мкм та $d = 3$ (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм; (б) $d = 5$ мкм та $t = 3$ (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм. Неперервні лінії – їх обробка в рамках профілю (3.3) та (2.27а), (2.18), (3.1), (3.4). Використані параметри наведені в Таблиці 3.2.

3.2. Застосування до твердих композитних електролітів

Успішне тестування на числових даних симуляцій RRN дозволяє перейти до перевірки застосовності теорії для аналізу експериментальних даних для реальних систем. Спочатку розглянемо дані [118] для σ_{eff} ТКЕ LiI–Al₂O₃, що одними з перших демонстрували можливість отримання немонотонного характеру σ_{eff} в таких системах. Експериментальні зразки ТКЕ LiI – Al₂O₃ виготовлялися наступним чином. Суміш порошків безводного LiI та Al₂O₃ (“Fisher adsorption grade aluminum oxide” та “Alcoa F-1 activated aluminum oxide”), висушеного при 600°C, у різних співвідношеннях, перемішувалась, запікалась при 550°C приблизно 17 годин, гасилась до кімнатної температури та дробилася. Все це виконувалось в сухій ємності, заповненій гелієм (вміст H₂O та O₂ складав менше ніж 15 г/м³). Далі, відповідна зважена кількість порошку LiI – Al₂O₃ пресувалась до гранули у сталій матриці діаметром приблизно

Використані параметри для обробки даних симуляцій, зображених на рис. 3.6 за формулою (2.27а) з Гаусовим профілем (3.3) оболонок при $\sigma'_{\min} = \sigma_{\min}$, $\sigma_0 = 10^{-8}$ С/см, $\sigma_1 = 10^{-12}$ С/см.

(а)	d , мкм	3	5	7	9	11
	K/k	1.09	1.02	1.13	1.11	1.09
	$\log_{10}(\sigma_{\max}/\sigma_{\min})$	1.83	1.89	1.82	1.88	1.98
(б)	t , мкм	3	5	7	9	11
	K/k	1.00	1.00	1.05	1.07	1.13
	$\log_{10}(\sigma_{\max}/\sigma_{\min})$	1.90	1.89	1.85	1.85	1.87

1.5 см під тиском 690 МПа. Геометричні параметри гранули вимірювались поки вона ще знаходилась у матриці. До обох боків гранули були підключені літєві електроди зі стальними колекторами під тиском у 345 МПа. Вимірювання шуканої ефективної провідності σ_{eff} отриманої комірки проводилися при 1 кГц.

3.2.1. Процедура обробки та аналізу експериментальних даних

На першому етапі, обробка експериментальних даних виконується в рамках рівняння (2.27а) зі ступінчатим профілем провідності (що відповідає моделі багат шарової оболонки; див. рис. 2.1), структура якого поступово ускладнюється доки не будуть отримані достатньо добрі результати. Зокрема, для обробки даних ТКЕ LiI – Al₂O₃ були використані профілі $\varsigma_2(u) = \sigma_2(u)/\sigma_0$ однорідної та двошарової оболонок, які у безрозмірних змінних $\varsigma_{2,i} = \sigma_{2,i}/\sigma_0$ можуть бути записані наступним чином:

а) однорідна оболонка:

$$\varsigma_2(u) = \varsigma_{2,1} + (1 - \varsigma_{2,1})\theta(u - \delta_1), \quad (3.9)$$

що відповідає рішення (3.5) у безрозмірному вигляді з $\varsigma_{2,1} = \varsigma_2$;

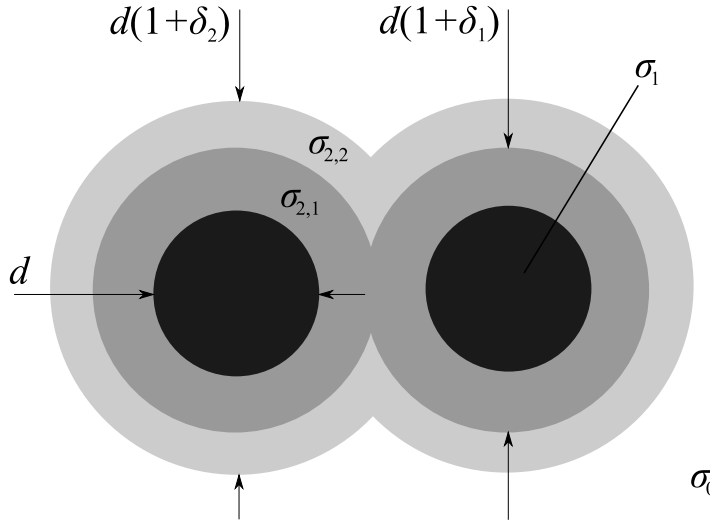


Рис. 3.7: Модель системи частинок, що складаються з ядер (чорні області) радіусом $R_1 = d/2$ та провідністю σ_1 та двох концентричних шарів (сірі області), що мають провідності $\sigma_{2,1}$, $\sigma_{2,2}$ та товщини $t_1 = R_1\delta_1$, $t_2 = R_1(\delta_2 - \delta_1)$, відповідно.

б) ступінчатий профіль двошарової оболонки:

$$\varsigma_2(u) = \varsigma_{2,1} + (\varsigma_{2,2} - \varsigma_{2,1})\theta(u - \delta_1) + (1 - \varsigma_{2,2})\theta(u - \delta_2), \quad (3.10)$$

що дає рівняння (2.24) для ς_{eff} при $M = 2$.

Ступінчатий профіль (3.10) можна розглядати, як сукупність послідовних концентричних однорідних оболонок навколо ядра (див. рис. 3.7). Кожна i -та оболонка утворює перколяційний кластер при концентрації $c = c_{c,i}$, що знаходиться із рівняння (4.3) для δ_i , та має максимальний об'ємний внесок при концентрації $c = c_{m,i}$, яка визначається з рівняння

$$\left. \frac{\partial \phi_i}{\partial c} \right|_{c_{m,i}} = 0,$$

де $\phi_i \equiv [\phi(c, \delta_i) - \phi(c, \delta_{i-1})]$ ($\phi(c, \delta_0) \equiv c$) – об'ємна концентрація i -ої від ядра оболонки. Ефективна провідність ς_{eff} зростає на проміжку $(c_{c,i}; c_{m,i})$, якщо провідність $\varsigma_{2,i}$ цієї оболонки більша ніж провідність $\varsigma_{2,i+1}$ наступної більш далекої від ядра оболонки; якщо $\varsigma_{2,i} < \varsigma_{2,i+1}$, то ς_{eff} спадає. Якщо мова йде про найбільш далеку від ядра оболонку ($i = M$), тоді поведінка ς_{eff} на проміжку $(c_{c,M}; c_{m,M})$ визначається співвідношенням між $\varsigma_{2,M}$ та $\varsigma_0 \equiv 1$. На

проміжку $(c_{m,i}; c_{c,i-1})$ ς_{eff} зростає, якщо $\varsigma_{2,i} < \varsigma_{2,i-1}$, та спадає у протилежному випадку; для найбільш близької до ядра оболонки ($i = 1$) поведінка визначається співвідношенням між $\varsigma_{2,1}$ та ς_1 на проміжку $(c_{m,1}; c'_c)$, де $c'_c = 1/3$ – поріг перколяції для твердих ядер частинок (див. розділ 4). Використовуючи ці твердження за індукцією для кожної оболонки, можна зробити висновок, що концентраційний інтервал $(c_{c,M}, 1/3)$ для ступінчатого профілю можна розбити на M проміжків ($c_{c,0} \equiv 1/3$):

$$(c_{c,M}, 1/3) \simeq \bigcup_{i=M}^1 (c_{c,i}, c_{c,i-1}),$$

на кожному з яких ς_{eff} : а) має максимум при $c = c_{m,i}$, якщо $\varsigma_{2,i+1}, \varsigma_{2,i-1} < \varsigma_{2,i}$ ($\varsigma_{2,M+1} \equiv \varsigma_0$; $\varsigma_{2,0} \equiv \varsigma_1$), та мінімум у протилежному випадку; б) монотонно зростає, якщо $\varsigma_{2,i-1} > \varsigma_{2,i} > \varsigma_{2,i+1}$, та спадає у протилежному випадку. Зазначимо, що екстремальна поведінка ς_{eff} помітна лише для достатньо товстих оболонок.

Такий зв'язок між значеннями провідностей $\varsigma_{2,i}$ частин оболонки та поведінкою ς_{eff} на відповідних концентраційних інтервалах дозволяє аналізувати внески різних ефектів та механізмів, домінуючих на цих інтервалах. Зокрема, ми вважаємо, що якщо різниця між провідностями сусідніх оболонок істотна, ці оболонки відображають різні ефекти.

Гладкий профіль є більш послідовним, з фізичної точки зору, ніж ступінчатий, тому далі отриманий профіль згладжувався суперпозицією сигмоїд:

$$\varsigma_2(u) = \varsigma_{2,1} + \frac{\varsigma_{2,2} - \varsigma_{2,1}}{1 + \exp\left(-\frac{u-\Delta_1}{\alpha}\right)} + \frac{1 - \varsigma_{2,2}}{1 + \exp\left(-\frac{u-\Delta_2}{\alpha}\right)}, \quad (3.11)$$

де $\varsigma_{2,i}$, Δ_i та α виступають в ролі параметрів функції профілю оболонки. У наближенні $\alpha \rightarrow 0$ параметри $\varsigma_{2,i}$, Δ_i прямують до $\varsigma_{2,i}$ та δ_i , відповідно, а рівняння (3.11) приймає вигляд (3.10).

Всі параметри оболонок вважаються підгінними.

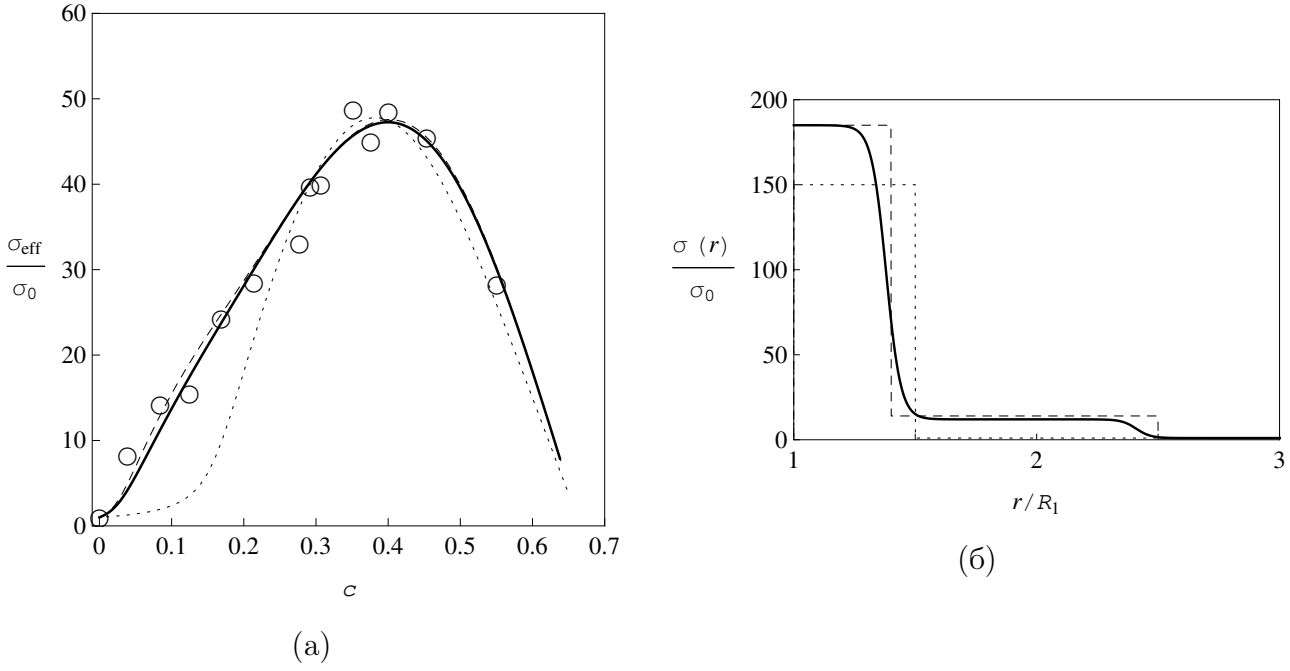


Рис. 3.8: (а) Залежність σ_{eff} від c для ТКЕ LiI – Al₂O₃ [118] та (б) використані для їх обробки одночастинкові профілі провідності частинки: точкові лінії – однорідний профіль (3.9); штриховані лінії – ступінчатий профіль (3.10); неперервні лінії – суперпозиція сигмоїд (3.11). Використані параметри приведені в Таблиці 3.4.

3.2.2. Результати обробки концентраційної залежності

Результати обробки даних [118] представлені на рис. 3.8 та у Таблиці 3.4. Достатньо добре відновити дані (середня середньоквадратична відносна похибка ≈ 0.15) вдається використовуючи моделі (3.10) та (3.11) (штрихована та неперервна лінії, відповідно). Модель (3.9) навіть якісно не відновлює дані в області $c \lesssim 0.3$ (точкова лінія).

Дальня частина отриманого профілю (рис. 3.8б) починає грати роль при концентраціях $c_{c,2} \approx 2.5\%$. Тобто вже при досить малих концентраціях ядер майже весь матеріал матриці витісняється дальньою частиною оболонки. Якщо формально представити рівняння (2.27а) у безрозмірних змінних з профілем (3.10) у вигляді системи двох рівнянь:

$$(1 - \phi(c, \delta_1)) \frac{\sigma_0^*(c) - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0^*(c)} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + (\phi(c, \delta_1) - c) \frac{\sigma_{2,1} - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_{2,1}} = 0,$$

Параметри, що використовувались для обробки даних [118] з σ_{eff} для ТКЕ LiI – Al₂O₃ в рамках однорідної (3.9), ступінчатої (3.10),

та сигмийної (3.11) моделей профілів $\varsigma_2(u)$, $\varsigma_1 = 0$ та

$$\sigma_0 = 2.5 \times 10^{-7} \text{ См/см.}$$

а)	ς_2	δ			
	150	0.5			
б)	$\varsigma_{2,1}$	$\varsigma_{2,2}$	δ_1	δ_2	
	185	14	0.40	1.50	
в)	$\Sigma_{2,1}$	$\Sigma_{2,2}$	Δ_1	Δ_2	α
	185	12	0.38	1.41	0.03

$$(1 - \phi(c, \delta_1)) \frac{\varsigma_0^*(c) - \varsigma_{\text{eff}}}{2\varsigma_{\text{eff}} + \varsigma_0^*(c)} = (1 - \phi(c, \delta_2)) \frac{1 - \varsigma_{\text{eff}}}{2\varsigma_{\text{eff}} + 1} + (\phi(c, \delta_2) - \phi(c, \delta_1)) \frac{\varsigma_{2,2} - \varsigma_{\text{eff}}}{2\varsigma_{\text{eff}} + \varsigma_{2,2}}, \quad (3.12)$$

то систему з таким профілем можна розглядати, як систему з однорідним профілем (3.9), провідність матриці ς_0^* в якій залежить від концентрації за законом (3.12). Ця залежність для ТКЕ LiCl – Al₂O₃ [118] (див. Таблицю 3.4) показана на рис. 3.9. При низьких концентраціях ($c \lesssim c_{c,1} \approx 0.126$) виконується $\varsigma_{\text{eff}} \approx \varsigma_0^*$ (див. рис. 3.8), тобто σ_{eff} визначається тільки через параметри $\varsigma_{2,2}$ та δ_2 зовнішньої частини отриманого профілю; внутрішня частина оболонки починає грати роль лише поблизу $c_{c,1}$.

З фізичної точки зору, таку поведінку провідності матриці можуть викликати: формування поблизу поверхні частинок області просторового заряду за рахунок високої концентрації дефектів в полікристалічній матриці [120]; розвинення високопровідної мережі зв'язаних дислокацій, утворених механічним або термальним шляхом [121–123]; швидкий іонний транспорт уздовж поверхні розділу матриця-частинки та/або дислокацій [124, 125]; однорідне добування матриці за рахунок розчинення неоднорідностей та малих частинок [126–128].

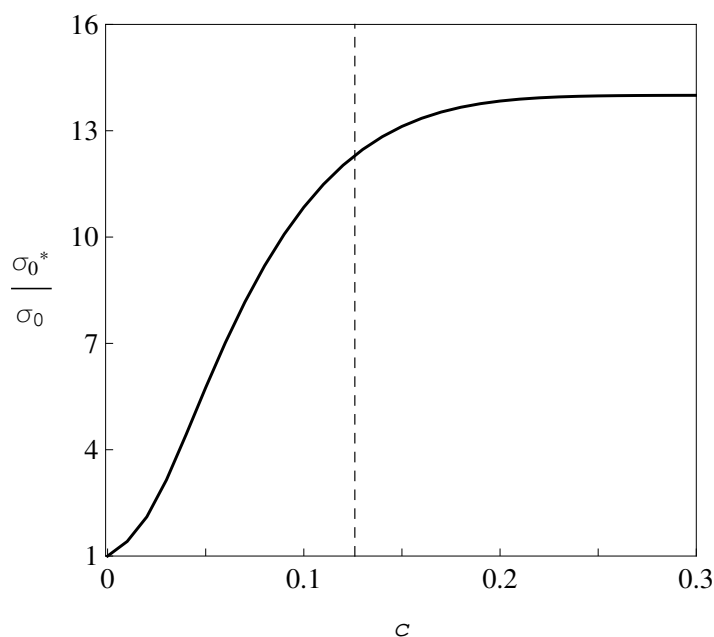


Рис. 3.9: Залежність провідності матриці ζ_0^* від c (неперервна лінія), згідно рівняння (3.12) для ступінчатого профілю на рис. 3.8б (див. Таблицю 3.4); штрихована лінія – положення порогу перколяції $c_{c,1} \approx 0.126$ для внутрішньої оболонки.

Висока провідність найближчої до ядра оболонки може бути викликана: формуванням за рахунок адсорбції (десорбції) області просторового заряду – великої концентрації точкових дефектів [129]; швидким іонний транспортом уздовж границь частинка-матриця за рахунок пошкодження структури матриці [124, 130]; стабілізацією провідних нерівноважних станів за рахунок прилеглих частинок [88, 131]; формуванням нової “суперструктури” за рахунок хімічних реакцій у міжфазній області [132]. Зокрема, для ТКЕ $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$ отримані оцінки ($\delta_1 = 0.4$ та $x_{2,1} = 185$) задовільняють результатам [133, 134] ($\delta = 0.4$, $x_2 = 324$), отриманим для кубічної ґратки з рівноважним розподілом частинок у припущенні, що висока провідність навколо останніх є наслідком утворення областей просторового заряду.

3.3. Застосування до полімерних композитних електролітів

Зразки розглядуваних ПКЕ [6, 7] виготовлялись наступним чином. Полімерна матриця та сіль розчинялись у ацетонітрилі, куди додавалися частинки

дисперсної фази. Отримана суспензія перемішувалась до видимої однорідності та поміщалась на плоску скляну або тефлонову підкладку. Розчинник випарювався під вакуумом у вакуумному ексікаторі. Далі, отримані композиції 48 годин висушувалися при температурі 60°C. РААМ отримувався полімеризацією акриламідом в ацетонітрильному розчині використовуючи пероксид бензолу, після чого він 48 годин висушувався при 100°C. Всі етапи проходили у наповненій аргоном сухій ємності.

