

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

(104 – фізика та астрономія)

10 – природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук  
(доктора філософії)

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

\_\_\_\_\_ А.К. Семенов

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 ефективних квазістатичних електрофізичних характеристик неупорядкованих тривимірних макроскопічно однорідних та ізотропних систем сферичних частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка, її аналізу та застосуванням до опису квазістатичних електричної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  та діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  багатофазних гетерогенних систем. Ці системи є одними з найбільш поширених, але найменш теоретично досліджених через необхідність, з одного боку, враховувати різноманітні міжфазні та матричні ефекти, що формують мікроструктуру системи та, з другого, розв'язувати суттєво багачастинкову електродинамічну задачу. У роботі показується, що їх ефективний опис можливий при використанні модельної системи сферичних частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка. Оболонки в загальному випадку мають радіальний розподіл комплексної діелектричної проникності. Локальне значення комплексної проникності в точках перекривання компонентів системи визначається відстанню до найближчої частинки. Для побудови моделі застосовується метод компактних груп неоднорідностей, який узагальнюється на системи з провідними компонентами. В рамках цього методу система розглядається як сукупність макроскопічних областей (компактних груп), які є точковими по відношенню до тестуючого поля, але достатньо великими, щоб мати властивості всієї системи. Внески компактних груп формують найбільш сингулярні (у вигляді дельта-функцій) частини пропагаторів. Їх внески в квазістатичному наближенні є домінуючими, що дозволяє підсумувати ітераційні ряди для електричного поля і комплексного струму без не-

обхідності розраховувати їх окремих доданків. Обчислювальну схему замкнено вимогою виконання в її рамках відомих граничних умов для нормальних компонент комплексного електричного поля. Остаточними результатами є інтегральне співвідношення яке пов'язує ефективну квазістатичну комплексну проникність системи з комплексними проникностями та об'ємними концентраціями її компонентів та, при виконанні певних умов, схожі співвідношення для  $\sigma_{\text{eff}}$  та  $\varepsilon_{\text{eff}}$ .

Для тестування теоретичних результатів були використані існуючі дані числових симуляцій, виконаних в рамках алгоритму Random Resistor Network для статичної провідності вказаних модельних систем з різними діаметрами ядер та товщин електрично однорідних та неоднорідних оболонок. Ці дані були отримані для випадку, коли провідність оболонок  $\sigma_2$  є набагато вищою, ніж провідності матриці  $\sigma_0$  та ядер  $\sigma_1$ , який є характерним для твердих композитних (ТКЕ) та полімерних композитних (ПКЕ) електролітів. Беручи до уваги особливості використаного в симуляціях алгоритму та пов'язані з цим проблеми відображення результатів моделі на дані симуляцій, показано, що теорія спроможна повністю відтворити ці дані.

Продемонстровано застосовність моделі для опису концентраційних залежностей електричної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  реальних твердих композитних та полімерних композитних електролітів. Для аналізу використовувалися відомі експериментальні дані Ліанга для ТКЕ, утвореного диспергуванням частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в полікристалічну матрицю  $\text{LiI}$ , та групи Вєчорека для ПКЕ на основі поліетилен-оксиду (PEO) та PEO з приєднаним оксиметиленом (OMPEO) з додаванням солей  $\text{NaI}$  або  $\text{LiClO}_4$ , де в якості наповнювачів виступали частинки  $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{P}_{0.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_{12}$  (NASICON),  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$  або глобули поліакриламиду (РААМ). Обробка даних виконувалась за допомогою модельних профілів провідності  $\sigma_2(r)$  проникних оболонок, форма яких поступово ускладнювалась від сходинок зі сталою висотою до суперпозиції сигмоїд. Зроблено і аргументовано припущення, що отримані за результатами такої обробки профілі  $\sigma_2(r)$  можуть бути використані для аналізу ролі різних фізико-хімічних ме-

ханізмів у формуванні ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$ .

Зокрема, для ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$   $\sigma_2(r)$  має дві чітко виділені ділянки. Зовнішня ділянка відображає внесок матричних процесів у формування  $\sigma_{\text{eff}}$ . Ними можуть бути неконтрольоване легування матриці при підготовці експериментальних зразків, накопичення дислокацій тощо. Внутрішня ділянка вказує на існування високопровідного шару навколо частинок  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Він може спричинятися накопиченням точкових дефектів, про що свідчать результати порівняння отриманих характеристик цієї ділянки з оцінками інших авторів.

Результати для ПКЕ показують наявність двох-трьох чітко виражених ділянок  $\sigma_2(r)$ , які допускають наступну інтерпретацію. Центральна ділянка  $\sigma_2(r)$  відображає формування навколо частинок в ПКЕ аморфізованих областей з відносно високою провідністю, яка є результатом підвищеної рухливості іонів розчиненої солі в цих областях. Найближча до ядра ділянка описує сумарний ефект кількох можливих процесів: утруднення руху сегментів полімерних ланцюгів в безпосередньому околі твердих частинок, що веде до зниження локальної провідності; вплив провідних властивостей самих частинок; нерегулярність форми частинок. Найвіддаленіша ділянка  $\sigma_2(r)$  ефективно відображає залежність  $\sigma_0$  від концентрації  $c$  частинок РААМ в ПКЕ  $\text{OMPEO} - \text{LiClO}_4 - \text{РААМ}$  внаслідок зв'язування іонами солі поодиноких молекул РААМ, розподілених в матриці поза межами глобул РААМ в процесі створення зразків.

У силу різної фізичної природи задіяних механізмів параметри цих ділянок повинні по-різному залежати від температури. Оскільки провідності трьох ділянок профілю  $\sigma_2(r)$  та матриці в ПКЕ  $\text{OMPEO} - \text{LiClO}_4 - \text{РААМ}$  формуються процесами в областях з різним ступенем аморфності, то температурні залежності провідностей цих областей моделювались за допомогою трипараметричного емпіричного закону Фогеля-Таммана-Фульхера (VTF). Параметри VTF для цих областей знаходяться шляхом обробки трьох ізо-терм  $\sigma_{\text{eff}}(c, T)$  в рамках тришарової моделі при фіксованих значеннях інших параметрів моделі. Показано, що отриманих значень достатньо для відновле-

ння температурних залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  для решти досліджених ПКЕ з іншими значеннями концентрації РААМ.

Модель також застосовано для аналізу електричної перколяції в системі типу ізолятор-провідник з неоднорідним проникним міжфазним шаром при  $\sigma_0 \ll \sigma_2 \leq \sigma_1$ . Показано, що у цьому випадку поведінка ефективних електричної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  та діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  має перколяційний характер. Поріг перколяції  $c_c$  в системі проникних оболонок визначається лише геометричними властивостями оболонок. На прикладі модельних експоненціальних розподілів провідності оболонок проаналізовано перколяційну поведінку ефективних електричної провідності та діелектричної проникності в околі цього порогу та показано, що ефективні критичні індекси перколяції не є універсальними, а залежать від відносних провідностей компонентів та концентраційного інтервалу, на якому вони визначаються. Цей факт дозволяє пояснити широкий спектр їх відомих експериментальних значень. Також показано, що теорія може демонструвати ефект “подвійної перколяції” – появу другого перколяційного переходу за рахунок безпосередніх контактів між високопровідними ядрами. Діелектрична проникність в околі кожного з порогів перколяції має максимум. Продемонстровано, що модель з однорідною оболонкою при  $c < c_c$  достатньо добре описує експериментальні дані для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  та  $\sigma_{\text{eff}}$  спеціально підготовленої композитної системи на основі КСІ з наночастинками Ag, покритими проникним оксидним шаром. При  $c > c_c$  важливою стає внутрішня структура оболонок, тому для відновлення наявних даних для  $\sigma_{\text{eff}}$  використано розглянутий неоднорідний профіль. Отримані оцінки для відносної товщини оболонки близькі до прогнозованих експериментаторами; отримана неоднорідна структура профілю оболонки може бути результатом механізму тунелювання електронів, на що вказують форма його зовнішньої частини та оцінки характерної довжини тунелювання.

Використаний в роботі метод компактних груп застосовано для критичного аналізу диференціальної схеми обчислення ефективних квазістатичних електричних параметрів дисперсних систем. Показано, що класична диферен-

ціальна схема є застосовною лише для систем з малими різницями діелектричних проникностей компонентів та у вузьких концентраційних інтервалах, а її модифікації ведуть до результатів, що не задовольняють відомі строгі межі для значень ефективних параметрів системи.

Наприкінці роботи наведено основні висновки, зроблені на базі виконаного дисертаційного дослідження, та список використаних бібліографічних джерел.

**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 concentrated on constructing a theoretical model for the effective quasistatic electrophysical characteristics of macroscopically homogeneous and isotropic three-dimensional random systems of spherical particles with hard-core–penetrable-shell morphology, its analysis and applications to description of the quasistatic electric conductivity  $\sigma_{\text{eff}}$  and dielectric permittivity  $\varepsilon_{\text{eff}}$  of real random heterogeneous systems. Being the most common, such systems are theoretically studied most poorly because of the necessity, on one hand, to take into account various interphase and matrix effects that form the microstructure of the system and, on the other hand, to solve an essentially many-particle electrodynamic problem. It is shown in the present work that their effective description is possible by using the indicated model system of spherical particles with hard-core–penetrable-shell morphology and suggesting that: (1) the shells in general have a radial distribution of the complex dielectric permittivity; (2) the local value of the complex permittivity at the points of overlappings of the system's components is determined by the distance to the nearest particle.

The model is analyzed with the method of compact groups of inhomogeneities, generalized to systems with conducting components. According to this method the system is considered as a set of macroscopic regions (compact groups) that are point-like with respect to the testing field, but large enough to have the effective properties of the whole system. Compact group contributions are formed by the most singular (delta-function) parts of the propagators and are dominant in the quasistatic limit, which allows one to sum up the entire iterative series for the electric field and complex current without the need to

calculate its individual terms. The calculation scheme is closed by the requirement that the known boundary conditions for the normal components of the complex electric field be fulfilled. The final results are the integral relation, which relates the effective quasistatic complex permittivity of the system with the complex permittivities and volume concentrations of its components, and, under certain conditions, similar relations for  $\sigma_{\text{eff}}$  and  $\varepsilon_{\text{eff}}$ .

To test the theoretical results obtained, the existing data of numerical simulations with the Random Resistor Network algorithm for the static conductivity of the considered model systems with different core diameters and thicknesses of electrically homogeneous and inhomogeneous shells were used. These data had been obtained for the case when the conductivity of the shells  $\sigma_2$  is much higher than the conductivity of the matrix  $\sigma_0$  and that of the cores  $\sigma_1$ , which is typical of composite solid (CSE) and composite polymer (CPE) electrolytes. Taking into account the peculiarities of the simulation algorithm and the related problems of mapping the model's results on the simulation data, it is shown that the theory is able to fully reproduce these data.

It is demonstrated that the model is applicable for describing the concentration dependences of the electric conductivity  $\sigma_{\text{eff}}$  of real composite solid electrolytes and composite polymer electrolytes. The known experimental data by Liang for CSE formed by dispersing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles into a LiI polycrystalline matrix and those by Wieczorek's group for CPEs based on poly(ethylene) oxide (PEO) or oxymethylene-linked PEO (OMPEO) with addition of NaI or  $\text{LiClO}_4$  salts and  $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{P}_{0.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_{12}$  (NASICON),  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$  particles or polyacrylamide (PAAM) globules as fillers were used for the analysis. The data were processed using model conductivity profiles  $\sigma_2(r)$  for the penetrable shells, the shape of which was gradually varied from a step of constant height to a superposition of sigmoids. The assumption was made and justified that the profiles  $\sigma_2(r)$  obtained as a result of such a processing procedure can be used to analyze the role of different physicochemical mechanisms in the formation of the effective conductivity  $\sigma_{\text{eff}}$ .



In particular, for the  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  CSE,  $\sigma_2(r)$  has two distinct parts. The outer part incorporates the contribution from matrix processes to the formation of  $\sigma_{\text{eff}}$ . These can be uncontrolled doping of the matrix during the experimental samples preparation, accumulation of dislocations etc. The inner part indicates the existence of a highly conductive layer around the  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$  particles. It can be caused by accumulation of point defects, as evidenced by the results of comparison of the estimated characteristics of this region with the estimates of other authors.

The results for the CPEs show that there are two or three distinct parts in  $\sigma_2(r)$ , which can be interpreted as follows. The central part of  $\sigma_2(r)$  signifies the formation around the dispersed particles of amorphous polymer regions with relatively high conductivity resulting from increased mobility of dissolved salt ions in these regions. The region closest to the core incorporates the total effect of several possible processes: hindering of movement of polymer chains' segments in the immediate vicinity of the solid particles, which leads to a decrease in local conductivity; influence of the particles' conductive properties; irregularity of the particle's shape. The outermost part of  $\sigma_2(r)$  effectively accounts for the dependence of  $\sigma_0$  on the complexation of salt ions with solitary PAAM molecules present in the matrix outside the PAAM globules.

Due to different physical nature of the mechanisms involved, the parameters of these regions are expected to depend differently on temperature. Because the conductivities of these three parts in the profile  $\sigma_2(r)$  and that of the matrix in OMPEO- $\text{LiClO}_4$ -PAAM CPE are formed by processes in the regions with different degrees of amorphization, their temperature dependences were modeled using the three-parameter Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) empirical law. The VTF parameters for these regions were found by processing three isotherms  $\sigma_{\text{eff}}(c, T)$  using the three-shell model with fixed values of the other model's parameters. It is shown that the values obtained are sufficient to restore the  $\sigma_{\text{eff}}$  versus temperature dependences for the other studied CPEs with differing PAAM concentration values.

The model is also used to analyze electrical percolation in insulator-conductor systems with an inhomogeneous penetrable interphase layer of conductivity  $\sigma_2$  such that  $\sigma_0 \ll \sigma_2 \leq \sigma_1$ . It is shown that in this case, the effective electric conductivity  $\sigma_{\text{eff}}$  and dielectric permittivity  $\varepsilon_{\text{eff}}$  demonstrate percolation-type behavior. The percolation threshold  $c_c$  in the system of penetrable shells is determined only by the geometric properties of the shells. Using model exponential-type profiles for the shell conductivity, the percolation behavior of the effective electric conductivity and dielectric permittivity in the vicinity of this threshold was analyzed to show that the effective critical percolation exponents are not universal, but depend on the components' relative conductivities and the concentration interval from which they are determined. This fact explains a wide range of their known experimental values. It is also shown that the theory can demonstrate the “double percolation” effect, that is, the appearance of the second percolation transition due to direct contacts between highly conductive cores. The dielectric constant in the vicinity of each of the percolation thresholds has a maximum. It is demonstrated that for  $c < c_c$ , the model with a homogeneous shell describes sufficiently well the experimental data for  $\varepsilon_{\text{eff}}$  and  $\sigma_{\text{eff}}$  of a specially prepared KCl-based composite system with Ag nanoparticles coated with a penetrable oxide shell. For  $c > c_c$  the internal structure of the shells becomes important, and an inhomogeneous profile was used to restore the experimental data for  $\sigma_{\text{eff}}$ . The estimates for the relative shell thickness are close to those predicted by the experimenters. The estimated inhomogeneous structure of the shell's profile may be a result of the electron tunneling mechanism, which is indicated by the shape of its outer part and estimates of the tunneling characteristic length.

Finally, the method of compact groups is applied to critical analysis of the differential scheme for calculating the effective quasistatic electrical parameters of disperse systems. It is shown that the classical differential scheme is applicable only to systems with small differences in the dielectric permittivities of the components and in narrow concentration intervals, while its modifications

lead to results that violate the known strict boundaries for the values of the effective parameters of the system.

At the end of the thesis the main conclusions of the dissertation research and a list of the bibliographic sources used are given.

**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. (SJR Q3)  
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. — С. 112-120.  
doi: 10.18524/0367-1631.2020.58.206222

### *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 (Ukrai-

- ne), 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 СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ . . . . .	17
ВСТУП . . . . .	18
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕВПОРЯДКОВАНИХ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ . . . . .	24
1.1. Класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана . . . . .	25
1.2. Межі допустимих значень ефективних характеристик . . . . .	29
1.3. Методи теорії перколяції . . . . .	31
1.4. Модельні системи частинок з морфологією ядро - оболонка . . . . .	33
1.5. Теорія SPFT . . . . .	36
1.6. Метод компактних груп неоднорідностей . . . . .	39
1.7. Висновки . . . . .	42
РОЗДІЛ 2. МОДЕЛЬ ЕФЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМИ ЧАСТИНОК З МОРФОЛОГІЄЮ ТВЕРДЕ ЯДРО - ПРОНИКНА ОБОЛОНКА . . . . .	44
2.1. Опис моделі та постановка задачі . . . . .	45
2.2. Узагальнення МКГ на системи з провідними компонентами . . . . .	47
2.3. Знаходження $\hat{\epsilon}_f$ . . . . .	51
2.4. Ефективна квазістатична комплексна діелектрична проникність . . . . .	52
2.4.1. Випадок електрично однорідних оболонок . . . . .	52
2.4.2. Випадок електрично неоднорідних оболонок . . . . .	54
2.5. Висновки . . . . .	57
РОЗДІЛ 3. ТЕСТУВАННЯ МОДЕЛІ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ ДО АНАЛІЗУ ПРОВІДНОСТІ КОМПОЗИТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ . . . . .	59
3.1. Тестування моделі за даними симуляцій RRN . . . . .	60
3.1.1. Аналіз алгоритму симуляцій . . . . .	61

3.1.2. Результати тестування моделей для $\sigma_{\text{eff}}$ . . . . .	64
3.2. Застосування моделі до опису концентраційної залежності електричної провідності ТКЕ . . . . .	70
3.2.1. Процедура обробки експериментальних даних . . . . .	71
3.2.2. Результати обробки . . . . .	74
3.3. Ефективна електрична провідність ПКЕ . . . . .	77
3.3.1. Результати обробки концентраційних залежностей . . . . .	78
3.3.2. Аналіз температурних залежностей . . . . .	83
3.4. Висновки . . . . .	86

РОЗДІЛ 4. ОПИС ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПЕРКОЛЯЦІЇ В СИСТЕМАХ ТИ- ПУ ІЗОЛЯТОР - ПРОВІДНИК З МІЖФАЗНИМ ШАРОМ . . . . .	90
4.1. Особливості поведінки електричної провідності . . . . .	90
4.1.1. Поріг електричної перколяції . . . . .	90
4.1.2. Ефективні критичні індекси провідності . . . . .	92
4.1.3. Ефект “подвійної” перколяції . . . . .	94
4.1.4. Випадок електрично неоднорідних оболонок . . . . .	95
4.2. Поведінка ефективної квазістатичної діелектричної проникності . . . . .	97
4.3. Порівняння з експериментальними даними . . . . .	99
4.4. Висновки . . . . .	103

РОЗДІЛ 5. КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО ПІДХО- ДУ В РАМКАХ МКГ . . . . .	105
5.1. Асиметрична модель Бруггемана та диференціальний підхід . . . . .	105
5.2. Побудова диференціальної схеми в рамках МКГ . . . . .	107
5.3. Модифікації підходу АМБ та їх аналіз . . . . .	113
5.4. Висновки . . . . .	116

ВИСНОВКИ . . . . .	118
--------------------	-----

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ . . . . .	120
--------------------------------------	-----

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ТА АПРОБА- ЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ . . . . .	135
---	-----



## СПИСОК ОСНОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

АМБ – асиметрична модель Бруггемана

МКГ – метод компактних груп

ПКЕ – полімерні композитні електроліти

СМБ – симетрична модель Бруггемана

ТКЕ – тверді композитні електроліти

RRN – Random Resistor Network

SPFT – Strong-property-fluctuation theory

$c$  – об’ємна концентрація твердих ядер частинок

$c_c$  – положення порогу перколяції через об’ємну концентрацію ядер

$d, R_1$  – діаметр та радіус ядра

$h$  – товщина оболонки

$s, t$  – критичні індекси провідності в околі  $c_c$

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

$x - \sigma$ , обезрозмірена на провідність ядра  $\sigma_1$ :  $x = \sigma/\sigma_1$

$y - \varepsilon$ , обезрозмірена на проникність ядра  $\varepsilon_1$ :  $y = \varepsilon/\varepsilon_1$

$z - \sigma$ , обезрозмірена на провідність реальної матриці  $\sigma_0$ :  $z = \sigma/\sigma_0$

$\delta, \delta_M$  – відношення товщини оболонки  $t$  до радіуса ядра  $R_1$

$\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  – локальне відхилення комплексної діелектричної проникності від  $\hat{\varepsilon}_f$  спричинене компактною групою в точці  $\mathbf{r}$

$\varepsilon$  – дійсна частина комплексної діелектричної проникності

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

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

$\sigma$  – квазістатична електрична провідність

$\phi$  – об’ємна концентрація ядер разом з оболонками

## ВСТУП

### **Актуальність теми.**

Актуальність роботи визначається як нагальними практичними задачами створення та застосування нових композитних матеріалів з бажаними та контрольованими електрофізичними властивостями (такими як 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 квазі-статичного 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 параметрами компонентів підтверджуються результатами їх порівняння з існуючими даними симуляцій методом Random Resistor Network (RRN)

та їх 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 ізолятор - 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” № 0118U000202, та “Рівняння стану, термодинамічні та кінетичні властивості нанофлюїдів в околі критичної точки, дослідження структурування нанофлюїдів на основі кореляційної спектроскопії та спектроскопії діелектричної проникності” № 0113U001377.

### **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 експериментальних 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 електричної 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 “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 “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 137 сторінок, обсяг основного тексту – 101 сторінка. Робота містить 10 таблиць, 40 рисунків. Список використаних джерел включає 150 найменувань.

## РОЗДІЛ 1

# ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕВПОРЯДКОВАНИХ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ

Створення гетерогенних систем з наперед заданими ефективними електрофізичними властивостями (діелектричною проникністю  $\varepsilon_{\text{eff}}$  та електричною провідністю  $\sigma_{\text{eff}}$ ) є однією з нагальних задач сучасного матеріалознавства та виробництва. Одними з найбільш поширених, але найменш теоретично досліджених є макроскопічно однорідні та ізотропні тривимірні гетерогенні системи, утворені диспергуванням частинок наповнювача в несучу матрицю. Вивчення ефективних характеристик таких систем потребує врахування не тільки багаточастинкових поляризаційних і кореляційних ефектів, що вже є дуже нетривіальною задачею, але й формування міжфазних шарів (областей просторового заряду в твердих композитних електролітах [5, 6]; областей аморфного полімеру в полімерних композитних електролітах [7, 8]; оксидних шарів в системах типу ізолятор - провідник [9, 10]; подвійних електричних шарів в колоїдах та нанорідинах [11, 12] тощо) та зміни електричних властивостей матриці (внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, зміни внутрішньої структури тощо).

В даному розділі наведено огляд основних підходів, які використовуються для дослідження ефективних електрофізичних властивостей таких систем: класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана; методи знаходження меж допустимих значень ефективних параметрів; методи дослідження перколяційних ефектів; модельні системи частинок з морфологією ядро - оболонка як спосіб врахування фізико-хімічних ефектів у системі; теорія SPFT (strong-property-fluctuation theory) для сильно неоднорідного середовища; та метод компактних груп неоднорідностей (МКГ), який кладеться за основу подальших досліджень. Способи урахування міжфазних процесів коротко



висвітлюються в підрозділі 1.4, але основна увага їм приділена в подальших розділах.

Для опису суті методів та демонстрації основних співвідношень буде розглядатися статистично однорідна та ізотропна тривимірна двофазна немагнітна система  $\mathcal{D}_0$ , що складається з  $N$  твердих сферичних частинок вкраплених в однорідне неперервне середовище (матрицю). У даному розділі й надалі для розрахунків буде використовуватись система СГС(E).

### 1.1. Класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана

Перші спроби опису ефективних електрофізичних властивостей багатофазних дисперсних систем до появи теорії електромагнетизму зводились до використання емпіричних співвідношень та феноменологічних міркувань для того чи іншого типу систем [13]. Наприклад, Гледстоун та Дейл [14], вивчаючи заломлення світла в рідинах, запропонували розглядати ефективну діелектричну проникність суміші як зважене середнє діелектричних проникностей її компонентів. Для двокомпонентної системи  $\mathcal{D}_0$ , що складається з частинок з діелектричною проникністю  $\varepsilon_1$ , вкраплених в матрицю проникністю  $\varepsilon_0$ , ефективна діелектрична проникність  $\varepsilon_{\text{eff}}$  в такому наближенні має вигляд

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

де  $c$  – об’ємна концентрація частинок. Іншим добре відомим емпіричним підходом, який узагальнює підхід Гледстоуна та Дейла, є підхід Ліхтенекера [15, 16]:

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

де значення параметра  $k$  належить проміжку  $[-1, 1]$ ; при  $k = 0$  вважається, що це рівняння набирає класичної логарифмічної форми [15, 17]:

$$\ln \varepsilon_{\text{eff}} = (1 - c) \ln \varepsilon_0 + c \ln \varepsilon_1. \quad (1.1)$$

В чисельних роботах [18–21] показано, що такі підходи можуть бути використані для інтерполяції даних, отриманих для окремих типів систем, але

не можуть бути узагальнені для отримання більш точних результатів. Більш докладний історичний огляд цих підходів можна знайти, наприклад, в [22].

Перші кроки до послідовного аналітичного опису електрофізичних властивостей гетерогенних систем були зроблені Максвеллом у другій половині 19-го століття при побудові фундаменту теорії електромагнетизму. В роботі [23] він розглянув задачу знаходження електростатичної провідності неупорядкованої тривимірної двокомпонентної системи, що складається з металевих кульок провідністю  $\sigma_1$ , вкраплених в несуче середовище (матрицю) провідністю  $\sigma_0$  так, що електричною взаємодією кульок між собою та з поверхнею системи можна знехтувати. Для цього спочатку розв'язувалась задача знаходження електростатичної провідності системи, що складалась з однієї маленької кульки провідністю  $\sigma_1$  всередині великої кулі провідністю  $\sigma_0$ . Провідність такої системи знаходилась з умов неперервності електростатичного потенціалу та електричного струму на поверхні розділу куль. Далі, вважаючи, що всередині великої кулі знаходяться багато малих незалежних одна від одної кульок, з оцінки асимптотичної поведінки поля такої системи на далекій відстані від цих кульок було знайдено наступне співвідношення для ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  системи:

$$\frac{\sigma_{\text{eff}} - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_{\text{eff}}} = c \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_1}, \quad (1.2)$$

де  $c$  – об'ємна концентрація малих кульок всередині великої кулі. В роботі Релея [24], де вивчалась провідність періодично розподілених куль в матриці, показано, що підхід Максвелла є добрим першим наближенням до опису  $\sigma_{\text{eff}}$  таких систем та враховує тільки дипольні внески. Пізніше Максвеллом-Гарнеттом [25] була розглянута задача поширення електромагнітної хвилі крізь систему металевих кульок для вивчення коефіцієнта заломлення світла. Для врахування взаємної поляризації частинок вважалось, що кожна частинка знаходиться в так званому полі Лорентца [26, 27], яке складається із внесків зовнішнього поля та поля інших частинок. В рамках поняття поля Лорентца останній внесок еквівалентний поляризаційному внеску деякої

сфери (сфери Лорентца), що має розміри порядку масштабу усереднення [27], всередині якої знаходиться розглядувана частинка. Це поняття робить розгляд системи еквівалентним розглянутому вище методу Максвелла, де кожна частинка також розглядалась окремо всередині великої кулі. Для систем з діелектричними компонентами ефективну діелектричну проникність  $\epsilon_{\text{eff}}$  в рамках такого підходу можна знайти, обчисливши дипольний момент одиниці об'єму гетерогенної системи як суму дипольних моментів окремих частинок в полі Лорентца, виражених через діелектричні проникності частинок і матриці. Наприклад, для системи діелектричних куль з проникністю  $\epsilon_1$ , хаотично розподілених в матриці проникністю  $\epsilon_0$ , співвідношення для знаходження  $\epsilon_{\text{eff}}$  має вигляд, аналогічний (1.2) [27, 28].

Узагальнення підходу Максвелла-Гарнетта (МГ) на системи з комплексними проникностями відоме як підхід Максвелла-Вагнера-Сілларса [29, 30].

Одним з головних недоліків підходу МГ є те, що він є по суті одночастинковим наближенням, яке може використовуватись лише коли наближення поля Лорентца є виправданим, тобто коли локальне електричне поле навколо кожної частинки в межах сфери Лорентца з достатньою точністю можна розглядати окремо від інших частинок і вважати цю область однорідно поляризованою. Це підтверджується нефізичними результатами, до яких призводить цей підхід при достатньо великих концентраціях включень. Наприклад, для багатофазних систем в рамках підходу МГ при концентраціях включень, коли вся система зайнята лише дисперсною фазою, ефективні характеристики ще будуть залежати від характеристик матриці, фаза якої вже відсутня в системі. Якщо йде мова про системи еліпсоїдальних частинок при великих концентраціях дисперсної фази, підхід МГ також дає нефізичні результати [27]. Різноманітні узагальнення та поліпшення цього підходу можна знайти в [31].