Провідність зразків вимірювалась методами імпедансної спектроскопії у частотному проміжку 5–13 Гц. Мікроструктура зразків вивчалася рентгенівською дифрактометрією. Для отримання рівня кристалізованості використовували метод диференційної скануючої калориметрії.

Процедура обробки експериментальних даних з концентраційної залежності ς_{eff} збігається з використаною у попередньому підрозділі, додатково розглядаючи ступінчатий профіль тришарової моделі та відповідну суперпозицію сигмоїд:

$$\begin{aligned} \varsigma_2(u) = & \varsigma_{2,1} + (\varsigma_{2,2} - \varsigma_{2,1})\theta(u - \delta_1) + (\varsigma_{2,3} - \varsigma_{2,2})\theta(u - \delta_2) \\ & + (1 - \varsigma_{2,3})\theta(u - \delta_3); \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \varsigma_2(u) = & \Sigma_{2,1} + \frac{\Sigma_{2,2} - \Sigma_{2,1}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_1}{\alpha}\right)} + \frac{\Sigma_{2,3} - \Sigma_{2,2}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_2}{\alpha}\right)} \\ & + \frac{1 - \Sigma_{2,3}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_3}{\alpha}\right)}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

3.3.1. Результати обробки концентраційних залежностей

Результати обробки даних [6, 7] для ПКЕ на основі РЕО з частинками NASICON та $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$ представлені на рис. 3.10а; використані параметри та відповідні значення R^2 подано у таблиці 3.5. Для отримання достатньо добрих результатів (мінімальне значення R^2 дорівнює 95%) необхідно використовувати моделі (3.10) або (3.11); модель (3.9) однорідної оболонки (лінії 1а, 2b, 2а) не спроможна навіть якісно відновити шукані залежності. Для ПКЕ з включеннями РААМ [6, 7] (див. рис. 3.11) потрібно використовувати

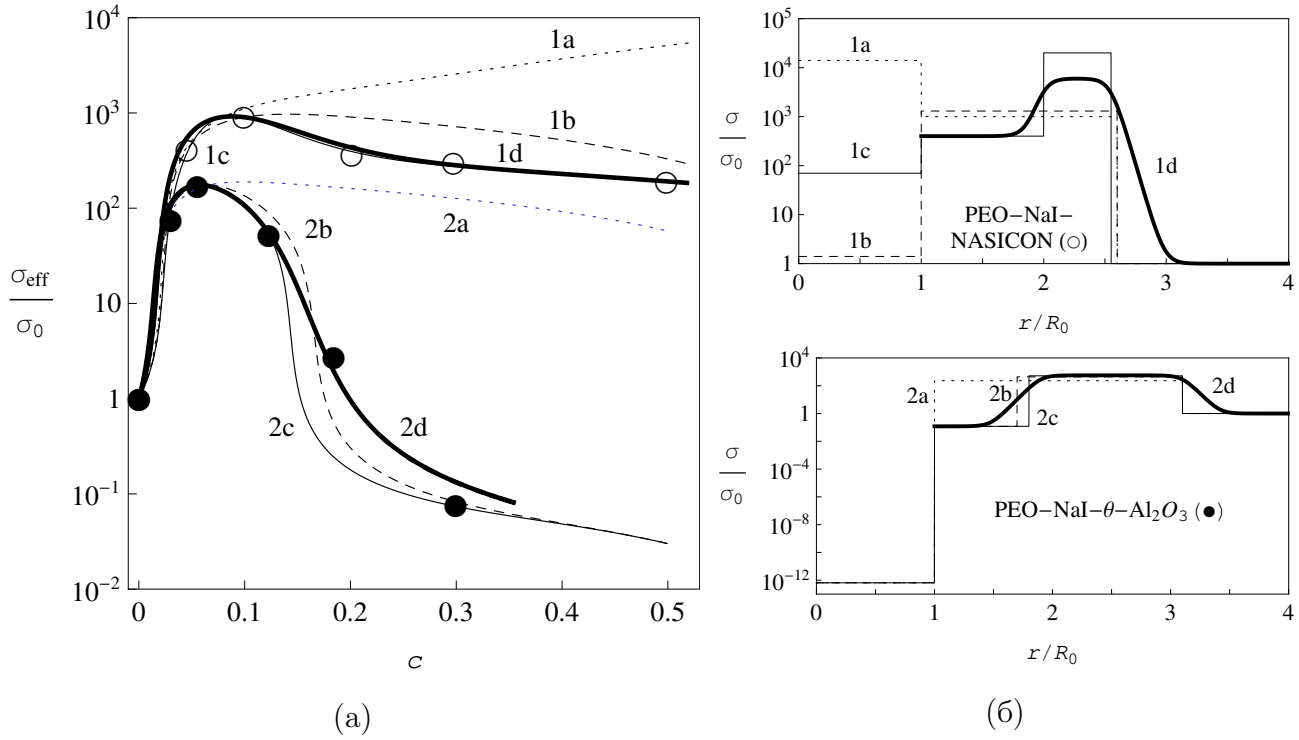


Рис. 3.10: (а) Залежності відносної ефективної провідності ζ_{eff} від об'ємної концентрації включень c для ПКЕ PEO-NaI-NASICON (○) [6] та $(\text{PEO})_{10}\text{-NaI-}\theta\text{Al}_2\text{O}_3$ (●) [7], та їх підгонки в рамках моделей однорідної (3.9), двошарової (3.10) та неперервної (3.11) оболонки. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності. Позначення вказують на використані з таблиці 3.5 параметри.

ступінчатий профіль щонайменш тришарової оболонки (3.13) для отримання адекватних результатів (найменше значення $R^2 \approx 92.3\%$). Максимуми цих залежностей знаходяться при значеннях c від 0.05 до 0.1 для неорганічних включень та від 0.2 до 0.3 для органічних, з можливим мінімумом ζ_{eff} при значенні c близького до 0.1 для OMPEO-LiClO₄-РААМ.

Використання моделі неперервної оболонки дає змогу отримати форму профілю провідності оболонки (див. рис. 3.10б, 3.11б, неперервні лінії) дуже схожу на використаний в розділі 3.2 гаусів профіль (3.3). Однак, для розглянутих ПКЕ такі профілі не призводять до значного покращення результатів для ζ_{eff} у порівнянні зі ступінчатим профілем (див. значення R^2 в таблицях 3.5, 3.6).

Параметри, що були використані для обробки даних [6, 7] з концентраційних залежностей для ПКЕ при $t = 25^\circ\text{C}$ в рамках моделей однорідної (3.9), двошарової (3.10) та неперервних (3.11) оболонок та значення R^2 для найкращих результатів.

Оболонка	L ^a	x_1	δ_1^b δ_1^{*c}	δ_2^b δ_2^{*c}	x_{21}^b x_{21}^{*c}	x_{22}^b x_{22}^{*c}	$R^2, \%$
PEO–NaI–NASICON ($\sigma_0 \approx 9.86 \times 10^{-9}$ S/cm)							
однорідна	1a	1.4×10^4	1.6	–	1000	–	–
однорідна	1b	1.4	1.6	–	1300	–	–
подвійна	1c	70	1.0	1.55	400	20000	99.4
неперервна, $\alpha = 0.05$	1d	70	1.0	1.55	400	6000	95.5
(PEO) ₁₀ –NaI– θ -Al ₂ O ₃ ($\sigma_0 \approx 1.54 \times 10^{-8}$ S/cm)							
однорідна	2a		2.1	–	230	–	–
подвійна	2b		0.7	2.1	0.12	435	92.8
подвійна	2c	6.5×10^{-13}	0.8	2.1	0.12	520	98.6
неперервна, $\alpha = 0.05$	2d		0.9	2.1	0.12	560	95.0

^a Використані позначення для підгонок на відповідних рисунках.

^b Параметри для моделей дискретних оболонок.

^c Параметри для моделей неперервних оболонок.

Отримані ступінчаті профілі свідчать про наявність двох (для неорганічних включень) та трьох (для органічних) чітко виражених ділянок (див. рис. 3.10б, 3.11б). Центральна ділянка $s_2(u)$ (дальня, для двошарової моделі) характеризується провідністю, що на кілька порядків перевищує провідність матриці. Цей результат узгоджується з експериментально перевіреном фактом [74] про формування навколо частинок в ПКЕ аморфізованих областей з відносно високою провідністю, яка є результатом підвищеної сегментарної

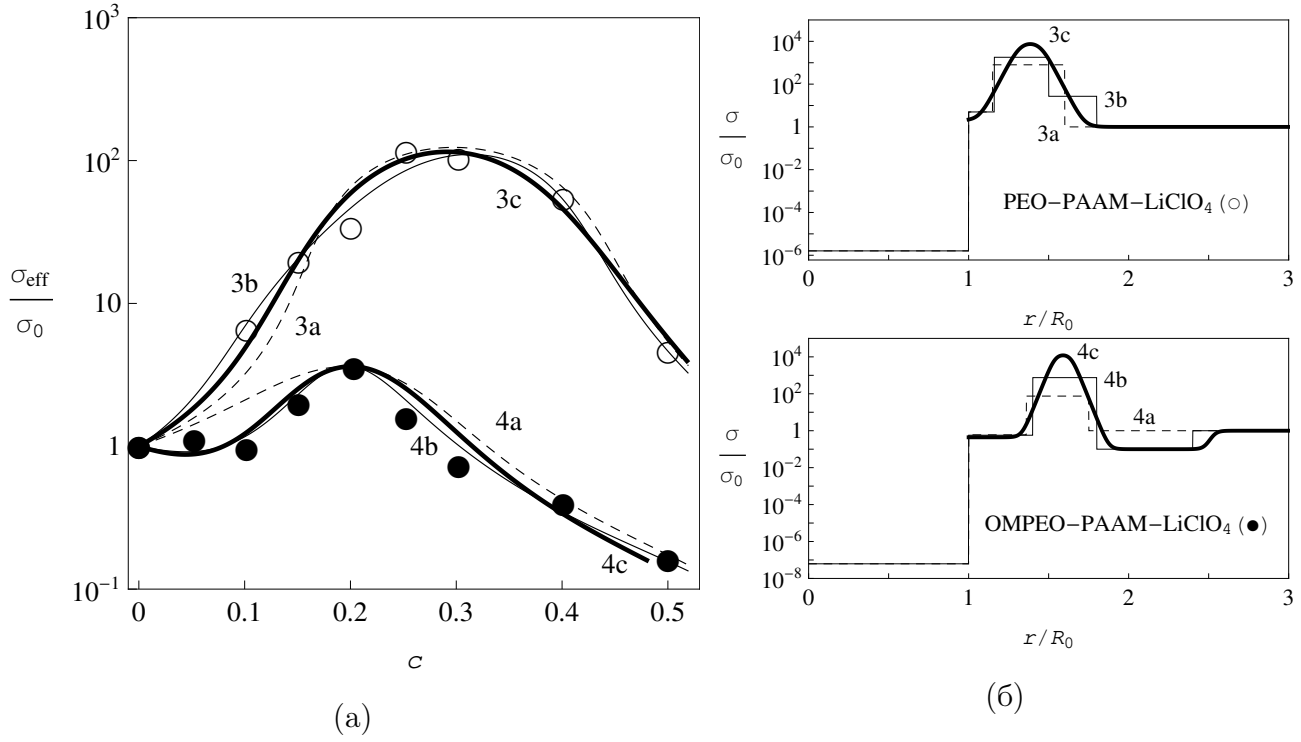


Рис. 3.11: (а) Залежності відносної ефективної провідності ζ_{eff} від об'ємної концентрації включень c для ПКЕ PEO-LiClO₄-РААМ (○) [6, 7] та OMPEO-LiClO₄-РААМ (●) [7], та їх підгонки в рамках моделей двошарової (3.10), тришарової (3.13) та неперервної (3.14) оболонки. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності. Позначення вказують на використані з таблиці 3.6 параметри.

гнучкості полімерних ланцюгів та, відповідно, підвищеної рухливості іонів розчиненої солі в цих областях.

Найближча до ядер ділянка $\zeta_2(u)$ описує сумарний ефект кількох можливих процесів: затrudнення, під впливом твердих частинок, руху сегментів полімерних ланцюгів в безпосередньому їх околі (так званий “stiffening effect” – ефект затвердіння [7, 74]), що веде до зниження локальної провідності; залежність цього значення від провідних властивостей частинок, а отже і природи міжфазної поверхні; нерегулярність форми частинок. Крім того, отримуване на основі наших обробок значення провідності $\sigma_1 \approx 0.690$ мкСм/см для частинок NASICON в ПКЕ суттєво відрізняється від провідності $\sigma_1 \approx 138$ мкСм/см до їх диспергування в ПКЕ. Цей результат (рис. 3.11а, лінії 1) вказує на фор-

Параметри, що були використані для обробки даних [6, 7] з концентраційних залежностей для ПКЕ при $t = 25^\circ\text{C}$ в рамках моделей двошарової (3.10), тришарової (3.13) та неперервної (3.14) оболонок та значення R^2 для найкращих результатів.

Оболонка	L ^a	x_1	δ_1^b δ_1^{*c}	δ_2^b δ_2^{*c}	δ_3^b δ_3^{*c}	x_{21}^b x_{21}^{*c}	x_{22}^b x_{22}^{*c}	x_{23}^b x_{23}^{*c}	R^2 , %
PEO–LiClO ₄ –РААМ ($\sigma_0 \approx 6.12 \times 10^{-7}$ S/cm)									
подвійна	3a	1.6×10^{-6}	0.15	0.60	–	5.0	800	–	88.7
потрійна	3b		0.16	0.50	0.80	5.0	1800	27	92.3
неперервна, $\alpha = 0.03$	3c		0.32	0.45	0.48	2.0	9400	27	92.9
OMPEO–LiClO ₄ –РААМ, після отжигу ($\sigma_0 \approx 1.61 \times 10^{-5}$ S/cm)									
подвійна	4a	6.2×10^{-8}	0.36	0.75	–	0.60	75	–	46.3
потрійна	4b		0.40	0.80	1.40	0.57	750	0.10	93.8
неперервна, $\alpha = 0.02$	4c		0.54	0.64	1.53	0.44	14200	0.10	81.7

^a Використані позначення для підгонок на відповідних рисунках.

^b Параметри для моделей дискретних оболонок.

^c Параметри для моделей неперервних оболонок.

мування на поверхні частинок тонкої слабопровідної оболонки [131].

Найвіддаленіша ділянка $\sigma_2(u)$ для ПКЕ OMPEO – LiClO₄ – РААМ ефективно відображає залежність провідності матриці від c . Зокрема, з наших результатів випливає, що провідність матриці в цьому ПКЕ знижується в порівнянні з провідністю чистого аморфного OMPEO. Це пояснюється зв'язуванням іонів солі окремими ланцюжками РААМ, що залишилися поза межами практично непровідних глобул РААМ [7]. Для ПКЕ PEO – LiClO₄ – РААМ матриця не є аморфною, тож її провідність набагато нижча ніж провідність аморфізованих областей, тому в цій системі дальня область може стверджу-

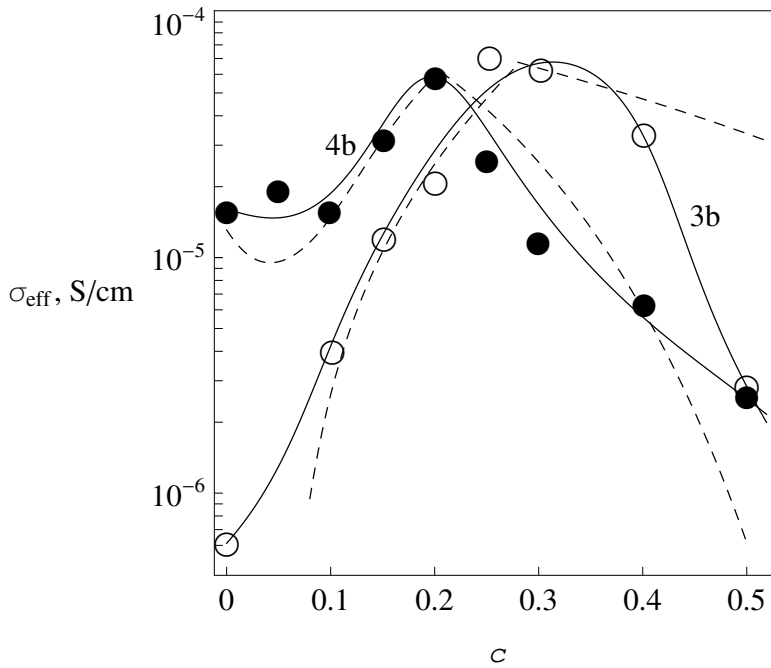


Рис. 3.12: Порівняння результатів потрійної моделі (неперервні лінії 3b та 4b, див. таблицю 3.6) з модифікованою для ПКЕ теорією Накамури-Нана [7] (штрихована лінія, див. таблицю 7 та рис. 10 у [7]), відносно обробки даних [7] для PEO–LiClO₄–РААМ (○) та OMPEO–LiClO₄–РААМ (після отжигу) (●) при 25°C (концентрація LiClO₄ дорівнювала 10 mol % по відношенню до концентрації ефіру кисню).

вати про більш повідний спад провідності, у порівнянні з ПКЕ на рис. 3.10, що може бути наслідком сильної несферичності глобул РААМ.

У порівнянні з моделлю Накамури Нана Вічорека (див. розділ ??) запропонована модель набагато краще відображає якісну та кількісну концентраційну поведінку σ_{eff} для ПКЕ PEO – LiClO₄ – РААМ та OMPEO – LiClO₄ – РААМ (див. рис. 3.12). Це свідчить про те, що остання модель більш гнучка для опису залежності σ_{eff} ПКЕ від c .

У силу різної фізичної природи задіяних механізмів параметри різних ділянок $\zeta_2(u)$ повинні по-різному залежати від температури. Це припущення відкриває додаткові можливості для подальшого тестування та розширення теорії та досліджується на прикладі температурної залежності σ_{eff} ПКЕ OMPEO – LiClO₄ – РААМ [7].

3.3.2. Відновлення температурних залежностей

Оскільки три ділянки профілю $\varsigma_2(u)$ для ПКЕ ОМРЕО – LiClO₄ – РААМ (з молярною концентрацією LiClO₄ 10 %, після отжигу) [7] формуються процесами в областях з різним ступенем аморфності, температурна залежність кожного з параметрів $\varsigma_{2,m}$ незалежно моделюється за допомогою трипараметричного емпіричного закону Фогеля-Таммана-Фульхера (ФТФ), який зазвичай застосовується для моделювання температурної залежності провідності аморфізованих систем [89]:

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp \left(-\frac{B}{T - T_0} \right), \quad (3.15)$$

де A , B , T_0 – підгінні параметри; вважається, що A пов'язаний з концентрацією носіїв струму та слабо залежить від температури [135], B пов'язаний з енергією сегментальної рухливості полімерних ланцюгів [136], T_0 – зазвичай на 50–100 градусів відрізняється від температури скловання полімеру [7]. Параметри VTF для цих ділянок та матриці знаходяться шляхом обробки трьох ізоTERM $\varsigma_{\text{eff}}(c, T)$ в рамках тришарової моделі при фіксованих значеннях інших параметрів моделі (див. таблицю 3.6). На рис. 3.13 представлені результати обробки ізоTERM ПКЕ ОМРЕО – LiClO₄ – РААМ [7] (використані параметри представлені в таблиці 3.7). З рисунку видно, що запропонована теорія (неперервна лінія) дає кращі результати обробки цих ізоTERM (**найменше значення $R^2 \approx 87.2\%$ отримано для $T = 273$ К**), ніж використання (3.15) для ς_{eff} (штрихована лінія), що запропоновано в [7].

Значення параметрів ФТФ для σ_0 та $\sigma_{2,m}$ (таблиця 3.8), розраховані за отриманими даними в таблиці 3.7, дозволяють відновити температурні залежності ς_{eff} з різними фіксованими концентраціями РААМ в усьому дослідженому температурному інтервалі (рис. 3.14). Всі отримані значення параметрів ФТФ лягають у допустимі границі, вказані у [7] для всіх зразків ОМРЕО–LiClO₄–РААМ; з цієї точки зору наші результати узгоджені. Експериментальні дані для зразків при $c = 0.05$, 0.25 та 0.40 (рис. 3.14а) достатньо добре відновлюються нашою теорією (**середнє значення $R^2 \approx 85.23\%$**). Дані

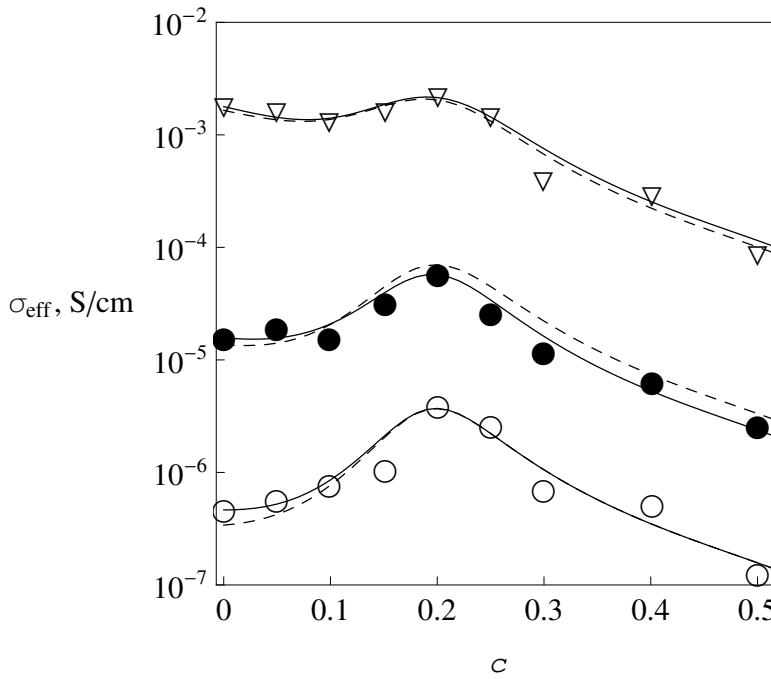


Рис. 3.13: Ізотермічні залежності ефективної провідності σ_{eff} від c для ПKE OMPEO–LiClO₄–РААМ (з молярною концентрацією LiClO₄ 10 %, після отжигу) [7] при $T = 273$ К (○), 298 К (●) та 373 К (▽) та їх обробка в рамках формули ФТФ (3.15) з параметрами, вказаними в таблиці 5 в [7] та тришарової моделі (3.13) з параметрами, вказаними в таблиці 3.7.

для зразків при $c = 0.10$ та 0.50 відновлюються тільки якісно (неперервні лінії на рис. 3.14б); домноживши σ_{eff} на сталий множник (0.40 та 0.75, відповідно), можна покращити ці результати (точкові лінії). Для відновлення цих даних в рамках формули ФТФ (3.15), для кожного значення c потрібно знаходити відповідні значення параметрів [7].

Зауважимо, що отримані значення параметрів $B \approx 1270$ К та $T_0 \approx 190$ К для σ_0 дуже близькі до оцінок, отриманих в [7], для чистого OMPEO ($B = 1200$ К та $T_0 = 195$ К), однак значення параметру $A \approx 36.1$ См·К^{1/2}/см помітно відрізняється від отриманого в [7]: $A = 27.0$ См·К^{1/2}/см. Це може свідчити про те, що ефективні електричні властивості матриці можуть змінюватися в залежності не тільки від температури, але й від концентрації РААМ, можливість чого вже була показана для ТКЕ (див. підрозділ 3.2).

Таблиця 3.7

Значення провідності, в См/см, що були використані для підгонок ізотерм концентраційних залежностей σ_{eff} для ПКЕ ОМРЕО–LiClO₄–РААМ (рис. 3.13).

Складова	$T = 273 \text{ K}$	$T = 298 \text{ K}$	$T = 373 \text{ K}$
Матриця, σ_0^a	4.64×10^{-7}	1.57×10^{-5}	1.78×10^{-3}
Перша оболонка, σ_{21}	5.75×10^{-7}	8.70×10^{-6}	4.21×10^{-4}
Друга оболонка, σ_{22}	1.025×10^{-3}	7.74×10^{-3}	1.00×10^{-1}
Третя оболонка, σ_{23}	1.07×10^{-7}	3.12×10^{-6}	1.36×10^{-4}

^a З молярною долею LiClO₄ 10 %.

^b За рахунок формування комплексів катіонів Li⁺ з ланцюгами РААМ, ядра РААМ–LiClO₄ непровідні, та мають при кімнатній температурі провідність $\sigma_1 \sim 1 \times 10^{-12}$ См/см [7]. Це значення й було використано в наших розрахунках. Зростання σ_1 на декілька порядків істотно не вплинуло на отримані результати.

Таблиця 3.8

Параметри ФТФ, отримані для ПКЕ ОМРЕО–LiClO₄–РААМ

Складова	$A, \text{ См} \cdot \text{K}^{1/2} / \text{см}$	$B, \text{ K}$	$T_0, \text{ K}$
Матриця, σ_0^a	36.1	1270	190
Перша оболонка, σ_{21}	4.33	1210	180
Друга оболонка, σ_{22}	71.1	634	197
Третя оболонка, σ_{23}	0.229	720	212

^a З молярною долею LiClO₄ 10 %.

3.4. Висновки

Показано, що отримані співвідношення (2.22а), (2.27а) для статичної ефективної провідності спроможні відновити дані симуляцій в рамках алгоритму RRN, з урахуванням його основних неточностей, для однорідного та неоднорідного (гаусового) профілів провідності оболонок. Це свідчить про послідов-

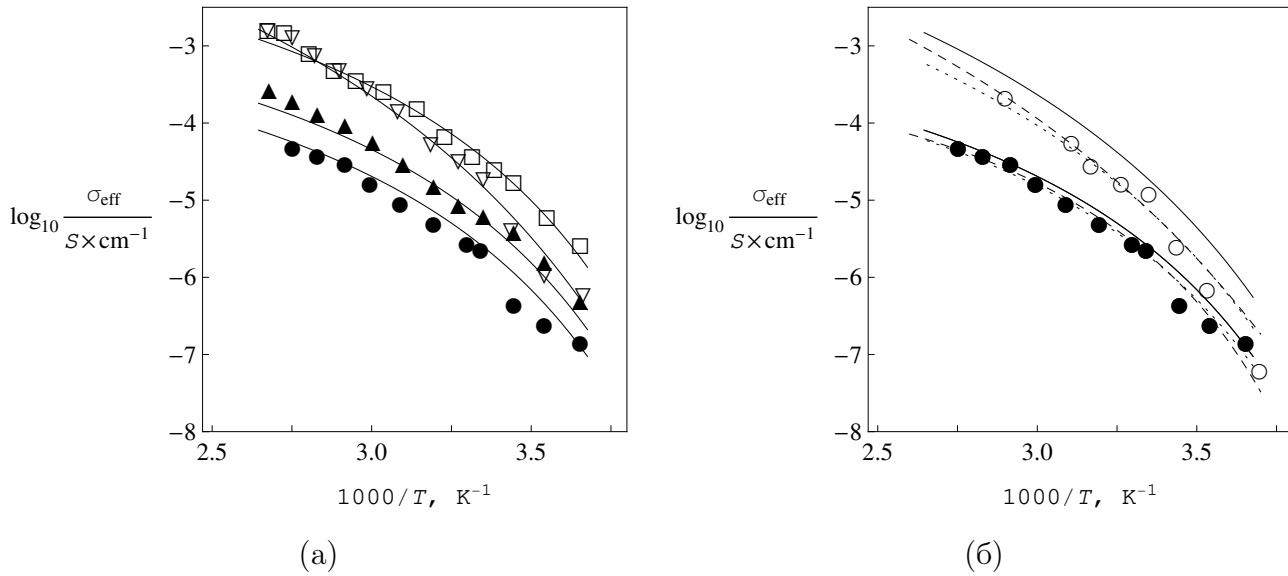


Рис. 3.14: Ізохоричні залежності ефективної провідності σ_{eff} від T для ПКЕ OMPEO–LiClO₄–РААМ (з молярною концентрацією LiClO₄ 10 %, після отжигу) [7] при $c = 0.05$ (∇), 0.10 (\circ), 0.25 (\square), 0.40 (\blacktriangle) та 0.50 (\bullet) та їх обробка в рамках тришарової моделі (3.13), вважаючи, що провідності складових підкоряються закону ФТФ (3.15) з параметрами, представленими у таблиці 3.8 (неперервні лінії). Точкові лінії, на рис. (б): те ж саме, але з використанням сталого множника для σ_{eff} : $0.40 \sigma_{\text{eff}}$ та $0.75 \sigma_{\text{eff}}$ при $c = 0.10$ та 0.50, відповідно; штриховані лінії, на рис. (б): підгонки за формулою ФТФ (3.15), використовуючи параметри з таблиці 5 в [7].

ність досліджуваної моделі та дає можливість застосовувати її для аналізу ефективної провідності реальних систем.

Продемонстровано застосовність теорії для обробки експериментальних даних з ефективної квазістатичної провідності ТКЕ LiI – Al₂O₃ [118] та ПКЕ PEO–NaI–NASICON, (PEO)₁₀–NaI– θ Al₂O₃, PEO–LiClO₄–РААМ та OMPEO–LiClO₄–РААМ [6, 7]. Показано, що отримана структура профілю провідності може ефективно відображати фізико-хімічні ефекти та механізми, присутні у наявній системі.

Зокрема, для ТКЕ LiI – Al₂O₃ профіль електричної провідності оболонки розбивається на дві частини. Ми вважаємо, що дальня частина профілю відповідає за ефекти, пов'язані зі змінами електричних властивостей матриці у

процесі створення зразку в залежності від концентрації дисперсних частинок; ближня частина відображає утворення областей просторового заряду навколо частинок, що підтверджується порівнянням характеристик цих областей з результатами інших авторів [133, 134].

Для досліджуваних ПКЕ результати обробки показують наявність двох трьох чітко виражених ділянок на отриманих профілях провідності. Центральна ділянка (дальня, у випадку двох ділянок) відображає ефект формування навколо частинок в ПКЕ аморфізованих областей з відносно високою провідністю. Найближча до ядер ділянка описує сумарний ефект кількох можливих процесів: “stiffening effect” – ефект затвердіння, що веде до зниження локальної провідності; залежність цього значення від провідних властивостей частинок, а отже і природи міжфазної поверхні; нерегулярність форми частинок. Найвіддаленіша ділянка для ПКЕ ОМРЕО – LiClO_4 – РААМ ефективно відображає залежність провідності матриці від c за рахунок утворення зв’язків вільних іонів солі з окремими ланцюжками РААМ, що залишилися поза межами практично непровідних глобул РААМ [7].

Області, що відповідають різним ділянкам профілю для ПКЕ ОМРЕО – LiClO_4 – РААМ, сають різні ступіні аморфності, що дозволяє моделювати температурну залежність провідності кожної з них за емпіричним законом Фогеля-Таммана-Фульхера (ФТФ). Отримані, з обробки трьох ізотерм, параметри ФТФ дозволяють відновити експериментальні дані σ_{eff} на всьому досліджуваному інтервалі температур для п’яти різних значень c .

Результати розділу представлено в публікаціях [114, 137].

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРИЧНА ПЕРКОЛЯЦІЯ В СИСТЕМАХ ТИПУ ІЗОЛЯТОР–ПРОВІДНИК З МІЖФАЗНИМ ШАРОМ

В даному розділі аналізується ефект електричної перколяції в рамках розробленої моделі для систем типу ізолятор-провідник, що складаються з непровідної матриці та провідних частинок з однорідною оболонкою за умови $\sigma_0 \ll \sigma_2 \leq \sigma_1$. Зокрема, аналізуються залежності порогу перколяції та критичних індексів провідності від характеристик системи та типовий метод знаходження останніх з наявних експериментальних даних. Досліджується вплив неоднорідності профілю електричної провідності міжфазного шару на прикладі експоненціально-спадних (з різними степенями відстані від поверхні частинки до заданої точки в показнику експоненти) профілів. Проводиться порівняння результатів з експериментальними даними систем на основі KCl з частинками Ag, покритими проникним оксидним шаром.

4.1. Аналіз провідності моделі

Для зручності аналізу перейдемо до безрозмірних змінних $x = \sigma_{\text{eff}}/\sigma_1$, $x_i = \sigma_i/\sigma_1$, ($i = 0, 1, 2$). Спочатку розглянемо випадок електрично однорідних оболонок ($\sigma_2(u) = \text{const}$):

$$(1 - \phi(c, \delta)) \frac{x_0 - x}{2x + x_0} + c \frac{1 - x}{2x + 1} + (\phi(c, \delta) - c) \frac{x_2 - x}{2x + x_2} = 0. \quad (4.1)$$

4.1.1. Поріг електричної перколяції

Положення порогу перколяції визначається в системі з непровідною матрицею ($x_0 = 0$) та провідними компонентами, як мінімальна концентрація c_c , при якій провідність не дорівнює нулю. Рівняння (4.1) для такої системи має наступні розв'язки: при $c < c_c$ розв'язок тривіальний $x = 0$; при $c > c_c$

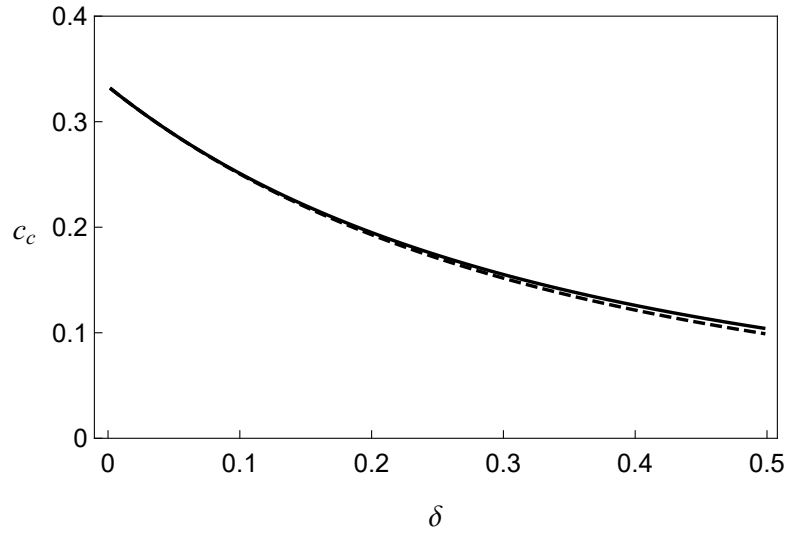


Рис. 4.1: Залежність положення порогу перколяції c_c від δ в рамках співвідношення (4.3) для функції ϕ (2.18) для системи з проникними оболонками (неперервна лінія) та (2.19) для системи з твердими оболонками (штрихована лінія).

ненульовим фізично послідовним розв'язком (4.1) є

$$x = \frac{3}{4} \left[\left(c - \frac{1}{3} \right) + \left(\phi - c - \frac{1}{3} \right) x_2 + \sqrt{\frac{4}{3} \left(\phi - \frac{1}{3} \right) x_2 + \left[\left(c - \frac{1}{3} \right) + \left(\phi - c - \frac{1}{3} \right) x_2 \right]^2} \right]. \quad (4.2)$$

Зшивка цих розв'язків при $x_2 > 0$ у точці $c = c_c$ можлива лише за умови, що

$$\phi(c_c, \delta) = \frac{1}{3}. \quad (4.3)$$

Це співвідношення й визначає положення порогу перколяції c_c ефективної провідності. Значення c_c визначається лише геометрією поверхневого шару та не залежить від його провідності або проникності. Переходячи до границі $x_2 \rightarrow 0$ або $\delta \rightarrow 0$, отримуємо значення порогу перколяції для СМБ $c_c = 1/3$.

Залежність c_c від δ в рамках співвідношення (4.3) для функції ϕ (2.18) частинок з проникними оболонками показані на рис. 4.1 (неперервна лінія). Аналіз показав, що для реалістичних значень концентрації $c \lesssim 0.5$, для знаходження c_c може бути використана функція ϕ (2.19) для твердих оболонок (штрихована лінія).

4.1.2. Ефективні критичні індекси провідності

За визначенням (див. розділ 1.3), перколяційний критичний індекс провідності t вводиться при нульовій провідності матриці ($x_0 = 0$). За цієї умови в околі порогу перколяції ($c \rightarrow c_c + 0$) для ненульових δ , рішення (4.2) для x приймає вигляд

$$x \approx \frac{3}{4}x_2 \left[1 + \frac{\frac{1}{3} + c(1 - x_2)}{\frac{1}{3} - c(1 - x_2)} \right] \left(\phi - \frac{1}{3} \right). \quad (4.4)$$

З цього рівняння видно, що перколяційний критичний індекс t ефективної провідності σ_{eff} в рамках моделі дорівнює одиниці.

Критичний індекс s визначається для систем з ненульовою провідністю ($x_0 \neq 0$), в яких виконується нерівність $x_0 \ll x_2, 1$. Для таких систем перколяційна поведінка x в залежності від c змінюється на гладку функцію, з різко зростаючим кутом нахилу при наближенні до c_c . Якщо для $c < c_c$ виконуються нерівності $x \ll x_2 \ll 1$, рівняння (4.1) дає наступне рішення для x в цій області концентрацій:

$$x \approx \frac{x_0}{3} \left(\frac{1}{3} - \phi \right)^{-1}, \quad (4.5)$$

звідки видно, що індекс s в рамках моделі також дорівнює одиниці.

На практиці, як поріг перколяції c_c так і критичні індекси t та s знаходяться шляхом інтерполяції експериментальних даних з концентраційної залежності провідності, отриманих для деякого інтервалу $c \in [c_1, c_2]$ поблизу c_c , використовуючи скейлінгові закони (1.11). При цьому вважається, що коефіцієнт пропорційності в цих законах та самі індекси не залежать від c .