Наступним істотним кроком у вивченні розглядуваних систем був їх аналіз в рамках моделі ефективного середовища [32]. Для аналізу ефективних електрофізичних параметрів цей підхід для багатофазних дисперсних систем

було вперше запропоновано Бруггеманом [33]. В рамках підходу Бруггемана частинки кожного з компонентів системи (включаючи гранули матриці) розглядаються окремо як усамітнені частинки, що знаходиться в середовищі з проникністю  $\varepsilon_{\text{eff}}$  (провідністю  $\sigma_{\text{eff}}$ ), значення якої формується всіма компонентами системи. Це припущення передбачає, що локальне електромагнітне поле є однаковим для кожного з компонентів системи, не збурене присутністю інших компонентів та еквівалентне полю в середовищі з проникністю  $\varepsilon_{\text{eff}}$  (провідністю  $\sigma_{\text{eff}}$ ). Співвідношення для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  для системи  $\mathcal{D}_0$  діелектричних куль в діелектричній матриці в рамках такого підходу можна отримати з умови, що загальний дипольний момент частинок компонентів системи в ефективному середовищі дорівнює нулю, а тому додавання нових частинок компонентів в ефективне середовище не змінює це значення [33, 34, 34–36]:

$$(1 - c) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_0} + c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1} = 0. \quad (1.3)$$

Аналогічне співвідношення можна знайти для ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  двокомпонентної системи, вважаючи рівними струми, що проходять крізь неоднорідну та гомогенізовану системи, та ефективні провідності останніх [35, 36]. Підхід Бруггемана можна узагальнити на багатофазні системи не-сферичних та анізотропних за своїми властивостями частинок з комплексними проникностями або провідностями компонентів, застосовувати до опису інших ефективних характеристик дисперсних систем тощо [20, 27, 36, 37].

Незважаючи на те, що класичний підхід Бруггемана та його припущення слугують базою для ряду підходів, розроблених для специфічних типів систем, які досі застосовуються та розвиваються [27, 38–40], він має декілька істотних недоліків. По-перше, за побудовою класичний підхід Бруггемана враховує поляризаційні та кореляційні взаємодії розглядуваної частинки з всіма іншими компонентами лише через електрично однорідне ефективне середовище, властивості якого формуються цими компонентами незалежно від їх відстані до заданої частинки. Тому цей підхід по суті є одночастинковим, його застосовність при великих концентраціях видається проблематичною,

хоча на практиці він та його модифікації успішно використовуються й для високих концентрацій для окремих класів систем (див. наприклад [8, 41, 42]). По-друге, в рамках класичного підходу Бруггемана фаза матриці розглядається як сукупність частинок, які мають таку ж саму геометричну форму, як і частинки дисперсної фази. Таке твердження не є фізично виправданим [43] та дає, наприклад для еліпсоїдальних частинок, нефізичні результати [36, 44, 45]. Обговорення цих та інших недоліків та границь застосування підходу Бруггемана можна знайти в [20, 22, 27, 36, 39].

Підхід ефективного середовища Бруггемана ще називають симетричною моделлю Бруггемана (СМБ). В рамках симетричних моделей кожен з компонентів (матриця та частинки дисперсної фази) розглядаються аналогічно, зокрема, як частинки в ефективному середовищі. Прикладом асиметричного підходу є підхід МГ, де кожна частинка дисперсної фази розглядається окремо на фоні певної явно виділеної фази (матриці). Ідею асиметричного моделювання системи можна реалізувати й в рамках підходу ефективного середовища (див. розділ 5).

## 1.2. Межі допустимих значень ефективних характеристик

У ситуації, коли кількісний розрахунок ефективних параметрів системи є задачею, далекою до остаточного розв'язання, та характеризується низкою неконтрольованих наближень, надзвичайної ваги набувають дослідження меж їх можливих значень. Ці дослідження належать до так званої теорії гомогенізації [20, 36, 39, 46], в рамках якої розглядаються аналітичні властивості рівнянь, що описують лінійний відгук окремих класів систем. Чим більше інформації враховано про даний клас (мікроструктура, внутрішня симетрія, присутні процеси та механізми тощо), тим більш точними вважаються отримані межі [36, 47].

Перші межі для двофазних систем були отримані Вінером [48], який розглянув два граничних випадки мікроструктури системи: (а) послідовно (по відношенню до зовнішнього поля  $\mathbf{E}_0$ ) впорядковані пластини різної товщи-

ни, з провідностями  $\sigma_1$  й  $\sigma_2$  та об'ємними концентраціями  $c_1$  та  $c_2 = 1 - c_1$ ; (б) ті ж самі пластини, але паралельно впорядковані. Розв'язуючи відповідні електростатичні задачі, можна знайти ефективні провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  цих систем, перша з яких відповідає нижній межі  $\sigma^-$ , а друга – верхній  $\sigma^+$ :

$$\sigma^- = \left( \frac{c_1}{\sigma_1} + \frac{c_2}{\sigma_2} \right)^{-1}; \quad \sigma^+ = c_1\sigma_1 + c_2\sigma_2.$$

Таку саму структуру мають межі для  $\varepsilon_{\text{eff}}$ . Вони повинні справджуватися також для довільних двофазних систем з комплексними діелектричними проникностями [49].

Подальші дослідження в цій сфері були зосереджені на уточненні меж Вінера для різних конкретних симетрій та мікроструктур [20, 36, 39]. Для розглядуваних тривимірних двофазних макроскопічно однорідних та ізотропних гетерогенних систем найбільш жорсткими, що можуть бути записані через об'ємні концентрації та провідності (діелектричні проникності) компонентів, є межі Хашина-Штрікмана:

$$\sigma^- = \sigma_1 + \frac{3c_2\sigma_1(\sigma_2 - \sigma_1)}{3\sigma_1 + c_1(\sigma_2 - \sigma_1)}; \quad \sigma^+ = \sigma_2 + \frac{3c_1\sigma_2(\sigma_1 - \sigma_2)}{3\sigma_2 + c_2(\sigma_1 - \sigma_2)}, \quad (1.4)$$

отримані в [50] на базі певних загальних варіаційних теорем. Варіаційні теореми Хашина-Штрікмана [50] можуть бути використані й для узагальнення цих меж на багатофазні та анізотропні системи, системи з комплексними значеннями проникностей чи провідностей компонентів тощо [20, 36, 39].

Подальші спроби уточнення меж на допустимі значення ефективних параметрів здійснювалися в напрямі використання більш докладної інформації про мікроструктуру системи, ніж та, яку надає об'ємна концентрація компонентів. Вони отримали назву "поліпшених меж" ("improved bounds") [20, 36] і, за означенням, вони нетривіальним чином залежать від двоточкової та вищих кореляційних функцій.

Для знаходження "поліпшених" меж користуються формальним розкладом  $\sigma_{\text{eff}}$  за ступенями величини  $(\sigma_2 - \sigma_1)/\sigma_1$  [36, 51]. Кожний доданок в цьому ітераційному ряді містить внески кореляційних функцій відповідного порядку. У першому та другому порядках за величиною  $(\sigma_2 - \sigma_1)/\sigma_1$  відтворюються

відповідно межі Вінера та Хашина-Штрікмана, записані у тих же порядках. Поліпшені межі отримують розглядаючи члени ряду більш високих порядків. Стверджується [36], що чим більше багаточастинкових внесків враховано при розрахунках, тим більш вузькими будуть поліпшені межі. При цьому їх розрахунки ведуться лише числовими методами для обмеженої кількості модельних кореляційних функцій [47].

Очевидно, що такий підхід застосовний лише для систем із відповідними значеннями провідностей компонентів, а тому виникає питання про їх застосовність до систем з великою різницею у значеннях провідностей. По-друге, для розрахунку поліпшених меж необхідно знати вигляд багаточастинкових кореляційних функцій, як правило невідомих. Через це до використання “поліпшених” меж треба відноситись з обережністю. Наприклад, розглянута СМБ (1.3) задовольняє межі Хашина-Штрікмана (1.4), але не задовольняє “поліпшені” межі [36] для систем із істотною різницею значень провідностей компонентів. З другого боку, порушення меж Хашина-Штрікмана вестиме до порушення і “поліпшених” меж. Цей факт використано в розділі 5 для критичного аналізу диференціального методу та його модифікацій.

Істотні результати в напрямі отримання поліпшених меж були отримані Бергманом [52, 53], Мільтоном [39], Торкуато [36, 51] та іншими авторами. Крім варіаційного принципу є ще низка інших підходів для отримання меж [20, 36, 39, 46, 54], серед яких одними з найпотужніших є метод компенсованої компактності [39, 55] та методи математичної теорії міри [56], які дали початок розвитку математичної теорії гомогенизації [46, 54].

### 1.3. Методи теорії перколяції

Ефект електричної перколяції проявляється зазвичай у вигляді різкої зміни ефективної провідності на вузьких концентраційних інтервалах в системах з істотними різницями між провідностями компонентів (системах типу ізолятор - провідник [9, 10], системах на основі рідкокристалічної [57, 58] та полімерної [59–61] матриць з додаванням нанотрубок тощо). Сам термін “пер-

коляція” та математичне вивчення цього ефекту вперше з’явилися в роботі Бродбента і Хаммерслі у 1957 році [62]. Після цієї роботи та фундаментальних робіт в сфері критичних явищ в фізиці теорія перколяції почала досить стрімко розвиватись та отримала сильну математичну базу [19, 63–68] й широкое застосування не тільки в фізиці [64, 69].

Ефект електричної перколяції виникає за рахунок формування більш провідними компонентами так званих перколяційних кластерів, які простягаються через всю систему та слугують шляхами протікання струму. Концентрацію високопровідного компоненту  $c_c$ , при якій існує ненульова ймовірність виникнення такого кластеру, називають порогом перколяції. В околі цієї точки провідність системи  $\sigma_{\text{eff}}$  на практиці інтерполюють степеневими законами:

$$\sigma_{\text{eff}} \sim \begin{cases} (c_c - c)^{-s}, & c < c_c, \\ (c - c_c)^t, & c > c_c, \end{cases} \quad (1.5)$$

де  $s$  і  $t$  – перколяційні критичні індекси провідності. За визначенням [36, 64, 67, 68], індекс  $t$  вводиться для систем з нульовою провідністю матриці, а індекс  $s$  – для систем з нульовим опором дисперсної фази; поріг перколяції  $c_c$  зазвичай визначають для систем з непровідною матрицею та провідними компонентами. Слід зазначити, що вже СМБ передбачає появу ефекту перколяції в провідних системах, але дає значення розглядуваних характеристик ( $s = t = 1$ ,  $c_c = 1/3$ ), які не підтверджується числовими симуляціями [36, 63, 64]. Причиною цього є те, що перколяція – багаточастинковий ефект, для вивчення якого необхідно знати багаточастинкові кореляційні функції відповідної системи. Як вже зазначалось, для більшості систем такий підхід неможливий, тому перколяційні задачі зазвичай розглядають в рамках числових методів. Зокрема, для системи  $\mathcal{D}_0$  твердих куль отримано наступні значення:  $s \approx 0.73$ ,  $t \approx 2$  [64],  $c_c \approx 0.183$  [70]. Крім цього, окремою проблемою є зв’язок параметрів компонентів з параметрами теорії.

В рамках теорії перколяції індекси  $s$ ,  $t$  та поріг перколяції вважаються фіксованими для відповідного класу мікроструктури системи та залежать лише від розмірності простору (гіпотеза універсальності) [36, 64, 68]. Ця гіпотеза та



вивчення систем в рамках теорії перколяції із залученням співвідношень типу (1.5) дає можливість вивчати колективну поведінку великих класів систем з різною мікроструктурою.

На практиці результати застосування скейлінгових співвідношень (1.5) до реальних систем зі схожою мікроструктурою, але з різними матеріалами складових та/або різними способами виготовлення, суперечать гіпотезі універсальності. Наприклад, значення індексу  $t$  може лежати у проміжку  $1.5 \div 2$  [71], і навіть мати й більші значення [71, 72]; значення індексу  $s$  зазвичай лежать у проміжку  $0.7 \div 1.0$  [71]. Положення порогу перколяції в таких системах також різняться. Однією із можливих причин може бути той факт, що в реальних системах вступають в дію різноманітні фізико-хімічні процеси як на межі розділу фаз, так і всередині окремих компонентів, які не враховуються двофазними моделями.

#### **1.4. Модельні системи частинок з морфологією ядро - оболонка**

Міжфазні та матричні ефекти можуть істотним чином впливати на ефективні електрофізичні характеристики системи не лише в області порогу перколяції, але й на всьому концентраційному інтервалі. Наприклад, відомо [71, 73], що в твердих композитних електролітах, які складаються з непровідних частинок (наприклад,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  тощо), диспергованих в полікристалічній матриці галоїдів металів ( $\text{LiI}$ ,  $\text{PbCl}_2$  тощо), формуються, переважно в околі поверхні частинок, області просторового заряду, спричинені високою концентрацією дефектів матриці. Ці області мають питому провідність на кілька порядків більшу, ніж провідності окремих компонентів системи. При збільшенні концентрації дисперсної фази ефективна провідність зростає за рахунок зростання об'ємної частки цих високопровідних областей, які вже при досить невеликих концентраціях ( $c \approx 0.1$ ) можуть формувати перколяційні кластери. При деякій концентрації частинок провідність досягає максимального значення (яке може на кілька порядків перевищувати  $\sigma_0$ ) та починає спадати з подальшим зростанням  $c$ , що пов'язано з блоку-

ванням перколяційних шляхів непровідною дисперсною фазою. Аналогічна поведінка провідності спостерігається в полімерних композитних електролітах [8, 74, 75], де в якості матриці виступають полімери (наприклад, поліетилен оксид, поліетилен-гліколь-метил), що можуть формувати електродонорні зв'язки з різними неорганічними солями (наприклад,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaI}$ ); в якості дисперсної фази виступають непровідні неорганічні частинки (наприклад,  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), або глобули полімеру іншого сорту (наприклад, поліакриламід) [74]. В цих системах навколо частинок дисперсної фази формуються області аморфного полімеру, провідність яких знову ж таки вища за провідності окремих компонентів системи. Іншими прикладами міжфазних ефектів можуть бути формування оксидних шарів на поверхні металевих частинок [9, 10]; формування подвійних електричних шарів в колоїдах [12]); контактний опір; неоднорідність форм та розмірів частинок.

Крім міжфазних ефектів, на значення ефективної провідності систем типу композитних електролітів впливають й матричні ефекти: формування високوپровідної мережі зв'язаних дислокацій, утворених механічним або термічним шляхом [5, 76, 77]; швидкий іонний транспорт уздовж поверхні розділу матриця - частинки та/або дислокацій [78, 79]; однорідне легування матриці за рахунок розчинення неоднорідностей та малих частинок [80–82] тощо.

Традиційним методом врахування міжфазних ефектів в багаточастинкових системах є вивчення останніх в рамках модельної системи невпорядкованих сферичних частинок з морфологією ядро - оболонка [27, 36]. В рамках цього методу частинки дисперсної фази моделюються у вигляді твердих (непроникних) куль, які покриті концентричними оболонками; останні можуть бути як тверді, так і проникні. Найбільш розповсюдженою та вивченою є модель тверде ядро - тверда оболонка, яка зазвичай аналізується в рамках класичних підходів [20, 27]. Наприклад, узагальнюючи підхід МГ на випадок частинок з твердим міжфазним шаром, можна описати дані для діелектричної проникності композитів на основі епоксидної смоли з різними типами діелектричних включень [83]. Модель тверде ядро - тверда оболонка також

застосовується в теорії провідності колоїдних суспензій [12, 84] як найпростіше припущення для побудови коміркової моделі [36, 84]. Однак, для опису багатьох інших ефектів моделі твердих оболонок виявляється недостатньо (див. наприклад [8, 57, 85]).

Моделльні системи частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка (soft shell model, cherry-pit model, inverse “swiss-cheese” model [36]) виявляються більш гнучкими. Але на відміну від моделі тверде ядро - тверда оболонка, аналітичне вивчення цих моделей вже у випадку електрично однорідних оболонок набагато складніше. Зокрема, виникає питання, що вважати окремою частинкою: окремі ядра з їх оболонками, або кластери частинок з перекритими оболонками. Виникає необхідність розрахунку окремих багаточастинкових внесків, що є дуже складною задачею навіть у простому випадку сферичних частинок з повністю проникними оболонками [36]. Через це задачі вивчення впливу міжфазних ефектів в рамках моделі з проникними оболонками зазвичай розв’язується числовими методами (див. наприклад [86, 87]) або аналітично з використанням класичних моделей та низки емпіричних припущень.

Типовим прикладом таких аналітичних теорій є підхід Нана та Сміта [6, 71, 88] для вивчення  $\sigma_{\text{eff}}$  систем твердих композитних електролітів, що базується на спрощеному емпіричному підході Накамури [89], основаному на досить грубих фізичних припущеннях. Щоб обійти задачу розрахунку складних багаточастинкових внесків кластерів частинок, розглядається поведінка системи в наступних двох граничних випадках, розв’язки для яких зшиваються: 1) частинки з оболонкою вважаються ізольованими одна від одної, так що їх оболонки можна вважати твердими; 2) фаза матриці майже повністю витіснена міжфазним шаром. При цьому оболонки вважаються електрично однорідними. В першому випадку трьохфазна система матриця - ядро - оболонка моделюється як квазідвофазна: матриця - дисперсна фаза, де провідність дисперсної фази дорівнює ефективній провідності частинки з оболонкою [23, 90, 91]. Максимум провідності досягається при  $c = c_{\text{max}} = (1 + \delta)^{-3}$ ,

коли вся фаза матриці витіснена фазами ядер частинок та оболонок. Після цього (при  $c > c_{\max}$ ) система розглядається як сукупність твердих ядер частинок, які знаходяться в матриці, утвореній фазою оболонок.

Базові припущення моделі Нана дуже звужують клас систем, до яких застосовний підхід. Зокрема, вони не дозволяють застосувати модель до систем полімерних композитних електролітів, де міжфазні оболонки мають електрично неоднорідний профіль провідності [74]. Для того щоб обійти ці труднощі, Вечореком та колегами [7, 8, 92] було запропоновано ввести залежність відносної товщини оболонки  $\delta$  від концентрації частинок  $c$  у вигляді підгонного поліному другого порядку.

В рамках моделі тверде ядро - проникна оболонка можна також описати ефект подвійної перколяції в двовимірних рідкокристалічних системах з диспергованими нанотрубками [57, 58], де в якості ядер виступають компактні провідні агрегати сплутаних нанотрубок, а в якості менш провідних проникних оболонок – області навколо цих агрегатів з меншою щільністю, або сольватаційні оболонки [58]; релаксаційні процеси в двовимірних системах стрижнів [93], де проникні оболонки можна використовувати для моделювання взаємодії між стрижнями; немонотонну поведінку ефективної провідності полімерних композитних електролітів з електрично неоднорідними радіально-симетричними проникними оболонками [74] тощо.

Таким чином моделі систем частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка дозволяють ефективно описувати різні фізико-хімічні ефекти, але їх аналітична реалізація вимагає подальших розробок. Це і є однією із задач дисертаційної роботи.

## 1.5. Теорія SPFT

Гетерогенну багаточастинкову систему можна розглядати як середовище із сильно флюктуючими локальними значеннями його властивостей. Розгляд такої моделі в рамках задачі поширення електромагнітних хвиль в середовищі вперше запропонував Лішфіць з колегами [94]. Пізніше цей підхід

розвивався Бюрре [95], Рижовим, Тамойкіним та Татарським [96, 97], Цангом [98], Жуком [99] та іншими авторами. Остаточне формулювання ця теорія, за якою закріпилася назва strong-property-fluctuation theory (SPFT), отримала в роботах Маккея, Лакхтакії та Вейлгофера [100–102]. Останні автори, посилаючись на результати [98], які в свою чергу спираються на результати [96, 97], узагальнили теорію і на задачі про знаходження ефективних електричних і магнітних характеристик анізотропних гетерогенних систем.

Розглянемо для прикладу задачу розрахунку в рамках SPFT ефективної діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  немагнітної системи  $\mathcal{D}_0$  діелектричних куль в діелектричній матриці, що мають дійсні діелектричні проникності, у так званому білокальному наближенні (наближенні Бюрре) [97, 98]. Система  $\mathcal{D}_0$  моделюється як система з випадковим розподілом діелектричної проникності, яка набуває значення  $\varepsilon_0$  та  $\varepsilon_1$  з ймовірностями відповідно  $(1 - c)$  та  $c$ . Ефективна діелектрична проникність  $\varepsilon_{\text{eff}}$  визначається як коефіцієнт пропорційності між середніми індукцією  $\mathbf{D}$  та напруженістю  $\mathbf{E}$  електричного поля:

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (1.6)$$

де  $\varepsilon(\mathbf{r})$  – локальне значення діелектричної проникності в середовищі; кутові дужки позначають статистичне усереднення. Для знаходження електричного поля  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  та індукції  $\mathbf{D}(\mathbf{r})$  розглядається інтегральне рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в системі  $\mathcal{D}_0$ . При розрахунках використовується спеціальне представлення пропагатора електромагнітного поля [96, 103–105], у якому для виокремлення сингулярної частини пропагатора використовується виключений об’єм, симетрія якого визначається симетрією парної кореляційної функції флуктуацій діелектричної проникності в системі. Ітераційний розв’язок цього рівняння для  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  після усереднення переписується у вигляді рівняння типу Дайсона, у якому масовий оператор обрізається у другому порядку за кореляційними внесками стохастичного поля  $\xi(\mathbf{r}) = 3\varepsilon_f(\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_f)/(2\varepsilon_f + \varepsilon(\mathbf{r}))$ , де  $\varepsilon_f$  – допоміжний параметр. Цей параметр знаходиться з умови найшвидшої збіжності ітераційного ряду, для чого посту-

люється, що  $\langle \xi(\mathbf{r}) \rangle = 0$  [96–98, 101]. Вигляд кореляційної функції  $\langle \xi(\mathbf{r}_1)\xi(\mathbf{r}_2) \rangle$  у загальному випадку вибирається з міркувань симетрії, що враховують форму частинок та очікувану симетрію системи. Наприклад, для розглядуваної системи  $\mathcal{D}_0$  у найпростішому випадку кореляційна функція моделюється у вигляді:

$$\langle \xi(\mathbf{r}_1)\xi(\mathbf{r}_2) \rangle = \begin{cases} D_\xi, & |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > d, \\ 0, & |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| < d, \end{cases}$$

де  $D_\xi$  – дисперсія  $\xi$ ;  $d$  – діаметр частинок дисперсної фази. Вираз для  $\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle$  у білокальному наближенні знаходиться аналогічним методом, що й вираз для  $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$ . Тоді остаточний результат для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  [98] набирає 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  $k_0$  – модуль хвильового вектора падаючої хвилі у вакуумі;  $\varepsilon_f$  та  $D_\xi$  знаходяться із співвідношень:

$$(1 - c) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} + c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} = 0; \quad (1.7)$$

$$D_\xi = 9\varepsilon_f^2 \left[ (1 - c) \left( \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} \right)^2 + c \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} \right)^2 \right]. \quad (1.8)$$

Навіть для систем з дійсними значеннями проникностей компонентів ефективна проникність  $\varepsilon_{\text{eff}}$  є комплексною у третьому порядку за відношенням розміру неоднорідностей до довжини хвилі. Це свідчить про появу діелектричних втрат внаслідок ефектів перевипромінювання між неоднорідностями. У статичному наближенні виконується рівність  $\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_f$ , в рамках якої одразу отримуємо співвідношення СМБ (1.3) для знаходження  $\varepsilon_{\text{eff}}$ . Цей результат SPFT для системи сферичних частинок свідчить про виправданість використання СМБ у зазначеному наближенні.

Підхід SPFT є послідовним аналітичним методом дослідження ефективних характеристик дисперсних систем, який в принципі дозволяє аналізувати багаточастинкові поляризаційні ефекти. Слід, однак, зазначити, що описана

схема явно опирається на припущення, що області, з яких складається система, не перекриваються, при цьому на практиці обчислення вдається виконати лише для членів не вище третього порядку в масовому операторі [102]. При спробі застосувати її до системи частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка навіть у білокальному наближенні виникає проблема розрахунку багаточастинкових внесків. На сьогодні спроби застосувати цю теорію до таких систем не відомі.

### 1.6. Метод компактних груп неоднорідностей

Метод компактних груп неоднорідностей (МКГ) був розроблений Сушком відносно недавно [1,3,4,105], але вже зарекомендував себе як ефективний підхід для різних задач, пов'язаних з вивченням діелектричних характеристик макроскопічно однорідних та ізотропних гетерогенних систем, що складаються з анізотропних [3], неоднорідних твердих [4] та проникних частинок [106] та електричної провідності суспензій наночастинок [107]. В дещо іншій інтерпретації він також виявився успішним для аналізу механізмів молекулярного розсіяння світла в околі критичної точки рідина - пара [105,108,109] та оптичних параметрів концентрованих суспензій [110].

Під терміном “компактна група” надалі розуміється макроскопічна область гетерогенної системи, що має розміри, набагато менші за довжину хвилі тестуючого поля в системі, але досить великі, щоб мати властивості всієї системи. По відношенню до тестуючого поля компактні групи ведуть себе як точкові неоднорідності, що дозволяє звести задачу розрахунку напруженості електромагнітного поля у неоднорідному середовищі до підсумування у відповідному ітераційному ряді членів від внесків тих частин пропагаторів, що пропорційні дельта-функції Дірака. Зокрема, для дисперсних систем у квазістатичному наближенні таким чином вдається підсумувати ітераційні ряди для поля та індукції та ефективно врахувати домінуючі багаточастинкові кореляційні та поляризаційні внески, уникаючи їх безпосереднього моделювання.

Для демонстрації методу розглянемо задачу знаходження ефективної квазістатичної діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  системи  $\mathcal{D}_0$  з компонентами, що характеризуються дійсними діелектричними проникностями. В рамках МКГ  $\varepsilon_{\text{eff}}$  можна визначати як з матеріального рівняння (1.6) [1], так і з вимоги рівності електричних енергій заданого та гомогенізованого середовищ [4]. Для обчислення шуканих середніх можна скористатися ергодичною гіпотезою [36, 111], згідно з якою для макроскопічно однорідних та ізотропних дрібнодисперсних систем статистичне усереднення та усереднення за об'ємом еквівалентні. Саме такий підхід було реалізовано в роботі [1]. Пізніше в роботі [4] було показано, що аналогічні результати можна отримати і в рамках статистичного підходу.

При використанні рівняння (1.6) обчислення середніх  $\langle \mathbf{D} \rangle$  і  $\langle \mathbf{E} \rangle$  здійснюються в рамках МКГ 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 що невідомою проникністю  $\varepsilon_f$ . Система  $\mathcal{S}$  розглядається як сукупність компактних груп областей, зайнятих компонентами  $\mathcal{D}_0$  і  $\mathcal{M}$ , а локальне значення проникності в  $\mathcal{S}$  записується у вигляді суми

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

де  $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$  – кусково - неперервна функція локального відхилення проникності від  $\varepsilon_f$ , викликаного компактною групою в околі точки  $\mathbf{r}$ . Явний вигляд  $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$  залежить від структури компонентів заданої системи.

Зокрема, для системи  $\mathcal{D}_0$  функцію  $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$  можна записати, використовуючи характеристичні функції частинок дисперсної фази, які для сферичних частинок можна виразити через ступінчасті функції Хевісайда  $\theta(r)$  [1, 2, 4]:

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = \Delta\varepsilon_0 \left[ 1 - \sum_{n=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|) \right] + \Delta\varepsilon_1 \sum_{n=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|), \quad (1.9)$$

де  $\Delta\varepsilon_j = [\varepsilon_j - \varepsilon_{\text{eff}}]$  ( $j = 0, 1$ );  $\mathbf{r}_n$  – радіус-вектор центра  $n$ -ої частинки з радіусом  $R_1$ .



Величини  $\langle \mathbf{E} \rangle$  та  $\langle \mathbf{D} \rangle$  знаходяться усередненням відповідних ітераційних розв'язків інтегрального рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в системі  $\mathcal{S}$  з локальною діелектричною проникністю  $\varepsilon(\mathbf{r})$ , у яких внутрішні пропагатори замінюються їх представленнями у вигляді суми сингулярної (пропорційної дельта-функції Дірака) та головної частин [1, 2]. Показується, що внесок, пропорційний дельта-функції, та один із внесків в головну частину пропагатора поля відповідають ближнім перевипромінюванням всередині компактних груп, а другий внесок у головну частину – перевипромінюванням між компактними групами (див. підрозділ 2.2). У квазістатичному наближенні для макроскопічно однорідних та ізотропних систем після усереднення основну роль відіграють лише внески, пропорційні дельта-функції, у результаті чого можна отримати наступні вирази для  $\langle \mathbf{E} \rangle$  та  $\langle \mathbf{D} \rangle$ :

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = [1 + \langle Q(\mathbf{r}) \rangle] \mathbf{E}_0; \quad \langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_f [1 - 2\langle Q(\mathbf{r}) \rangle] \mathbf{E}_0, \quad (1.10)$$

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

Для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  системи  $\mathcal{D}_0$  з  $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ , що дається формулою (1.9) або її аналогами для несферичних однорідних частинок, після обчислення моментів  $\langle \delta\varepsilon^n \rangle$  та розрахунку суми ряду в (1.10) дістаємо рівняння

$$(1 - c) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} + c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_{\text{eff}}}, \quad (1.11)$$

де  $c$  – об'ємна концентрація диспергованих частинок. Поклавши  $\varepsilon_f = \varepsilon_0$ , одразу отримуємо співвідношення Максвела-Гарнетта (1.2), а при  $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$  – співвідношення СМБ (1.3). В роботі [4] з використанням варіаційного принципу Хашина-Штрікмана [50] та вимоги, щоб значення  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , отримані через матеріальне рівняння та з умови рівності електричних енергій заданого гетерогенного та гомогенізованого середовищ, збігалися, показано, що тільки останній вибір значення  $\varepsilon_f$  є фізично послідовним в рамках МКГ. Таким чином,  $\varepsilon_{\text{eff}}$  системи  $\mathcal{D}_0$  в рамках МКГ знаходиться із співвідношення (1.3). Зазначимо, що при виведенні в [4] співвідношень  $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$  та (1.11) не було зроблено ніяких

припущень щодо форми окремих частинок; використано лише властивість макроскопічної однорідності та ізотропності системи. Це означає, в рамках МКГ рівняння (1.3) застосовне до макроскопічно однорідних та ізотропних систем частинок довільної форми.