Згідно з асимптотиками (4.4) та (4.5), коефіцієнти пропорційності для індексів t та s залежать від c , а тому зазначені припущення є вірними тільки для дуже вузьких концентраційних інтервалів поблизу c_c . Таким чином, значення цих індексів, що знаходяться з експериментальних даних, у більшості випадках носять ефективний характер та залежать від інтервалу концентрацій, на якому вони вимірюються (рис. 4.2, 4.3):

$$t_{\text{eff}} = \lg \frac{\sigma(c_2)}{\sigma(c_1)} \bigg/ \lg \frac{c_2 - c_c}{c_1 - c_c}; \quad (4.6a)$$

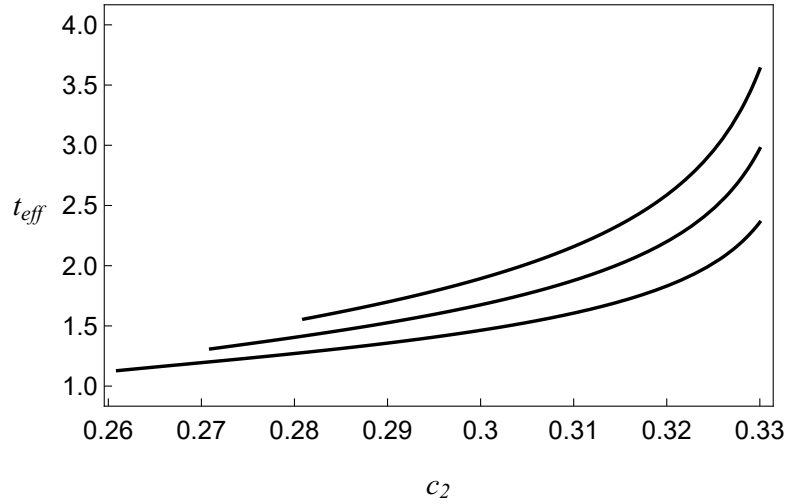


Рис. 4.2: Залежність ефективного критичного індексу провідності t_{eff} від c_2 при фіксованих c_1 , $\delta = 0.1$ ($c_c \approx 0.251$) та $x_2 = 5 \times 10^{-5}$, що розрахований за формулами (4.2) та (4.6а). Знизу догори, $c_1 = 0.26, 0.27, 0.28$.

$$s_{eff} = -\lg \frac{\sigma(c_2)}{\sigma(c_1)} \bigg/ \lg \frac{c_c - c_2}{c_c - c_1}. \quad (4.66)$$

Для фіксованого $\delta \neq 0$, значення t_{eff} зростає з розширенням (при фіксованому значенні c_1) чи зсувом (при фіксованій ширині) інтервалу $[c_1, c_2]$. Отримані значення узгоджуються з відомими результатами (див. розділ 1.3). Експериментально можуть бути отримані значення навіть в два рази вище [75, 76]. Зазначимо, що поріг перколяцій, знайдений згідно цієї процедури, може перевищувати його дійсне значення.

Наші оцінки для s_{eff} за формулами (4.6б) та (4.1) добре корелюють з типовими значеннями (див. розділ 1.3).

4.1.3. Ефект “подвійної” перколяції

Для проміжних значень x_2 ($x_0 \ll x_2 \ll 1$) можливий ефект подвійної перколяції, що полягає у появі явно виражених двох послідовних перколяційних переходів x (рис. 4.4). Перший з’являється за рахунок утворення перколяційного кластеру з проникних оболонок; другий – за рахунок прямого контакту більш провідних ядер. Цей ефект може спостерігатися наприклад для систем багатостінних нанотрубок [79], або при використанні двокомпонентної матриці [138, 139].

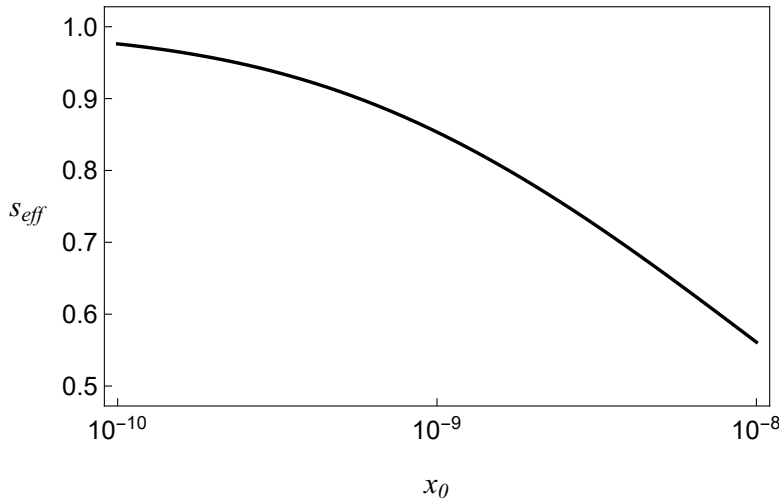


Рис. 4.3: Залежність ефективного критичного індексу s як функція x_0 для $\delta = 0.1$ ($c_c \approx 0.251$) та $x_2 = 5 \times 10^{-5}$, розрахована за формулами (2.22а) та (4.6б) при $c_1 = 0.24$ та $c_2 = 0.25$.

Поріг перколяції c_c для першого переходу знаходиться із співвідношення (4.3), а критичні індекси дорівнюють одиниці; положення другого порогу c'_c та відповідні критичні індекси знайдемо розклавши в ряд рішення (4.2) за x_2 з точністю до першого порядку:

$$x \approx \frac{3}{2} \left(c - \frac{1}{3} \right) + \frac{3}{2} \left[\left(\phi - c - \frac{1}{3} \right) + \frac{1}{3} \frac{\phi - 1/3}{c - 1/3} \right] x_2. \quad (4.7)$$

Для концентрацій $c > c'_c$ виконується $x \gg x_2$, тому домінуючим в (4.7) буде перший доданок. Таким чином, поріг для другого перколяційного переходу дорівнює $c'_c = 1/3$, а критичний індекс $t = 1$. Для $c < c'_c$ виконується $x \sim x_2$ та при наближенні до c'_c ($c \rightarrow c'_c - 0$) домінуючим буде другий доданок у квадратних дужках, тож $s = 1$.

4.1.4. Аналіз для випадку електрично неоднорідних оболонок

Для знаходження порогу перколяції c_c розглянемо, як і у випадку однорідної оболонки, систему з непровідною матрицею ($x_0 = 0$) в рамках рівняння (2.27а) у зазначених безрозмірних змінних:

$$(1 - \phi(c, \delta_M)) \frac{x_0 - x}{2x + x_0} + c \frac{1 - x}{2x + 1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{x_2(u) - x}{2x + x_2(u)} du = 0. \quad (4.8)$$

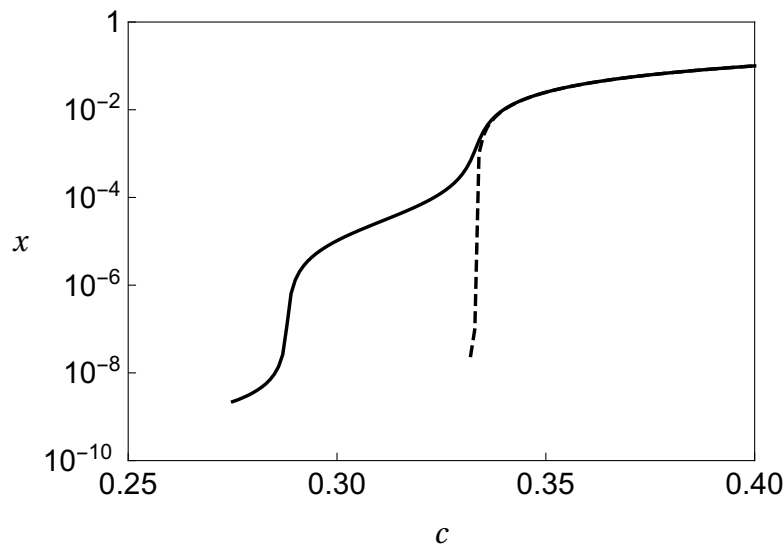


Рис. 4.4: Ефекти перколяції (штрихована лінія, $\delta = 0$) та “подвійної” перколяції (неперервна лінія, $\delta = 0.05$); $x_0 = 1 \times 10^{-10}$, $x_2 = 5 \times 10^{-5}$.

Для такої системи фізичний розв’язок рівняння (4.8), знову ж таки, складається з двох віток, що відповідають наступним концентраційним інтервалам: 1) при $c < c_c$ розв’язок тривіальний $x = 0$; 2) при $c > c_c$ ненульова ефективна провідність x знаходиться із співвідношення:

$$-\frac{1}{2}(1 - \phi(c, \delta_M)) + c \frac{1 - x}{2x + 1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{x_2(u) - x}{2x + x_2(u)} du = 0. \quad (4.9)$$

Виходячи з умови неперервного зшивання цих двох віток у точці c_c , для знаходження положення останньої достатньо покласти у (4.9) $x = 0$ та $c = c_c$:

$$-\frac{1}{2}(1 - \phi(c_c, \delta_M)) + c_c + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c_c, u)}{\partial u} du = 0.$$

що дає рівняння (4.3) для знаходження c_c . Цей результат підкреслює, що поріг перколяції не залежить від величини і розподілу провідності міжфазних шарів, а визначається лише їх лінійним розміром.

Аналіз критичних індексів будемо проводити на прикладі профілю провідності оболонок виду:

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\max} \exp \left[- \left(\frac{u}{\delta} \right)^p \ln \left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \right) \right] \quad (4.10)$$

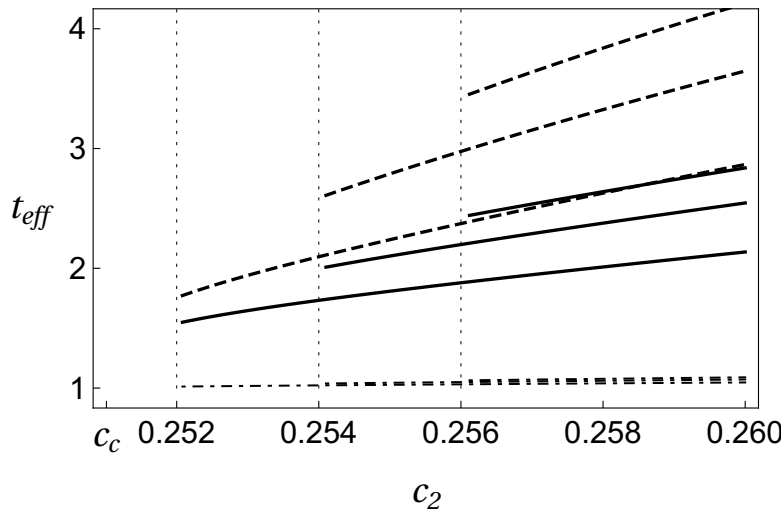


Рис. 4.5: Залежність індексу t_{eff} від c_2 при $x_0 = 0$, $\delta = 0.1$ ($c_c \approx 0.251$) та різних значеннях c_1 , що вказані вертикальними точковими лініями. Штрих-пунктирні лінії – дані для однорідного профілю при $x_2 = 5 \times 10^{-5}$; неперервні та штриховані – результати для профілю (4.10) з доданком $(-\sigma_{\min})$, для $p = 1$ та $p = 2$, відповідно, при $\sigma_{\min} = 10^{-10}\sigma_1$, $\sigma_{\max} = \sigma_1$.

при різних значеннях степеня $p \geq 1$; σ_{\max} та σ_{\min} – значення провідності оболонки при $u = 0$ та $u = \delta$, відповідно. Для електрично однорідних оболонок залежності індексу t_{eff} від c_2 та індексу s_{eff} від x_0 представлені на рис. 4.5, 4.6 (штрих-пунктирні лінії). Профіль (4.10) при аналізі індексу t_{eff} розглядався при $\sigma_{\min} = 10^{-10}\sigma_1$, $\sigma_{\max} = \sigma_1$ для двох значень $p = 1$ та $p = 2$ (неперервна та штрихована лінії, відповідно). Цей індекс, за визначенням, вводиться при нульовій провідності матриці, тому щоб справджувалася рівність $\sigma_2(\delta) = \sigma_0$, до профілю додавалось $(-\sigma_{\min})$. Індекс s_{eff} , за визначенням, вводиться для систем з $x_0 \ll x_2, 1$, тому значення параметрів профілю (4.10) були $\sigma_{\min} = 10^{-5}\sigma_1$, $\sigma_{\max} = \sigma_1$ для значень $p = 1$ та $p = 2$, при зміні x_0 від 10^{-10} до 10^{-8} . У порівнянні із залежністю для однорідної оболонки, залежність t_{eff} для профілю (4.10) має більший кут нахилу, що зростає при збільшенні значення p та дозволяє покрити більшу область значень на фіксованому концентраційному інтервалі. Для s_{eff} якісна поведінка теж зберігається; змінюється лише область його значень.

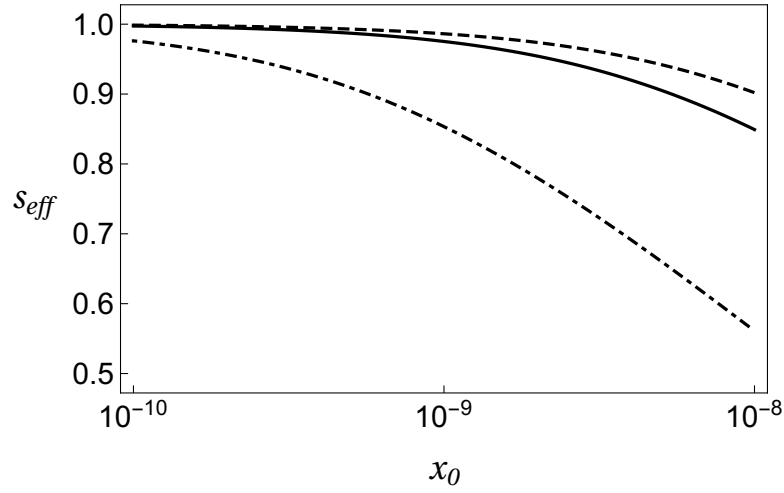


Рис. 4.6: Залежність індексу s_{eff} від x_0 при $c_1 = 0.24$, $c_2 = 0.25$, $\delta = 0.1$ ($c_c \approx 0.251$). Штрих-пунктирна лінія – дані для однорідного профілю при $x_2 = 5 \times 10^{-5}$; неперервна та штрихована – результати для профілю (4.10), для $p = 1$ та $p = 2$, відповідно, при $\sigma_{\min} = 10^{-5}\sigma_1$, $\sigma_{\max} = \sigma_1$.

4.2. Поведінка квазістатичної ефективної проникності

Згідно з рівнянням (2.22б) ефективна проникність у безрозмірних змінних $y = \varepsilon_{\text{eff}}/\varepsilon_0$, $y_i = \varepsilon_i/\varepsilon_0$ розраховується наступним чином:

$$y = x \frac{(1 - \phi) \frac{(2x + 1)^2}{(2x + x_0)^2} y_0 + c y_1 + (\phi - c) \frac{(2x + 1)^2}{(2x + x_2)^2} y_2}{(1 - \phi) \frac{(2x + 1)^2}{(2x + x_0)^2} x_0 + c + (\phi - c) \frac{(2x + 1)^2}{(2x + x_2)^2} x_2}. \quad (4.11)$$

Для розглядуваних систем розглянемо наступні чотири можливі випадки поведінки y поблизу порогу перколяції за умови $x \ll 1$.

1. Система знаходиться вище порогу перколяції ($c > c_c$) та виконуються нерівності $x \gg \sqrt{x_0}$, $x < x_2$ (тобто $\sigma_{\text{eff}} \gg \sqrt{\sigma_0 \sigma_1}$, $\sigma_{\text{eff}} < \sigma_2$). При $x_0 = 0$ ефективна проникність y при наближенні c до c_c зверху ($c \rightarrow c_c + 0$) аномально росте:

$$y \approx x \frac{(1 - \phi) \frac{1}{4x^2} y_0 + c y_1 + (\phi - c) \frac{1}{(2x + x_2)^2} y_2}{c + (\phi - c) \frac{1}{(2x + x_2)^2} x_2} \sim \frac{1}{x} \sim (c - c_c)^{-t},$$

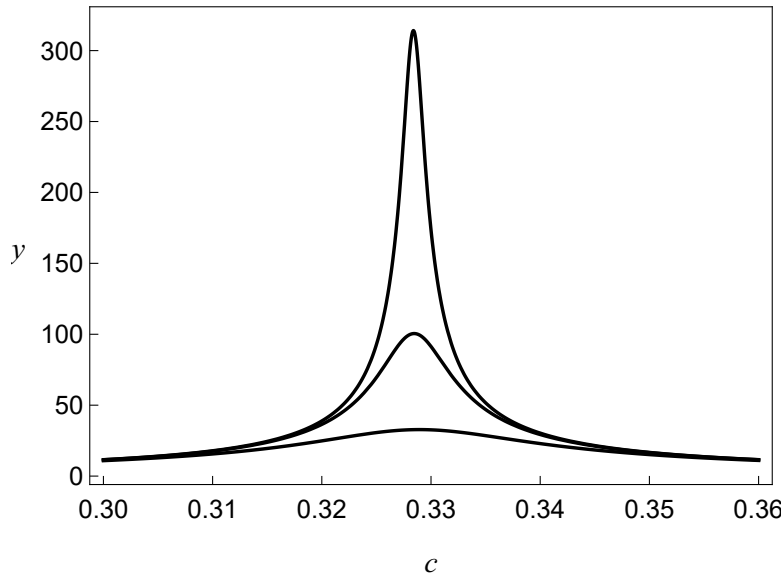


Рис. 4.7: Вплив провідності матриці на ефективну провідність. Згори донизу, $x_0 = 1 \times 10^{-6}$, 1×10^{-5} , та 1×10^{-4} . Інші параметри: $y_1 = 1.5$, $y_2 = 1$, $x_2 = 0.05$, $\delta = 0.005$.

що відповідає наведеним у [140] аргументам. При $x_0 \neq 0$ перший доданок чисельника (4.11) стає аналітичним в точці $c = c_c$, а максимальне значення y – обмеженим зверху та спадає з ростом x_0 (рис. 4.7). Положення максимуму зсувається до менших концентрацій з ростом δ (рис. 4.8). Через те, що положення порогу перколяції обумовлене лише геометричними та статистичними характеристиками структури системи, положення максимуму y не буде залежати від електричних характеристик компонент.

2. Система знаходиться вище порогу перколяції ($c \geq 1/3$) та виконуються нерівності $x \gg \sqrt{x_0}$, $x \gg \sqrt{x_2}$, $x \gg x_2$ (тобто $\sigma_{\text{eff}} \gg \sqrt{\sigma_0 \sigma_1}$, $\sigma_{\text{eff}} \gg \sqrt{\sigma_1 \sigma_2}$, $\sigma_{\text{eff}} \gg \sigma_2$). У даному випадку, домінуючими є перший та третій доданки в чисельнику та другий внесок у знаменнику в (4.11):

$$y \approx x \left[\frac{(1-\phi)}{c} \frac{1}{4x^2} y_0 + \frac{(\phi-c)}{c} \frac{1}{4x^2} y_2 \right] \sim \frac{1}{x} \sim (c - 1/3)^{-t}.$$

3. Система знаходиться нижче порогу перколяції ($c < c_c$) за умов $x \ll \sqrt{x_0}$, $x \ll \sqrt{x_0 x_2}$, $x \ll x_2$ (тобто $\sigma_{\text{eff}} \ll \sqrt{\sigma_0 \sigma_1}$, $\sigma_{\text{eff}} \ll \sqrt{\sigma_0 \sigma_2}$ та $\sigma_{\text{eff}} \ll$

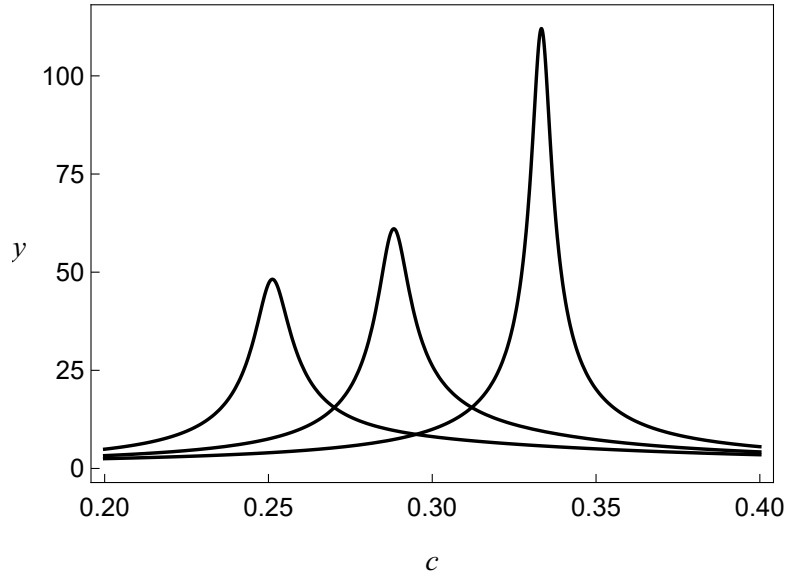


Рис. 4.8: Вплив товщини оболонки на ефективну провідність. З права наліво, $\delta = 0, 0.05$ та 0.10 . Інші параметри: $y_1 = 1.5$, $y_2 = 1$, $x_0 = 1 \times 10^{-5}$, $x_2 = 0.05$.

σ_2). Тепер домінуючими є перші доданки в чисельнику та знаменнику:

$$y \approx x \frac{(1 - \phi) \frac{1}{(2x + x_0)^2} y_0}{(1 - \phi) \frac{1}{(2x + x_0)^2} x_0} \sim x \sim (c_c - c)^{-s}.$$

Критичні індекси у двох попередніх степеневих залежностях y не залежать від проникностей y_i компонент системи та дорівнюють одиниці.

4. Система знаходиться в околі порогу перколяції та $x \gg \sqrt{x_0}$ та $x \gg x_2$ ($\sigma_{\text{eff}} \gg \sqrt{\sigma_0 \sigma_1}$, $\sigma_{\text{eff}} \gg \sigma_2$). Тоді чисельник майже не залежить від x , а у знаменнику домінуючими є перший та третій доданки, тож очікується, що проникність веде себе як $y = ax/(1 + bx^2)$, де коефіцієнти a , b легко знайти з (4.11).

Якщо порогів перколяції декілька (див. рис. 4.4), то така поведінка проникності виникає поблизу кожного з них (рис. 4.9).

4.3. Порівняння з експериментальними даними

В роботах [8, 9] представлені експериментальні дані з концентраційної залежності ефективних квазістатичних діелектричної проникності та статичної

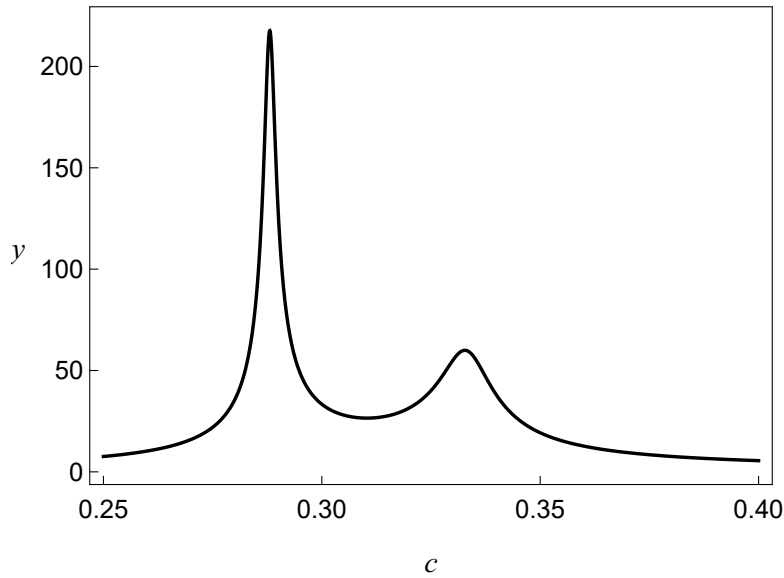


Рис. 4.9: Ефективна проникність при подвійній перколяції; $x_0 = 1 \times 10^{-8}$, $x_2 = 5 \times 10^{-4}$, $y_1 = 1.5$, $y_2 = 1$, $\delta = 0.05$.

електричної провідності систем на основі KCl з частинками Ag із середнім радіусом приблизно 10 нм. Частинки були виготовлені шляхом випаровування Ag у присутності аргону та кисню задля формування на поверхні частинок тонкої (приблизно 1 нм, $\delta \approx 0.10$) оксидної плівки, що перешкоджала частинкам злипатися, але була достатньо тонка та проникна для виникнення контактів метал-метал під великим тиском. Ці частинки додавалися до порошку KCl, перемішувалися та пресувалися під тиском до твердих зразків. Параметри матриці KCl не були визначені в роботі.

На рис. 4.10 представлено обробку даних для двох серій експериментальних вимірювань ефективної діелектричної проникності розглядуваних систем при частоті тестуючого поля 1 кГц. Дані були отримані для інтервалу $c < c_c$, на якому внутрішня структура оболонки не проявляється, тому для обробки цих даних достатньо використовувати модель з однорідною оболонкою (2.22б), яка дає кращі результати ніж скейлінгові закони (точкові лінії).

Дані для електричної провідності були отримані в околі порогу перколяції, де провідність росте на 7 порядків, у той час як концентрація змінюється лише на 1%. На рис. 4.11 представлено обробку цих даних в рамках моделей з однорідною оболонкою (2.22а) (штрих-пунктирна лінія) та неоднорідною обо-

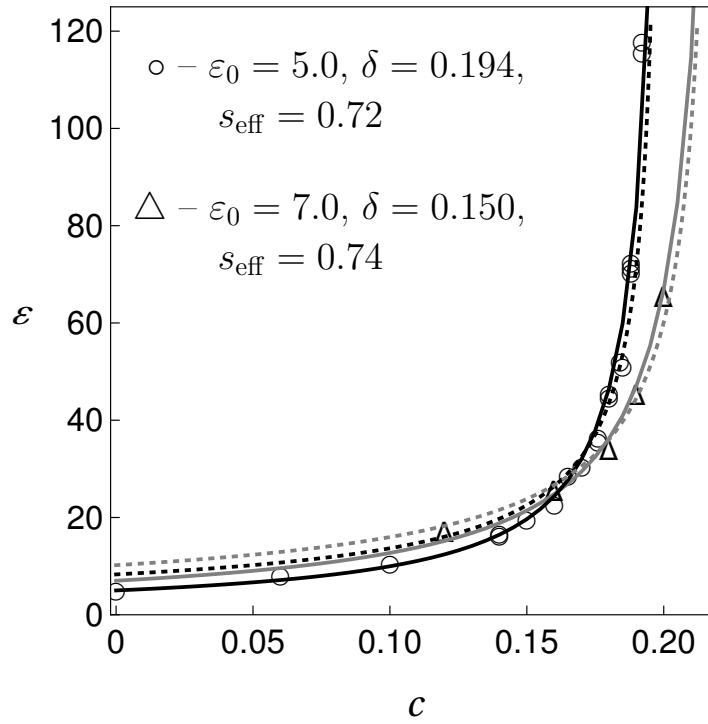


Рис. 4.10: Залежності ефективної діелектричної проникності ε_{eff} нанокompозитів KCl – Ag від концентрації частинок Ag за експериментальними даними [8]. Неперервні лінії – обробки за (2.22б); точкові лінії – скейлінгові підгонки, запропоновані в [8] для даних при $c > 0.11$. Використані параметри: $\sigma_0 \approx 3.13 \times 10^{-8}$ См/м, $\sigma_1 \approx 6.25 \times 10^7$ См/м, $\sigma_2 \approx 250$ См/м.

лонкою (2.27а) (неперервна лінія) з профілем провідності (4.10) при $p = 3.2$, $\sigma_{\text{max}} = \sigma_1$, $\sigma_{\text{min}} = 1$ См/м. Значення σ_{min} відповідає за порядком величини значенню провідності суміші порошків AgO та Ag₂O [141]. Електрично неоднорідна структура профілю може відображати ефект тунелювання електронів, для якого залежність провідності від відстані між двома частинками виражається у вигляді експоненціального закону [76]:

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\text{cont}} \exp \left[-\frac{4u}{\delta_h} \right],$$

де σ_{cont} – контактна провідність між частинками; $\xi = R_1 \delta_h$ – характерна довжина тунелювання, що має величину порядку кількох нанометрів. Оцінки значення ξ за знайденими параметрами знаходяться у межах від 0.4 до 1.0 нанометра для значень $\sigma_{\text{cont}} = \sigma_1 \div 10^{-5} \sigma_1$, відповідно. Як буде показано далі, поблизу точки $u = \delta$ профіль (4.10) для досліджуваних даних можна досить

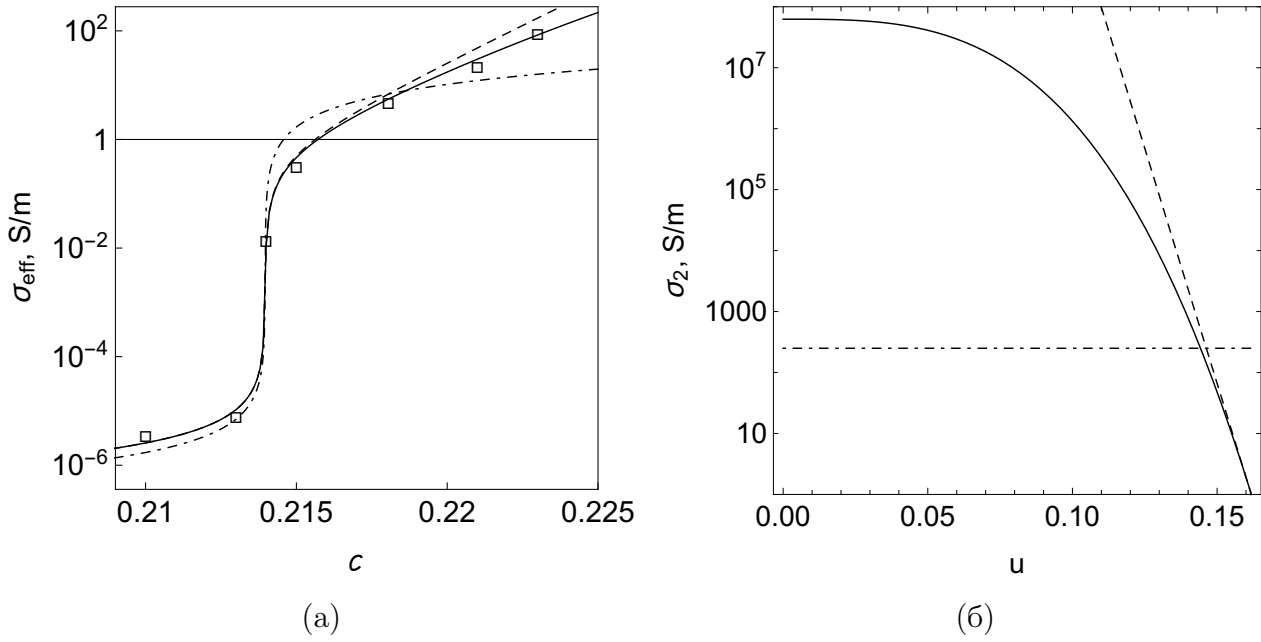


Рис. 4.11: а) Залежність ефективної провідності систем KCl-Ag [9] від концентрації частинок Ag в околі порогу перколяції та результати її обробки, використовуючи однорідний профіль при $x_2 = 4 \times 10^{-6}$, $x_0 = 5 \times 10^{-16}$ (штрихпунктирна лінія, рис. б) та неоднорідні профілі (4.10) та (4.12) при $p = 3.2$, $\sigma_{\max} = \sigma_1$, $\sigma_{\min} = 1$ См/м, $x_0 = 7.5 \times 10^{-16}$ (неперервна та штрихована лінії, відповідно, рис. б). Інші параметри: $\sigma_1 \approx 6.25 \times 10^7$ См/м, $\delta \approx 0.162$ ($c_c \approx 0.214$).

добре апроксимувати експоненціальним. Для металевих наночастинок відомим є також так званий spill-out ефект [142] з характерною товщиною шару spill-out електронів порядку сотих нанометра, що відповідає найближчій до ядра області профілю. Як було показано в розділі 3.2, різні області профілю мають домінуючу роль на різних інтервалах концентрацій. Зокрема, інтервал, що відповідає найближчій до ядра області, виходить за рамки досліджуваного на експерименті, тож прояв spill-out ефекту в даному випадку не може бути зафіксований за результатами обробки цих експериментальних даних нашою теорією. Дійсно, якщо ми обмежимося лінійним членом у розкладі показника експоненти в (4.10) в ряд за $u - \delta$ в околі $u = \delta$ (див. рис. 4.11б, штрихована лінія), то отримаємо профіль

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\min} \exp \left[-p \ln \left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \right) \frac{u - \delta}{\delta} \right]. \quad (4.12)$$

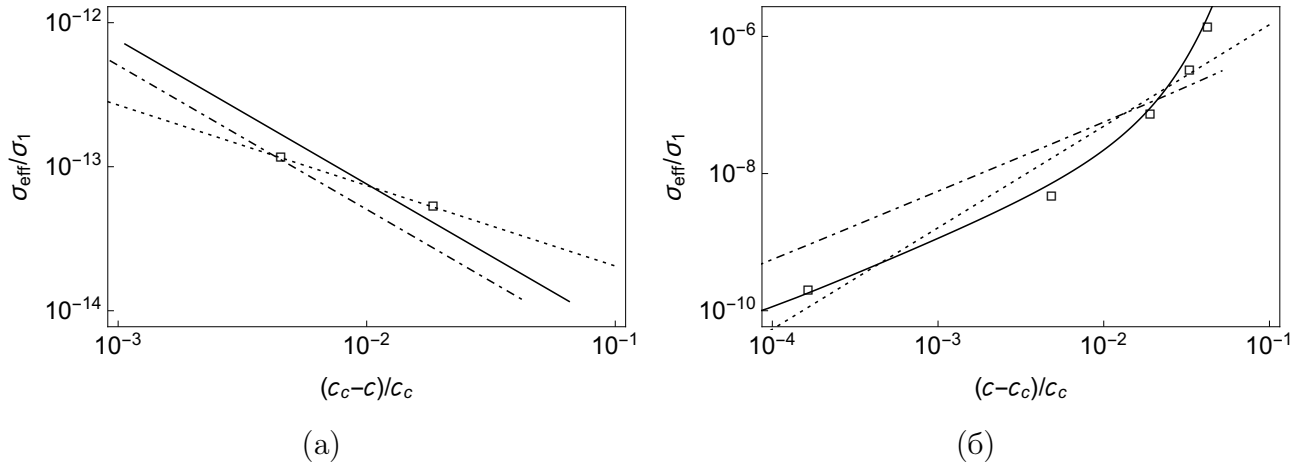


Рис. 4.12: Залежність (у логарифмічних масштабах) відносної ефективної провідності систем KCl-Ag [9] від відстані до порогу перколяції в областях а) $c < c_c$ та б) $c > c_c$. Неперервні ($s_{\text{eff}} \approx -0.99$, $t_{\text{eff}} \approx 1.09 \div 1.60$) та штрихпунктирні ($s_{\text{eff}} \approx -0.68$, $t_{\text{eff}} \approx 1.00 \div 1.01$) лінії – їх обробки, що були представлені на рис. 4.11; точкові лінії – підгонки методом найменших квадратів ($s_{\text{eff}} \approx -0.56$, $t_{\text{eff}} \approx 1.48$).

При розрахунку σ_{eff} для цього профілю з тими самими параметрами, що були використані для профілю (4.10), ми отримаємо досить добре узгодження з експериментом (див. рис. 4.11а, штрихована лінія), яке можна покращити, зменшивши значення p . Однак профіль (4.12) при малих значеннях u та $p \neq 1$ має асимптотику, відмінну від асимптотики профілю (4.10).

Ефективні критичні індекси провідності для цих даних можна відновити із залежності логарифму відносної ефективної провідності від логарифму відстані по концентрації від порогу перколяції в областях $c < c_c$ та $c > c_c$ (див. рис. 4.12). Для індексу s_{eff} результат підгонки методом найменших квадратів $s_{\text{eff}} \approx -0.56$ та результат для однорідної оболонки $s_{\text{eff}} \approx -0.68$ лежать досить близько. Результат для неоднорідного профілю $s_{\text{eff}} \approx -0.99$ є близьким до результату моделі самоузгодженого поля в теорії перколяції (див. розділ 1.3). Для індексу t_{eff} результат методу найменших квадратів $t_{\text{eff}} \approx 1.48$ лежить у межах значень, отриманих для неоднорідного профілю, $t_{\text{eff}} \approx 1.09 \div 1.60$; однорідний профіль дає результат моделі самоузгодженого поля $t_{\text{eff}} \approx 1.00 \div 1.01$. Всі критичні індекси розраховані для інтервалів

$[c_1, c_2]$, де значення концентрацій відповідають експериментальним точкам. Відзначимо, що це лише інтерполяційні оцінки, знайдені для дуже незначної кількості точок.

4.4. Висновки

Показано, що положення порогу перколяції в системах типу ізолятор-провідник з міжфазним провідним шаром залежить лише від товщини оболонки. Теоретично продемонстровано неуніверсальність перколяційних критичних індексів провідності для розглянутих модельних систем [76, 82] та їх залежність від області, на якій вони вимірюються, та характеру неоднорідності профілю шару. Модель передбачає виникнення ефекту подвійної перколяції, який виникає у системах з проміжним значенням провідності шару ($\sigma_0 \ll \sigma_2 \ll \sigma_1$), наприклад, в рідко-кристалічних системах, що містять нанотрубки в якості наповнювача [79].

Продemonстровано, що неоднорідність профілю провідності оболонок грає суттєву роль у поведінці ефективної провідності дисперсної системи в околі порогу електричної перколяції. За допомогою обробки експериментальних даних можна встановити, щонайменше якісно, структуру цього профілю та дати інтерпретацію його фізичної природи. Зокрема, в розглянутому нанокompозиті KCl – Ag неоднорідна структура профілю провідності оксидної оболонки може бути результатом механізму тунелювання електронів, що підтверджується виявленою формою профілю провідності оболонки та оцінками характерної довжини тунелювання. Внески в профіль ефектів, які грають роль на високих концентраціях, що не входили в досліджений на експерименті інтервал (наприклад, spill-out ефект), неможливо виявити внаслідок браку необхідних експериментальних даних. Ефективність теорії підтверджується результатами її застосування до обробки експериментальних даних.

Результати розділу представлено в публікаціях [113, 143].