Отриманий результат формально збігається з результатом СМБ (1.3) для системи  $\mathcal{D}_0$ , але за своєю суттю якісно відрізняється. В рамках СМБ кожен з компонентів  $\mathcal{D}_0$  (частинки та матриця) розглядаються як окремі частинки в ефективному середовищі з шуканою проникністю  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , тобто знаходиться індивідуальна поляризація кожної частинки в ефективному середовищі, при цьому вважається, що матриця поляризується таким самим чином, що й частинки [40]. Умова  $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$  є основним припущенням СМБ. В рамках МКГ в ефективному середовищі розглядаються компактні групи – макроскопічні області, міжчастинкові кореляційні та поляризаційні ефекти в яких й формують  $\varepsilon_{\text{eff}}$  у квазістатичному наближенні [4].

Зазначимо також, що в рамках МКГ відтворюються всі результати SPFT, отримані для твердих частинок в квазістатичному наближенні. Зокрема, загальне рівняння для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  можна подати у вигляді [4]

$$\left\langle \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle = 0, \quad (1.12)$$

що в точності відповідає постульованій в SPFT умові  $\langle \xi \rangle = 0$ , але при цьому аналіз опирається на більш загальні властивості макроскопічної симетрії усієї системи, ніж симетрія окремих кореляційних функцій. Останні в рамках МКГ використовуються вже після розв’язання електродинамічної частини задачі.

## 1.7. Висновки

Для побудови багаточастинкової теорії, яка б могла описувати ефективні електрофізичні властивості багатофазних гетерогенних систем, необхідно враховувати міжфазні та матричні фізико-хімічні ефекти, що впливають на формування цих властивостей. Класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бругемана є одночастинковими підходами та не враховують ці ефекти. Викори-

стання існуючих оцінок для меж значень ефективних параметрів вимагає залучення багаточастинкових кореляційних функцій системи, як правило невідомих. Теорія перколяції не спроможна описувати поведінку ефективних властивостей систем поза межами області перколяційного переходу без залучення допоміжних припущень та ідей.

Найбільш гнучкою, але найменш теоретично вивченою моделлю, що може врахувати ці ефекти, видається модель тверде ядро - проникна оболонка. Відомі спроби її аналізу за допомогою класичних підходів МГ і СМБ зводяться до досить штучних їх комбінацій та зшивання розв'язків, отриманих для різних граничних типів систем, що відповідають різним концентраційним інтервалам, і використовуваних для того, щоб обійти задачу розрахунку поляризованостей окремих кластерів частинок з перекритими оболонками, яка виникає при побудові цієї моделі. Труднощі виникають також при аналітичному вивченні ефекту електричної перколяції: в рамках цієї моделі його вдається аналізувати поки що лише числовими методами.

Метод компактних груп в цьому плані видається найбільш ефективним. У квазістатичному наближенні він дозволяє ефективно врахувати багаточастинкові кореляційні та поляризаційні внески, користуючись загальними властивостями макроскопічної симетрії всієї системи та не деталізуючи особливості міжчастинкових процесів. Використання же SPFT для систем частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка стикається з істотними труднощами, пов'язаними з неможливістю послідовної реалізації її алгоритму для розрахунку багаточастинкових внесків в таких системах. Подальші розділи дисертаційної роботи присвячені застосуванню МКГ до аналізу модельної системи частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка, дослідженню ефективних квазістатичних електрофізичних параметрів цієї моделі для різних модельних розподілів комплексної діелектричної проникності оболонок і самої системи, практичним застосуванням цієї моделі до опису властивостей реальних систем та аналізу фізичних інтерпретацій форми отриманих модельних профілів в термінах міжфазних та матричних ефектів.

## РОЗДІЛ 2

### МОДЕЛЬ ЕФЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМИ ЧАСТИНОК З МОРФОЛОГІЄЮ ТВЕРДЕ ЯДРО - ПРОНИКНА ОБОЛОНКА

В даному розділі будується теоретична модель ефективних електрофізичних характеристик тривимірної макроскопічно однорідної та ізотропної системи неупорядкованих сферичних частинок з морфологією типу тверде ядро - проникна оболонка. Оболонки в загальному випадку є електрично неоднорідними з радіальним розподілом комплексної діелектричної проникності. Вважається, що в точках перекривання областей компонентів локальне значення проникності визначається значеннями комплексної діелектричної проникності найближчої до розглядуваної точки частинки. Очікується, що за допомогою такої моделі можна відобразити та врахувати вплив на ефективні електричну провідність та діелектричну проникність різноманітних фізико-хімічних процесів в реальній системі, зокрема міжфазних ефектів (таких як формування оксидних оболонок, областей з високою концентрацією дефектів, подвійних електричних шарів, областей аморфного полімеру тощо) та матричних ефектів (зміни властивості самої матриці внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, змін внутрішньої структури тощо).

Для аналізу моделі використовується МКГ, який спочатку узагальнюється на провідні системи з комплексною діелектричною проникністю при таких частотах тестуючого поля, щоб внесками діелектричних втрат можна було знехтувати (квазістатичне наближення). Далі обчислювальна схема замикається вимогою виконання в її рамках відомих граничних умов для нормальних компонент комплексного електричного поля і використовується для обчислення ефективної квазістатичної комплексної діелектричної проникності розглядуваної модельної системи. Отримані результати є базою для подальшої роботи.

## 2.1. Опис моделі та постановка задачі

Розглядувану модель дисперсної системи як тривимірної макроскопічно однорідної та ізотропної системи сферичних частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка зображено на рис 2.1. Локальне значення проникності  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  в цій моделі записується у вигляді ступінчастої функції, що залежить від відстані  $l = \min_{1 \leq a \leq N} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|$  від даної точки  $\mathbf{r}$  до центра найближчої

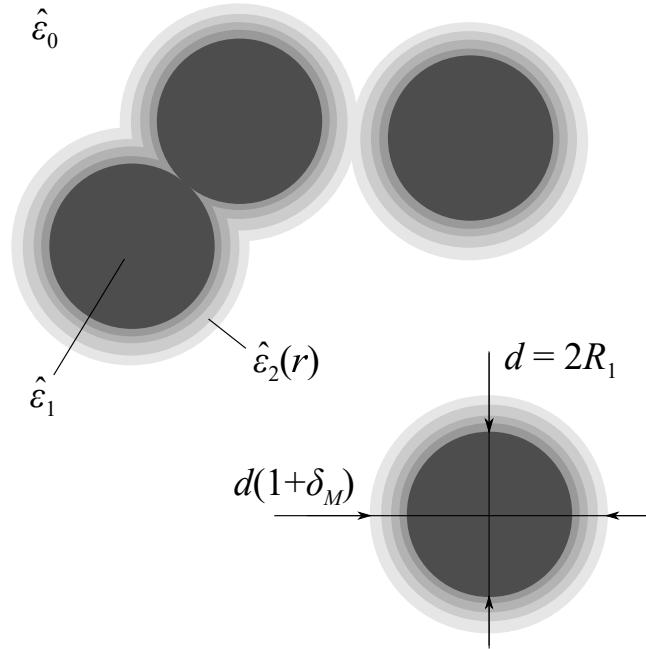


Рис. 2.1. Модель тривимірної макроскопічно однорідної та ізотропної системи частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка. Всі частинки знаходяться в однорідній матриці з комплексною проникністю  $\hat{\varepsilon}_0$  (біла область) та складаються з твердого ядра радіусом  $R_1 = d/2$  та комплексною проникністю  $\hat{\varepsilon}_1$  (чорні області) та концентричної проникної оболонки товщиною  $h = R_1\delta_M$  (сірі області). Оболонки в загальному випадку є електрично неоднорідними з радіальним розподілом комплексної проникності  $\hat{\varepsilon}_2(r)$ . Локальне значення проникності в точках перекривання компонентів системи визначається відстанню до центра найближчої частинки

частинки. Для електрично однорідних оболонок  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  набирає вигляд:

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \hat{\varepsilon}_0, & l > R_2 \\ \hat{\varepsilon}_1, & l < R_1 \\ \hat{\varepsilon}_2, & R_1 < l < R_2, \end{cases} \quad (2.1)$$

де  $\hat{\varepsilon}_0$ ,  $\hat{\varepsilon}_1$ ,  $\hat{\varepsilon}_2$  – комплексні діелектричні проникності, відповідно, матриці (біла область на рис. 2.1), ядер (чорні області) та оболонок (сірі області);  $R_1$  – радіус ядра;  $R_2$  – зовнішній радіус оболонки.

Щоб узагальнити вираз для  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  на випадок радіально-неоднорідних оболонок з розглядуваним правилом перекривання компонентів, спочатку розглядається випадок оболонок, що складаються з  $M$  концентричних шарів, при перекриванні яких домінуючими є ближчі до ядра шари (сірі області на рис. 2.1). Кожен  $m$ -ий шар ( $1 \leq m \leq M$ ) має зовнішній радіус  $R_{2,m} = R_1(1 + \delta_m)$  ( $R_{2,m-1} < R_{2,m}$ ) (вимірюваний від центра ядра частинки) та проникність  $\hat{\varepsilon}_{2,m}$ . Локальне значення проникності  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  в такій системі можна записати у наступному вигляді:

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \hat{\varepsilon}_0, & l > R_{2,M} \\ \hat{\varepsilon}_1, & l < R_1 \\ \hat{\varepsilon}_{2,1}, & R_1 < l < R_{2,1} \\ \hat{\varepsilon}_{2,m}, & R_{2,m-1} < l < R_{2,m}, \quad 2 \leq m \leq M. \end{cases} \quad (2.2)$$

Отримані загальні співвідношення для ефективних характеристик такої системи узагальнюються на випадок радіально-неоднорідного кусково-гладкого розподілу  $\hat{\varepsilon}_2(r)$  переходом до границь  $M \rightarrow \infty$ ,  $|\delta_m - \delta_{m-1}| \rightarrow 0$  при  $\delta_M = \text{const}$  (див. розділ 2.4.2).

Для аналізу цих моделей в рамках МКГ необхідно спочатку узагальнити цей метод на випадок систем з провідними компонентами. Для цього записується рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі для макроскопічно однорідних та ізотропних систем з провідними немагнітними компонентами. Частоти тестуючого поля вважаються достатньо малими, щоб внесками діелектричних втрат можна було знехтувати (квазістатичне наближення). З цього

рівняння ітераційним методом визначаються густина комплексного струму та структура комплексної діелектричної проникності та в рамках МКГ аналізуються їх середні значення. Тим самим знаходяться загальні співвідношення для ефективної комплексної діелектричної проникності системи. Обчислювальна схема замикається, використовуючи граничні умови для нормальних компонент електричних полів на межі дотику гомогенізованого та допоміжного середовищ. Після цього отримані загальні співвідношення застосовуються до розподілів (2.1) та (2.2). Отримані так результати далі тестуються порівнянням з даними числових симуляцій для систем композитних електролітів та після цього застосовуються для опису ефективної провідності в реальних твердих та полімерних композитних електролітах та аналізу ефекту електричної перколяції в системах ізолятор - провідник.

## 2.2. Узагальнення МКГ на системи з провідними компонентами

Для початку відтворимо узагальнене на випадок комплексних діелектричних проникностей рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі на випадок макроскопічно однорідних та ізотропних систем  $\mathcal{D}$  з провідними немагнітними компонентами. В рамках МКГ, розглядається система  $\mathcal{S}$ , що складається з компонентів системи  $\mathcal{D}$  диспергованих у допоміжну матрицю  $\mathcal{M}$ . Вважається, що ефективний електродинамічні відгуки систем  $\mathcal{S}$  та  $\mathcal{D}$  еквівалентні. Розглянемо рівняння Максвелла у Фур'є-представленні за часом для дисперсно-подібної системи  $\mathcal{S}$ :

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

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

$$\operatorname{rot} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i\frac{\omega}{c}\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.3)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) - i\frac{\omega}{c}\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.4)$$

де  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$  та  $\mathbf{j}$  – відповідно, вектори напруженості та індукції електричного поля, вектор індукції магнітного поля та вектор густини струму в системі;

$\rho$  – густина вільних зарядів;  $c$  – швидкість світла у вакуумі;  $\omega$  – частота тестуючого поля.

Вважаючи значення  $\omega$  достатньо малими, щоб внесками діелектричних втрат можна було знехтувати (квазістатичне наближення), матеріальні рівняння для полів  $\mathbf{D}$  та  $\mathbf{j}$  можна подати у вигляді вигляд:

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

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

де  $\varepsilon(\mathbf{r})$ ,  $\sigma(\mathbf{r})$  – локальні значення, відповідно, квазістатичних проникності та провідності. Після підстановки цих рівнянь в четверте рівняння Максвелла (2.4), отримуємо співвідношення:

$$\text{rot } \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{4\pi}{c} \sigma(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - i \frac{\omega}{c} \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega),$$

де введено густина так званого комплексного струму  $\mathbf{J}$ :

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

Тут  $\hat{\sigma}(\mathbf{r}, \omega)$ ,  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}, \omega)$  – відповідно квазістатичні комплексні провідність та діелектрична проникність системи  $\mathcal{S}$ , які пов'язані співвідношенням [111, 112]

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{r}) + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma(\mathbf{r}) = i \frac{4\pi}{\omega} \hat{\sigma}(\mathbf{r}, \omega). \quad (2.5)$$

Таке означення густини комплексного струму узгоджується із законом Ома для постійного струму ( $\omega \rightarrow 0$ ):

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

та підкоряється наступному рівнянню, яке можна отримати із рівняння неперервності:

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

Надалі  $\omega$  не буде явно вказуватись в списку аргументів відповідних величин.



Введене означення  $\mathbf{J}$  є несуперечливим та немає неаналітичності при  $\omega \rightarrow 0$ , а структура  $\hat{\varepsilon}$  впливає із співвідношень Крамерса-Кроніга в теорії лінійного відгуку [111, 112]. Вважається, що всі розглядувані комплексні проникності мають структуру (2.5).

Підставляючи поле  $\mathbf{H}$  з третього рівняння Максвелла (2.3) у четверте (2.4) та записуючи локальне значення комплексної проникності  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  в системі  $\mathcal{S}$  у вигляді суми комплексної проникності  $\hat{\varepsilon}_f$  допоміжної матриці  $\mathcal{M}$  та внеску компактної групи  $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  в даній точці:

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

отримуємо наступне рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в  $\mathcal{S}$ :

$$\Delta\mathbf{E}(\mathbf{r}) - \text{grad div}\mathbf{E}(\mathbf{r}) + k_0^2\hat{\varepsilon}_f\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -k_0^2\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

та еквівалентне інтегральне рівняння:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' T(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (2.7)$$

Тут  $\Delta$  – оператор Лапласа;  $k_0 = \omega/c$  – модуль хвильового вектора падаючої хвилі з циклічною частотою  $\omega$  у вакуумі;  $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ ;  $\mathbf{E}_0$ ,  $\mathbf{k} = \sqrt{\hat{\varepsilon}_f} \mathbf{k}_0$  – відповідно, амплітуда та хвильовий вектор падаючої хвилі в середовищі з проникністю  $\varepsilon_f$ ;  $T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = T(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$  – тензор Гріна (пропагатор) рівняння (2.6). Для макроскопічно однорідного та ізотропного середовища декартові компоненти цього тензора даються формулою

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

Подальший аналіз базується на використанні замість  $T$  його представлення у вигляді [96, 103–105]:

$$\tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \tilde{T}_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{r}) + \tilde{T}_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}) + \tilde{T}_{\alpha\beta}^{(3)}(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

$$\tilde{T}_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{e^{ikr}}{3k^2} \delta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta};$$

$$\begin{aligned}\tilde{T}_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi k^2} \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) (\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta) e^{ikr}; \\ \tilde{T}_{\alpha\beta}^{(3)}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{4\pi r} (\delta_{\alpha\beta} - e_\alpha e_\beta) e^{ikr},\end{aligned}$$

яке треба розуміти у тому сенсі, що виконується співвідношення

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

Тут  $\psi$  – фінітна обмежена кусково-гладка скалярна функція;  $e_\alpha = r_\alpha/r$  – нормовані компоненти радіус-вектору  $\mathbf{r}$ ;  $\delta_{\alpha\beta}$  – символ Кронекера;  $\delta(\mathbf{r})$  – дельта-функція Дірака. Представлення (2.8) можна отримати, розглядаючи поведінку лівого інтеграла в області  $V$  з виколотою сферичною областю радіусом  $a \rightarrow 0$  з центром у початку координат.

Внески  $\tilde{T}_{\alpha\beta}^{(1)}$  та  $\tilde{T}_{\alpha\beta}^{(2)}$  в пропагатор (2.8) описують ближні перевипромінювання всередині компактної групи; другий внесок  $\tilde{T}_{\alpha\beta}^{(3)}$  в головну частину описує дальні перевипромінювання між компактними групами [1, 4].

Ефективну комплексну діелектричну проникність  $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$  системи  $\mathcal{S}$  визначимо через ефективну комплексну провідність  $\hat{\sigma}_{\text{eff}}$  як коефіцієнт пропорційності між статистичними середніми від густини комплексного струму  $\langle \mathbf{J} \rangle$  та напруженості електричного поля  $\langle \mathbf{E} \rangle$ :

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

Повторюючи далі розрахунки, аналогічні до тих, що були зроблені в [1, 4], після переходу до квазістатичного випадку та усереднення за кутовими змінними можна показати, що середні значення  $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$  та  $\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle$  формуються головним чином внесками  $\tilde{T}_{\alpha\beta}^{(1)}$ . У результаті отримуємо:

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

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

де

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

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

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

### 2.3. Знаходження $\hat{\varepsilon}_f$

Покажемо, що у квазістатичному наближенні сумісною з МКГ є лише умова  $\hat{\varepsilon}_f = \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ . Для цього спочатку запишемо граничні умови для нормальних компонент електричного поля на межі розділу допоміжної матриці  $\mathcal{M}$  та гомогенізованого середовища  $\mathcal{D}$  [30]:

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

Користуючись цією рівністю та виразом (2.10), отримуємо

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

що разом з (2.13) дає рівняння для заходження  $\hat{\varepsilon}_f$  та  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ :

$$\frac{\hat{\varepsilon}_f - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_f + \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}} = \frac{\hat{\varepsilon}_f - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}.$$

Відкидаючи нефізичний розв'язок  $\hat{\varepsilon}_f = 0$ , дістаємо

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

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

Останнє співвідношення для діелектричної проникності непровідних систем можна вивести з варіаційного принципу Хашина-Штрікмана та умови рівності електростатичних енергій заданої гетерогенної та відповідної гомогенізованої систем. Воно також повинно справджуватися, у силу математичної аналогії основних рівнянь, і для ефективної провідності систем провідних компонентів. [4, 51].

Рівняння (2.15) є строгим у статичному випадку ( $\omega \rightarrow 0$ ). Для знаходження за його допомогою значення  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  треба в явному вигляді записати  $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  для розглядуваної модельної системи, обчислити моменти  $\langle\delta\hat{\varepsilon}^p(\mathbf{r})\rangle$  та підсумувати ряди в (2.12).

## 2.4. Ефективна квазістатична комплексна діелектрична проникність

### 2.4.1. Випадок електрично однорідних оболонок

Внесок компактних груп  $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  у випадку електрично однорідних оболонок з розподілом локальної комплексної проникності (2.1) в системі можна записати, використовуючи характеристичні функції  $\Pi_1$  та  $\Pi_2$  областей, зайнятих відповідно всіма ядрами (всі чорні області на рис. 2.1) 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  $\Delta\hat{\varepsilon}_j = (\hat{\varepsilon}_j - \hat{\varepsilon}_f)$  ( $j = 0, 1, 2$ ). Ці характеристичні функції задовольняють тотожність

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

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

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

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

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

явний вираз для  $\Pi_2$  можна записати у вигляді [36, 113]

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

де  $\chi_2^{(n)}(\mathbf{r})$  – характеристична функція області, зайнятої  $n$ -им ядром разом з його оболонкою.

Для розрахунку об’ємної концентрації

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

твердих ядер з вільно проникаючими оболонками необхідно знати багаточастинкові функції розподілу  $F_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ . Для розглядуваної моделі сферичних частинок у статистичній рівновазі результати для  $\phi$  можна отримати [114], користуючись тим, що вона ізоморфна тривимірній системі твердих сфер з радіусом  $R_1$ , в яку намагаються додати одну тверду частинку радіусом  $\delta R_1$ . Пористість  $(1 - \phi)$  такої системи відповідає частці об'єму, доступного для центра додаваної частинки. Така фізична картина системи твердих частинок з додаваною частинкою з іншим радіусом є базою наближення масштабованих частинок (scaled particle approximation) [115]. В його рамках пористість виражається через контактну кореляційну функцію (парну кореляційну функцію присутньої частинки, що контактує з додаваною), апроксимація якої квадратичним за міжчастинковою відстанню виразом дає результати, строгі на рівні третього віріального коефіцієнта. Обчислення [116] дають наступний вираз для  $\phi$ :

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

де  $\delta = (R_2 - R_1)/R_1$  – відносна товщина оболонок (див. рис. 3.9);  $\psi = (1 + \delta)^{-3}$ ;

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

є об'ємна концентрація ядер з твердими оболонками тієї ж товщини. Результат (2.18) добре узгоджується з результатами, отриманими в рамках методу Монте-Карло [117] та використовується надалі для розрахунків.

Для знаходження остаточного рівняння для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  макроскопічно однорідної та ізотропної тривимірної системи частинок з морфологією тверде ядро - проникна електрично однорідна оболонка підставимо вираз (2.16) для моментів  $\langle \delta \hat{\varepsilon}^p \rangle$  у формулу (2.15) та підсумуємо отриманий ряд:

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

Скориставшись тим, що  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  шукається у квазістатичному наближенні та має форму (2.5), це рівняння можна спростити. 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 компонентів системи ( $j = 0, 1, 2$ ), то рівняння (2.20) зводиться до системи наступних двох дійсних рівнянь для, відповідно, ефективних квазістатичних провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  та діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$ :

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

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

Рівняння (2.22a) для електричної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  стає строгим у статичному наближенні ( $\omega \rightarrow 0$ ); у квазістатичному наближенні умови застосовності (2.21) для рівняння (2.22a) можна спростити:

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

За інших умов для отримання співвідношень для квазістатичних  $\sigma_{\text{eff}}$  та  $\varepsilon_{\text{eff}}$  потрібен додатковий аналіз рівняння (2.20).

#### 2.4.2. Випадок електрично неоднорідних оболонок

Для знаходження співвідношення для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  у випадку електрично неоднорідних оболонок з радіальним розподілом комплексної проникності спочатку запишемо внески компактних груп  $\delta\hat{\varepsilon}$  для розподілу (2.2) для оболонок, що складаються з  $M$  електрично однорідних шарів. Використовуючи характеристичні функції  $\Pi_1$  та  $\Pi_{2,m}$  областей, зайнятих відповідно ядрами та ядрами разом з  $m$  найближчими до них шарами маємо:

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

де  $\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m} = (\hat{\varepsilon}_{2,m} - \hat{\varepsilon}_f)$  ( $m = 1..M$ ) – різниця між комплексною діелектричною проникністю  $m$ -го шару та проникністю допоміжної матриці  $\mathcal{M}$ . Характеристичні функції  $\Pi_{2,m}$  мають ту саму форму, що й для однорідних оболонок (див. (2.17)):

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

та задовольняють наступні тотожності:

$$\Pi_1 \Pi_{2,m} = \Pi_1, \quad \Pi_{2,q} \Pi_{2,m} = \Pi_{2,q} \quad (q < m). \quad (2.23)$$

Тут  $\chi_{2,m}^{(n)}(\mathbf{r}) = \theta(R_{2,m} - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|)$  – одночастинкова характеристична функція  $n$ -ої сферичної частинки разом з її  $m$  найближчими до ядра шарами. Використовуючи тотожності (2.23), моменти  $\delta\hat{\varepsilon}$  можна записати у наступному вигляді:

$$\begin{aligned} \langle (\delta\hat{\varepsilon})^p \rangle = & (1 - \phi(c, \delta_M))(\Delta\hat{\varepsilon}_0)^p + c(\Delta\hat{\varepsilon}_1)^p + (\phi(c, \delta_1) - c)(\Delta\hat{\varepsilon}_{2,1})^p + \\ & + \sum_{m=2}^M (\phi(c, \delta_m) - \phi(c, \delta_{m-1}))(\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m})^p, \end{aligned} \quad (2.24)$$

де  $\phi(c, \delta_m) = \langle \Pi_{2,m}(\mathbf{r}) \rangle$  – об’ємна концентрація областей всіх ядер разом з їх  $m$  найближчими шарами, яка для сферичних частинок дається виразом (2.18). Підставляючи моменти (2.24) до (2.15), отримуємо наступне остаточне співвідношення для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  макроскопічно однорідної та ізотропної системи твердих ядер, оточених  $M$  концентричними проникними шарами, при перекриванні яких домінуючими є найближчі до ядра шари:

$$\begin{aligned} (1 - \phi(c, \delta_M)) \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + (\phi(c, \delta_1) - c) \frac{\hat{\varepsilon}_{2,1} - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_{2,1}} + \\ + \sum_{m=2}^M (\phi(c, \delta_m) - \phi(c, \delta_{m-1})) \frac{\hat{\varepsilon}_{2,m} - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_{2,m}} = 0. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Переходячи до границь  $M \rightarrow \infty$ ,  $|\delta_m - \delta_{m-1}| \rightarrow 0$  при  $\delta_M = \text{const}$  та вимагаючи, щоб  $\phi(c, u)$  була диференційована за  $u$  та прямувала до  $c$  при  $u \rightarrow 0$ , отримуємо інтегральне співвідношення для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  системи частинок з

морфологією тверде ядро - проникна оболонка у випадку, коли оболонки характеризуються кусково-гладким розподілом комплексної проникності  $\hat{\varepsilon}_2(r)$ , а локальне значення проникності при їх перекриванні визначається розподілом комплексної діелектричної проникності найближчої до даної точки частинки:

$$(1 - \phi(c, \delta_M)) \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\hat{\varepsilon}_2(u) - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_2(u)} du = 0. \quad (2.26)$$

де функція  $\hat{\varepsilon}_2(r)$  виражена в термінах змінної  $u = (r - R_1)/R_1$ . Зазначимо, що таке ж саме співвідношення можна отримати, перейшовши до зазначених границь у виразі (2.24) для моментів  $\delta \hat{\varepsilon}$ :

$$\langle (\delta \hat{\varepsilon})^p \rangle = (1 - \phi(c, \delta)) (\Delta \hat{\varepsilon}_0)^p + c (\Delta \hat{\varepsilon}_1)^p + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} (\Delta \hat{\varepsilon}_2(u))^p du, \quad (2.27)$$

та підставляючи цей вираз у формулу (2.15).

Для електрично однорідних оболонок ( $\hat{\varepsilon}_2(u) = \text{const}$ ) співвідношення (2.26) зводиться до (2.20) з  $\delta = \delta_M$ .

Якщо виконуються нерівності виду (2.21), то в рамках теорії збурень рівняння (2.27) можна звести до системи двох рівнянь для, відповідно,  $\sigma_{\text{eff}}$  та  $\varepsilon_{\text{eff}}$ :

$$(1 - \phi(c, \delta_M)) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\sigma_2(u) - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2(u)} du = 0, \quad (2.28)$$

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

Підкреслимо, що в рамках викладеної теорії вибір параметра  $\hat{\varepsilon}_f$  жорстко фіксується граничною умовою (2.14). Протилежну ситуацію маємо для переважної більшості теорій цей параметр є фактично вільним. Якщо, наприклад, покласти  $\hat{\varepsilon}_f = \hat{\varepsilon}_0$ , отримуємо співвідношення типу Максвелла-Гарнетта (див. [1, 2, 4] та розділ 1.6) для модельних систем частинок з морфологією



тверде ядро - проникна оболонка:

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

у статичному наближенні воно зводиться до наступного співвідношення для  $\sigma_{\text{eff}}$ :

$$\frac{\sigma_{\text{eff}} - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_{\text{eff}}} = c \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\sigma_2(u) - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_2(u)} du. \quad (2.29)$$

## 2.5. Висновки

Виконано узагальнення МКГ на системи з провідними компонентами та на його базі побудовано модель для знаходження ефективних квазістатичних параметрів макроскопічно однорідної та ізотропної системи немагнітних провідних сферичних частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка. Розглянуто два типи оболонок: електрично однорідні та неоднорідні з радіальним розподілом комплексної діелектричної проникності. Мікроструктура системи моделювалася, використовуючи характеристичні функції областей кожного з компонентів системи. Локальне значення комплексної проникності в точках перекривання компонентів визначається відстанню від заданої точки до найближчої частинки. Замикання теорії виконано на основ вимоги, щоб виконувалися стандартні граничні умови для нормальних компонент комплексного електричного поля на межі розділу допоміжної матриці та гомогенізованого середовища. В результаті отримано співвідношення для ефективної квазістатичної комплексної проникності розглядуваної модельної системи як функції від комплексних проникностей компонентів системи та їх об'ємних концентрацій. Форма частинок починає відігравати суттєву роль лише на етапі обчислення явного вигляду виразу для об'ємної концентрації  $\phi$  частинок разом з їх оболонками. Тому слід очікувати, що при використанні значень  $\phi$ , обчислених за допомогою відповідних функцій розподілу, співвідношення (2.20) та побудовані на його основі аналоги співвідношення (2.26) можуть бути застосовані у квазістатичному наближенні до макроскопічно однорідних

та ізотропних систем несферичних частинок із вказаним правилом перекривання компонентів, а також узагальнені на багатофазні системи.

Результати розділу представлено в публікаціях [118, 119].

Отримані результати є основою для подальшого аналізу. Перш ніж перейти до їх застосування до реальних систем, необхідно протестувати теорію за допомогою даних числових симуляцій, в яких відсутні похибки, пов'язані з неконтрольованими процесами та механізмами, що вступають в дію в процесі створення і дослідження реальних зразків.

### РОЗДІЛ 3

## ТЕСТУВАННЯ МОДЕЛІ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ ДО АНАЛІЗУ ПРОВІДНОСТІ КОМПОЗИТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

В даному розділі увага зосереджується на тестуванні та практичних застосуваннях результатів (2.22а) та (2.28) для квазістатичної електричної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  у випадку  $\sigma_0, \sigma_1 \ll \sigma_2$ , 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 [120–122] для залежностей об'ємної концентрації оболонок та статичної провідності розглядуваної модельної системи від концентрації ядер для різних діаметрів ядер та товщин оболонок двох типів: електрично однорідних [120, 122] та електрично неоднорідних з гауссовим радіальним профілем провідності [121].

Далі модель використовується для обробки та аналізу експериментальних даних для залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  від об'ємної концентрації дисперсної фази для різних типів композитних електролітів. Зокрема, наводяться результати її застосування до даних [123] для квазістатичної електричної провідності ТКЕ, утвореного диспергуванням частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в полікристалічну матрицю  $\text{LiI}$ , та аналізується питання фізичної інтерпретації цих результатів; наводяться результати застосування аналогічної процедури до опису експериментальних даних [7, 8] для концентраційних залежностей електричної провідності ПКЕ на основі поліетилен-оксиду (PEO) та PEO з приєднаним оксиметиле- ном (OMPEO) з додаванням солей  $\text{NaI}$  або  $\text{LiClO}_4$ . В якості наповнювачів виступали або провідні частинки NASICON ( $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{P}_{0.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_{12}$ ), або непро- відні частинки  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ , або непровідні глобули поліакриламід (ПААМ), що не змішувалися з полімером матриці. Наприкінці розділу показується як можна розширити можливості моделі на прикладі вивчення температурної залежності ефективної провідності ПКЕ OMPEO –  $\text{LiClO}_4$  – ПААМ.

### 3.1. Тестування моделі за даними симуляцій RRN

Алгоритм симуляцій Random Resistor Network (RRN) [120–122] складається з наступних трьох кроків (див. рис. 3.1).

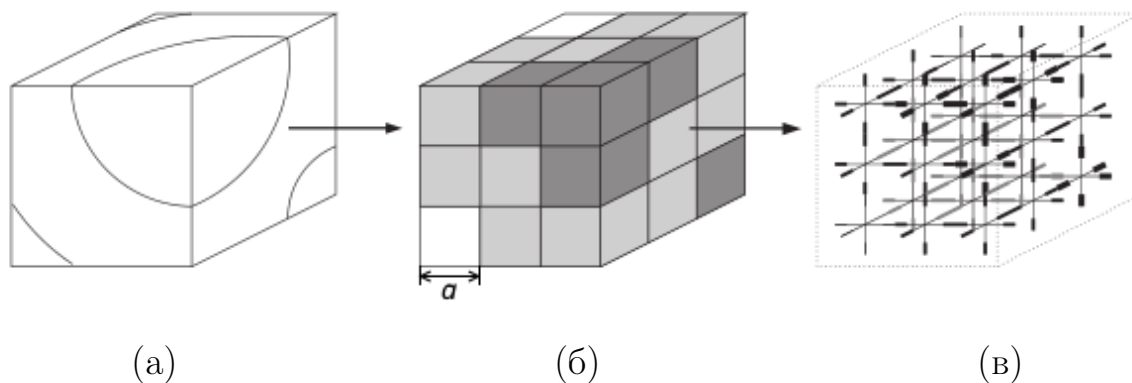


Рис. 3.1. Етапи алгоритму RRN: (а) модельна система частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка; (б) її апроксимація системою кубів; (в) отримана тривимірна кубічна ґратка резисторів. Рисунок взято з [122]

- 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 частинок розташовуються по черзі наступним чином: координати центра поточного ядра генеруються випадковим чином (зазвичай за розподілом Пуасона); якщо отримані координати передбачають перекривання поточного ядра з будь-яким вже згенерованим ядром, вони відкидаються та генеруються нові. Цей процес повторюється доти, поки не буде отримана бажана об'ємна концентрація ядер  $c$ . Вважається, що навколо кожного ядра існує концентрична 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  $d'$ . Цей простір накладається на попере-

дньо згенеровану модель. Якщо центр комірки попадає в область ядра, вважається, що ця комірка має такі ж електричні властивості що й ядро. Аналогічно для оболонки та матриці. При представленні даних симуляцій об'ємна концентрація комірок  $c'$  використовується замість реальної концентрації ядер  $c$ .

- в) Побудова кубічної ґратки резисторів з отриманої системи комірок. Центри комірок є вузлами шуканої ґратки. Значення імпедансу кожного резистора (ребра ґратки) розраховується як для плоского конденсатора, утвореного послідовним з'єднанням половин відповідних двох сусідніх комірок. Вважається, що ефективні електричні властивості отриманої ґратки еквівалентні властивостям початкової моделі сферичних частинок.

Для адекватного тестування розвинутої теорії за допомогою результатів таких симуляцій треба врахувати вказані особливості алгоритму.

### 3.1.1. Аналіз алгоритму симуляцій

**Зміна геометричних параметрів оболонок.** В рамках зазначеного алгоритму при заданому абсолютному значенні товщини оболонок  $h$  їх відносна товщина  $\delta$  після переходу від моделі (а) до моделі (б) змінюється. Дійсно, розглянемо систему (б) об'ємом  $V$ , отриману із системи (а) так, що на кожне ядро в (а) діаметром  $d'$  припадає одна комірка в (б) з довжиною ребра  $d'$ . У цьому випадку для  $N$  частинок об'ємна концентрація ядер, яка отримується із симуляцій, дорівнює  $c' = d'^3 N/V$ , а відносна товщина оболонок –  $\delta' = 2h/d'$ . Для того, щоб виконувалася рівність  $c' = c$ , необхідно, щоб діаметр ядер в (а) дорівнював  $d = (\pi/6)^{-1/3} d'$ . Відповідно, відносна товщина  $\delta = 2h/d$  буде дорівнювати

$$\delta = K\delta', \quad (3.1)$$

де в розглянутому прикладі  $K = k \equiv (\pi/6)^{1/3} \approx 0.806$ . 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 значення  $K$  до одиниці. Таким чином у загальному випадку виконується нерівність

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

В симуляціях [120–122], довжини ребер комірок  $d'$  були 0.5 мкм, а діаметри ядер варіювалися від 3 до 11 мкм, тож відхилення  $K$  від одиниці повинні бути помітними.

Необхідність використання параметра  $K$  підтверджується порівнянням розрахунків залежності об'ємної концентрації оболонок  $\phi - c$  від об'ємної концентрації ядер  $c$ , отриманих в рамках RRN [122] та в рамках перевіреного теоретичного результату (2.18) (див. рис. 3.2, 3.3). Найбільша середньоква-

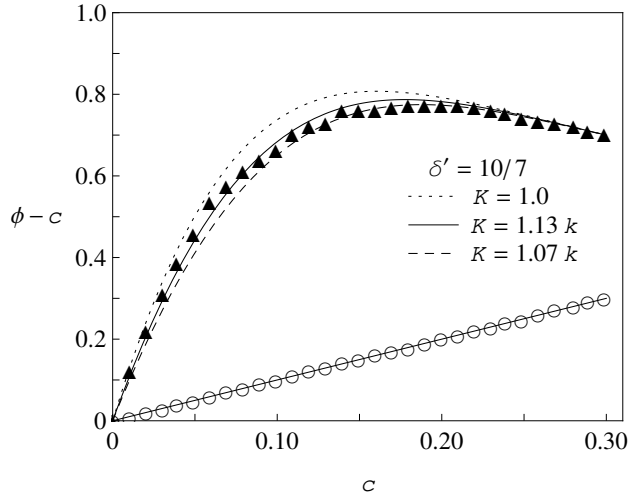


Рис. 3.2. Залежність об'ємної концентрації оболонок  $\phi - c$  від об'ємної концентрації ядер  $c$  [122] при товщині  $h = 5$  мкм та  $d = 7$  ( $\blacktriangle$ ); порожні точки ( $\circ$ ) – дані для  $c'$ . Неперервні лінії – найліпші результати обробки за формулами (2.18) та (3.1); точкова лінія – обробка за (2.18) без використання  $K$  ( $K = 1$  в (3.1))

дратична похибка представлених найліпших обробок (неперервні лінії) дорівнює 0.014 для даних при  $d = 7$  мкм,  $K = 1.13k \approx 0.91$ . Без цього параметра розрахунки за (2.18) дають завищений результат у порівнянні з отриманим в рамках RRN. Також зазначимо, що знайдені значення  $K$  задовольняють наведену вище нерівність (3.2).

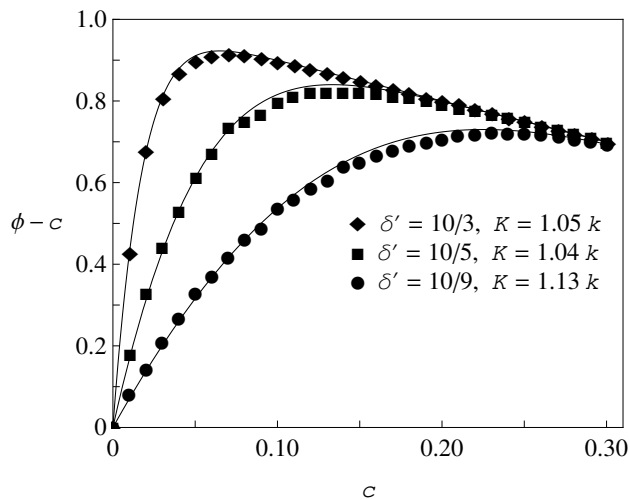


Рис. 3.3. Залежності об'ємних концентрацій оболонок  $\phi - c$  від об'ємної концентрації ядер  $c$  [122] при фіксованій товщині  $h = 5$  мкм та  $d = 3$  ( $\blacklozenge$ ),  $5$  ( $\blacksquare$ ), та  $9$  ( $\bullet$ ) мкм. Неперервні лінії – найліпші результати обробки за формулами (2.18) та (3.1)

**Зміна електричних параметрів неоднорідних оболонок.** У роботі [121] профіль провідності оболонок  $\sigma_2(u)$  моделювався у вигляді гауссового сферично-симетричного розподілу, максимум  $\sigma_{\max}$  якого знаходився на відстані  $h/2$  від поверхні ядра, а мінімум  $\sigma_{\min}$  – на зовнішній границі оболонки. Правило перекривання оболонок те ж саме, що й у розвинутий в розділі 2 моделі. Явний вигляд профілю  $\sigma_2(u)$  та правило, за яким кожній комірці в області оболонки ставилось у відповідність значення провідності, не були зазначені у роботі [121], але, базуючись на наведеному описі  $\sigma_2(u)$ , у найпростішій формі його 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  $n = h/d'$  – середнє число комірок, що можна розмістити в радіальному напрямі оболонки; центр першої найближчої до ядра комірки знаходиться у точці  $u_1 = \delta'/2n$ , другої – у точці  $u_2 = u_1 + \delta'/n = 3u_1$  та, за індукцією,  $i$ -ої – у точці  $u_i = (2i-1)u_1 = (2i-1)\delta'/2n$ ,  $i = 1, \dots, n$ . Якщо провідність  $i$ -ої комірки визначається як значення функції  $\sigma_2(u)$  у точці  $u_i$  при відносній товщині  $\delta'$  у (3.3), тоді значення параметра  $\sigma'_{\max}$  в симуляціях [121] визначається точкою

$u_{n/2}$  (чи  $u_{n/2+1}$ , якщо  $n$  – непарне), а значення  $\sigma'_{\min}$  – точками  $u_1$  та  $u_n$ :

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

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

У наближенні  $n \rightarrow \infty$ :  $\sigma'_{\max} = \sigma_{\max}$  та  $\sigma'_{\min} = \sigma_{\min}$ ; для скінченних  $n$  виконуються нерівності  $\sigma'_{\max} < \sigma_{\max}$ ,  $\sigma'_{\min} > \sigma_{\min}$ , 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) змінюються та залежать від деталей самого алгоритму. Ці деталі не були зазначені в роботі [121], тому для обробки даних за допомогою профілю (3.3) один з параметрів будемо вважати підгінним, а інший – фіксованим на значенні, заданому в [121]; параметр  $\sigma_{\max}$  був вибраний у якості підгінного.

### 3.1.2. Результати тестування моделей для $\sigma_{\text{eff}}$

**Випадок однорідних оболонок.** Спираючись на попередній аналіз, можна приступити до тестування рівняння (2.22а) для провідності систем частинок з електрично однорідними оболонками за допомогою симуляцій RRN [122]. На рис. 3.4 та 3.5 представлено результати обробки даних симуляцій [122] для концентраційних залежностей ефективної статичної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$ . Використані для симуляцій параметри подано в Таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

**Значення провідностей компонентів системи, що використовувались в числових симуляціях RRN [120–122].**

Симуляції	$\sigma_0$ , СМ/СМ	$\sigma_1$ , СМ/СМ	$\sigma_2$ , СМ/СМ	$\sigma_{\min}$ , СМ/СМ	$\sigma_{\max}$ , СМ/СМ
[120, 122]	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-4}$		
[121]	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-12}$		$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-4}$



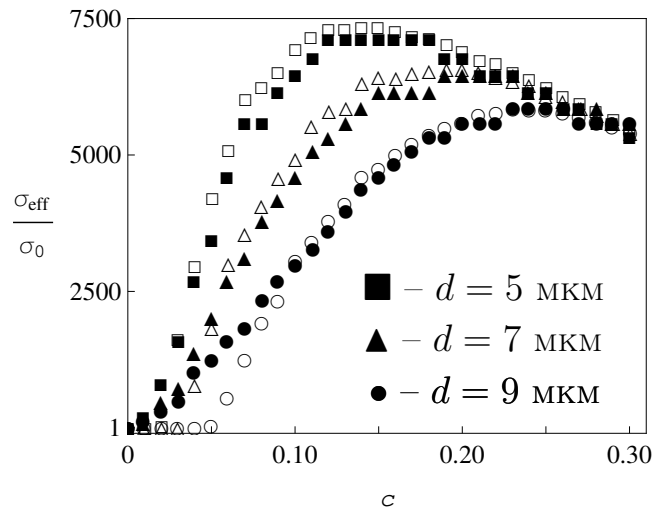


Рис. 3.4. Залежності ефективної статичної провідності від концентрації ядер при фіксованій товщині оболонки  $h = 5$  мкм та різних діаметрах ядер частинок з електрично однорідними оболонками [122] (чорні маркери) та їх обробка за (2.22а) з використанням значень  $\phi$ , що були отримані в рамках симуляцій (рис. 3.3) (порожні маркери)

Результати для  $\sigma_{\text{eff}}$  на рис. 3.4 розраховані з формули (2.22а) з використанням даних [122] для  $\phi$  (див. рис. 3.3). При  $c \gtrsim 0.07$  вони добре узгоджуються з теорією (максимальна середньоквадратична відносна похибка  $\approx 0.065$ ). Нижче цієї концентрації розвинута 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 з даними симуляцій, провідність починає швидко зростати при концентраціях, нижчих за ці значення. Це можна пояснити тим, що в обмежених системах положення порогу не є чітко визначеною величиною, а носить випадковий характер [124].

Результати на рис. 3.5 показують, що: 1) використання в якості  $\phi$  виразу для моделі з твердими оболонками (2.19) навіть якісно не веде до шуканої залежності (штрих-пунктирна лінія 1); 2) використання модифікованого рівняння типу Максвелла-Гарнетта (2.29) (штрих-пунктирна лінія 2) якісно передбачає наявність максимуму на концентраціях  $c \approx 0.17$  (на рисунку він не розрізняється), але дає надто занижені результати. Використання трохи змінених значень  $K$  у порівнянні зі значеннями  $K$ , використаними на рис. 3.2 та

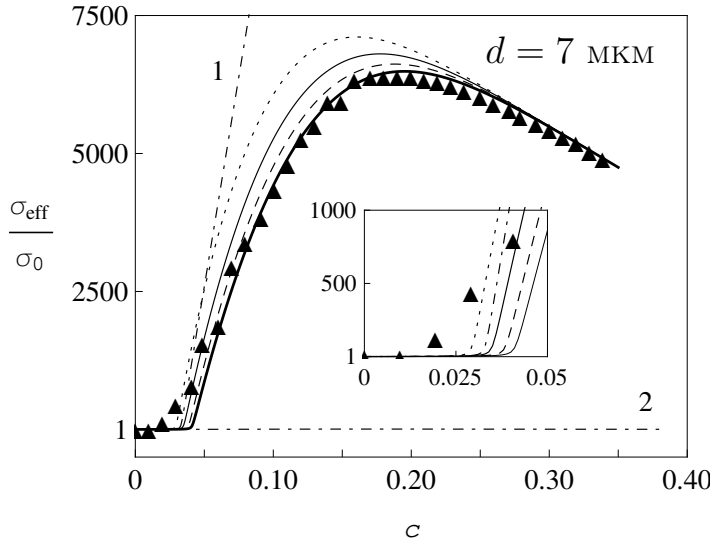


Рис. 3.5. Залежності ефективної статичної провідності від концентрації при фіксованій товщині оболонки  $h = 5$  мкм та різних діаметрах ядер частинок з електрично однорідними оболонками [122] (чорні точки) та їх обробка за (2.22а) з використанням значень  $\phi$ , розрахованих в рамках моделей з твердою (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. 3.2) оболонками. Штрих-пунктирна лінія 2 – результати, отримані з рівняння типу Максвелла-Гарнетта (2.29)

3.3, для відновлення даних для  $\sigma_{\text{eff}}$  можна пояснити тим, що при переході від системи (б) до системи (в) в рамках алгоритму RRN з'являються додаткові похибки: області на межах розділу фаз мають проміжне значення імпедансу відносно відповідних фаз. Цей ефект знижує об'ємний внесок високопровідної фази та не враховувався у дисертаційній роботі.

Використовуючи лише один підгінний параметр  $K$ , за допомогою рівнянь (3.1) та (2.22а) вдається відновити дані всіх десяти серій симуляцій [120] (див. рис. 3.6) для різних значень товщин оболонок та діаметрів ядер (максимальна середньоквадратична відносна похибка при  $c \gtrsim c_c$  дорівнює  $\approx 0.048$ ), що є дуже серйозним аргументом на користь розробленої моделі.

**Аналіз поведінки провідності в околі максимуму.** Значення провідностей компонентів, що були використані в розглядуваних симуляціях (див.

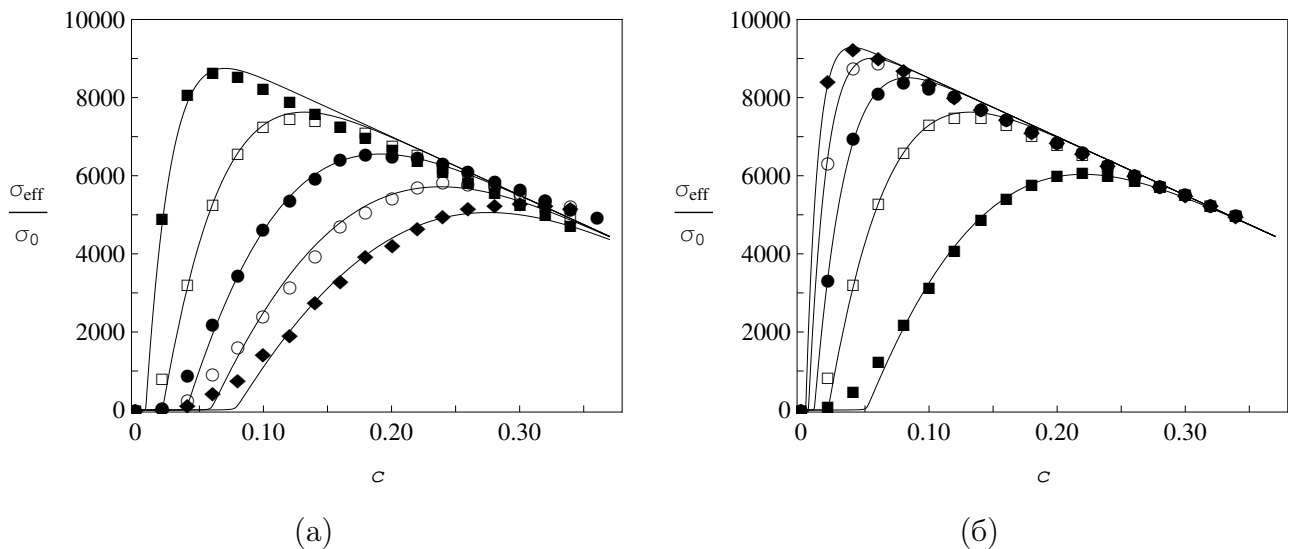


Рис. 3.6. Залежності ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  від концентрації  $c$ , отримані в рамках симуляцій [120] для частинок з електрично однорідними оболонками при (а)  $h = 5$  мкм та  $d = 3$  (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм; (б)  $d = 5$  мкм та  $h = 3$  (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм. Неперервні лінії – їх обробка за допомогою (2.22а), (2.18) та (3.1). Використані параметри наведені в Таблиці 3.2

Таблицю 3.1), є характерними для широкого класу композитних електролітів та підкоряються умові  $\sigma_1 \ll \sigma_0 \ll \sigma_2$ , яка дозволяє істотно спростити (2.22а). Перейшовши до границі  $\sigma_1 \rightarrow 0$ , дістаємо:

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

Це рівняння має два фізично-змістовних розв'язки, з яких один – тривіальний  $\sigma_{\text{eff}} = 0$ , а другий дається формулою

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{3}{4} \left[ \left( \frac{2}{3} - \phi \right) \sigma_0 + \left( \phi - c - \frac{1}{3} \right) \sigma_2 + \sqrt{\left[ \left( \frac{2}{3} - \phi \right) \sigma_0 + \left( \phi - c - \frac{1}{3} \right) \sigma_2 \right]^2 + \frac{4}{3} \left( \frac{2}{3} - c \right) \sigma_0 \sigma_2} \right]. \quad (3.5)$$

Для серій експериментів [120] (рис. 3.6) графіки залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  від  $c$ , розраховані за (2.22а) та (3.5), практично не відрізняються.

Параметри для обробки даних симуляцій, зображених на рис. 3.6, 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)	$h$ , мкм	3	5	7	9	11
	$K/k$	1.08	1.05	1.06	1.07	1.06

Положення максимуму провідності  $c_{\max}$  знаходиться з умов

$$\left. \frac{\partial \sigma_{\text{eff}}}{\partial c} \right|_{c=c_{\max}} = 0; \quad \left. \frac{\partial^2 \sigma_{\text{eff}}}{\partial c^2} \right|_{c=c_{\max}} < 0. \quad (3.6)$$

Поблизу максимуму виконується співвідношення  $\sigma_{\text{eff}} \sim \sigma_2 \gg \sigma_0$ , 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 (3.6) умов для визначення положення максимуму  $c_{\max}$  набуває вигляду

$$\left. \frac{\partial \phi(c, \delta)}{\partial c} \right|_{c=c_{\max}} = 1. \quad (3.7)$$

Це співвідношення виражає необхідну умову існування екстремуму об'ємної концентрації оболонок  $\phi - c$ . Оскільки остання є неперервною невід'ємною функцією від  $c$  та для проникних оболонок набуває нульових значень на кінцях інтервалу  $c \in [0, 1]$  допустимих концентрацій ядер, цей екстремум відповідає її максимуму, тобто похідні  $\partial^2 \sigma_{\text{eff}} / \partial c^2$  та  $\partial^2 \phi / \partial c^2$  мають однаковий знак у точці  $c = c_{\max}$ .

На рис. 3.7 представлено результати обробки даних симуляцій [120] для залежностей, відповідно,  $c_{\max}$  та  $\sigma_{\max} = \sigma_{\text{eff}}|_{c=c_{\max}}$  від  $c$ , отриманих із співвідношень відповідно (3.7) та (3.5). Отримані теоретичні результати добре узгоджуються з даними симуляцій, що вказує на внутрішню узгодженість приведеної процедури обробки даних.

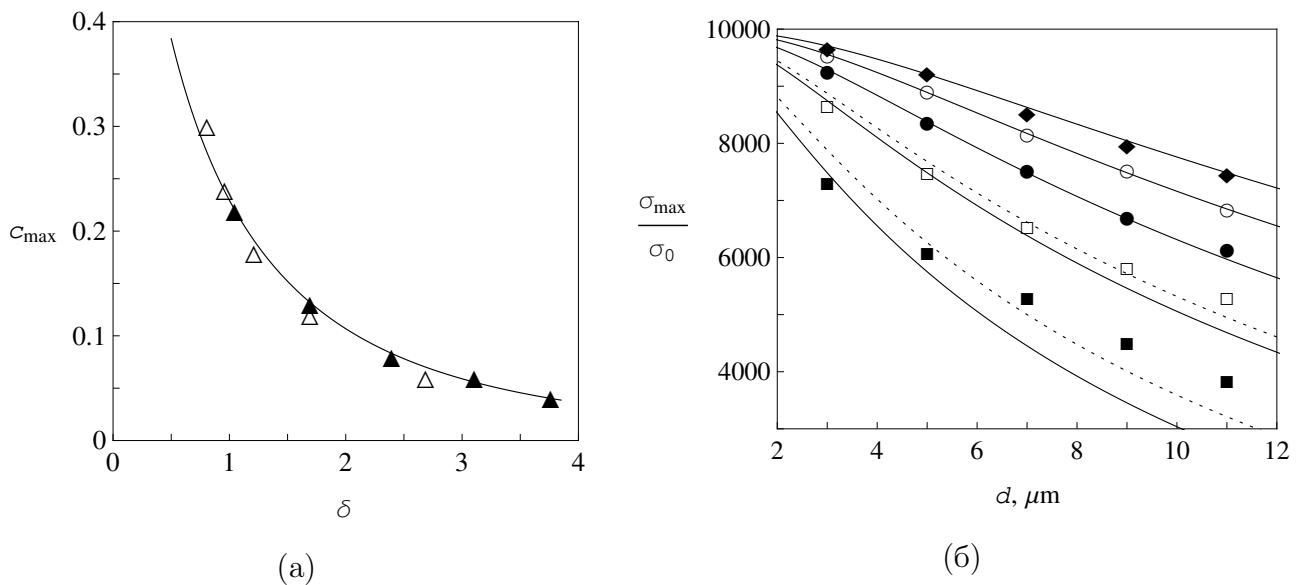


Рис. 3.7. Залежності [120] (а) положення максимуму провідності  $c_{\max}$  від  $\delta$  для даних симуляцій, зображених на рис. 3.6а ( $\Delta$ ) та 3.6б ( $\blacktriangle$ ), та (б) значення  $\sigma_{\text{eff}}|_{c=c_{\max}}$  в цій точці від  $d$  при фіксованих  $\sigma_2$  та  $h = 3$  ( $\blacksquare$ ), 5 ( $\square$ ), 7 ( $\bullet$ ), 9 ( $\circ$ ) та 11 ( $\blacklozenge$ ) мкм (див. рис. 3.6); неперервні лінії – результати їх обробки за формулами (3.7), (3.5), (2.18) та (3.1) при  $K = k$  (точкові лінії – те ж саме для  $h = 3$  та 5 мкм при, відповідно,  $K/k = 1.15$  та 1.07)

**Випадок неоднорідних оболонок.** На рис. 3.8 представлено результати обробки даних симуляцій [121] для концентраційних залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  систем частинок з гауссовим профілем електричної провідності оболонок при різних значеннях їх товщин та діаметрів ядер. Використовуючи для розрахунків профіль  $\sigma_2(u)$  виду (3.3), за допомогою формул (2.28), (2.18) та (3.1) вдається відновити всю сукупність цих даних із середньою за всіма обробками середньоквадратичною відносною похибкою  $\approx 0.092$  при  $c > c_c$  (максимальна середньоквадратична похибка дорівнює  $\approx 0.54$  для  $h = 5$  мкм та  $d = 3$  мкм ( $\blacksquare$ ) на рис. 3.8б). Зазначимо, що у випадках  $h = 9$  мкм ( $n = 18$ ) та  $h = 11$  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 відповідно 17 та 12%.

Успішні результати тестування за допомогою даних числових симуляцій

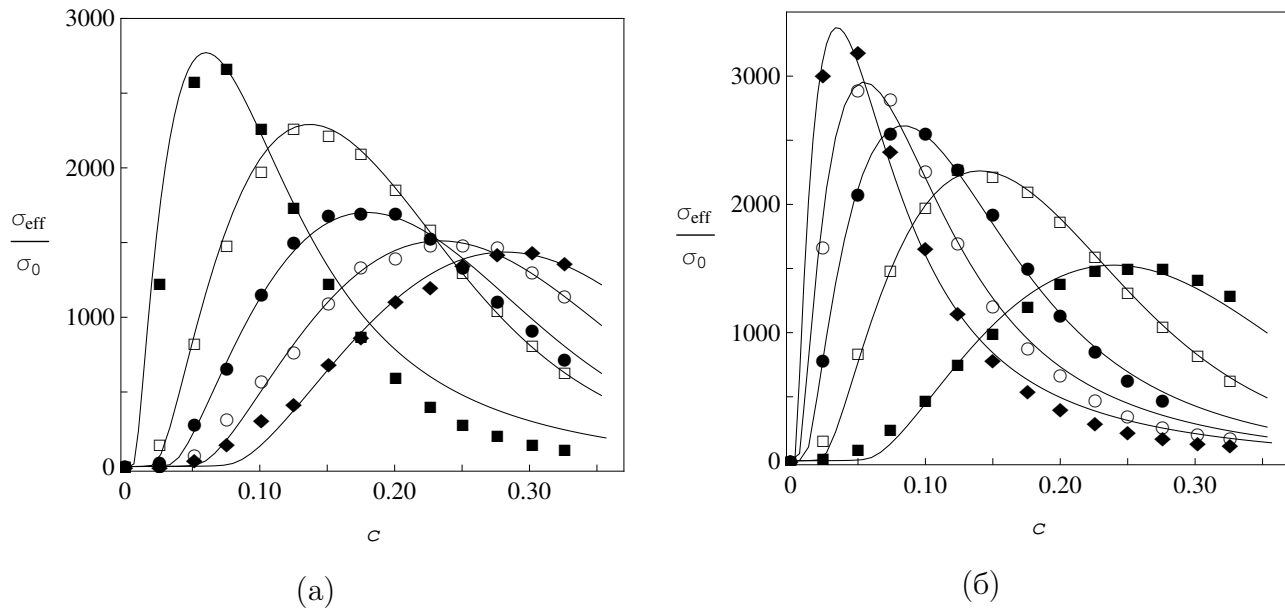


Рис. 3.8. Залежності ефективної статичної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  від концентрації  $c$ , отримані в рамках симуляцій [121] для частинок з профілем провідності оболонок гауссового типу при (а)  $h = 5$  мкм та  $d = 3$  (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм; (б)  $d = 5$  мкм та  $h = 3$  (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм. Неперервні лінії – результати їх обробки для профілю (3.3) з використанням формул (2.28), (2.18), (3.1), (3.4). Використані значення параметрів наведено в Таблиці 3.3

RRN дозволяють перейти до перевірки застосовності теорії для аналізу експериментальних даних для реальних систем.