РОЗДІЛ 5

КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО ПІДХОДУ В РАМКАХ МКГ

В даному розділі МКГ застосовується для критичного аналізу диференціальних схем обчислення ефективної діелектричної проникності (електричної провідності) неупорядкованих систем та на прикладі системи твердих діелектричних куль в діелектричній матриці демонструється їх обмеженість у квазістатичному наближенні. Для цього, спершу МКГ формулюється у більш зручній формі та показується як в рамках неї відновити класичну АМБ. Далі, це рівняння використовується для побудови загальних диференціальних рівнянь для діелектричної проникності. Показується, що спроби покращити ці підходи порушують межі Хашина-Штрікмана, що свідчить про їх обмеженість та неможливість екстраполяції розв'язків диференціальних рівнянь, побудованих для вузьких концентраційних інтервалів, на весь концентраційний інтервал.

5.1. Побудова диференціальної схеми та аналіз результатів

5.1.1. Переформулювання МКГ

Перейдемо до квазістатичного наближення ($k_0 \rightarrow 0$) у виразі для пропагатора (1.15):

$$\lim_{k_0 \rightarrow 0} k_0^2 \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \tilde{T}_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{r}) + \tilde{T}_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\varepsilon_f} \delta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_f r^3} \left(\delta_{\alpha\beta} - 3 \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right)$$

та підставимо його одразу до інтегрального рівняння (1.14) для напруженості електричного поля \mathbf{E} :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_f} \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \int_V d\mathbf{r}' \tilde{T}^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta\varepsilon(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (5.1)$$

Переносячи внесок від сингулярної частини пропагатора (другий доданок в (5.1)) у ліву сторону та поділивши обидві частини рівняння на $(1 + \delta\varepsilon/3\varepsilon_f)$ отримаємо наступне рівняння для $\langle \mathbf{E} \rangle$:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \frac{3\varepsilon_f}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle \mathbf{E}_0 - 3\varepsilon_f \int_V d\mathbf{r}' \tilde{T}^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left\langle \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r}')}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right\rangle. \quad (5.2)$$

Для макроскопічно однорідних та ізотропних систем статистичне середнє під інтегралом залежить лише від $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, тож, зважаючи на специфіку кутової частини $\tilde{T}^{(2)}$, інтеграл зануляється, а рівняння (5.2) можна записати наступним чином:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \xi \mathbf{E}_0, \quad \xi = \left\langle \frac{3\varepsilon_f}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle. \quad (5.3)$$

Значення середньої індукції поля $\langle \mathbf{D} \rangle$ можна знайти з виразу (1.12)

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_f \eta \mathbf{E}_0 + \langle \delta\varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (5.4)$$

записавши внесок $\langle \delta\varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$ у явному вигляді, використовуючи такі ж міркування для підінтегрального множника:

$$\begin{aligned} \langle \delta\varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle &= \left\langle \frac{3\varepsilon_f \delta\varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle \mathbf{E}_0 - 3\varepsilon_f \int_V d\mathbf{r}' \tilde{T}^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left\langle \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r}) \delta\varepsilon(\mathbf{r}')}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right\rangle \\ &= 3\varepsilon_f \eta \mathbf{E}_0, \end{aligned}$$

де було введено позначення

$$\eta = \left\langle \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle.$$

Використовуючи цей результат та співвідношення

$$\xi + \eta = 1, \quad (5.5)$$

остаточно (5.4) можна переписати у наступному вигляді:

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_f (1 + 2\xi) \mathbf{E}_0 = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (5.6)$$

Зазначимо, що розклавши в ряд Маклорена ξ та η за параметром $(-\delta\varepsilon/3\varepsilon_f)$ ми отримаємо ітераційні рішення МКГ (1.27).

Підставляючи (5.3) у праву частину (5.6), з урахуванням (5.5), отримаємо

$$\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f = (\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_f)\eta. \quad (5.7)$$

Щоб знайти невідоме ε_f користуємося граничними умовами для нормальної компоненти індукції \mathbf{D} на межі дотику середовища \mathcal{D} та матриці \mathcal{M} :

$$\varepsilon_f \mathbf{E}_{0n} = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E} \rangle_n = \varepsilon_{\text{eff}} \xi \mathbf{E}_{0n},$$

що, з урахуванням (5.5), дає друге співвідношення між ε_f та ε_{eff} :

$$\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}} \eta. \quad (5.8)$$

Виділяючи η з системи рівнянь (5.7), (5.8) знаходимо наступне співвідношення:

$$\eta = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_{\text{eff}}} = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{\varepsilon_{\text{eff}}}.$$

Це рівняння має два корені: 1) $\varepsilon_f = 0$; 2) $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$, що збігаються із зазначеними у розділі 2.1. Тож беручи до уваги друге рішення отримаємо $\eta = 0$, тобто

$$\left\langle \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_{\text{eff}} + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle = 0, \quad (5.9)$$

що співпадає з результатом (1.32), знайденим використовуючи варіаційний принцип Хашина-Штрікмана [4].

Для отримання співвідношень АМБ (1.7), (1.9) в рамках (5.9) будемо виходити з тих же припущень, що були розглянуті в розділі 1.1. Нехай значення ефективної проникності ε відомо при деякій концентрації включень $c = \langle \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \rangle$ ($\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})$ – характеристична функція всіх частинок). При додаванні порції нових включень з концентрацією $\Delta c = \langle \Delta \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \rangle$ ($\tilde{\chi}_1 \cdot \Delta \tilde{\chi}_1 = 0$) до системи (виділена область на рис. 1.1(а)) проникність системи зміниться на $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ (рис. 1.1(б)). До та після додавання розподіл всіх включень в системі є рівноважним. Вважається, що наявне ефективне середовище слугує однорідною матрицею для цієї порції частинок та не містить попередніх. Останнє

означає, що характеристичну функцію такої матриці можна записати у вигляді $(1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}))$. Тоді $\delta\varepsilon$ після додавання можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned}\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r}) &= (\varepsilon - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \approx \\ &\approx -\Delta\varepsilon[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}),\end{aligned}\quad (5.10)$$

де були залишені тільки перші порядки малості за $\Delta\tilde{\chi}_1$ (у сенсі його середнього значення) та $\Delta\varepsilon$; ε в (5.9) також потрібно замінити на $\varepsilon + \Delta\varepsilon$:

$$\left\langle \frac{\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})} \right\rangle = 0; \quad (5.11)$$

верхній індекс l у (5.10) підкреслює, що ми працюємо починаючи з області малих концентрацій включень. Підставляючи (5.10) до (5.11), беручи до уваги умову ортогональності для характеристичних функцій $(1 - \tilde{\chi}_1 - \Delta\tilde{\chi}_1)\Delta\tilde{\chi}_1 = 0$ та ергодичну гіпотезу, статистичне усереднення в (5.11) може бути розбито на усереднення по області, що займає матриця, та усереднення по області, що займають нові включення:

$$\begin{aligned}& - \left\langle \frac{\Delta\varepsilon[1 - \tilde{\chi}_1 - \Delta\tilde{\chi}_1]}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + \Delta\varepsilon[1 - \tilde{\chi}_1 - \Delta\tilde{\chi}_1]} \right\rangle + \left\langle \frac{(\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\tilde{\chi}_1}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\tilde{\chi}_1} \right\rangle \approx \\ & \approx -\frac{\Delta\varepsilon}{3\varepsilon}(1 - c) + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1}\Delta c = 0,\end{aligned}$$

де знову були залишені перші порядки малості за тими ж самими змінними. Переходячи до інфінітезимальних змінних $d\varepsilon$ та dc отримуємо диференціальне рівняння (1.6).

За такою ж схемою можливо отримати рівняння (1.8), розглядаючи зменшення кількості включень, як додавання порцій матеріалу матриці. Тепер включення розглядаються в якості “матриці”, а матриця – в якості “включень” з характеристичною функцією $\tilde{\chi}_0 = (1 - \tilde{\chi}_1)$. Порція “включень” з характеристичною функцією $\Delta\tilde{\chi}_0 = -\Delta\tilde{\chi}_1$ додається у “матрицю” у вільну від інших “включень” область з характеристичною функцією $(1 - \tilde{\chi}_0 - \Delta\tilde{\chi}_0)$.

Відповідно,

$$\begin{aligned}
 \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r}) &= (\varepsilon - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] + \\
 &\quad + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) \approx \\
 &\approx - [1 - \tilde{\chi}_0(\mathbf{r})]\Delta\varepsilon + (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\tilde{\chi}_0(\mathbf{r}) = \\
 &= - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})\Delta\varepsilon - (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}).
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

Підставляючи (5.12) до (5.11) та переходячи до нескінченно малих, отримаємо шукане диференціальне рівняння АМБ (1.8).

Можливість отримати АМБ в рамках МКГ дає змогу побудувати та проаналізувати загальну диференціальну схему вивчення ефективних характеристик неупорядкованих дисперсних систем.

5.1.2. Побудова диференціальної схеми в рамках МКГ

Для системи діелектричних куль в діелектричній матриці локальні відхилення діелектричної проникності в системі за рахунок компактної групи в околі точки \mathbf{r} визначаються розподілом (1.30):

$$\delta\varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) = (\varepsilon_0 - \varepsilon)[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}), \tag{5.13}$$

де ε – ефективна діелектрична проникність, сформована наявними компактними групами при деякій концентрації включень $c = \langle \tilde{\chi}_1 \rangle$. Припустимо, що інфінітезимальна зміна кількості включень в системі викликають малі зміни їх концентрації $\Delta c = \langle \Delta\tilde{\chi}_1 \rangle$ та ефективної проникності $\Delta\varepsilon$. Тоді, розподіл (5.13) та співвідношення (5.9) приймуть наступний вигляд, відповідно:

$$\begin{aligned}
 \tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) &= (\varepsilon_0 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - (\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) + \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}))] + \\
 &\quad + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) + \Delta\tilde{\chi}_1(\mathbf{r})];
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

$$\left\langle \frac{\tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r})}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + \tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r})} \right\rangle = 0. \tag{5.15}$$

Нехтуючи другими порядками малості за Δc та $\Delta \varepsilon$, (5.14) можна записати у вигляді суми трьох доданків:

$$\begin{aligned} \tilde{\delta \varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) &\approx (\varepsilon_0 - \varepsilon)[1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})] - (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - [1 - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})]\Delta \varepsilon \\ &\quad + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\Delta \tilde{\chi}_1(\mathbf{r}) - \tilde{\chi}_1(\mathbf{r})\Delta \varepsilon = \\ &= \delta \varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) + \delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r}) + \delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (5.16)$$

де $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r})$ – внесок (5.13) заданої компактної групи; $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})$ – внесок (5.10), що враховує вплив нових частинок на $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$; $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r})$ – внесок (5.12), що враховує вплив зміни матриці $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$. Підставляючи (5.16) до (5.15) та переходячи до інфінітезимальних змінних отримуємо наступне диференціальне рівняння:

$$\left[dc \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1} - (1 - c) d\varepsilon \frac{3\varepsilon_0}{(2\varepsilon + \varepsilon_0)^2} \right] - \left[dc \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_0} + c d\varepsilon \frac{3\varepsilon_1}{(2\varepsilon + \varepsilon_1)^2} \right] = 0, \quad (5.17)$$

що є диференціальною формою рівняння (1.4).

Таким чином, в рамках МКГ, зміни ε , що викликані додаванням малої порції включень, не зводяться лише до внесків, викликаних тільки цими включеннями ($\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$, як в АМБ), але ще й обумовлені змінами в самій матриці (внесок $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$) та станом системи до додавання даної порції (внесок $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$). Класичні співвідношення АМБ (1.7), (1.9) отримаємо, якщо знехтувати внесками $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$ та $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$ або $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$ та $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$, відповідно.

Внеском $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$ можна знехтувати, якщо розглядати область достатньо малих концентрацій частинок c . Дійсно, якщо значення c на стільки мале, що $c\Delta \varepsilon$ можна вважати величиною другого порядку малості, можна знехтувати першим доданком в (5.12); це ж саме припущення гарантує виконання рівності $\varepsilon \approx \varepsilon_0 + O(c)$, що дозволяє знехтувати й другим доданком в (5.12). Внесок $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$ стає першого порядку малості. Зазначимо, що зроблене припущення дозволяє знехтувати обома доданками у другій квадратній дужці в (5.17) та формально звести його до шуканого (1.6), використовуючи рівність $\varepsilon \approx \varepsilon_0 + O(c)$. Однак це не дозволяє знехтувати внеском $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$ частинок до додавання нової порції. Додатково припустивши, що різниця між діелектричними проникностями компонентів $|\varepsilon_0 - \varepsilon_1|$ мала, можна знехтувати другим

доданком в (5.13), що робить $\delta\epsilon_{\text{CGA}}$ порядку $O(c)$. Тобто внесок компактної групи, утвореної частинками до додавання нової порції, стає малою величиною, що разом з рівністю $\epsilon \approx \epsilon_0 + O(c)$ (матрицею для нових порцій є поточне ефективне середовище) відповідає припущенням АМБ.

Аналогічні викладки дають такий самий результат й для випадку великих концентрацій, коли можна знехтувати внеском $\delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$.

Таким чином, співвідношення АМБ (1.7), (1.9) мають місце тільки коли концентрація компоненту, що додається, досить мала; самі ж припущення АМБ неповні та можливі лише за умов, що

- 1) концентрація компоненту, що додається, мала;
- 2) різниця між діелектричними проникностями компонентів малі.

Розглядаючи тільки умову, ми можемо спробувати уточнити класичні співвідношення АМБ, знехтувавши тільки другою (або першою, для високих концентрацій) квадратною дужкою в (5.17).

5.1.3. Спроба уточнення підходу АМБ

Спершу розглянемо низькоконцентраційних випадок:

$$\tilde{\delta\epsilon}_{\text{CGA}}^{(l)} \approx \delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(l)} + \delta\epsilon_{\text{CGA}}, \quad (5.18)$$

та знехтуємо лише другою квадратною дужкою в (5.17), що дає наступне диференціальне рівняння:

$$\frac{dc}{1-c} = d\epsilon \frac{3\epsilon_0(2\epsilon + \epsilon_1)}{(\epsilon_1 - \epsilon)(2\epsilon + \epsilon_0)^2}. \quad (5.19)$$

Це рівняння також може бути отримано прямою підстановкою (5.18) до (5.15).

Аналогічна процедура для висококонцентраційного наближення дає

$$\begin{aligned} \tilde{\delta\epsilon}_{\text{CGA}}^{(h)} &\approx \delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(h)} + \delta\epsilon_{\text{CGA}}, \\ \frac{dc}{c} &= -d\epsilon \frac{3\epsilon_1(2\epsilon + \epsilon_0)}{(\epsilon_0 - \epsilon)(2\epsilon + \epsilon_1)^2}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Рівняння (5.19) та (5.20) є покращеними диференціальними рівняннями у тому сенсі, що вони частково враховують взаємодію між частинками нової

порції та складовими системи до її додавання, за рахунок вкладу $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$. Після інтегрування цих рівнянь отримаємо наступні рівняння для низько- та високо- концентраційних наближень, відповідно:

$$\ln(1 - c) = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_1}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_0)^2} \ln \frac{3\varepsilon_0(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_0)} - \frac{2(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{eff}})}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_0)(2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_0)}; \quad (5.21)$$

$$\ln c = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_1}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1)^2} \ln \frac{3\varepsilon_1(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1)} - \frac{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}})}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1)(2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1)}. \quad (5.22)$$

5.2. Порівняння результатів з межами Хашина-Штрікмана

В порівнянні зі співвідношеннями АМБ очікується, що отримані рівняння (5.21), (5.22) є більш точними та враховують більшу кількість ефектів. Для перевірки цих результатів, розглянемо верхню та нижню МХШ (1.10) для діелектричної проникності

$$\varepsilon^+ = \varepsilon_1 + \frac{3(1 - c)\varepsilon_1(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}{3\varepsilon_1 + c(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}, \quad (5.23)$$

$$\varepsilon^- = \varepsilon_0 + \frac{3c\varepsilon_0(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{3\varepsilon_0 + (1 - c)(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}. \quad (5.24)$$

Легко показати, що рівняння (5.21) та (5.22) не задовільняють цим границям. Дійсно, розглянемо (5.21) для випадку $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_0$ при концентраціях коли $\varepsilon_{\text{eff}} \sim \varepsilon_1$ ($|\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_1| \sim \varepsilon_1$):

$$\ln(1 - c) \approx \frac{9\varepsilon_0}{4\varepsilon_1} \ln \frac{3\varepsilon_0(\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}})}{2\varepsilon_{\text{eff}}\varepsilon_1} - \frac{\varepsilon_1\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0(\varepsilon_1 + \varepsilon_{\text{eff}})}{2\varepsilon_1\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_0(\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1)} \approx -\frac{1}{2}.$$

Таким чином, $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_1$ для $c > (1 - e^{-1/2}) \approx 0.393$, що лежить вище ніж верхня МХШ (5.23) для тих самих концентрацій ($\varepsilon^+/\varepsilon_1 \approx 0.3$). В області низьких концентрацій (5.21) збігається з (1.7) та лежить в рамках МХШ.

Розглядаючи співвідношення (5.22) для того ж самого випадку при концентраціях коли $\varepsilon_{\text{eff}} \sim \varepsilon_0$ аналогічним чином отримаємо:

$$\ln c \approx \frac{9\varepsilon_0}{\varepsilon_1} \ln \frac{3(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0)}{\varepsilon_1} - 2 \approx -2.$$

Тобто при $c < e^{-2} \approx 0.135$, маємо $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_0$, що нижче ніж нижня МХШ (5.24) при даній концентрації ($\varepsilon^-/\varepsilon_0 \approx 2$).

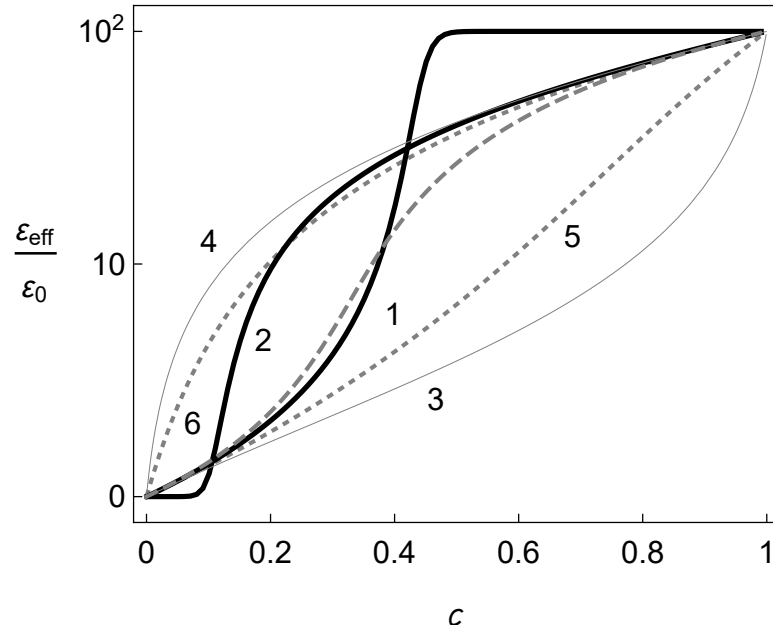


Рис. 5.1: Концентраційні залежності ε_{eff} згідно з: новими низько- (5.21) та високо- (5.22) концентраційними законами (лінії 1 та 2, відповідно); нижня (5.24) та верхня (5.23) МХШ (лінії 3, 4); МКГ (1.4) (штрихована лінія); класичні низько- (1.7) та високо- (1.9) концентраційні підходи АМБ (лінії 5, 6). Було використано значення $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = 10^2$.