### 3.2. Застосування моделі до опису концентраційної залежності електричної провідності ТКЕ

Спочатку проаналізуємо експериментальні дані для ефективної квазістатичної провідності ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , отримані Ліангом [123], який одним з перших продемонстрував можливість немонотонної поведінки  $\sigma_{\text{eff}}$  в подібних системах. Для виготовлення експериментальних зразків ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  суміші з різними співвідношеннями кількостей порошоків обезводненого  $\text{LiI}$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , висушеного при  $600^\circ\text{C}$ , спершу перемішувалися, запікалися при  $550^\circ\text{C}$  протягом приблизно 17 годин, охолоджувалися до кімнатної температури та

Значення параметрів, використані для обробки даних симуляцій, зображених на рис. 3.8, за формулою (2.28) з гауссовим профілем

(3.3) для провідності оболонок при  $\sigma'_{\min} = \sigma_{\min}$ ,  $\sigma_0 = 10^{-8}$  См/см,

$\sigma_1 = 10^{-12}$  См/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)	$h$ , 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

дробилися. Все це виконувалося в сухій ємності, заповненій гелієм (вміст  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{O}_2$  складав менше, ніж  $15 \text{ г/м}^3$ ). Далі зважена кількість порошку  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  пресувалася до гранули у сталій ємності під тиском 690 МПа. Діаметр отриманої гранули дорівнював приблизно 1 мкм. До обох боків гранули приєднувалися літєві електроди зі сталними колекторами. Вимірювання шуканої ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  отриманої комірки проводилися, використовуючи змінний струм з частотою 1 кГц.

### 3.2.1. Процедура обробки експериментальних даних

На першому етапі обробка експериментальних даних виконується за допомогою рівняння (2.28) зі ступінчастим профілем провідності, що відповідає моделі багатошарової оболонки (див. рис. 2.1). Кількість ділянок в цьому профілі поступово збільшується до найліпшої кількісної інтерполяції експериментальних даних. Зокрема, для обробки даних ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  були використані профілі  $z_2(u) = \sigma_2(u)/\sigma_0$ , що відповідають одношаровій (однорідній) та двошаровій оболонкам. Користуючись ступінчастою функцією Хевісайда  $\theta$ , у безрозмірних змінних  $z_{2,i} = \sigma_{2,i}/\sigma_0$ ,  $z_1 = \sigma_1/\sigma_0$ ,  $z_0 = 1$  вони можуть бути записані наступним чином:

а) для однорідної оболонки:

$$z_2(u) = z_{2,1} + (1 - z_{2,1})\theta(u - \delta_1). \quad (3.8)$$

Цьому профілю відповідає розв'язок (2.22а), записаний для безрозмірної змінної  $z_{2,1} \equiv z_2$ ;

б) для двошарової оболонки (рис. 3.9):

$$z_2(u) = z_{2,1} + (z_{2,2} - z_{2,1})\theta(u - \delta_1) + (1 - z_{2,2})\theta(u - \delta_2). \quad (3.9)$$

Цей профіль веде до рівняння (2.25) при  $M = 2$ , записане через введені безрозмірні змінні.

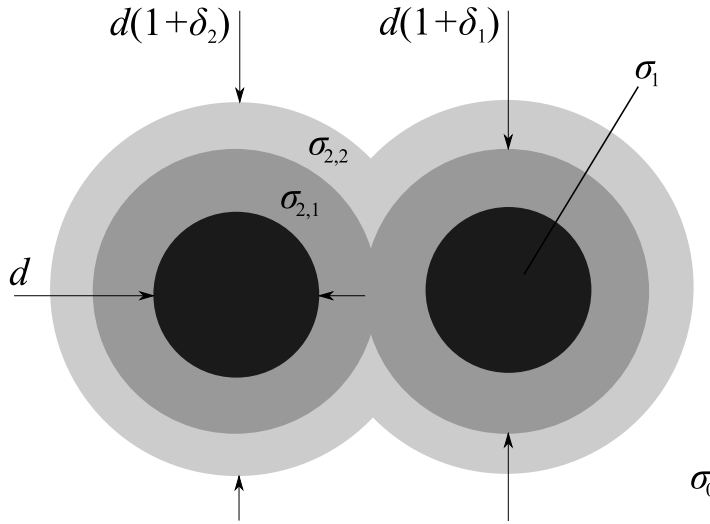


Рис. 3.9. Модель системи частинок, що складаються з твердих ядер (чорні області) радіусом  $R_1 = d/2$  та провідністю  $\sigma_1$  та двох проникних оболонок із концентричних шарів (сірі області), що мають провідності  $\sigma_{2,1}$ ,  $\sigma_{2,2}$  та товщини відповідно  $h_1 = R_1\delta_1$ ,  $h_2 = R_1(\delta_2 - \delta_1)$

Ступінчастий профіль (3.9) можна розглядати як сукупність послідовних концентричних однорідних проникних шарів навколо ядра (див. рис. 3.9). В системі  $i$ -их шарів виникає перколяційний кластер при концентрації  $c = c_{c,i}$ , що знаходиться із рівняння (4.3) для  $\delta_i$  (див. розділ 4.1.1), та має максимальний об'ємний внесок при концентрації  $c = c_{m,i}$ , яка визначається з рівняння

$$\left. \frac{\partial}{\partial c}(\phi(c, \delta_i) - \phi(c, \delta_{i-1})) \right|_{c=c_{m,i}} = 0 \quad (\phi(c, \delta_0) = c).$$



Якщо значення  $\delta_i$  достатньо велике, а значення провідності  $z_{2,i}$  істотно відрізняється від провідностей сусідніх шарів, внесок цього шару й буде визначати поведінку  $z_{\text{eff}}$  на концентраційному інтервалі  $(c_{c,i}; c_{c,i-1})$ . Зокрема, можна очікувати, що ефективна провідність  $z_{\text{eff}}$  має тенденцію зростати на проміжку  $(c_{c,i}; c_{m,i})$ , якщо провідність  $z_{2,i}$  цього шару більша, ніж провідність  $z_{2,i+1}$  наступного, більш далекого від ядра, шару; якщо  $z_{2,i} < z_{2,i+1}$ , то  $z_{\text{eff}}$  може спадати. Для найвіддаленішого від ядра шару ( $i = M$ ) поведінка  $z_{\text{eff}}$  на проміжку  $(c_{c,M}; c_{m,M})$  визначається співвідношенням між  $z_{2,M}$  та  $z_0 = 1$ . На проміжку  $(c_{m,i}; c_{c,i-1})$  ефективна відносна провідність  $z_{\text{eff}}$  має тенденцію зростати, якщо  $z_{2,i} < z_{2,i-1}$ , та спадати у протилежному випадку. Для найближчого до ядра шару ( $i = 1$ ) поведінка  $z_{\text{eff}}$  визначається співвідношенням між  $z_{2,1}$  та  $z_1$  на проміжку  $(c_{m,1}; c'_c)$ , де  $c'_c = 1/3$  – поріг перколяції для твердих ядер частинок в рамках МКГ (див. розділ 4.1.3).

З огляду на ці очікувані тенденції кожен  $i$ -ий достатньо товстий шар з провідністю, істотною відмінною від провідностей сусідніх шарів, може вести до появи максимуму  $z_{\text{eff}}$ , який при інтерполяції експериментальних даних шукався при  $c = c_{m,i}$  ( $c_{c,i} < c_{m,i} < c_{c,i-1}$ ), якщо  $z_{2,i+1}, z_{2,i-1} < z_{2,i}$  ( $z_{2,M+1} = z_0$ ;  $z_{2,0} = z_1$ ), та мінімуму – у протилежному випадку.

Описаний зв'язок між значеннями провідностей  $z_{2,i}$  шарів оболонки та поведінкою  $z_{\text{eff}}$  на відповідних концентраційних інтервалах відкриває можливість аналізувати внески різних ефектів та механізмів, домінуючих на цих інтервалах. Ця ідея фактично лежить в основі подальшого аналізу.

Гладкий профіль провідності оболонки видається, на перший погляд, більш природним з фізичної точки зору, ніж ступінчастий, тому далі профіль (3.9) згладжувався і замінювався суперпозицією сигмоїд:

$$z_2(u) = Z_{2,1} + \frac{Z_{2,2} - Z_{2,1}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_1}{\alpha}\right)} + \frac{1 - Z_{2,2}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_2}{\alpha}\right)}, \quad (3.10)$$

де  $Z_{2,i}$ ,  $\Delta_i$  та  $\alpha$  виступають в ролі параметрів. У наближенні  $\alpha \rightarrow 0$  параметри  $Z_{2,i}$ ,  $\Delta_i$  прямують до відповідно  $z_{2,i}$  та  $\delta_i$ , а рівняння (3.10) набуває вигляду (3.9). Всі параметри оболонок вважаються підгінними.

### 3.2.2. Результати обробки

Результати обробки даних [123] представлені на рис. 3.10 та у Таблиці 3.4. Використовуючи моделі зі ступінчастим (3.9) та сигмоїдальним (3.10) профі-

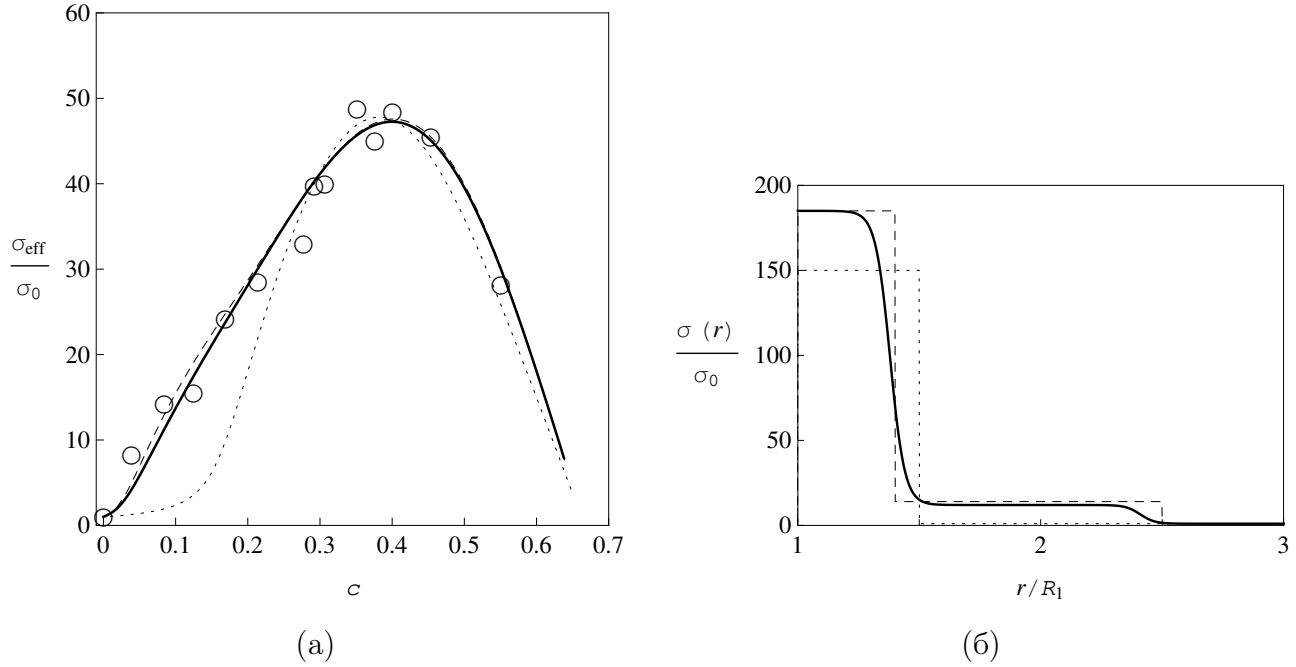


Рис. 3.10. (а) Залежність  $z_{\text{eff}}$  від  $c$  для ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [123] та (б) використані для її обробки одночастинкові профілі провідності частинок: точкові лінії – однорідний профіль (3.8); штриховані лінії – ступінчастий профіль (3.9); неперервні лінії – суперпозиція сигмоїд (3.10). Використані параметри наведено в Таблиці 3.4

лями провідності оболонок (відповідно штрихована та неперервна лінії) вдається відновити дані з середньоквадратичною відносною похибкою  $\approx 0.15$ . Модель з електрично однорідною оболонкою (3.8) не спроможна відновити дані в області  $c \lesssim 0.3$  (точкова лінія).

Дальня від ядра частина отриманого профілю (див. рис. 3.10б) починає грати роль при концентрації  $c_{c,2} \approx 0.025$ , що відповідає утворенню перколяційного кластеру. Тобто вже при відносно малих концентраціях ядер майже вся матриця має властивості, що описуються дальньою частиною оболонки. Це можна аргументувати наступним чином. Формально рівняння (2.28) для  $\sigma_{\text{eff}}$  цієї системи з отриманим профілем (3.9) можна представити у вигляді

Параметри, використані для обробки даних [123] з  $\sigma_{\text{eff}}$  для ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  за допомогою однорідного (3.8), ступінчастого (3.9) та сигмоїдного (3.10) модельних профілів  $z_2(u)$  при  $z_1 = 0$  та

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

а)	$z_2$	$\delta$			
	150	0.5			
б)	$z_{2,1}$	$z_{2,2}$	$\delta_1$	$\delta_2$	
	185	14	0.40	1.50	
в)	$Z_{2,1}$	$Z_{2,2}$	$\Delta_1$	$\Delta_2$	$\alpha$
	185	12	0.38	1.41	0.03

системи двох рівнянь

$$\begin{aligned}
 (1 - \phi(c, \delta_1)) \frac{z_0^*(c) - z_{\text{eff}}}{2z_{\text{eff}} + z_0^*(c)} + c \frac{z_1 - z_{\text{eff}}}{2z_{\text{eff}} + z_1} + (\phi(c, \delta_1) - c) \frac{z_{2,1} - z_{\text{eff}}}{2z_{\text{eff}} + z_{2,1}} &= 0, \\
 (1 - \phi(c, \delta_1)) \frac{z_0^*(c) - z_{\text{eff}}}{2z_{\text{eff}} + z_0^*(c)} &= (1 - \phi(c, \delta_2)) \frac{1 - z_{\text{eff}}}{2z_{\text{eff}} + 1} \\
 &+ (\phi(c, \delta_2) - \phi(c, \delta_1)) \frac{z_{2,2} - z_{\text{eff}}}{2z_{\text{eff}} + z_{2,2}}.
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

Можна вважати, що перше рівняння описує модельну систему з однорідним профілем (3.8) оболонки, яка має провідність  $z_{2,1}$  та відносну товщину  $\delta_1$ , та матрицею з провідністю  $z_0^*$ , що залежить від концентрації за законом, що визначається другим рівнянням. З урахуванням значень отриманих підгінних параметрів ця залежність для ТКЕ  $\text{LiCl} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [123] має вигляд, показаний на рис. 3.11. При концентраціях  $c \lesssim c_{c,1} \approx 0.126$  виконується співвідношення  $z_{\text{eff}} \approx z_0^*$ , тобто  $z_{\text{eff}}$  визначається тільки через параметри  $z_{2,2}$  та  $\delta_2$  зовнішньої частини ступінчастого профілю (3.9); внутрішня частина останнього починає грати роль лише при наближенні  $c$  до  $c_{c,1}$ . Тобто можна вважати, що дальня від ядра частина отриманого двошарового профілю (рис. 3.10б) ефективно враховує залежність провідності матриці від концентрації частинок. З фізичної точки зору таку поведінку провідності матриці можуть викликати на-

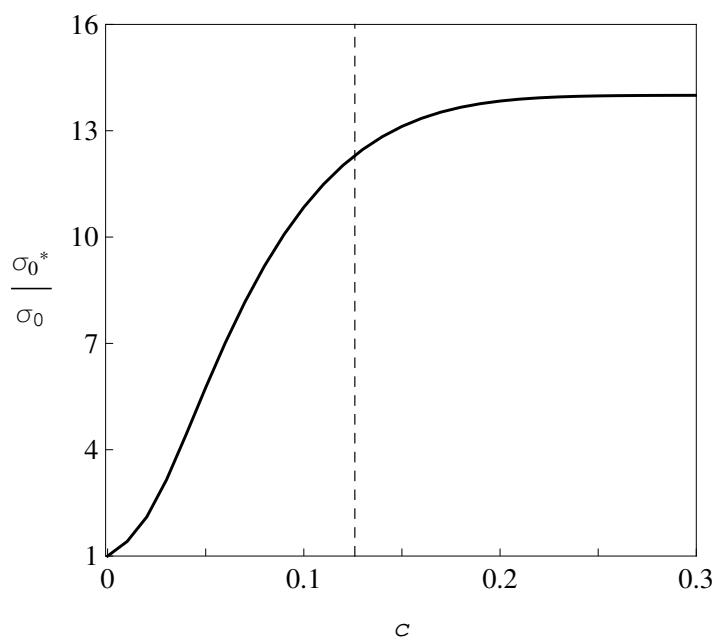


Рис. 3.11. Залежність провідності матриці  $z_0^*$  від  $c$  (неперервна лінія) згідно з рівнянням (3.11) для ступінчастого профілю, зображеного на рис. 3.10б (див. також Таблицю 3.4); штрихована лінія – положення порогу перколяції  $c_{c,1} \approx 0.126$  для системи внутрішніх шарів

ступні ефекти: формування поблизу поверхні частинок області просторового заряду за рахунок високої концентрації дефектів в полікристалічній матриці [73]; виникнення високопровідної мережі зв'язаних дислокацій, утворених механічним або термальним шляхом [5, 76, 77]; швидкий іонний транспорт уздовж поверхні розділу матриця - частинки та/або дислокацій [78, 79]; однорідне допування матриці за рахунок розчинення неоднорідностей та малих частинок [80–82] тощо.

Висока провідність найближчої до ядра ділянки може вказувати на існування високопровідних областей (товщиною приблизно 2 мкм) поблизу ядер. Їх поява може бути спричинена формуванням області просторового заряду, спричиненого накопиченням точкових дефектів [125, 126]; швидким іонним транспортом уздовж границь частинка - матриця за рахунок пошкодження структури матриці [78, 127]; стабілізацією провідних нерівноважних станів за рахунок прилеглих частинок [92, 128]; формуванням нової “суперструктури” за рахунок хімічних реакцій у міжфазній області [129] тощо. Зокрема, для

ТКЕ LiI – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отримані оцінки ( $\delta_1 = 0.4$  та  $x_{2,1} = 185$ ) близькі до результатів [130, 131] ( $\delta = 0.4$ ,  $x_2 = 324$ ), отриманих для рівноважного розподілу частинок в рамках ґраткової моделі, вважаючи, що висока провідність навколо частинок є наслідком утворення областей просторового заряду.

### 3.3. Ефективна електрична провідність ПКЕ

Зразки розглядуваних ПКЕ [7, 8] виготовлялися наступним чином. Полімерна матриця та сіль розчинялись у ацетонітрилі, куди додавалися частинки дисперсної фази. Отримана суспензія перемішувалася до видимої однорідності та поміщалася на плоску скляну або тефлонову підкладку. Розчинник випаровувався у вакуумі у вакуумному ексикаторі. Далі отримані композити протягом 48 годин висушувалися при температурі 60°C. РААМ отримувався полімеризацією акриламіда в ацетонітрильному розчині, використовуючи пероксид бензолу, після чого він протягом 48 годин висушувався при 100°C. Всі етапи проходили у наповненій аргонем сухій ємності.

Провідність зразків вимірювалася методами імпедансної спектроскопії в частотному проміжку від 5 Гц до 13 МГц. Мікроструктура зразків вивчалася методом рентгенівської дифрактометрії. Для визначення ступеня кристалічності використовували метод диференційної скануючої калориметрії.

Процедура обробки експериментальних даних з концентраційної залежності  $z_{\text{eff}}$  збігається з використаною у попередньому підрозділі, додатково розглядаючи ступінчастий профіль для тришарової моделі та відповідна суперпозиція сигмоїд:

$$z_2(u) = z_{2,1} + (z_{2,2} - z_{2,1})\theta(u - \delta_1) + (z_{2,3} - z_{2,2})\theta(u - \delta_2) + (1 - z_{2,3})\theta(u - \delta_3); \quad (3.12)$$

$$z_2(u) = Z_{2,1} + \frac{Z_{2,2} - Z_{2,1}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_1}{\alpha}\right)} + \frac{Z_{2,3} - Z_{2,2}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_2}{\alpha}\right)} + \frac{1 - Z_{2,3}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_3}{\alpha}\right)}. \quad (3.13)$$

### 3.3.1. Результати обробки концентраційних залежностей

Результати обробки даних [7, 8] для ПКЕ на основі РЕО з частинками NASICON та  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлені на рис. 3.12а; використані параметри та відповідні значення параметра обробки  $R^2$  подано у Таблицях 3.5 та 3.6. Для

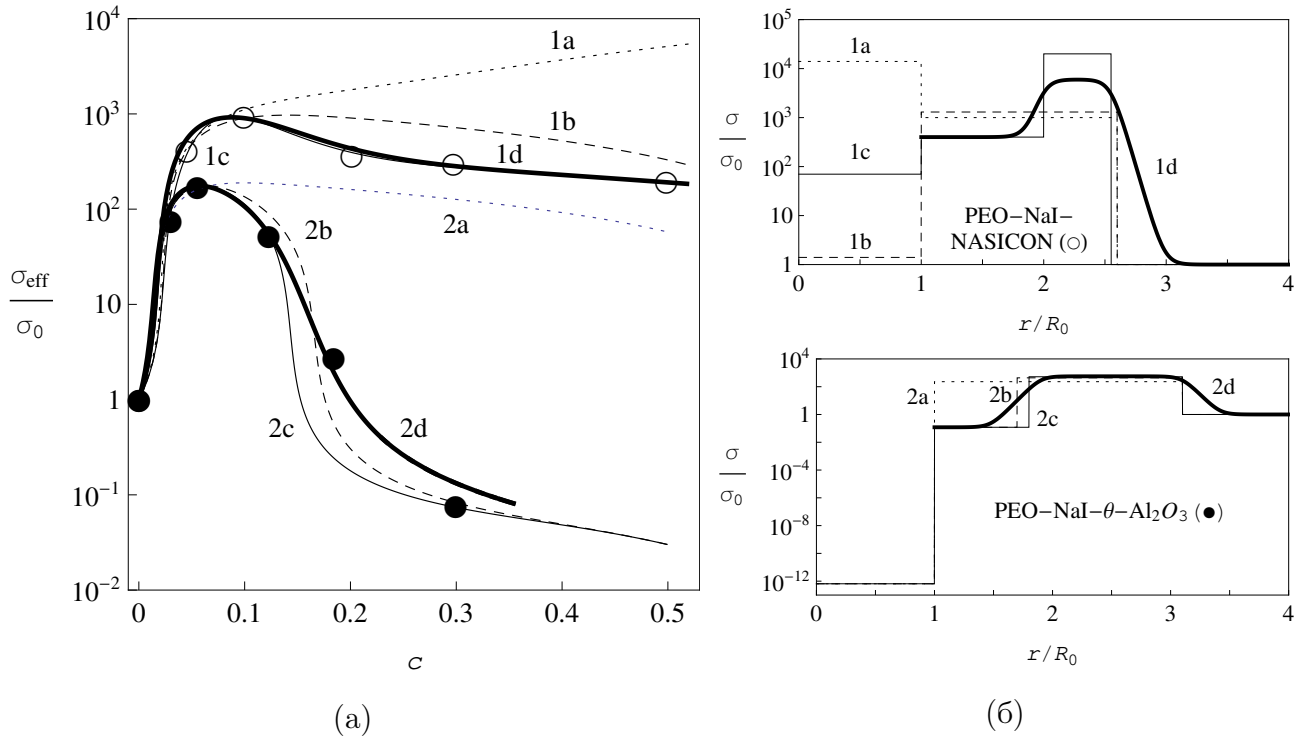


Рис. 3.12. (а) Залежності відносної ефективної провідності  $z_{\text{eff}}$  від об'ємної концентрації включень  $c$  для ПКЕ PEO-NaI-NASICON (○) [7] та (PEO)<sub>10</sub>-NaI- $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●) [8], та їх підгонки в рамках моделей однорідної (3.8), двошарової (3.9) та сигмоїдальної (3.10) оболонок. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності з параметрами, що наведені в Таблицях 3.5 і 3.6 та ідентифікуються за підписами у вигляді цифри та малої літери до відповідних кривих

отримання достатньо хороших результатів (мінімальне значення  $R^2$  дорівнює 95%) необхідно використовувати ступінчастий (3.9) або сигмоїдальний (3.10) профілі провідності для двошарових оболонок (лінії 1c, 1d, 2b, 2c, 2d); профіль (3.8) для однорідної оболонки (лінії 1a, 1b, 2a) не спроможний навіть якісно відновити шукані залежності. Для ПКЕ з включеннями РААМ [7, 8] (див. рис. 3.13) для отримання хороших результатів (з найменшим значенням

Параметри, використані для обробки даних [7, 8] з концентраційних залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  ПКЕ при  $t = 25^\circ\text{C}$  в рамках моделей однорідної (3.8), двошарової (3.9) та сигмоїдальних (3.10) оболонок та значення  $R^2$  для найліпших підгонок.

Оболонка	L <sup>a</sup>	$z_1$	$\delta_1^b$ $\Delta_1^c$	$\delta_2^b$ $\Delta_2^c$	$z_{21}^b$ $Z_{21}^c$	$z_{22}^b$ $Z_{22}^c$	$R^2$ , %
PEO–NaI–NASICON ( $\sigma_0 \approx 9.86 \times 10^{-9}$ СМ/СМ)							
однорідна	1a	$1.4 \times 10^4$	1.6	–	1000	–	–
однорідна	1b	1.4	1.6	–	1300	–	–
двошарова	1c	70	1.0	1.55	400	20000	99.4
сигмоїдальна, $\alpha = 0.05$	1d	70	1.0	1.55	400	6000	95.5

<sup>a</sup> Підписи для ідентифікації кривих та значень параметрів, використаних для їх побудови.

<sup>b</sup> Параметри для моделей кількешарових оболонок.

<sup>c</sup> Параметри для моделей сигмоїдальних оболонок.

$R^2 \approx 92.3\%$ ) потрібно використовувати, щонайменше, ступінчастий профіль для моделі тришарової оболонки (3.12).

Використання моделі сигмоїдальної оболонки дає форму профілю провідності оболонки (див. рис. 3.12б, 3.13б, неперервні лінії), дуже схожу на використаний в розділі 3.2 гауссів профіль (3.3). Однак для розглянутих ПКЕ такі профілі не ведуть до значного покращення результатів для  $z_{\text{eff}}$  у порівнянні зі ступінчастим профілем (див. значення  $R^2$  в Таблицях 3.5, 3.6, 3.7, 3.8).

Отримані ступінчасті профілі характеризуються наявністю двох (для неорганічних включень) чи трьох (для органічних) чітко виражених ділянок (див. рис. 3.12б, 3.13б). Центральна ділянка  $z_2(u)$  (дальня для двошарової моделі профілю) характеризується провідністю, що на кілька порядків перевищує провідність матриці. Цей результат узгоджується з експериментально

Параметри, використані для обробки даних [7, 8] з концентраційних залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  ПКЕ при  $t = 25^\circ\text{C}$  в рамках моделей однорідної (3.8), двошарової (3.9) та сигмоїдальних (3.10) оболонок та значення  $R^2$  для найліпших підгонок.

Оболонка	L <sup>a</sup>	$z_1$	$\delta_1^b$ $\Delta_1^c$	$\delta_2^b$ $\Delta_2^c$	$z_{21}^b$ $Z_{21}^c$	$z_{22}^b$ $Z_{22}^c$	$R^2$ , %
(PEO) <sub>10</sub> -NaI- $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\sigma_0 \approx 1.54 \times 10^{-8}$ СМ/СМ)							
однорідна	2a	$6.5 \times 10^{-13}$	2.1	–	230	–	–
двошарова	2b		0.7	2.1	0.12	435	92.8
двошарова	2c		0.8	2.1	0.12	520	98.6
сигмоїдальна, $\alpha = 0.05$	2d		0.9	2.1	0.12	560	95.0

<sup>a</sup> Підписи для ідентифікації кривих та значень параметрів, використаних для їх побудови.

<sup>b</sup> Параметри для моделей кількешарових оболонок.

<sup>c</sup> Параметри для моделей сигмоїдальних оболонок.

перевіреном фактом [74] про формування навколо частинок в ПКЕ аморфних областей з відносно високою провідністю, яка є результатом підвищеної сегментарної гнучкості полімерних ланцюгів та, як результат, підвищеної рухливості у цих областях іонів розчиненої солі.