Для довільних значень ε_1 та ε_0 концентрації, для яких порушуються МХШ, залежать від відношення $\varepsilon_1/\varepsilon_0$. Рисунок 5.1 демонструє випадок коли $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = 10^2$. Помітимо, що оригінальні співвідношення АМБ (1.7) та (1.9) задовільняють МХШ. Згідно з вище приведеними аргументами, цей факт ще не значить, що вони кращі ніж їх модифікації (5.21) та (5.22), а відображає взаємозв'язок між $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})$, $\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r})$ та $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r})$, що грає роль в формуванні ε_{eff} при зміні c . Іншими словами, проста екстраполяція уточненого підходу на вузькому концентраційному інтервалі не дозволяє взяти до уваги всі ефекти, що грають роль у формуванні ε_{eff} при інших концентраціях.

Зазначимо, що наведені результати кількісно підтверджують відомі якісні аргументи [43, 144] про те, що на високих концентраціях підходи АМБ та Максвелла-Вагнера-Ханая не повністю беруть до уваги міжчастинкові поляризаційні ефекти. Вони також пояснюють чому часто потрібно модифікувати класичні диференціальні підходи, або навіть вводити допоміжні підгінні пара-

метри, щоб розширити область застосування моделей [145, 146]. Також вони задовольняють результатам методу кінцевих елементів [147], який показує, що при малих концентраціях зміни ефективної проникності, викликані додаванням нових порцій частинок, більші ніж ті, що передбачають диференціальні методи.

5.3. Висновки

Аналіз класичної диференціальної схеми, реалізованої в рамках переформульованого МКГ для простих діелектричних макроскопічно однорідних та ізотропних систем в квазістатичному наближенні, показав:

1. Класичні диференціальні підходи АМБ можуть бути отримані в рамках МКГ тільки за умови, якщо електродинамічна взаємодія нової порції частинок з вже присутніми замінюється на взаємодію з даним ефективним середовищем. Таким чином, припущення класичних підходів АМБ, в загальному випадку, фізично не послідовні та, строго кажучи, можуть використовуватися лише для розбавлених (відносно однієї з компонент) систем з близькими значеннями їх складових. Співвідношення АМБ можна використовувати для будь-яких розбавлених (відносно однієї з компонент) систем.
2. Повна зміна ϵ_{eff} , викликана додаванням інфінітесимальних порцій наповнювача, викликана як обома компонентами та залежить від стану системи перед додаванням. Ігноруючи вклад одного з компонентів ми отримуємо узагальнення класичних законів АМБ.
3. Нові узагальнені закони, знову ж таки, можуть бути використані тільки на визначених концентраційних інтервалах, за межами яких порушуються границі Хашина-Штрікмана. Це значить, що за формування ϵ_{eff} відповідають різні механізми на різних концентраційних інтервалах. Просто екстраполяція результатів, отриманих на одному з інтервалів, не бере до уваги всіх механізмів необхідних для формування ϵ_{eff} на всьому концентраційному інтервалі.

Отримані результати можуть бути узагальнені на випадок макроскопічно однорідних та ізотропних систем з комплексними проникностями компонент (беручи до уваги такі ефекти як поляризація Максвела-Вагера).

Тобто класичні припущення АМБ, в загальному випадку, є фізично не послідовними, а співвідношення (1.7), (1.9) застосовні лише у вузьких концентраційних інтервалах.

Результати розділу представлено в публікації [148].

ВИСНОВКИ

Основні висновки з результатів роботи наступні.

- Адекватний опис макроскопічних електричних властивостей реальних дисперсноподібних систем вимагає виходу за межі двофазних моделей. Зокрема, він може ефективно здійснюватися в рамках статистичної моделі ефективного електричного відгуку неупорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, побудованої в роботі шляхом узагальнення методу компактних груп на системи провідних частинок.
- Отримані рівняння для ефективної статичної провідності розглянутих модельних систем підтверджуються результатами порівняння їх розв’язків з даними симуляцій, отриманих методом Random Resistor Network як для електрично однорідних, так і неоднорідних проникних оболонок.
- При відповідному виборі одночастинкових профілів провідності оболонок модель кількісно описує експериментальні дані для квазістатичної провідності різних типів твердих композитних та полімерних композитних електролітів. Ці профілі ефективно враховують вплив основних міжфазних та матричних фізико-хімічних механізмів в системі на формування її електричних властивостей та можуть бути використані для аналізу цих механізмів.
- Також модель кількісно описує поведінку ефективних провідності та діелектричної проникності твердих неупорядкованих композитів типу діелектрик–провідник з проникним міжфазним шаром. Положення порогу електричної перколяції в моделі визначається відносною товщиною оболонки, а значення ефективних критичних індексів залежать як від геометричних та електричних параметрів компонентів,

так і способу обробки експериментальних даних, а тому демонструють широкий спектр значень, спостережуваних на експерименті.

- Диференціальна схема аналізу ефективних квазістатичних електричних параметрів дисперсних систем застосовна лише для систем з малими різницями діелектричних проникностей компонентів у вузьких концентраційних інтервалах диспергованих компонентів.

Таким чином, розроблена модель є новим гнучким інструментом для електроспектроскопічного аналізу багатофазних дисперсних систем.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Сушко, М.Я. О диэлектрической проницаемости суспензий / М.Я. Сушко // ЖЭТФ. — 2007. — Т. 132. — С. 478–484.
- [2] Сушко, М.Я. Метод компактных групп в теории диэлектрической проницаемости гетерогенных систем / М.Я. Сушко, С.К. Криськив // ЖТФ. — 2009. — Т. 79. — С. 97–101.
- [3] Sushko, M.Ya. Effective permittivity of mixtures of anisotropic particles / M.Ya. Sushko // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2009. — Vol. 42. — P. 155410, 9pp.
- [4] Sushko, M.Ya. Effective dielectric response of dispersions of graded particles / M.Ya. Sushko // Phys. Rev. E. — 2017. — Vol. 96. — P. 062121, 8pp.
- [5] Nan, C.-W. A.c. electrical properties of composite solid electrolytes / C.-W. Nan, D.M. Smith // Mat. Sci. Eng. B. — 1991. — Vol. 10. — P. 99–106.
- [6] Przyluski, J. Effective medium theory in studies of conductivity of composite polymeric electrolytes / J. Przyluski, M. Siekierski, W. Wieczorek // Electrichimica A. — 1995. — Vol. 40. — P. 2101–2108.
- [7] Wieczorek, W. Polyether, Polyacrylamide, LiClO₄ Composite Electrolytes with Enhanced Conductivity / W. Wieczorek, K. Such, Z. Florjanczyk, J.R. Stevens // J. Phys. Chem. — 1994. — Vol. 98. — P. 6840–6850.
- [8] Grannan, D. Critical Behavior of the Dielectric Constant of a Random Composite near the Percolation Threshold / D. Grannan, J. Garland, D. Tanner // Phys. Rev. Lett. — 1981. — Vol. 46. — P. 375–378.
- [9] Chen, I.-G. Electrical conductivity of random silver-potassium chloride composites / I.-G. Chen, W. Johnson // J. Mat. Sci. — 1986. — Vol. 21. —

P. 3162–3166.

- [10] Electric conductivity of ceramic and metallic nanofluids / K. Sarojini, S. Manoj, P. Singh et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2013. — Vol. 417. — P. 39–46.
- [11] Ohshima, H. Accurate Analytic Expressions for the Surface Charge Density/Surface Potential Relationship and Double-Layer Potential Distribution for a Spherical Colloidal Particle / H. Ohshima, T. Healy, L. White // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 1982. — Vol. 90. — P. 17.
- [12] M., Faraday. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light / Faraday M. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* — 1857. — Vol. 147. — P. 145–181.
- [13] Maxwell, J. Treatise on electricity and magnetism / J. Maxwell. — Dover, New York, 1892.
- [14] R.S., Lord Rayleigh Sec. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium / Lord Rayleigh Sec. R.S. // *Phil. Mag.* — 1892. — Vol. 34. — P. 481–502.
- [15] Maxwell-Garnett, J. Colours in metal glasses and metallic films / J. Maxwell-Garnett // *Trans. R. Soc. Lond.* — 1904. — Vol. 203. — P. 385–420.
- [16] Markel, V.A. Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial / V.A. Markel // *Journal of the Optical Society of America A*. — 2016. — Vol. 33. — P. 1244–1256.
- [17] Choy, T. C. Effective medium theory. Principles and applications / T. C. Choy; Ed. by J. Birman, S.F. Edwards, R. Friend et al. — 2 edition. — Oxford University Press, 2016.
- [18] Wagner, K.W. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen / K.W. Wagner // *Arch. Elektrotech.* — 1914. — Vol. 2. — P. 371–387.
- [19] Sillars, R. W. The properties of a dielectric containing semi-conducting particles of various shapes / R. W. Sillars // *J. Inst. Electr. Eng.* —

1937. — Vol. 80. — P. 378–394.
- [20] Sihvola, A. Mixing rules with complex dielectric coefficients / A. Sihvola // *Subsurface Sensing Technologies and Applications*. — 2000. — Vol. 1. — P. 393–415.
- [21] *Dielectric Properties of Heterogeneous Materials: Progress in Electromagnetics Research* / Ed. by A. Priou. — Amsterdam: Elsevier, 1992.
- [22] H., Gladstone J. Researches on the refraction, dispersion, and sensitiveness of liquids / Gladstone J. H., Dale J. T. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* — 1863. — Vol. 153. — P. 317–343.
- [23] Goncharenko, A.V. Lichtenecker's equation: applicability and limitations / A.V. Goncharenko, V.Z. Lozovski, E.F. Venger // *Optics Communications*. — 2000. — Vol. 174. — P. 19–32.
- [24] Goncharenko, A.V. Lichtenecker's equation: applicability and limitations / A.V. Goncharenko, V.Z. Lozovski, E.F. Venger // *Optics Communications*. — 2000. — Vol. 174. — P. 19–32.
- [25] Simpkin, R. Derivation of Lichtenecker's Logarithmic Mixture Formula From Maxwell's Equations / R. Simpkin // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. — 2010. — Vol. 58. — P. 545–550.
- [26] Brosseau, C. Computational electromagnetics and the rational design of new dielectric heterostructures / C. Brosseau, A. Beroual // *Prog. Mater. Sci.* — 2003. — Vol. 48. — P. 373–456.
- [27] Sihvola, A. *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications* / A. Sihvola. — The Institution of Engineering and Technology, 1999.
- [28] Bergman, D.J. *Solid State Physics: Advances in Research and Applications* / D.J. Bergman, D. Stroud; Ed. by H. Ehrenreich, D. Turnbull. — San Diego, CA: Academic, 1992. — Vol. 46.
- [29] Sheng, P. *Homogenization and Effective Moduli of Materials and Media* / P. Sheng; Ed. by J.L. Ericksen, et al. — Berlin: Springer, 1986.
- [30] Bruggeman, D. *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten*

- der Mischkörper aus isotropen Substanzen / D. Bruggeman // *Ann. Phys.* — 1935. — Vol. 416. — P. 636–664.
- [31] Biot, J.B. Mémoire sur les affinités des corps pour la lumière et particulièrement sur les forces réfringentes des différents gaz / J.B. Biot, D.F. Arago // *Mém. Inst.* — 1806. — Vol. 7. — P. 301–385.
- [32] Landauer, R. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures / R. Landauer // *J. Appl. Phys.* — 1952. — Vol. 23. — P. 779–784.
- [33] Stroud, D. The effective medium approximations: some recent developments / D. Stroud // *Superlattices and Microstructures.* — 1998. — Vol. 23. — P. 567–573.
- [34] Milton, G. W. The theory of composites / G. W. Milton; Ed. by P.G. Ciarlet, A. Iserles, R.V. Kohn, M.H. Wright. — Cambridge University Press, 2004.
- [35] Bánhegyi, G. Comparison of electrical mixture rules for composites / G. Bánhegyi // *Colloid Polym. Sci.* — 1986. — Vol. 264. — P. 1030–1050.
- [36] McPhedran, R.C. The Conductivity of Lattices of Spheres. I. The Simple Cubic Lattice / R.C. McPhedran, D.R. McKenzie // *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A.* — 1978. — Vol. 359. — P. 45–63.
- [37] McKenzie, D.R. The Conductivity of Lattices of Spheres. II. The body-centered and face-centered cubic lattices / D.R. McKenzie, R.C. McPhedran, Derrick G.H. // *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A.* — 1978. — Vol. 362. — P. 211–232.
- [38] Smith, E.R. The dielectric response of a lattice of dielectric spheres: convergence of multipole expansion methods / E.R. Smith, V. Tsarenko // *Mol. Phys.* — 1998. — Vol. 95. — P. 449–463.
- [39] Sahimi, M. Applications of percolation theory / M. Sahimi. — CRC Press, 1994.
- [40] Brouers, F. Percolation threshold and conductivity in metal-insulator composite mean-field theories / F. Brouers // *J. Phys. C: Solid State Phys.* — 1986. — Vol. 19. — P. 7183–7193.

- [41] Kirkpatrick, S. Classical transport in disordered media: scaling and effective-medium theories / S. Kirkpatrick // *Phys. Rev. Lett.* — 1971. — Vol. 27. — P. 1722–1725.
- [42] Torquato, S. *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties* / S. Torquato. — Springer, New York, 2002.
- [43] Челидзе, Т. Л. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем / Т. Л. Челидзе, А. И. Деревянко, О. Д. Куриленко. — Наукова думка, Київ, 1977.
- [44] Brosseau, C. Modelling and simulation of dielectric heterostructures: a physical survey from an historical perspective / C. Brosseau // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2006. — Vol. 39. — P. 1277–1294.
- [45] Lakhtakia, A. Incremental Maxwell Garnett formalism for homogenizing particulate composite media / A. Lakhtakia // *Microw. Opt. Technol. Lett.* — 1998. — Vol. 17. — P. 276–279.
- [46] Michel, B. Incremental and differential Maxwell Garnett formalisms for bi-anisotropic composites / B. Michel, A. Lakhtakia, W.S. Weiglhofer, T.G. Mackay // *Composites Science and Technology*. — 2001. — Vol. 61. — P. 13–18.
- [47] Sen, P. A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads / P. Sen, C. Scala, M. Cohen // *Geophysics*. — 1981. — Vol. 46. — P. 781–795.
- [48] Hanai, T. Theory of the Dielectric Dispersion due to the Interfacial Polarization and its Application to Emulsions / T. Hanai // *Kolloid-Zeitschrift*. — 1960. — Vol. 171. — P. 23–31.
- [49] Looyenga, H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures / H. Looyenga // *Physica*. — 1965. — Vol. 31. — P. 401–406.
- [50] Cule, D. Generating random media from limited microstructural information via stochastic optimization / D. Cule, S. Torquato // *Journal of Applied Physics*. — 1999. — Vol. 86. — P. 3428–3437.
- [51] Jikov, V.V. Homogenization of differential operators and integral func-

- tionals / V.V. Jikov, S.M. Kozlov, O.A. Oleinik. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- [52] Wiener, O. Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der Stationären Strömung / O. Wiener // Abh. Math. Phys. K1 Königl. Sächs. Ges. — 1912. — Vol. 32. — P. 509.
- [53] Aspnes, D.E. Local-field effects and effective-medium theory: a microscopic perspective / D.E. Aspnes // American Journal of Physics. — 1982. — Vol. 50. — P. 704–709.
- [54] Hashin, Z. A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials / Z. Hashin, S. Shtrikman // J. Appl. Phys. — 1962. — Vol. 33. — P. 3125, 9pp.
- [55] Torquato, S. Random heterogeneous media: Hicrosttucture and impropwed bounds on effective properties / S. Torquato // Appl. Mech. Rev. — 1991. — Vol. 44. — P. 37–76.
- [56] Sen, A.K. Effective conductivity of anisotropic two-phase composite media / A.K. Sen, S. Torquato // Phys Rev B. — 1989. — Vol. 39. — P. 4504–4515.
- [57] Beran, M. Use of the vibrational approach to determine bounds for the effective permittivity in random media / M. Beran // Nuovo Cimento. — 1965. — Vol. 38. — P. 771–782.
- [58] Bergman, D.J. The dielectric constant of a composite material—A problem in classical physics / D.J. Bergman // Phys. Rep. — 1978. — Vol. 43. — P. 377–407.
- [59] Bergman, D.J. Physical properties of macroscopically inhomogeneous media / D.J. Bergman, D. Stroud // Solid State Physics. — 1992. — Vol. 46. — P. 147–269.
- [60] Cioranescu, D. Introduction to homogenization / D. Cioranescu, P. Donato. — Oxford university press, 1999.
- [61] Tartar, L. Compensated compactness and applications to partial differential equations / L. Tartar // Nonlinear Analysis and Mechanics, Heriot-

Watt Symposium / Ed. by R.J. Knops. — London: Pitman Publishing Ltd. — Vol. 4. — P. 136–212.

- [62] Tartar, L. H-measures, a new approach for studying homogenization, oscillations and concentration effects in partial differential equations / L. Tartar // Proc. Royal Soc. Edinburgh. — 1990. — Vol. 115A. — P. 193.
- [63] Broadbent, S. R. Percolation processes. I. Crystals and mazes. / S. R. Broadbent, J. M Hammersley // Proc. Cambridge Philos. Soc. — 1957. — Vol. 53. — P. 629–641.
- [64] Kirkpatrick, S. Percolation and Conduction / S. Kirkpatrick // Rev. Mod. Phys. — 1973. — Vol. 45. — P. 574–588.
- [65] Stauffer, D. Introduction to percolation theory / D. Stauffer, A. Aharony. — 2nd edition. — Taylor & Francis, 2003.
- [66] Bollobás, B. Percolation / B. Bollobás, O. Riordan. — Cambridge university press, 2006.
- [67] Meester, R. Continuum percolation / R. Meester, R. Roy. — Cambridge university press, 1996.
- [68] Sahimi, M. Heterogeneous materials I: Linear transport and optical properties / M. Sahimi. — Springer-Verlag, 2003.
- [69] Hunt, A. Percolation Theory for Flow in Porous Media / A. Hunt, R. Ewing. — Springer-Verlag, 2009.
- [70] Powel, M. J. Site percolation in randomly packed spheres / M. J. Powel // Phys. Rev. B. — 1979. — Vol. 20. — P. 4194–4198.
- [71] McLachlan, D. An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structures / D. McLachlan // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1987. — Vol. 20. — P. 865–877.
- [72] McLachlan, D. Electrical Resistivity of Composites / D. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham // J. Am. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73. — P. 2187–2203.
- [73] Chitame, C. ac and dc conductivity, magnetoresistance, and scaling in cellular percolation systems / C. Chitame, D.S. McLachlan // Phys. Rev.