Найближча до ядер ділянка  $z_2(u)$  описує сумарний ефект кількох можливих факторів: затруднення руху сегментів полімерних ланцюгів в безпосередньому околі поверхні твердих частинок (так званий “stiffening effect” – ефект затвердіння [8, 74]), що веде до зниження локальної провідності; залежності цього значення від провідних властивостей частинок, а отже і природи міжфазної поверхні; нерегулярності форми частинок. Крім цього, отримане на основі наших обробок значення провідності  $\sigma_1 \approx 0.690$  мкСМ/см для частинок NASICON в ПКЕ суттєво відрізняється від їх провідності  $\sigma_1 \approx 138$  мкСМ/см



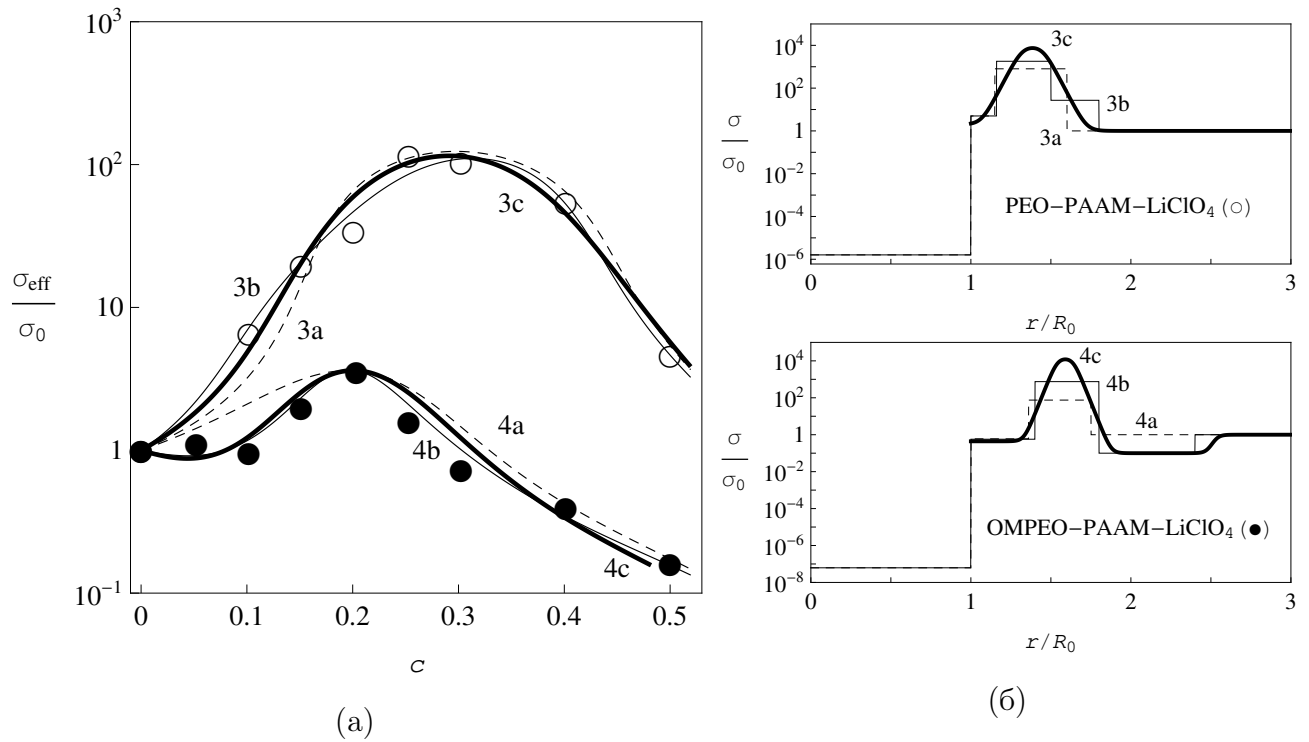


Рис. 3.13. (а) Залежності відносної ефективної провідності  $z_{\text{eff}}$  від об'ємної концентрації включень  $c$  для ПКЕ PEO-LiClO<sub>4</sub>-РААМ (○) [7, 8] та OMPEO-LiClO<sub>4</sub>-РААМ (●) [8], та їх підгонки в рамках моделей двошарової (3.9), тришарової (3.12) та сигмоїдальної (3.13) оболонки. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності з параметрами, що наведені в Таблицях 3.7 і 3.8 та ідентифікуються за підписами у вигляді цифри та малої літери до відповідних кривих

до диспергування в ПКЕ. Цей результат вказує на формування на поверхні частинок слабкопровідної оболонки, що підтверджується експериментальними дослідженнями [128]. Про глобули РААМ відомо, що за рахунок формування комплексів катіонів  $\text{Li}^+$  з ланцюгами РААМ ядра РААМ-LiClO<sub>4</sub> непровідні, маючи при кімнатній температурі провідність  $\sigma_1 \sim 1 \times 10^{-12}$  См/см [8]. Це значення й було використано в наших розрахунках (див. Таблицю 3.3).

Найвіддаленіша ділянка  $\sigma_2(u)$  для ПКЕ OMPEO-LiClO<sub>4</sub>-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 можна пояснити

Параметри, використані для обробки даних [7, 8] з концентраційних залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  ПКЕ при  $t = 25^\circ\text{C}$  в рамках моделей двошарової (3.9), тришарової (3.12) та сигмоїдальної (3.13) оболонок та значення  $R^2$  для найліпших підгонок.

Оболонка	L <sup>a</sup>	$z_1$	$\delta_1^b$ $\Delta_1^c$	$\delta_2^b$ $\Delta_2^c$	$\delta_3^b$ $\Delta_3^c$	$z_{21}^b$ $Z_{21}^c$	$z_{22}^b$ $Z_{22}^c$	$z_{23}^b$ $Z_{23}^c$	$R^2$ , %
PEO–LiClO <sub>4</sub> –РААМ ( $\sigma_0 \approx 6.12 \times 10^{-7}$ СМ/СМ)									
двошарова	3a	$1.6 \times 10^{-6}$	0.15	0.60	–	5.0	800	–	88.7
тришарова	3b		0.16	0.50	0.80	5.0	1800	27	92.3
сигмоїдальна, $\alpha = 0.03$	3c		0.32	0.45	0.48	2.0	9400	27	92.9

<sup>a</sup> Підписи для ідентифікації кривих та значень параметрів, використаних для їх побудови.

<sup>b</sup> Параметри для моделей кількешарових оболонок.

<sup>c</sup> Параметри для моделей сигмоїдальних оболонок.

зв'язуванням іонів солі окремими молекулами РААМ, що залишилися поза межами практично непровідних глобул РААМ [8]. В ПКЕ PEO – LiClO<sub>4</sub> – РААМ матриця не є аморфною, тож її провідність набагато нижча, ніж провідність аморфної матриці в OMPEO – LiClO<sub>4</sub> – РААМ. Тому для першої системи ефект зменшення провідності матриці за рахунок такого зв'язування повинен бути набагато менш виражений. Це твердження узгоджується зі спостережуваною поведінкою дальньої ділянки  $z_2(u)$  на верхньому рис. 3.13б, де можливий спад не вдається розрізнити.

У порівнянні з моделлю Накамури-Нана-Вечорека (див. розділ 1.4) запропонована модель набагато краще відображає якісну та кількісну концентраційну поведінку  $z_{\text{eff}}$  для ПКЕ PEO – LiClO<sub>4</sub> – РААМ та OMPEO – LiClO<sub>4</sub> – РААМ (див. рис. 3.14). Це свідчить про її більшу гнучкість та адекватність для опису залежності  $z_{\text{eff}}$  від  $c$  для ПКЕ.

Параметри, використані для обробки даних [7, 8] з концентраційних залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  ПКЕ при  $t = 25^\circ\text{C}$  в рамках моделей двошарової (3.9), тришарової (3.12) та сигмоїдальної (3.13) оболонок та значення  $R^2$  для найліпших підгонок.

Оболонка	L <sup>a</sup>	$z_1$	$\delta_1^b$ $\Delta_1^c$	$\delta_2^b$ $\Delta_2^c$	$\delta_3^b$ $\Delta_3^c$	$z_{21}^b$ $Z_{21}^c$	$z_{22}^b$ $Z_{22}^c$	$z_{23}^b$ $Z_{23}^c$	$R^2$ , %
OMPEO–LiClO <sub>4</sub> –РААМ, після відпалу ( $\sigma_0 \approx 1.61 \times 10^{-5}$ См/см)									
двошарова	4a	$6.2 \times 10^{-8}$	0.36	0.75	–	0.60	75	–	46.3
тришарова	4b		0.40	0.80	1.40	0.57	750	0.10	93.8
сигмоїдальна	4c		0.54	0.64	1.53	0.44	14200	0.10	81.7
$\alpha = 0.02$									

<sup>a</sup> Підписи для ідентифікації кривих та значень параметрів, використаних для їх побудови.

<sup>b</sup> Параметри для моделей кількешарових оболонок.

<sup>c</sup> Параметри для моделей сигмоїдальних оболонок.

У силу різної фізичної природи задіяних механізмів параметри різних ділянок  $z_2(u)$  повинні по-різному залежати від температури. Це припущення відкриває додаткові можливості для подальшого тестування та розширення теорії та досліджується на прикладі температурної залежності  $z_{\text{eff}}$  для ПКЕ OMPEO – LiClO<sub>4</sub> – РААМ (після відпалу) [8].

### 3.3.2. Аналіз температурних залежностей

Оскільки три ділянки профілю  $z_2(u)$  для ПКЕ OMPEO – LiClO<sub>4</sub> – РААМ (після відпалу) [8] та фаза матриці формуються процесами в областях з різними ступенями аморфності, температурну залежність кожного з параметрів  $z_{2,m}$  та  $z_0$  цих ділянок можна спробувати незалежно моделювати за допомогою трипараметричного емпіричного закону Фогеля-Таммана-Фульхера (ФТФ), який зазвичай застосовується для опису температурної залежності

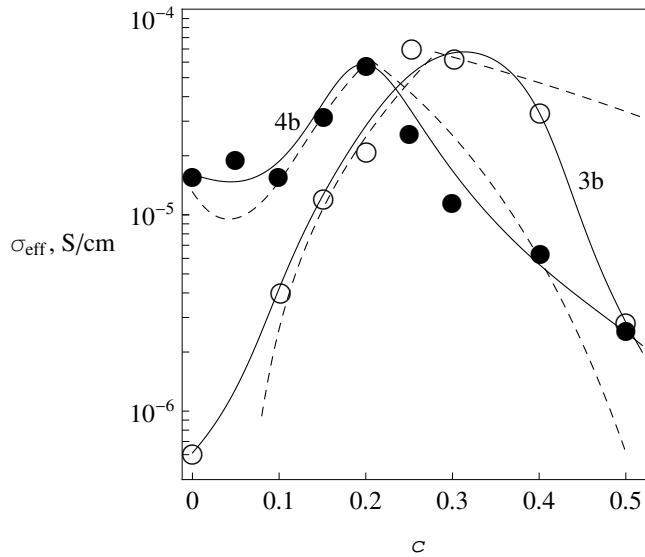


Рис. 3.14. Порівняння результатів моделі тришарової оболонки (неперервні лінії 3b та 4b, див. Таблиці 3.7, 3.8) з модифікованою для ПКЕ теорією Накамури-Нана-Вечорека [8] (штрихована лінія, див. Таблицю 7 та рис. 10 у [8]) на прикладі обробки даних [8] для PEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (○) та OMPEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (після відпалу) (●) при 25°C

провідності аморфних систем [75]:

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (3.14)$$

де  $T$  – температура середовища;  $A$ ,  $B$ ,  $T_0$  – підгінні параметри. Вважається, що  $A$  пов'язаний з концентрацією носіїв заряду та слабо залежить від температури [132],  $B$  пов'язаний з енергією сегментарної рухливості полімерних ланцюгів [133],  $T_0$  – зазвичай на 50–100 градусів відрізняється від температури склування полімеру [8]. Ці параметри для провідностей розглядуваних ділянок  $z_{2,m}(T)$  та матриці  $z_0(T)$  знаходяться шляхом обробки трьох ізотерм  $z_{\text{eff}}(c, T)$  в рамках моделі з тришаровим ступінчастим профілем (3.12) при фіксованих значеннях інших параметрів моделі (див. Таблицю 3.8). На рис. 3.15 представлені результати обробки ізотерм ПКЕ OMPEO – LiClO<sub>4</sub> – РААМ [8] (використані параметри представлені в Таблиці 3.9). З рисунка видно, що запропонована теорія (неперервна лінія) дає ліпші результати обробки цих ізотерм (найменше значення  $R^2 \approx 87.2\%$  отримано для  $T = 273$  К), ніж

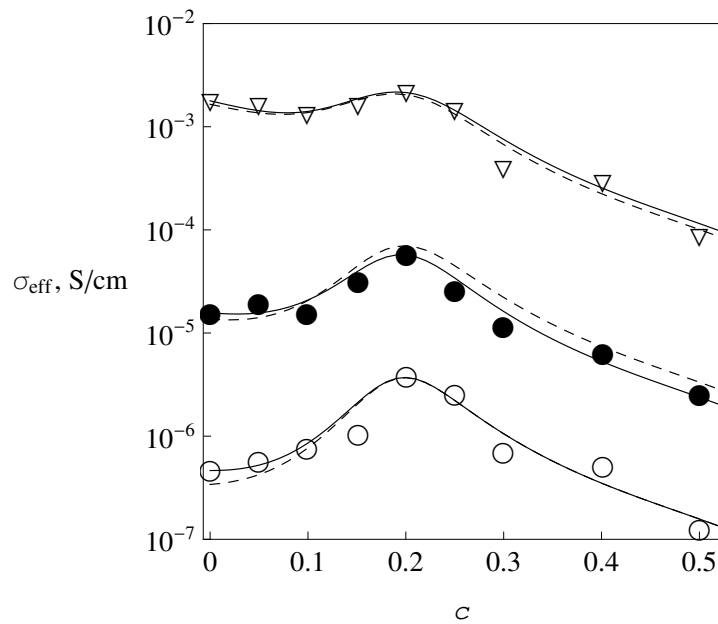


Рис. 3.15. Ізотермічні залежності ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  від  $c$  для ПKE OMPEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (з молярною концентрацією LiClO<sub>4</sub> 10 %, після відпалу) [8] при  $T = 273$  К (○), 298 К (●) та 373 К (▽) та їх обробка за допомогою закону ФТФ (3.14) (штриховані лінії) з параметрами, вказаними в Таблиці 5 в роботі [8], та моделі (2.28) з тришаровим ступінчастим профілем (3.12) з параметрами, вказаними в Таблиці 3.9 (неперервні лінії)

використання закону ФТФ (3.14) для  $z_{\text{eff}}$  на всьому інтервалі концентрацій (штрихована лінія), що було запропоновано в [8].

Значення параметрів ФТФ для  $\sigma_0$  та  $\sigma_{2,m}$  (Таблиця 3.10), розраховані за отриманими з обробки ізотерм параметрами (Таблиця 3.9), дозволяють відновити температурні залежності  $z_{\text{eff}}$  з різними фіксованими концентраціями РААМ в усьому дослідженому температурному інтервалі (рис. 3.16). Всі отримані значення параметрів ФТФ лягають у допустимі межі, вказані у [8] для всіх зразків OMPEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ; з цієї точки зору наші результати узгоджені. Експериментальні дані для зразків при  $c = 0.05$ , 0.25 та 0.40 (рис. 3.16а) достатньо добре відновлюються нашою теорією (середнє значення  $R^2 \approx 85.23\%$ ). Дані для зразків при  $c = 0.10$  та 0.50 відновлюються якісно (неперервні лінії на рис. 3.16б); домноживши  $\sigma_{\text{eff}}$  на сталий множник (відповідно 0.40 та 0.75), можна відновити кількісно і ці результати (точкові лінії на

**Значення провідностей, використані для підгонок ізотерм  
концентраційних залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  для ПКЕ  
OMPEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (рис. 3.15).**

Складова	$T = 273 \text{ K}$	$T = 298 \text{ K}$	$T = 373 \text{ K}$
Матриця, $\sigma_0^a$ , См/см	$4.64 \times 10^{-7}$	$1.57 \times 10^{-5}$	$1.78 \times 10^{-3}$
Перший шар, $\sigma_{21}$ , См/см	$5.75 \times 10^{-7}$	$8.70 \times 10^{-6}$	$4.21 \times 10^{-4}$
Другий шар, $\sigma_{22}$ , См/см	$1.025 \times 10^{-3}$	$7.74 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-1}$
Третій шар, $\sigma_{23}$ , См/см	$1.07 \times 10^{-7}$	$3.12 \times 10^{-6}$	$1.36 \times 10^{-4}$

<sup>a</sup> З молярною концентрацією LiClO<sub>4</sub> 10 %.

рис. 3.16б). Необхідність введення таких сталих множників може вказувати на наявність певної систематичної похибки при отриманні експериментальних даних. Це питання залишається поки що не зовсім зрозумілим. Для відновлення цих же даних  $z_{\text{eff}}$  лише за допомогою однієї формули ФТФ (3.14) для кожного значення  $c$  потрібно використовувати різні значення параметрів у ній [8].

Зауважимо, що отримані значення параметрів  $B \approx 1270 \text{ K}$  та  $T_0 \approx 190 \text{ K}$  для  $\sigma_0$  дуже близькі до оцінок, отриманих в [8] для чистого OMPEO ( $B = 1200 \text{ K}$  та  $T_0 = 195 \text{ K}$ ), однак значення параметра  $A \approx 36.1 \text{ См} \cdot \text{K}^{1/2} / \text{см}$  помітно відрізняється від отриманого в [8]:  $A = 27.0 \text{ См} \cdot \text{K}^{1/2} / \text{см}$ .

### 3.4. Висновки

Беручи до уваги особливості використаного в симуляціях алгоритму RRN [120–122] та пов'язані з цим проблеми відображення результатів запропонованої теоретичної моделі на дані симуляцій, показано, що співвідношення (2.22а), (2.28) для статичної ефективної провідності спроможні повністю відтворити ці дані. Цей факт є вагомим аргументом на користь правильності запропонованої моделі.

Продемонстровано застосовність моделі до опису експериментальних да-

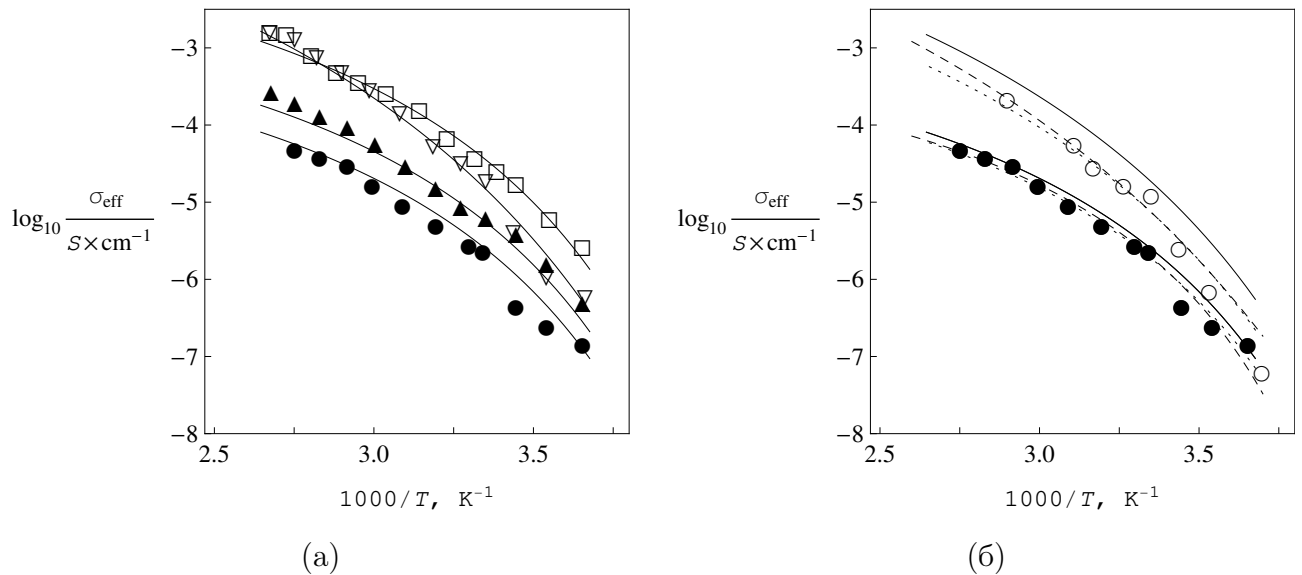


Рис. 3.16. Залежності ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  від  $T$  для ПКЕ ОМРЕО– $\text{LiClO}_4$ –РААМ (з молярною концентрацією  $\text{LiClO}_4$  10 %, після відпалу) [8] при різних концентраціях РААМ  $c = 0.05$  ( $\nabla$ ),  $0.10$  ( $\circ$ ),  $0.25$  ( $\square$ ),  $0.40$  ( $\blacktriangle$ ) та  $0.50$  ( $\bullet$ ) та їх обробка в рамках тришарової моделі (3.12) (неперервні лінії) та припущення, що провідності шарів і матриці підкоряються законам типу ФТФ (3.14) з параметрами, представленими у Таблиці 3.10. Точкові лінії на рис. (б): те ж саме, але з використанням сталих множників 0.40 та 0.75 для відповідно  $c = 0.10$  та  $0.50$ ; штриховані лінії, на рис. (б): підгонки за формулою ФТФ (3.14) з параметрами з Таблиці 5 в [8]

них з ефективної квазістатичної провідності ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [123] та ПКЕ  $\text{PEO} - \text{NaI} - \text{NASICON}$ ,  $(\text{PEO})_{10} - \text{NaI} - \theta\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PEO} - \text{LiClO}_4$ –РААМ та ОМРЕО– $\text{LiClO}_4$ –РААМ [7, 8]. Зроблено і аргументовано припущення, що отримані за результатами такої обробки профілі провідності оболонок можуть бути використані для аналізу ролі різних фізико-хімічних механізмів у формуванні ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$ .

Зокрема, для ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  профіль електричної провідності оболонки має дві ділянки. Дальня ділянка відповідає за ефекти, пов'язані зі зміною електричних властивостей матриці у процесі створення зразка зі зміною концентрації диспергованих частинок. Близня ділянка відображає утворення високопровідних областей, які можна інтерпретувати як області просторо-

**Параметри ФТФ, отримані для компонентів ПКЕ**  
**OMPEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ**

Складова	$A, \text{См} \cdot \text{К}^{1/2} / \text{см}$	$B, \text{К}$	$T_0, \text{К}$
Матриця <sup>a</sup>	36.1	1270	190
Перший шар	4.33	1210	180
Другий шар	71.1	634	197
Третій шар	0.229	720	212

<sup>a</sup> З молярною концентрацією LiClO<sub>4</sub> 10 %.

вого заряду навколо частинок, що підтверджується порівнянням отриманих характеристик цієї області з результатами інших авторів [130, 131].

Для досліджуваних ПКЕ результати обробки показують наявність двох-трьох чітко виражених ділянок в отриманих профілях провідності. Центральна ділянка (дальня у випадку двох ділянок) відображає ефект формування навколо частинок в ПКЕ аморфних областей з відносно високою провідністю. Найближча до ядер ділянка описує сумарний результат кількох факторів: ефекту затвердіння (“stiffening effect”), що веде до зниження локальної провідності; залежності локального значення провідності від провідних властивостей частинок і природи міжфазної поверхні; нерегулярності форми частинок. Найвіддаленіша ділянка для ПКЕ OMPEO – LiClO<sub>4</sub> – РААМ ефективно відображає залежність провідності матриці від  $c$ , що може бути результатом зв’язування іонів солі в матриці молекулами РААМ, що знаходяться поза межами глобул РААМ [8].

Області, які відповідають різним ділянкам профілю для ПКЕ OMPEO – LiClO<sub>4</sub> – РААМ, мають різні ступені аморфності, що дозволяє моделювати температурну залежність провідності кожної з них за емпіричним законом Фогеля-Таммана-Фульхера (ФТФ). Отримані за результатами обробки трьох ізотерм провідності параметри ФТФ дозволяють відновити експериментальні дані  $\sigma_{\text{eff}}$  на всьому досліджуваному інтервалі температур для п’яти серій



зразків композитів з різними значеннями  $c$ .

Результати розділу представлено в публікаціях [119, 134].

## РОЗДІЛ 4

### ОПИС ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПЕРКОЛЯЦІЇ В СИСТЕМАХ ТИПУ ІЗОЛЯТОР - ПРОВІДНИК З МІЖФАЗНИМ ШАРОМ

В даному розділі в рамках розробленої моделі аналізується ефект електричної перколяції для систем типу ізолятор - провідник, що складаються зі слабопровідної матриці та провідних частинок з проникними оболонками, для яких виконується умова  $\sigma_0 \ll \sigma_2 \leq \sigma_1$ . Зокрема, визначаються залежності порогу перколяції та перколяційних критичних індексів провідності від характеристик системи. На прикладі експоненціально-спадних профілів досліджується вплив електричної неоднорідності профілю провідності оболонки на перколяцію. Отримані результати застосовуються до опису експериментальних даних для систем на основі матриці KCl, у яку дисперговано частинки Ag, покриті проникним оксидним шаром.

#### 4.1. Особливості поведінки електричної провідності

Для зручності подальшого аналізу перейдемо до безрозмірних змінних  $x = \sigma_{\text{eff}}/\sigma_1$ ,  $x_i = \sigma_i/\sigma_1$  ( $i = 0, 1, 2$ ) та спершу розглянемо поведінку ефективної провідності у випадку електрично однорідних оболонок. Тоді рівняння (2.22а) набуває вигляду:

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

##### 4.1.1. Поріг електричної перколяції

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

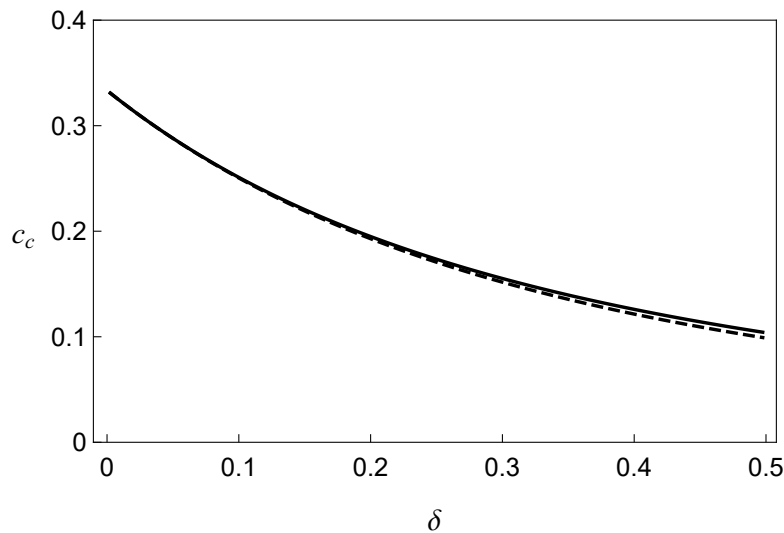


Рис. 4.1. Залежності положення порогу перколяції  $c_c$  від  $\delta$ , отримані за допомогою співвідношення (4.3) для функції  $\phi$  (2.18) для системи з проникними оболонками (неперервна лінія) та для функції  $\phi_t$  (2.19) для системи з твердими оболонками (штрихована лінія)

ненульовий

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

при  $c > c_c$ . Зшивання цих розв'язків при  $x_2 > 0$  у точці  $c = c_c$  можливе лише за умови, що

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

Це співвідношення й визначає положення порогу перколяції  $c_c$ . З нього випливає, що значення  $c_c$  визначається лише розміром оболонки та не залежить від її (ненульової) електричної провідності чи діелектричної проникності. Переходячи до границі  $x_2 \rightarrow 0$  або  $\delta \rightarrow 0$ , отримуємо значення порогу перколяції для системи твердих ядер  $c'_c = 1/3$ , що збігається зі значенням порогу для СМБ.

Для частинок з проникними оболонками залежність  $c_c$  від  $\delta$ , отримана за допомогою співвідношення (4.3) для функції  $\phi$  (2.18), показана на рис. 4.1 (неперервна лінія). Видно, що для значень товщини  $\delta \lesssim 0.5$  для знаходження  $c_c$

може бути використана функція  $\phi_t$  (2.19) для твердих оболонок (штрихована лінія).

#### 4.1.2. Ефективні критичні індекси провідності

За означенням, перколяційний критичний індекс провідності  $t$  вводиться для випадку нульової провідності матриці ( $x_0 = 0$ ). За цієї умови в околі порогу перколяції при  $c > c_c$  для ненульових  $\delta$  розв'язок (4.2) для  $x$  набирає 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 виразу видно, що в безпосередньому околі порогу перколяції перколяційний критичний індекс  $t$  ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  в рамках моделі дорівнює одиниці.