- B. — 2003. — Vol. 67. — P. 024206, 18pp.
- [74] Wieczorek, W. Nanocomposites: Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies / W. Wieczorek, M. Siekierski; Ed. by Ph. Knauth, J. Schoonman. — Springer Science+Business Media, 2008.
- [75] Nan, C.-W. Physics of inhomogeneous inorganic materials / C.-W. Nan // Prog. Mater. Sci. — 1993. — Vol. 37. — P. 1–116.
- [76] Balberg, I. Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials / I. Balberg // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 59. — P. 1305–1308.
- [77] Vo, H.T. Towards model-based engineering of optoelectronic packaging materials: dielectric constant modeling / H.T. Vo, F.G. Shi // Microelectronics Journal. — 2002. — Vol. 33. — P. 409–415.
- [78] Lyklema, J. Fundamentals of interface and colloid science / J. Lyklema. — Academic Press, 1995. — Vol. 2.
- [79] Tomylko, S. Two-step electrical percolation in nematic liquid crystal filled by multiwalled carbon nanotubes / S. Tomylko, O. Yaroshchuk, N. Lebovka // Phys. Rev. E. — 2015. — Vol. 92. — P. 012502, 8pp.
- [80] Two-step percolation in aggregating systems / N. Lebovka, L. Bulavin, V. Kovalchuk et al. // Cond. Matter Phys. — 2017. — Vol. 20. — P. 13602, 10pp.
- [81] Lebovka, N. I. Relaxation in two-dimensional suspensions of rods as driven by Brownian diffusion / N. I. Lebovka, N.V. Vygornitskii, Yu.Yu. Tarasevich // Phys. Rev. E. — 2019. — Vol. 100. — P. 042139, 8pp.
- [82] Myroshnychenko, V. Possible manifestation of nonuniversality in some continuum percolation systems / V. Myroshnychenko, C. Brosseau // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2008. — Vol. 41. — P. 095401, 8pp.
- [83] Myroshnychenko, V. Effective complex permittivity and continuum percolation analysis of two-phase composite media / V. Myroshnychenko, C. Brosseau // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. — 2009. — Vol. 16. — P. 1209–1222.
- [84] Nan, C.-W. Conduction theory of ionic conductor containing dispersed

- second phase / C.-W. Nan // *Acta Physica Sinica*. — 1987. — Vol. 36. — P. 191–198.
- [85] Nakamura, M. Conductivity for the site-percolation problem by an improved effective-medium theory / M. Nakamura // *Phys. Rev. B*. — 1984. — Vol. 29. — P. 3691–3693.
- [86] Brailsford, A. D. A phenomenological classification of the electrical conductivity of dispersed solid electrolyte systems / A. D. Brailsford // *Solid State Ionics*. — 1986. — Vol. 21. — P. 159–169.
- [87] Chettiar, U. Internal homogenization: Effective permittivity of a coated sphere / U. Chettiar, N. Engheta // *Optics Express*. — 2012. — Vol. 20. — P. 22976–22986.
- [88] Wieczorek, W. Modifications of crystalline structure of peo polymer electrolytes with ceramic additives / W. Wieczorek, K. Such, H. Wyciřlik, J. Płocharski // *Solid State Ionics*. — 1989. — Vol. 36. — P. 255–257.
- [89] Polymer electrolytes. Fundamentals and applications / Ed. by C. Sequeira, D. Santos. — Woodhead publishing, 2010.
- [90] Bourret, R. C. Stochastically perturbed fields, with applications to wave propagation in random media / R. C. Bourret // *Nuovo Cimento*. — 1962. — Vol. 26. — P. 1–31.
- [91] Ryzhov, Yu. A. Spacal dispersion of inhomogeneous media / Yu. A. Ryzhov, V. V. Tamoĩkin, V. I. Tatarskii // *Sov. Phys. JETP*. — 1965. — Vol. 21. — P. 433–438.
- [92] Ryzhov, Yu. A. Radiation and propagation of electromagnetic waves in randomly inhomogeneous media / Yu. A. Ryzhov, Tamoikin // *Radio-phys. Quantum Electron*. — 1970. — Vol. 13. — P. 273–300.
- [93] Tsang, L. Scattering of electromagnetic waves from random media with strong permittivity fluctuations / L. Tsang, J. A. Kong // *Radio Sci*. — 1981. — Vol. 16. — P. 303–320.
- [94] Zhuk, N. P. Strong-fluctuation theory for a mean electromagnetic field in a statistically homogeneous random medium with arbitrary anisotropy

- of electrical and statistical properties / N. P. Zhuk // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 50. — P. 15636–15645.
- [95] Michel, B. Strong-property-fluctuation theory for homogenizing chiral particulate composites / B. Michel, A. Lakhtakia // Phys. Rev. E. — 1995. — Vol. 51. — P. 5701–5707.
- [96] Mackay, T. Strong-property-fluctuation theory for homogenization of bianisotropic composites: Formulation / T. Mackay, A. Lakhtakia, W. Weiglhofer // Phys. Rev. E. — 2000. — Vol. 62. — P. 6052–6064.
- [97] Лифшиц, И. М. / И. М. Лифшиц, М. И. Каганов, В. М. Цукерник // Ученые записки Харьковского государственного университета, Труды физич. отделения физ.-мат. факультета. — 1950. — Т. 2. — С. 41.
- [98] Mackay, T. G. Third-order implementation and convergence of the strong-property-fluctuation theory in electromagnetic homogenization / T. G. Mackay, A. Lakhtakia, W. S. Weiglhofer // Phys. Rev. E. — 2001. — Vol. 64. — P. 066616, 9pp.
- [99] Weiglhofer, W. Delta function identities and electromagnetic field singularities / W. Weiglhofer // Am. J. Phys. — 1989. — Vol. 57. — P. 455–456.
- [100] Weiglhofer, W. On Singularities of Dyadic Green Functions and Long Wavelength Scattering / W. Weiglhofer, A. Lakhtakia // Electromagnetics. — 1995. — Vol. 15. — P. 209–222.
- [101] Сушко, М.Я. О молекулярном рассеянии света кратности 1.5 / М.Я. Сушко // ЖЭТФ. — 2004. — Т. 126. — С. 1355–1361.
- [102] Dence, D. Probabilistic methods in applied mathematics / D. Dence, J.E. Spence; Ed. by A.T. Bharucha-Reid. — Academic Press, 1973. — Vol. 2.
- [103] Sushko, M. Ya. Compact group approach to the analysis of dielectric and optical characteristics of finely dispersed systems and liquids / M. Ya. Sushko // Journal of Physical Studies. — 2009. — Vol. 13, no. 4. — P. 4708, 5pp.
- [104] Sushko, M. Ya. Experimental observation of triple correlations in fluids /

- M. Ya. Sushko // *Cond. Matter Phys.* — 2013. — Vol. 16. — P. 13003, 12pp.
- [105] Ландау, Л.Д. Теоретическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. — ФИЗМАТЛИТ, 2005.
- [106] *Broadband Dielectric Spectroscopy* / Ed. by F. Kremer, A. Schönhals. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003.
- [107] Torquato, S. Bulk properties of twophase disordered media. I. Cluster expansion for the effective dielectric constant of dispersions of penetrable spheres / S. Torquato // *J. Chem. Phys.* — 1984. — Vol. 81. — P. 5079–5088.
- [108] Wertheim, M. S. Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres / M. S. Wertheim // *Phys. Rev. Lett.* — 1963. — Vol. 10. — P. 321–323.
- [109] Lebowitz, J. L. Exact solution of generalized Percus-Yevick equation for a mixture of hard spheres / J. L. Lebowitz // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 133. — P. 895–899.
- [110] Reiss, H. Statistical Mechanics of Rigid Spheres / H. Reiss, H. L. Frisch, J. L. Lebowitz // *J. Chem. Phys.* — 1959. — Vol. 31. — P. 369–380.
- [111] Rikvold, P. D-dimensional interpenetrable-sphere models of random two-phase media: Microstructure and an application to chromatography / P. Rikvold, G. Stell // *J. Coll. and Int. Sci.* — 1985. — Vol. 108. — P. 158–173.
- [112] Rottereau, M. 3d Monte Carlo simulation of site-bond continuum percolation of spheres / M. Rottereau, J. Gimel, T. Nicolai, D. Durand // *Eur. Phys. J. E.* — 2003. — Vol. 11. — P. 61–64.
- [113] Sushko, M. Ya. Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // *Cond. Matter Phys.* — 2013. — Vol. 16. — P. 13401, 10pp.
- [114] Sushko, M. Ya. Rigorously solvable model for the electrical conductivity of dispersions of hard-core-penetrable-shell particles and its applications /

- M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Phys. Rev. E. — 2019. — Vol. 100. — P. 052601, 14pp.
- [115] Siekierski, M. Modeling of conductivity in composites with random resistor networks / M. Siekierski, K. Nadara // Electrochimica Acta. — 2005. — Vol. 50. — P. 3796–3804.
- [116] Siekierski, M. Conductivity simulation in composite polymeric electrolytes / M. Siekierski, K. Nadara, P. Rzeszutarski // J. New Mat. Electrochem. Systems. — 2006. — Vol. 9. — P. 375–390.
- [117] Siekierski, M. Mesoscale models of ac conductivity in composite polymeric electrolytes / M. Siekierski, K. Nadara // J. Pow. Sour. — 2007. — Vol. 173. — P. 748–754.
- [118] Liang, C. C. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes / C. C. Liang // J. Electrochem. Soc. — 1973. — Vol. 120. — P. 1289–1292.
- [119] Berlyand, L. Non-Gaussian Limiting Behavior of the Percolation Threshold in a Large System / L. Berlyand, J. Wehr // Commun. Math. Phys. — 1997. — Vol. 185. — P. 73–92.
- [120] Maier, J. On conductivity of polycrystalline materials / J. Maier // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1986. — Vol. 90. — P. 26–33.
- [121] Dudney, N. J. Enhanced ionic conduction in AgCl – Al₂O₃ composites induced by plastic deformation / N. J. Dudney // J. Am. Ceram. Soc. — 1987. — Vol. 70. — P. 65–68.
- [122] Dudney, N. J. Enhanced ionic conductivity composite electrolytes / N. J. Dudney // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1065–1072.
- [123] The Ionic Conductivity Profile of Thin Evaporated AgCl Films on a Planar Sapphire Substrate / S. Mühlherr, K. Läger, E. Schreck et al. // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1495–1505.
- [124] Phipps, J.B. Effect of composition and imperfections on ion transport in lithium iodine / J.B. Phipps, D.L. Johnson, D.H. Whitmore // Solid State Ionics. — 1981. — Vol. 5. — P. 393–396.

- [125] Atkinson, A. Surface and Interface Mass Transport in Ionic Materials / A. Atkinson // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1377–1387.
- [126] Wen, T. L. On the co-ionic conductivity in CaF_2 / T. L. Wen, R. A. Huggins, A. Rabenau, W. Weppner // Revue de Chimie Minérale. — 1983. — Vol. 20. — P. 643.
- [127] Dupree, R. NMR Studies of Lithium Iodide Based Solid Electrolytes / R. Dupree, J. R. Howells, A. Hooper, F. W. Poulsen // Solid State Ionics. — 1983. — Vol. 9/10. — P. 131–133.
- [128] Dudney, N. J. Effect of Interfacial Space-Charge Polarization on the Ionic Conductivity of Composite Electrolytes / N. J. Dudney // J. Am. Ceram. Soc. — 1985. — Vol. 68. — P. 538–545.
- [129] Jow, T. The effect of dispersed alumina particles on the electrical conductivity of cuprous chloride / T. Jow, J. B. Jr. Wagner // J. Electrochem. Soc. — 1979. — Vol. 126. — P. 1963–1972.
- [130] Phipps, J. B. Ioin Transport in $\text{LiI} - \text{SiO}_2$ Composites / J. B. Phipps, D. H. Whitmore // Solid State Ionics. — 1983. — Vol. 9/10. — P. 123–130.
- [131] Plocharski, J. PEO Based Composite Solid Electrolyte Containing NASICON / J. Plocharski, W. Wieczorek // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28-30. — P. 979–982.
- [132] Schmidt, J.A. Interaction of AgI with $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ / J.A. Schmidt, J.C. Bazán, L. Vico // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 27. — P. 1–4.
- [133] Jiang, Sh. A theoretical model for composite electrolytes - I. Space charge layer as a cause for charge-carrier enhancement / Sh. Jiang, B. Jr. Wagner // J. Phys. Chem. Solids. — 1995. — Vol. 56. — P. 1101–1111.
- [134] Jiang, Sh. A theoretical model for composite electrolytes - II. Percolation model for ionic conductivity enhanmcement / Sh. Jiang, B. Jr. Wagner // J. Phys. Chem. Solids. — 1995. — Vol. 56. — P. 1113–1124.
- [135] Ferry, A. Ionic Interactions and Transport Properties in Methyl Terminated Poly(propylene glycol)(4000) Complexed with LiCF_3SO_3 / A. Ferry // J. Phys. Chem. B. — 1997. — Vol. 101. — P. 150–157.

- [136] Hou, W.-H. Studies on comb-like polymer electrolyte with a nitrile group / W.-H. Hou, Ch.-Yu. Chen // *Electrochimica Acta*. — 2004. — Vol. 49. — P. 2105–2112.
- [137] Sushko, M. Ya. A mesoscopic model for the effective electrical conductivity of composite polymeric electrolytes / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // *J. Mol. Liq.* — 2019. — Vol. 279. — P. 677.
- [138] Al-Saleh, M. Nanostructured carbon black filled polypropylene/polystyrene blends containing styrene-butadiene-styrene copolymer: Influence of morphology on electrical resistivity / M. Al-Saleh, U. Sundararaj // *Eur. Pol. J.* — 2008. — Vol. 44. — P. 1931–1939.
- [139] Konishi, Y. Nanoparticle induced network self-assembly in polymer-carbon black composites / Y. Konishi, M. Cakmak // *Polymer*. — 2006. — Vol. 47. — P. 5371–5391.
- [140] Efros, A. Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold / A. Efros, B. Shklovskii // *Phys. Stat. Sol. B*. — 1976. — Vol. 76. — P. 475–485.
- [141] Tvarusko, A. The electric resistivity of AgO / A. Tvarusko // *J. Chem. Soc.* — 1968. — Vol. 115. — P. 1105–1110.
- [142] Weick, G. Surface plasmon in metallic nanoparticles: renormalization effects due to electron-hole excitations / G. Weick, G.-L. Ingold, R.A. Jalabert, D. Weinmann // *Phys. Rev. B*. — 2006. — Vol. 74. — P. 165421, 14pp.
- [143] Семенов, А.К. Вплив неоднорідності міжфазного шару на перколяційну поведінку провідності дисперсних систем типу ізолятор-провідник / А.К. Семенов // *Фізика аеродисперсних систем*. — 2020. — Т. 58.
- [144] Chelidze, T. Electrical spectroscopy of porous rocks: a review - I. Theoretical models / T. Chelidze, Y. Gueguen // *Geophys. J. Int.* — 1999. — Vol. 137. — P. 1–15.
- [145] Davis, B. W. *Encyclopedia of Emulsion Technology: Basic Theory, Measurement, Applications* / B. W. Davis; Ed. by P. Becher. — Marcel Dekker

Inc., 1987. — Vol. 3.

- [146] Jylhä, L. Equation for the effective permittivity of particle-filled composites for material design applications / L. Jylhä, A. Sihvola // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2007. — Vol. 40. — P. 4966–4973.
- [147] Mejdoubi, A. Controllable effective complex permittivity of functionally graded composite materials: A numerical investigation / A. Mejdoubi, C. Brosseau // J. Appl. Phys. — 2007. — Vol. 102. — P. 094105, 10pp.
- [148] Semenov, A.K. On applicability of differential mixing rules for statistically homogeneous and isotropic dispersions / A.K. Semenov // J. Phys. Commun. — 2018. — Vol. 2. — P. 035045, 9pp.

Додаток А

Список публікацій здобувача та апробація результатів дисертації

Публікації в наукових журналах:

- [1*] Sushko M. Ya. Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Cond. Matter Phys. — 2013 — Vol. 16 — No. 1 — 13401 — P. 1-10. (SJR Q3)
doi: 10.5488/CMP.16.13401
- [2*] Semenov A. K. On applicability of differential mixing rules for statistically homogeneous and isotropic dispersions / A. K. Semenov // J. Phys. Commun. — 2018. — Vol. 2. — No. 3 — 035045. — P. 1-8.
doi: 10.1088/2399-6528/aab060
- [3*] Sushko M. Ya. A mesoscopic model for the effective electrical conductivity of composite polymeric electrolytes. / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // J. Mol. Liq. — 2019. — Vol. 279 — P. 677-686. (SJR Q1)
doi: 10.1016/j.molliq.2019.02.009
- [4*] Sushko M. Ya. Rigorously solvable model for the electrical conductivity of dispersions of hard-core-penetrable-shell particles and its applications / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Phys. Rev. E — 2019. — Vol. 100. — 052601. — P. 1-14. (SJR Q1)
doi: 10.1103/PhysRevE.100.052601
- [5*] Семенов А. К. Вплив неоднорідності міжфазного шару на перколяційну поведінку провідності дисперсних систем типу ізолятор-провідник / А. К. Семенов // Фізика аеродисперсних систем. — 2020. — Т. 58. — прийнято до друку.

Тези доповідей на наукових конференціях:

1. Semenov A. Complex permittivity of disperse systems with penetrable particle-

- host interphase / A. Semenov, M. Sushko // 4-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, abstract – Lviv (Ukraine), 2012. – P. 175.
2. Семенов А.К. Роль межфазной границы в формировании проводимости и диэлектрической проницаемости мелкодисперсных систем / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 25-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2012. – P. 221.
 3. Sushko M. Ya. Finding the parameters of the interphase layers in fine dispersions with dielectric spectroscopy studies near the electrical percolation threshold / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 5-th International Symposium: Methods and Applications of Computational Chemistry, abstract – Kharkiv (Ukraine), 2013. – P. 44.
 4. Sushko M. Ya. Effect of interphase on the effective electrophysical parameters of fine dispersions and nanofluids / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 6-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, abstract – Kyiv (Ukraine), 2014. – P. 177.
 5. Семенов А. К. Диэлектрическая проницаемость и проводимость дисперсных систем с неоднородной межфазной границей / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 26-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2014. – P. 163.
 6. Semenov A. K. A model for conductivity and permittivity of heterogeneous systems with complex microstructures / A.K. Semenov, M.Ya. Sushko // 2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics, abstract – Dnipropetrovsk (Ukraine), 2015. – P. 1.
doi: 10.1109/YSF.2015.7333251
 7. Бабий К. А Особенности электрической проводимости дисперсных систем на основе полимерных матриц / К.А. Бабий, А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 27-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2016. – P. 28.
 8. Семенов А. К. Роль міжфазних шарів у формуванні провідних та діеле-

- ктричних властивостей дисперсноподібних систем: модель та застосування / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // International conference: The development of innovation in Engineering, Physical and Mathematical Sciences, abstract – Mykolayiv (Ukraine), 2016. – P. 21.
9. Sushko M. Ya. Effective electrical conductivity of composite polymer electrolytes / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 8-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, abstract – Kyiv (Ukraine), 2018. – P. 81.
 10. Sushko M. Ya. Recent developments in the theory of electrodynamic homogenization of random particulate systems / M.Ya. Sushko, A.K. Semenov // 5-th International Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, abstract – Lviv (Ukraine), 2019. – P. 160.
 11. Semenov A. K. Hard-core–penetrable-shell model for effective electric parameters of random particulate systems / A.K. Semenov, M.Ya. Sushko // 7-th International Conference: Nanotechnologies and Nanomaterials, abstract – Lviv (Ukraine), 2019. – P. 257.
 12. Семенов А. К. Моделирование электрофизического відгуку дисперсних систем з твердим дисперсійним середовищем / А.К. Семенов, М.Я. Сушко // 28-th International Conference: Disperse Systems, abstract – Odesa (Ukraine), 2019. – P. 90.