Критичний індекс  $s$  визначається для систем з ненульовою провідністю матриці ( $x_0 \neq 0$ ), для яких виконується нерівність  $x_0 \ll x_2, x_1$ . Якщо при  $c < c_c$  виконуються нерівності  $x \ll x_2 \ll 1$ , то рівняння (4.1) має наступний розв'язок в цій області концентрацій:

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

звідки видно, що в безпосередньому околі  $c_c$  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 скейлінговими законами (1.5) експериментальних даних з концентраційної залежності провідності, отриманих для деякого інтервалу  $c \in [c_1, c_2]$  поблизу  $c_c$ . 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 правильними в рамках розглядуваної моделі тільки для дуже вузьких концентраційних інтервалів поблизу  $c_c$ . Для більш широких інтервалів природно ввести ефе-

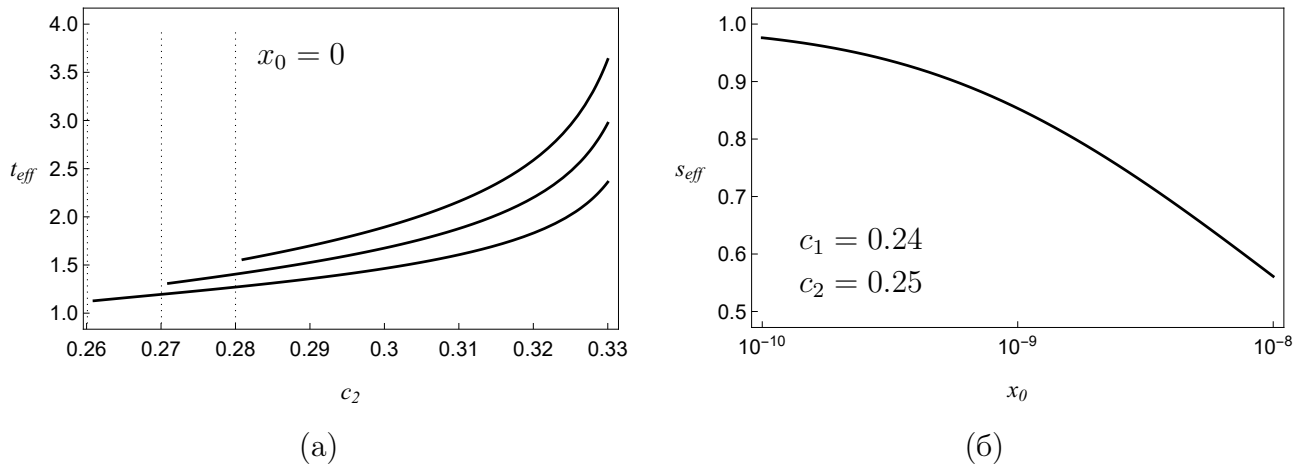


Рис. 4.2. Залежності ефективних критичних індексів: (а)  $t_{\text{eff}}$  від  $c_2$  при фіксованому  $c_1$  та непровідній матриці ( $x_0 = 0$ ); (б)  $s_{\text{eff}}$  від  $x_0$  з фіксованими  $c_1$  та  $c_2$ . Вертикальні точкові лінії відповідають значенням  $c_1$ ;  $\delta = 0.1$  ( $c_c \approx 0.251$ ) та  $x_2 = 5 \times 10^{-5}$

ктивні критичні індекси співвідношеннями

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

$$s_{\text{eff}} = -\ln \frac{\sigma_{\text{eff}}(c_2)}{\sigma_{\text{eff}}(c_1)} \bigg/ \ln \frac{c_c - c_2}{c_c - c_1}. \quad (4.6b)$$

З попередніх результатів та цих формул випливає, що значення індексів, які знаходяться з обробок експериментальних даних, залежать від інтервалу концентрацій, на якому вони вимірюються (рис. 4.2).

Для фіксованого  $\delta \neq 0$  значення індексу  $t_{\text{eff}}$  зростає з розширенням інтервалу  $[c_1, c_2]$  при фіксованому значенні  $c_1$  чи з його зсувом (при фіксованій ширині) до більших значень  $c$  (рис. 4.2a). Отримані за формулами (4.6a), (4.6b) теоретичні значення для цього індексу та індексу  $s_{\text{eff}}$  (рис. 4.2б) узгоджуються з їх типовими експериментальними значеннями: значення індексу  $t_{\text{eff}}$  може лежати у проміжку  $1.5 \div 2$  [71], і навіть мати й більші значення [71, 72]; значення індексу  $s_{\text{eff}}$  зазвичай лежать у проміжку  $0.7 \div 1.0$  [71].

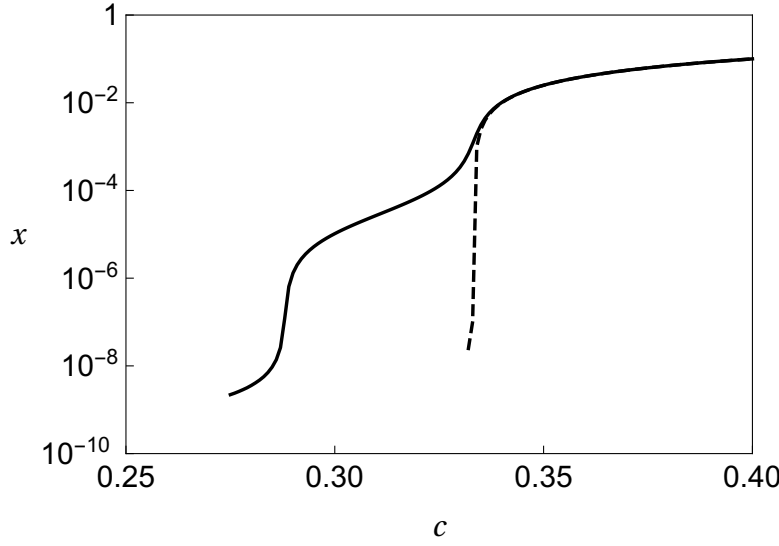


Рис. 4.3. Ефекти перколяції (штрихована лінія,  $\delta = 0$ ) та “подвійної” перколяції (неперервна лінія,  $\delta = 0.05$ );  $x_0 = 1 \times 10^{-10}$ ,  $x_2 = 5 \times 10^{-5}$

#### 4.1.3. Ефект “подвійної” перколяції

Для проміжних значень  $x_2$  ( $x_0 \ll x_2 \ll 1$ ;  $\delta \neq 0$ ) можливим є ефект подвійної перколяції, який полягає у появі двох добре виражених послідовних перколяційних переходів ефективної провідності  $x$  (рис. 4.3). Перший з’являється за рахунок утворення перколяційного кластера в системі проникних оболонок; другий – за рахунок прямого контакту більш провідних ядер. Цей ефект може спостерігатися, наприклад, для рідкокристалічних систем з диспергованими багатостінними нанотрубками [57] або при використанні двокомпонентної матриці [135, 136].

Поріг перколяції  $c_c$  для першого переходу знаходиться із співвідношення (4.3), а критичні індекси в безпосередньому його околі дорівнюють одиниці. З урахуванням нерівності  $x_2 \ll 1$  положення другого порогу  $c'_c$  та відповідні критичні індекси в його околі знайдемо, розклавши розв’язок (4.2) в ряд 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  $c'_c$  домінуючим буде другий доданок у квадратних дужках, тож  $s = 1$ .

Зазначимо, що наведені тут значення критичних індексів відносяться до безпосередніх околів  $c_c$  та  $c'_c$ ; будь-які невеликі відхилення від цих областей ведуть до заміни цих значень на ефективні, що даються формулами (4.6а), (4.6б).

#### 4.1.4. Випадок електрично неоднорідних оболонок

Для знаходження порогу перколяції  $c_c$  для модельної системи з електрично неоднорідним профілем оболонок розглянемо рівняння (2.28) у зазначених безрозмірних змінних

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

та проаналізуємо його для системи з непровідною матрицею. Знову маємо два фізично-змістовних розв'язки: 1) тривіальний  $x = 0$  при  $c < c_c$ ; 2) нетривіальний при  $c > c_c$ , який знаходиться із співвідношення:

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

Виходячи з умови неперервного зшивання цих двох розв'язків у точці  $c_c$ , для знаходження положення останньої достатньо в (4.8) покласти  $x = 0$  та  $c = c_c$ . Дістаємо наступне рівняння для  $c_c$ :

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

З нього видно, що значення  $c_c$  не залежить від величини і розподілу провідності міжфазних шарів, а визначається лише їх геометричним розміром.

Аналіз критичних індексів в моделі був проведений на прикладі профілю провідності оболонок виду

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\max} \exp \left[ - \left( \frac{u}{\delta} \right)^p \ln \left( \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \right) \right] \quad (4.9)$$

при різних значеннях степеня  $p \geq 1$ ; тут  $\sigma_{\max}$  та  $\sigma_{\min}$  – значення провідності оболонки при відповідно  $u = 0$  та  $u = \delta$ . Для числового аналізу індексу  $t_{\text{eff}}$

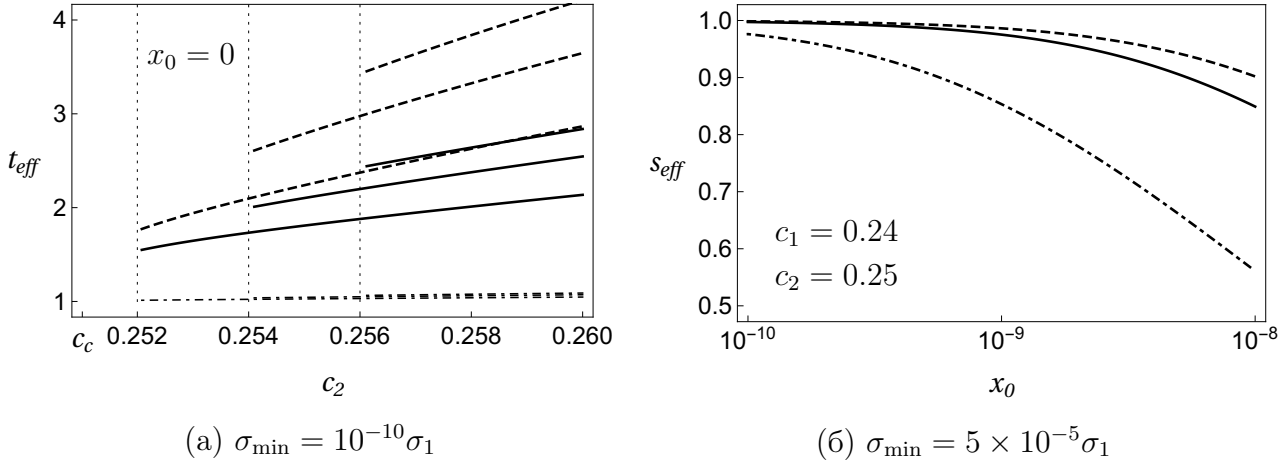


Рис. 4.4. Залежності ефективних критичних індексів: (а)  $t_{\text{eff}}$  від  $c_2$  при фіксованому  $c_1$  та непровідній матриці; (б)  $s_{\text{eff}}$  від  $x_0$  з фіксованими  $c_1$  та  $c_2$ . Штрих-пунктирні лінії – дані для електрично однорідного профілю при  $\sigma_2/\sigma_1 = 5 \times 10^{-5}$ ; неперервні та штриховані лінії – результати для профілю (4.9) при відповідно  $p = 1$  та  $p = 2$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$ . Вертикальні точкові лінії відповідають значенням  $c_1$ ;  $\delta = 0.1$  ( $c_c \approx 0.251$ )

(див. рис. 4.4а) бралися значення  $\sigma_{\min} = 10^{-10}\sigma_1$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$  та розглядалися випадки  $p = 1$  та  $p = 2$  (відповідно неперервна та штрихована лінії). Оскільки цей індекс визначається для випадку нульової провідності матриці, то щоб справджувалася рівність  $\sigma_2(\delta) = \sigma_0 = 0$ , до профілю додавалася величина  $(-\sigma_{\min})$ . Індекс  $s_{\text{eff}}$ , за означенням, вводиться для систем з  $x_0 \ll x_2$  та  $x_0 \ll 1$ , тому значення параметрів профілю (4.9) бралися  $\sigma_{\min} = 10^{-5}\sigma_1$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$  для значень  $p = 1$  та  $p = 2$ , величина  $x_0$  змінювалася від  $10^{-10}$  до  $10^{-8}$ . У порівнянні з випадком однорідної оболонки (штрих-пунктирні лінії) залежність  $t_{\text{eff}}$  для профілю (4.9) має більший кут нахилу, який зростає при збільшенні значення  $p$  та має більшу область значень (рис. 4.4а). Якісна поведінка  $s_{\text{eff}}$  (рис. 4.4б) теж схожа на поведінку цього індексу у випадку електрично однорідної оболонки (рис. 4.2), але теж змінюються нахил та область його значень.



## 4.2. Поведінка ефективної квазістатичної діелектричної проникності

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

$$y = x \frac{(1 - \phi) \frac{(2x + 1)^2}{(2x + x_0)^2} y_0 + c y_1 + (\phi - c) \frac{(2x + 1)^2}{(2x + x_2)^2} y_2}{(1 - \phi) \frac{(2x + 1)^2}{(2x + x_0)^2} x_0 + c + (\phi - c) \frac{(2x + 1)^2}{(2x + x_2)^2} x_2}. \quad (4.10)$$

За умови  $x \ll 1$  для розглядуваних систем можливі наступні чотири типи поведінки  $y$  поблизу порогу перколяції.

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 ( $c > c_c$ ) аномально зростає:

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

що відповідає відомому результату [137]. При  $x_0 \neq 0$  перший доданок у чисельнику (4.10) стає обмеженим в точці  $c = c_c$ , а максимальне значення  $y$  – обмеженим зверху та спадає при зростанні  $x_0$  (рис. 4.5). Положення максимуму зсувається до менших концентрацій з ростом  $\delta$  (рис. 4.6). Через те, що положення порогу перколяції визначається лише геометричними характеристиками частинок і оболонок (див. рівняння (4.3)), положення максимуму  $y$  не буде залежати від електричних характеристик компонентів.

2. Система знаходиться вище порогу перколяції  $c'_c$  ( $c \geq 1/3$ ) 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 (4.10).

Тоді:

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

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  $\sigma_{\text{eff}} \ll \sigma_2$ ). 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 цій та попередній залежностях  $y$  практично не залежать від проникностей  $y_i$  компонентів системи та в безпосередньому околі  $c_c$  дорівнюють одиниці.

4. Система знаходиться в околі порогу перколяції  $c_c$  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 в знаменнику домінуючими є перший та третій доданки,

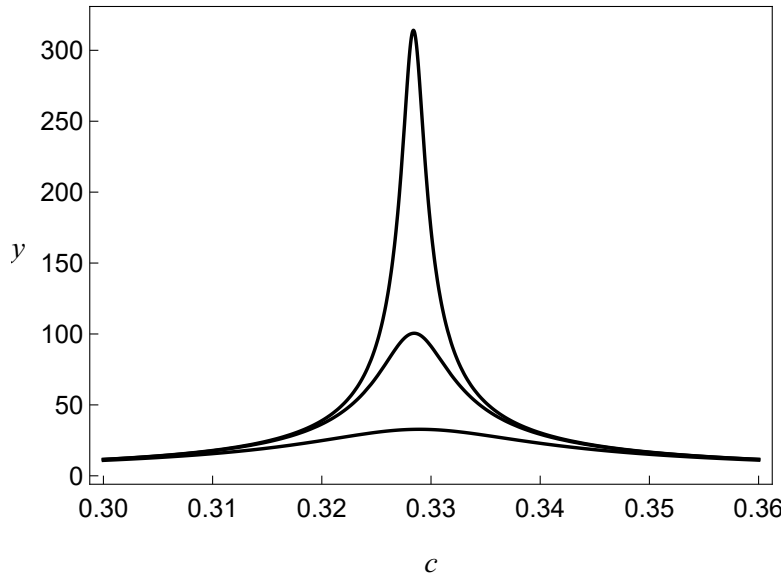


Рис. 4.5. Вплив провідності матриці на ефективну діелектричну проникність.

Згори вниз:  $x_0 = 1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ , та  $1 \times 10^{-4}$ . Інші параметри:  $y_1 = 1.5$ ,  $y_2 = 1$ ,  $x_2 = 0.05$ ,  $\delta = 0.005$

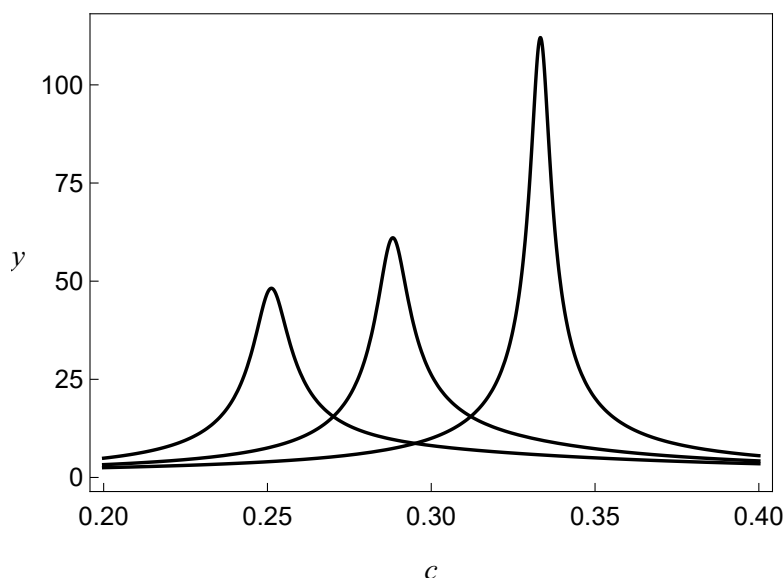


Рис. 4.6. Вплив товщини оболонки на ефективну діелектричну проникність. Справа наліво:  $\delta = 0, 0.05$  та  $0.10$ . Інші параметри:  $y_1 = 1.5$ ,  $y_2 = 1$ ,  $x_0 = 1 \times 10^{-5}$ ,  $x_2 = 0.05$

тож очікується, що проникність веде себе як  $y = ax/(1 + bx^2)$ , де коефіцієнти  $a$ ,  $b$  легко знайти з (4.10). Якщо порогів перколяції кілька (рис. 4.3), то схожа поведінка проникності виникає поблизу кожного з них (рис. 4.7).

### 4.3. Порівняння з експериментальними даними

В роботах [9,10] представлено експериментальні дані з концентраційної залежності ефективних квазістатичних діелектричної проникності та електричної провідності систем на основі KCl з диспергованими в матрицю 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 вказані в роботі.

На рис. 4.8 представлено результати обробки даних для двох серій екс-

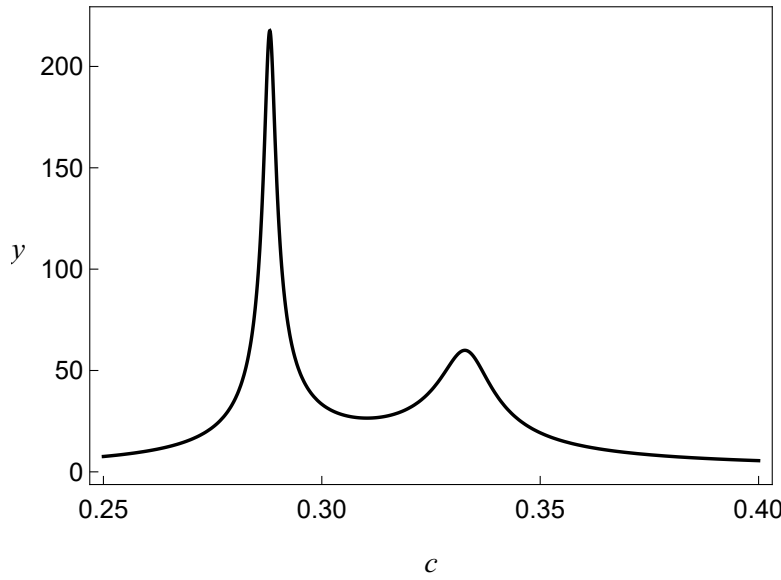


Рис. 4.7. Ефективна проникність при подвійній перколяції;  $x_0 = 1 \times 10^{-8}$ ,  $x_2 = 5 \times 10^{-4}$ ,  $y_1 = 1.5$ ,  $y_2 = 1$ ,  $\delta = 0.05$

периментальних 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 можна скористатися моделлю з однорідною оболонкою (2.22б). Виявилось, що ця модель дає ліпші результати, ніж скейлінгові закони (точкові лінії).

Дані для електричної провідності [10] були отримані для околу порогу перколяції, де провідність зростає на 7 порядків при зміні об'ємної концентрації лише на 1%. На рис. 4.9а представлено результати обробки цих даних в рамках моделей (див. рис. 4.9б) з однорідною оболонкою (2.22а) (штрихпунктирна лінія) та неоднорідною оболонкою (2.28) (неперервна лінія) з профілем провідності (4.9) при  $p = 3.2$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$ ,  $\sigma_{\min} = 1$  См/м. Значення  $\sigma_{\min}$  за порядком величини відповідає значенню провідності суміші порошків AgO та Ag<sub>2</sub>O [138].

Електрично неоднорідна структура профілю може відображати ефект тунелювання електронів, для якого залежність тунельної провідності  $\sigma_{\text{tun}}$  від відстані від поверхні частинки до даної точки виражається у вигляді експо-

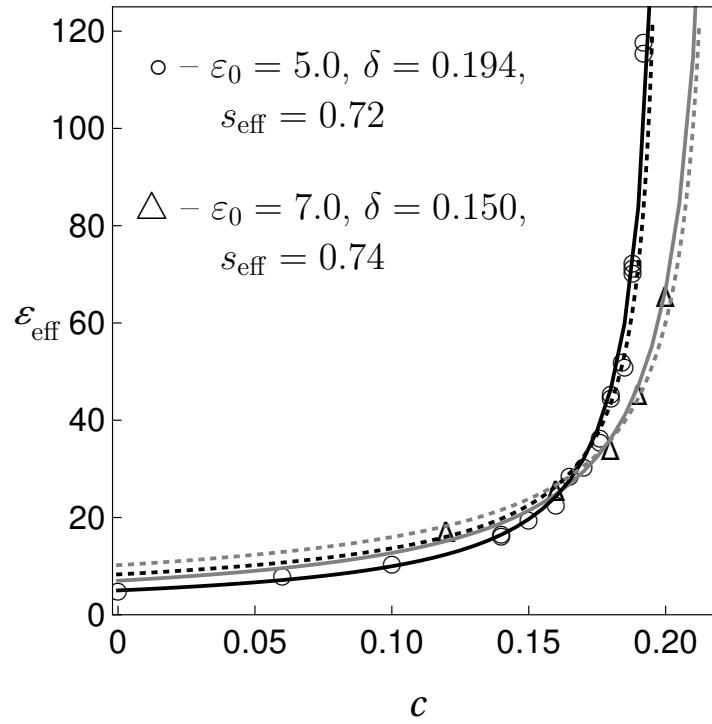


Рис. 4.8. Залежності ефективної діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  нанокомпозитів KCl–Ag від концентрації частинок Ag, покритих проникною оксидною плівкою за даними експерименту [9] (маркери) та їх обробки за: 1) скейлінговими законами [9] застосованими до даних при  $c > 0.11$  (точкові лінії); 2) за співвідношенням (2.226) при  $\sigma_0 \approx 3.13 \times 10^{-8}$  См/м,  $\sigma_1 \approx 6.25 \times 10^7$  См/м,  $\sigma_2 \approx 250$  См/м (неперервні лінії)

ненціального закону [72]

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

де  $\sigma_{\text{cont}}$  – контактна провідність між частинками;  $\delta_h = \xi/R_1$  – відношення характерної довжини тунелювання  $\xi$ , що має величину порядку кількох нанометрів, до радіуса ядра частинки. Дійсно, якщо обмежитись лінійним членом у розкладі показника експоненти профілю (4.9) в ряд за  $u - \delta$  в околі  $u = \delta$ , то отримуємо профіль (див. рис. 4.9б, штрихована лінія)

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\min} \exp \left[ -p \ln \left( \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \right) \frac{u - \delta}{\delta} \right]. \quad (4.11)$$

При розрахунку  $\sigma_{\text{eff}}$  для цього профілю за тими самими параметрами, що були використані для побудови неперервної лінії на рис. 4.9а, отримуємо досить добре узгодження з експериментом (див. рис. 4.9а, штрихована лінія),

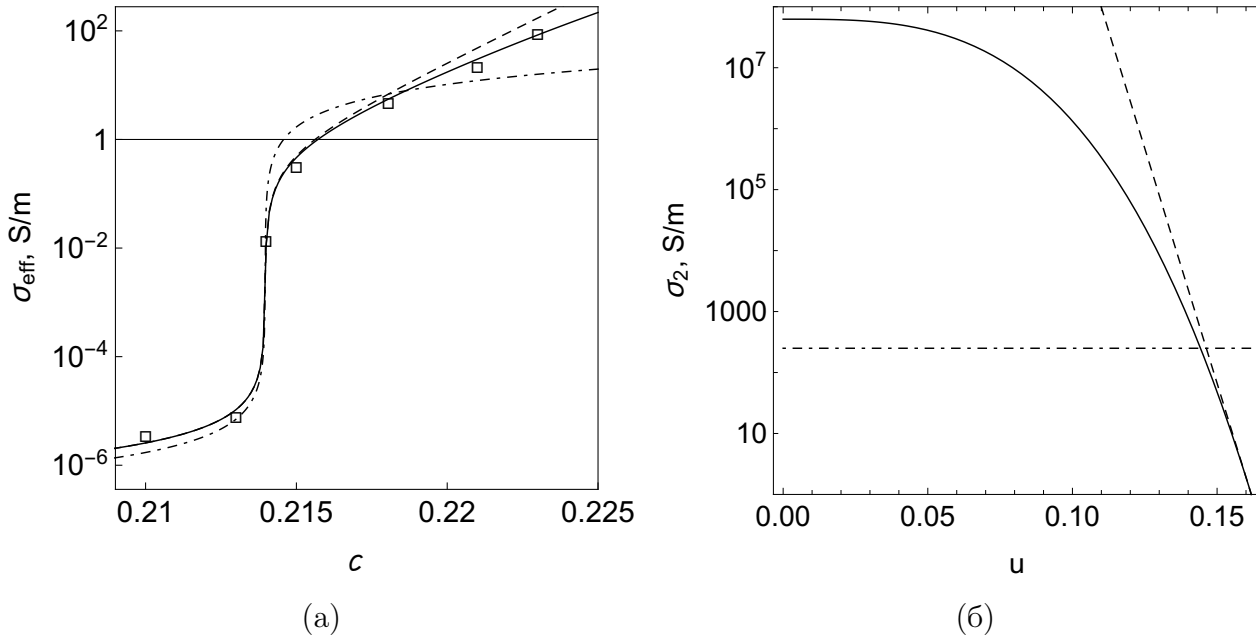


Рис. 4.9. а) Залежність ефективної провідності систем KCl-Ag [10] від концентрації частинок Ag, покритих проникним оксидним шаром, в околі порогу перколяції та результати її обробки за допомогою однорідного профілю при  $x_2 = 4 \times 10^{-6}$ ,  $x_0 = 5 \times 10^{-16}$  (штрих-пунктирна лінія, рис. б) та неоднорідних профілів (4.9) та (4.11) при  $p = 3.2$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$ ,  $\sigma_{\min} = 1$  См/м,  $x_0 = 7.5 \times 10^{-16}$  (відповідно неперервна та штрихована лінії, рис. б). Решта параметрів:  $\sigma_1 \approx 6.25 \times 10^7$  См/м,  $\delta \approx 0.162$  ( $c_c \approx 0.214$ )

яке можна покращити, зменшивши значення  $p$ . Оцінки значення  $\xi$  за знайденими параметрами знаходяться у межах від 0.4 до 1.0 нанометра для значень відповідно  $\sigma_{\text{cont}} = \sigma_1 \div 10^{-5} \sigma_1$ .

Ближня до поверхні ядра ділянка профілю (4.9) впливає на формування значення  $\sigma_{\text{eff}}$  в області концентрацій, для яких вимірювання провідності не проводилися. Тому за видом цієї ділянки не можливо робити висновки про ефекти, що присутні на цьому проміжку концентрацій. Зокрема, для наночастинок металів відомим є так званий spill-out ефект [139] з характерною товщиною шару spill-out електронів порядку сотих нанометра, що повинен відповідати ділянці профілю, яка безпосередньо прилягає до ядра.

Ефективні критичні індекси провідності для цих даних можна відновити (див. рис. 4.10) із залежності логарифма відносної ефективної провідності

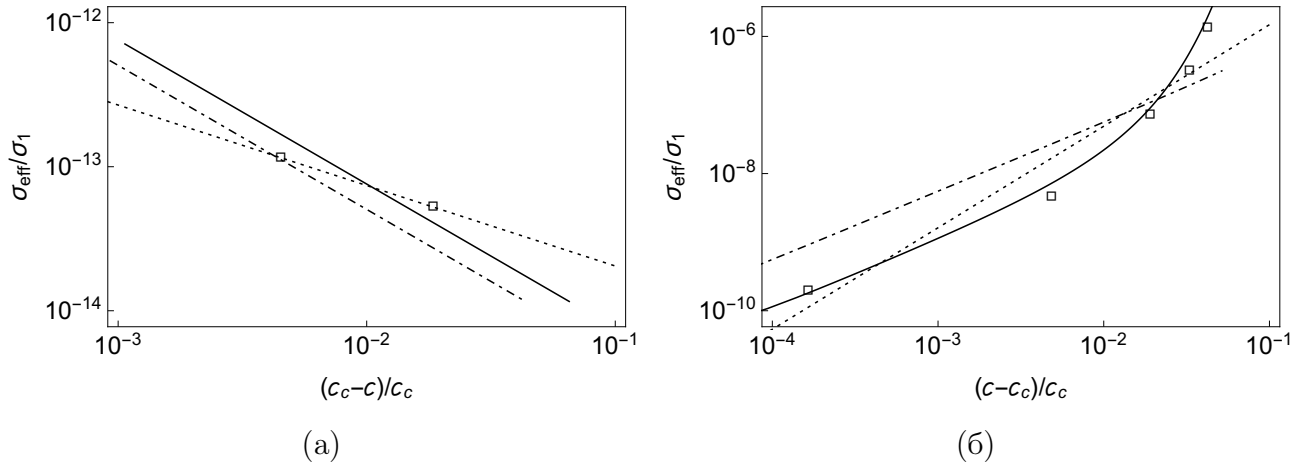


Рис. 4.10. Залежність (у логарифмічних масштабах) відносної ефективної провідності систем KCl-Ag [10] від відносної відстані до порогу перколяції в областях а)  $c < c_c$  та б)  $c > c_c$ . Неперервні ( $s_{\text{eff}} \approx 0.99$ ,  $t_{\text{eff}} \approx 1.09 \div 1.60$ ) та штрих-пунктирні ( $s_{\text{eff}} \approx 0.68$ ,  $t_{\text{eff}} \approx 1.00 \div 1.01$ ) лінії – результати їх обробки, що були представлені на рис. 4.9; точкові лінії – результати підгонки за допомогою (1.5) методом найменших квадратів ( $s_{\text{eff}} \approx 0.56$ ,  $t_{\text{eff}} \approx 1.48$ )

від логарифма відстані в термінах концентрації від порогу перколяції в областях  $c < c_c$  та  $c > c_c$ . Для індексу  $s_{\text{eff}}$  результат  $s_{\text{eff}} \approx 0.56$ , отриманий за допомогою (1.5) методом найменших квадратів, та результат  $s_{\text{eff}} \approx 0.68$  для однорідної оболонки лежать досить близько. Результат для неоднорідного профілю  $s_{\text{eff}} \approx 0.99$  є близьким до результату моделі ефективного середовища Бруггемана. Для індексу  $t_{\text{eff}}$  результат, отриманий за допомогою (1.5) методом найменших квадратів,  $t_{\text{eff}} \approx 1.48$  лежить у межах значень, отриманих для неоднорідного профілю (4.9),  $t_{\text{eff}} \approx 1.09 \div 1.60$ ; однорідний профіль дає результат моделі ефективного середовища  $t_{\text{eff}} \approx 1.00 \div 1.01$ . Всі критичні індекси розраховані для інтервалів  $[c_1, c_2]$ , де значення концентрацій відповідають експериментальним точкам. Відзначимо, що це лише оціночні інтерполяції, виконані для дуже незначної кількості наявних точок.

#### 4.4. Висновки

Показано, що положення порогу перколяції в системах типу ізолятор - провідник з провідним міжфазним шаром залежить лише від товщини обо-

лонки. Теоретично продемонстровано неуніверсальність перколяційних критичних індексів провідності для розглянутих модельних систем, їх залежність від концентраційного інтервалу, що використовується для їх вимірювання, та характеру неоднорідності профілю електричної провідності оболонок. Модель передбачає існування ефекту подвійної перколяції у системах з проміжним значенням провідності оболонок ( $\sigma_0 \ll \sigma_2 \ll \sigma_1$ ).

На прикладі модельних профілів провідності оболонки проаналізовано вплив характеру їх неоднорідності на ефективну провідність дисперсної системи в околі порогу електричної перколяції. Показано, що за результатами експериментальних даних можна встановити, щонайменше якісно, структуру цього профілю та, отже, отримати інформацію щодо його можливої фізичної природи. Зокрема, в розглянутому нанокompозиті KCl–Ag неоднорідна структура профілю провідності проникної оксидної оболонки частинок Ag 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 при достатньо високих концентраціях диспергованих частинок (наприклад, spill-out ефекту), за цими даними не можливо виявити внаслідок відсутності експериментальних даних для цих концентрацій.

Результати розділу представлено в публікаціях [118, 140].



## РОЗДІЛ 5

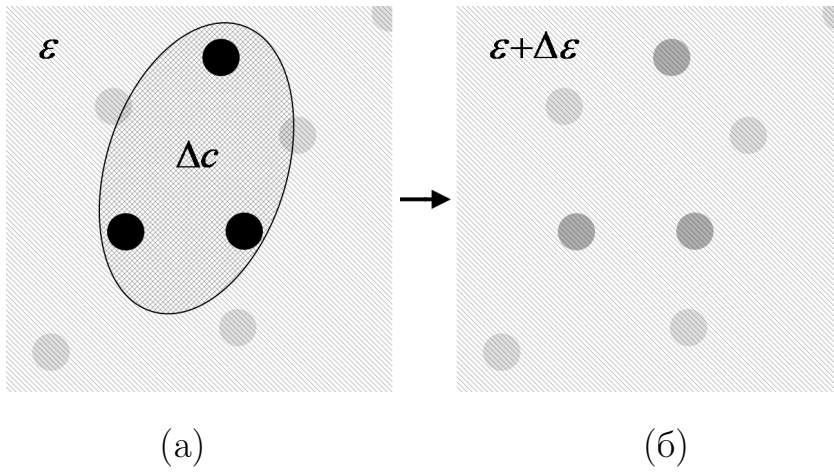
### КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО ПІДХОДУ В РАМКАХ МКГ

В даному розділі МКГ застосовується для критичного аналізу диференціальних схем обчислення ефективної комплексної діелектричної проникності неупорядкованих тривимірних систем. Аналіз ведеться на прикладі системи твердих діелектричних куль в діелектричній матриці. Спершу МКГ формулюється у більш зручній для цього аналізу формі та показується як в рамках останньої можна відновити класичну асиметричну модель Бруггемана. Далі МКГ використовується для побудови загальних диференціальних рівнянь для діелектричної проникності, з яких знаходяться умови застосування асиметричної моделі Бруггемана. Показується, що спроби покращити ці підходи ведуть до результатів, які порушують межі Хашина-Штрікмана.

#### 5.1. Асиметрична модель Бруггемана та диференціальний підхід

Розглянемо систему  $\mathcal{D}_0$  діелектричних куль, диспергованих в діелектричній матриці, та припустимо, що значення ефективної діелектричної проникності відомо при деякій концентрації  $c$  включень та дорівнює  $\varepsilon$ . Ставиться задача знайти ефективну проникність  $\varepsilon' = \varepsilon + \Delta\varepsilon$  цієї системи після збільшення концентрації частинок на малу величину  $\Delta c$  за умови, що розподіл частинок до та після додавання нових частинок є рівноважним (див. рис. 5.1).

Одним з можливих варіантів розв'язання цієї задачі є асиметрична модель Бруггемана (АМБ) [33]: вважається, що нова порція частинок (з концентрацією  $\Delta c / (1 - c)$  в області, вільній від вже присутніх в системі частинок) після її додавання може розглядатися окремо на фоні матриці з ефективною проникністю  $\varepsilon$ . 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 та матрицею. Тому, вважаючи концентрацію  $\Delta c/(1 - c)$  достатньо малою, нову проникність  $\varepsilon'$  можна шукати в рамках підходу МГ (1.2) для частинок нової порції в матриці з проникністю  $\varepsilon$ :

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon'} = \frac{\Delta c}{1 - c} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1}. \quad (5.1)$$

Підставляючи в це рівняння  $\varepsilon' = \varepsilon + \Delta\varepsilon$ , отримуємо рекурсивне співвідношення для знаходження ефективної проникності системи при різних концентраціях частинок. Числові методи розв'язання цього співвідношення носять назву поступового (incremental) підходу Максвела-Гарнетта [141, 142].

Утримуючи лише члени першого порядку малості за  $\Delta c$ ,  $\Delta\varepsilon$  та вважаючи їх нескінченно малими, з (5.1) отримуємо диференціальне рівняння

$$\frac{dc}{1 - c} = \frac{d\varepsilon (2\varepsilon + \varepsilon_1)}{3\varepsilon (\varepsilon_1 - \varepsilon)}, \quad (5.2)$$

що має особливість в точці  $c = 1$ ; його розв'язок в цій точці має задовольняти рівність  $\varepsilon = \varepsilon_1$ . Співвідношення АМБ для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  отримуємо, інтегруючи ліву частину (5.2) в межах від нуля до  $c$  та праву – від  $\varepsilon_0$  до  $\varepsilon_{\text{eff}}$ :

$$1 - c = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1} \left( \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\text{eff}}} \right)^{1/3}. \quad (5.3)$$

Аналогічним чином можна знайти співвідношення АМБ для випадку, коли порції частинок віднімаються [143]:

$$-\frac{dc}{c} = \frac{d\varepsilon (2\varepsilon + \varepsilon_0)}{3\varepsilon (\varepsilon_0 - \varepsilon)}; \quad (5.4)$$

$$c = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} \left( \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{\text{eff}}} \right)^{1/3}. \quad (5.5)$$

Узагальнення цього методу для комплексних проникностей носить назву моделі Бруггемана-Ханая або Максвела-Вагнера-Ханая [143, 144].

Результати АМБ добре застосовні до емульсій типу вода - олія/олія - вода при частотах тестуючого поля порядку ГГц [144], пористих осадових порід [143] тощо. Диференціальний підхід може бути використаний для отримання й інших відомих результатів, наприклад, поширених в технічній літературі правил Ліхтенекера (1.1) [17] та підходу Луенги для двокомпонентних систем з малою різницею провідностей компонентів [145]. Підкреслимо, що диференціальний підхід побудовано на базі методу МГ з залученням припущень підходу ефективного середовища Бруггемана, тому слід очікувати, що він має ті ж самі обмеження, що й ці базові підходи.

## 5.2. Побудова диференціальної схеми в рамках МКГ

Для того, щоб розвинути диференціальну схему в рамках МКГ, переформулюємо його у більш зручній для аналізу, але еквівалентній формі. Для початку перейдемо до квазістатичного наближення ( $k_0 \rightarrow 0$ ) у виразі для пропагатора (2.8):

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

та підставимо його до інтегрального рівняння (2.7) для напруженості електричного поля  $\mathbf{E}$ :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_f}\mathbf{E}(\mathbf{r}) - \int_V d\mathbf{r}' \tau^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta\varepsilon(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (5.6)$$

Перенісши внесок від дельта-функції (другий доданок в (5.6)) у ліву сторону та поділивши обидві частини рівняння на  $(1 + \delta\varepsilon/3\varepsilon_f)$ , отримуємо наступне рівняння для  $\langle \mathbf{E} \rangle$ :

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \frac{3\varepsilon_f}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle \mathbf{E}_0 - 3\varepsilon_f \int_V d\mathbf{r}' \tau^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left\langle \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r}')}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right\rangle. \quad (5.7)$$

Для макроскопічно однорідних та ізотропних систем статистичне середнє під інтегралом залежить лише від  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ . Тому в силу кутової залежності  $\tau^{(2)}$  інтеграл обертається в нуль, а рівняння (5.7) можна записати наступним чином:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \xi \mathbf{E}_0, \quad \xi = \left\langle \frac{3\varepsilon_f}{3\varepsilon_f + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle. \quad (5.8)$$

Значення середньої індукції поля  $\langle \mathbf{D} \rangle$  можна знайти з виразу (1.6):

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_f \eta \mathbf{E}_0 + \langle \delta\varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (5.9)$$

записавши внесок  $\langle \delta\varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$  у явному вигляді та скориставшись аналогічними міркуваннями для підінтегрального виразу:

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

де позначено

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

Використовуючи цей результат та тотожність

$$\xi + \eta \equiv 1, \quad (5.10)$$

остаточно співвідношення (5.9) можна переписати у наступному вигляді:

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_f (1 + 2\xi) \mathbf{E}_0 = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (5.11)$$

Зазначимо, що розклавши  $\xi$  та  $\eta$  в ряди за параметром  $(-\delta\varepsilon/3\varepsilon_f)$ , ми отримуємо ітераційні розв'язки МКГ (1.10).

Підставляючи отримане рівняння (5.8) для  $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$  у праву частину рівняння (5.11) для  $\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle$ , з урахуванням тотожності (5.10) отримуємо

$$\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f = (\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_f)\eta. \quad (5.12)$$

Щоб знайти невідоме значення  $\varepsilon_f$ , аналогічно тому як було зроблено в розділі 2.3, користуємося граничними умовами для нормальних компонент полів на межі розділу гомогенізованого 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 (5.10), дає друге співвідношення між  $\varepsilon_f$  та  $\varepsilon_{\text{eff}}$ :

$$\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}} \eta. \quad (5.13)$$

Виділяючи  $\eta$  з рівнянь (5.12) та (5.13), знаходимо наступне рівняння:

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

Це рівняння має два корені: 1)  $\varepsilon_f = 0$ ; 2)  $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$ , які узгоджуються із зазначеними у розділі 2.3. Беручи до уваги другий розв'язок, отримуємо  $\eta = 0$ , тобто

$$\left\langle \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_{\text{eff}} + \delta\varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle = 0, \quad (5.14)$$

що збігається з результатом (1.12), знайденим з використанням варіаційного принципу Хашина-Штрікмана [4]. Це є базове співвідношення для подальшого аналізу.

Для отримання співвідношень АМБ (5.3), (5.5) за допомогою (5.14) будемо виходити з тих самих припущень, що були розглянуті в розділі 5.1. Нехай значення ефективної проникності  $\varepsilon$  відомо при деякій концентрації включень  $c = \langle \Pi_1(\mathbf{r}) \rangle$  (тут  $\Pi_1(\mathbf{r})$  – характеристична функція всіх частинок). При додаванні порції нових частинок з концентрацією  $\Delta c = \langle \Delta \Pi_1(\mathbf{r}) \rangle$  ( $\Delta \Pi_1(\mathbf{r})$  – характеристична функція порції нових частинок;  $\Pi_1 \cdot \Delta \Pi_1 = 0$ ) до системи

(виділена область на рис. 5.1(а)) проникність системи зміниться на  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$  (рис. 5.1(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 займає область, вільну від всіх доданих частинок, тобто її характеристична функція дорівнює  $(1 - \Pi_1(\mathbf{r}) - \Delta\Pi_1(\mathbf{r}))$ . Тоді  $\delta\varepsilon$  після додавання нової порції частинок можна записати у вигляді

$$\begin{aligned}\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r}) &= (\varepsilon - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - \Pi_1(\mathbf{r}) - \Delta\Pi_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\Pi_1(\mathbf{r}) \approx \\ &\approx -\Delta\varepsilon[1 - \Pi_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\Delta\Pi_1(\mathbf{r}),\end{aligned}\quad (5.15)$$

де залишено лише члени першого порядку малості за  $\Delta\Pi_1$  (у розумінні його середнього значення) та  $\Delta\varepsilon$ ;  $\varepsilon$  в (5.14) також потрібно замінити на  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ :

$$\left\langle \frac{\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})} \right\rangle = 0. \quad (5.16)$$

Верхній індекс  $l$  у (5.15) позначає, що збільшується кількість частинок. Підставляючи (5.15) у (5.16), беручи до уваги умову ортогональності для характеристичних функцій

$$(1 - \Pi_1 - \Delta\Pi_1) \cdot \Delta\Pi_1 = 0$$

та ергодичну гіпотезу, статистичне усереднення в (5.16) можна розбити на усереднення по областях, зайнятих матрицею та новими частинками:

$$\begin{aligned}& - \left\langle \frac{\Delta\varepsilon[1 - \Pi_1 - \Delta\Pi_1]}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + \Delta\varepsilon[1 - \Pi_1 - \Delta\Pi_1]} \right\rangle + \left\langle \frac{(\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\Pi_1}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\Pi_1} \right\rangle \approx \\ & \approx -\frac{\Delta\varepsilon}{3\varepsilon}(1 - c) + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1}\Delta c = 0.\end{aligned}$$

Тут знову були залишені члени першого порядку малості за  $\Delta\varepsilon$  та  $\Delta c$ . Переходячи до інфінітезимальних змінних  $d\varepsilon$  та  $dc$ , отримуємо диференціальне рівняння (5.2).

За такою ж схемою можна отримати рівняння (5.4), розглядаючи зменшення кількості включень як додавання малих порцій фази матриці. Тепер включення розглядаються в якості “матриці”, а матриця – в якості “включень” з характеристичною функцією  $\Pi_0 = (1 - \Pi_1)$ . Порція фази матриці

з характеристичною функцією  $\Delta\Pi_0 = -\Delta\Pi_1$  додається до системи замість вже присутніх частинок, характеристичною функцією яких після додавання є  $(1 - \Pi_0 - \Delta\Pi_0)$ . Відповідно

$$\begin{aligned}\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r}) &= (\varepsilon - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - \Pi_1(\mathbf{r}) - \Delta\Pi_1(\mathbf{r})] + \\ &\quad + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\Pi_1(\mathbf{r}) \approx \\ &\approx -[1 - \Pi_0(\mathbf{r})]\Delta\varepsilon + (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\Pi_0(\mathbf{r}) = \\ &= -\Pi_1(\mathbf{r})\Delta\varepsilon - (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\Pi_1(\mathbf{r}).\end{aligned}\tag{5.17}$$

Підставляючи (5.17) до (5.16) та переходячи до нескінченно малих, отримуємо шукане друге диференціальне рівняння АМБ (5.4).

Факт отримання АМБ в рамках МКГ вказує на можливість побудувати та проаналізувати загальну диференціальну схему обчислення ефективних характеристик неупорядкованих дисперсних систем. Для цього спочатку розглянемо систему в рамках МКГ безпосередньо до додавання нової порції частинок та проаналізуємо вирази для  $\delta\varepsilon$  та  $\varepsilon_{\text{eff}}$  після її додаванні.

В системі діелектричних куль в діелектричній матриці локальні відхилення діелектричної проникності за рахунок компактної групи в околі точки  $\mathbf{r}$  визначаються виразом

$$\delta\varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) = (\varepsilon_0 - \varepsilon)[1 - \Pi_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\Pi_1(\mathbf{r}),\tag{5.18}$$

де  $\varepsilon$  – ефективна діелектрична проникність, сформована наявними компактними групами при деякій концентрації включень  $c = \langle\Pi_1\rangle$ . Припустимо, що інфінітезимальна зміна кількості включень в системі викликає малі зміни їх концентрації  $\Delta c = \langle\Delta\Pi_1\rangle$  та ефективної проникності  $\Delta\varepsilon$ . Тоді вираз (5.18) та співвідношення (5.14) набувають наступного вигляду:

$$\begin{aligned}\tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) &= (\varepsilon_0 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - (\Pi_1(\mathbf{r}) + \Delta\Pi_1(\mathbf{r}))] + \\ &\quad + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[\Pi_1(\mathbf{r}) + \Delta\Pi_1(\mathbf{r})];\end{aligned}\tag{5.19}$$

$$\left\langle \frac{\tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r})}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + \tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r})} \right\rangle = 0.\tag{5.20}$$

Нехтуючи членами других порядків малості за  $\Delta c$  та  $\Delta \varepsilon$ , (5.19) можна записати у вигляді суми трьох доданків:

$$\begin{aligned} \tilde{\delta \varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) &\approx (\varepsilon_0 - \varepsilon)[1 - \Pi_1(\mathbf{r})] - (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta \Pi_1(\mathbf{r}) - [1 - \Pi_1(\mathbf{r})]\Delta \varepsilon \\ &\quad + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\Pi_1(\mathbf{r}) + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\Delta \Pi_1(\mathbf{r}) - \Pi_1(\mathbf{r})\Delta \varepsilon = \\ &= \delta \varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) + \delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r}) + \delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (5.21)$$

де  $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r})$  – внесок (5.18) початкової (до додавання частинок) компактної групи;  $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})$  – внесок (5.15), що враховує вплив нових частинок на  $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$ ;  $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r})$  – внесок (5.17), що враховує вплив зміни кількості матриці на  $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$ . Підставляючи (5.21) у (5.20) та переходячи до інфінітезимальних приростів, отримуємо диференціальне рівняння

$$\begin{aligned} &\left[ dc \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1} - (1 - c) d\varepsilon \frac{3\varepsilon_0}{(2\varepsilon + \varepsilon_0)^2} \right] - \\ &\quad - \left[ dc \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_0} + c d\varepsilon \frac{3\varepsilon_1}{(2\varepsilon + \varepsilon_1)^2} \right] = 0, \end{aligned} \quad (5.22)$$

що є диференціальною формою рівняння (1.3).

Таким чином, в рамках МКГ зміни  $\varepsilon$ , що викликані додаванням малої порції частинок, не зводяться лише до внесків  $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$ , викликаних тільки цими частинками, як в АМБ, але ще й обумовлені змінами в самій матриці (внесок  $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$ ) та станом системи безпосередньо перед додаванням цієї порції (внесок  $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$ ). Класичні співвідношення АМБ (5.3), (5.5) отримуємо, якщо знехтуємо внесками відповідно  $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$  та  $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$  або  $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$  та  $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$ . Якщо значення  $c$  настільки мале, що  $c\Delta \varepsilon$  можна вважати величиною другого порядку малості, то можна знехтувати першим доданком у виразі (5.17) для  $\delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$ . Однак це не дозволяє знехтувати другим доданком та внеском  $\delta \varepsilon_{\text{CGA}}$  в (5.21) частинок перед додаванням нової порції. Додатково припустивши, що різниця між діелектричними проникностями компонентів  $|\varepsilon_0 - \varepsilon_1|$  мала, можна знехтувати другими доданками у виразах (5.17) та (5.18). Перший доданок  $(\varepsilon_0 - \varepsilon)$  у виразі (5.18) є малою величиною порядку  $c$ , що гарантує виконання співвідношення  $\varepsilon \approx \varepsilon_0 + O(c)$ , яке відображає основне припущення АМБ: матрицею для нових порцій частинок є поточне ефективне середовище. Ці припущення



дозволяють знехтувати виразом у другій квадратній дужці в (5.22) та звести це рівняння до вигляду (5.2).

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

Таким чином, співвідношення АМБ (5.3), (5.5) справджуються лише за умов, що:

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

Розглядаючи ситуації, коли справджується лише одна з цих умов, можна спробувати модифікувати класичні співвідношення АМБ.

### 5.3. Модифікації підходу АМБ та їх аналіз

Спершу розглянемо низькоконцентраційний випадок:

$$\tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}^{(l)} \approx \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)} + \delta\varepsilon_{\text{CGA}}, \quad (5.23)$$

та знехтуємо лише другою квадратною дужкою в (5.22). Дістаємо наступне диференціальне рівняння:

$$\frac{dc}{1-c} = d\varepsilon \frac{3\varepsilon_0(2\varepsilon + \varepsilon_1)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon)(2\varepsilon + \varepsilon_0)^2}. \quad (5.24)$$

Це рівняння також можна отримати прямою підстановкою (5.23) в (5.20).

Аналогічна процедура для висококонцентраційного випадку (нехтуємо першою квадратною дужкою в (5.22)) дає

$$\begin{aligned} \tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}^{(h)} &\approx \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)} + \delta\varepsilon_{\text{CGA}}, \\ \frac{dc}{c} &= -d\varepsilon \frac{3\varepsilon_1(2\varepsilon + \varepsilon_0)}{(\varepsilon_0 - \varepsilon)(2\varepsilon + \varepsilon_1)^2}. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Рівняння (5.24) та (5.25) є поліпшеними диференціальними співвідношеннями у тому сенсі, що вони частково враховують, за рахунок внеску  $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$ , взаємодію зі складовими системи до додавання нової порції частинок. Після інтегрування цих рівнянь отримуємо наступні співвідношення для випадків

відповідно низьких і високих концентрацій частинок:

$$\ln(1 - c) = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_1}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_0)^2} \ln \frac{3\varepsilon_0(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_0)} - \frac{2(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{eff}})}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_0)(2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_0)}; \quad (5.26)$$

$$\ln c = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_1}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1)^2} \ln \frac{3\varepsilon_1(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1)} - \frac{2(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}})}{(2\varepsilon_0 + \varepsilon_1)(2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1)}. \quad (5.27)$$

Можна було би очікувати, що в порівнянні зі співвідношеннями АМБ рівняння (5.26), (5.27) є більш точними, оскільки враховують більшу кількість ефектів. Для аналізу цього питання розглянемо верхню та нижню межі Хашина-Штрікмана (1.4) для діелектричної проникності розглядуваної системи:

$$\varepsilon^+ = \varepsilon_1 + \frac{3(1 - c)\varepsilon_1(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}{3\varepsilon_1 + c(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)}, \quad (5.28)$$

$$\varepsilon^- = \varepsilon_0 + \frac{3c\varepsilon_0(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{3\varepsilon_0 + (1 - c)(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}. \quad (5.29)$$

Легко показати, що рівняння (5.26) та (5.27) не задовільняють ці межі. Дійсно, розглянемо (5.26) для випадку  $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_0$  при концентраціях, коли  $\varepsilon_{\text{eff}} \sim \varepsilon_1$  (при  $|\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_1| \sim \varepsilon_1$ ):

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

Таким чином, значення  $\varepsilon_{\text{eff}}$  прямує до  $\varepsilon_1$  при  $c > (1 - e^{-1/2}) \approx 0.393$  та лежить вище верхньої межі  $\varepsilon^+ \approx 0.3\varepsilon_1$  для тих самих концентрацій. В області низьких концентрацій (5.26) збігається з (5.3) та лежить в рамках зазначених меж.

Розглядаючи співвідношення (5.27) для того ж самого випадку при концентраціях, коли  $\varepsilon_{\text{eff}} \sim \varepsilon_0$ , аналогічним чином отримуємо:

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

При  $c < e^{-2} \approx 0.135$ , маємо  $\varepsilon_{\text{eff}} \rightarrow \varepsilon_0$  та лежить нижче  $\varepsilon^- \approx 2\varepsilon_0$  при вказаній концентрації.

Для довільних значень  $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_0$  області концентрацій, в яких порушуються межі Хашина-Штрікмана, залежать від відношення  $\varepsilon_1/\varepsilon_0$ . Рисунок 5.2 демонструє випадок, коли  $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = 10^2$ . Видно, що оригінальні співвідношення

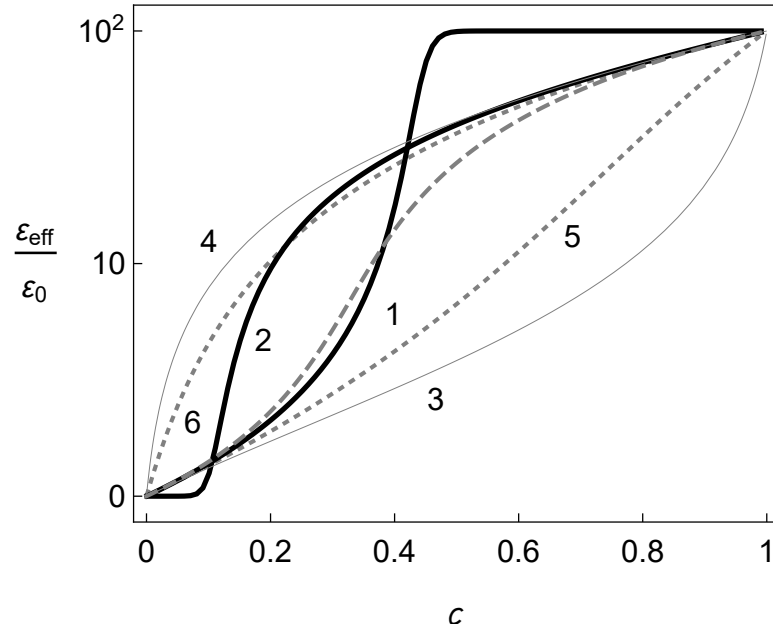


Рис. 5.2. Концентраційні залежності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  згідно з: модифікованими низько- (5.26) та високо- (5.27) концентраційними законами (відповідно лінії 1 та 2); нижня (5.29) та верхня (5.28) межі Хашина-Штрікмана (лінії 3, 4); МКГ (1.3) (штрихована лінія); класичні низько- (5.3) та високо- (5.5) концентраційні результати АМБ (лінії 5, 6). Було використано значення  $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = 10^2$

АМБ (5.3) та (5.5) задовільняють ці межі. Згідно з вище приведеними аргументами, цей факт ще не означає, що вони ліпші, ніж їх модифікації (5.26) та (5.27), а лише відображає складний 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  $\varepsilon_{\text{eff}}$  при зміні  $c$ . Іншими словами, проста екстраполяція результатів модифікованого підходу, отриманих для вузького концентраційного інтервалу, не дозволяє врахувати всі ефекти, що відіграють роль у формуванні  $\varepsilon_{\text{eff}}$  при інших концентраціях.

Зазначимо, що наведені результати кількісно підтверджують якісні аргументи [43,146] про те, що на високих концентраціях підходи АМБ та Максвелла-Вагнера-Ханая не повністю враховують міжчастинкові поляризаційні ефекти. Вони також пояснюють, чому на практиці часто доводиться модифікувати класичні диференціальні підходи, або навіть вводити допоміжні підгінні параметри, щоб розширити область застосування моделей [147,148]. Також вони узгоджуються з результатами методу скінченних елементів [149], який

показує, що при малих концентраціях зміни ефективної проникності, викликані додаванням нових порцій частинок, більші за ті, що передбачаються диференціальними методами.

#### 5.4. Висновки

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

1. Класичні диференціальні підходи АМБ є в загальному випадку фізично непослідовними та, строго кажучи, застосовними лише для розбавлених (відносно одного з компонентів) систем з близькими значеннями діелектричних проникностей компонентів. Лише при виконанні саме цих умов справджується основне припущення АМБ про те, що електродинамічна взаємодія нової порції частинок з вже присутніми еквівалентна взаємодії цих частинок з однорідним ефективним середовищем, що відповідає гомогенізованій системі безпосередньо перед моментом додавання.
2. Повна зміна  $\varepsilon_{\text{eff}}$  внаслідок додавання інфінітезимальних порцій наповнювача визначається як змінами концентраційного вмісту компонентів, так і станом системи безпосередньо перед моментом додавання. Ігноруючи внески від змін концентраційного вмісту окремих компонентів, можна отримати модифікації класичних законів АМБ.
3. Нові модифіковані закони, знову ж таки, можуть бути використані тільки для певних концентраційних інтервалів, поза якими їх передбачення виходять за межі Хашина-Штрікмана. Цей факт є результатом того, що за формування  $\varepsilon_{\text{eff}}$  на різних концентраційних інтервалах відповідають різні механізми. Проста екстраполяція результатів, отриманих для одного з інтервалів, на інші концентраційні інтервали не враховує механізми, відповідальні за формування  $\varepsilon_{\text{eff}}$  на цих інтервалах, та складний взаємозв'язок між їх індивідуальними внесками в

$\varepsilon_{\text{eff}}$ , а тому є необґрунтованою.

Отримані результати можуть бути узагальнені на випадок макроскопічно однорідних та ізотропних систем з комплексними проникностями компонентів.

Результати розділу представлено в публікації [150].

## 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 ізолятор - 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 ши-

рокий 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] Dudney N. J. Enhanced ionic conductivity composite electrolytes / N. J. Dudney // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1065–1072.
- [6] 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.
- [7] Przulski J. Effective medium theory in studies of conductivity of composite polymeric electrolytes / J. Przulski, M. Siekierski, W. Wieczorek // Electrichimica A. — 1995. — Vol. 40. — P. 2101–2108.
- [8] Wieczorek W. Polyether, Polyacrylamide, LiClO<sub>4</sub> Composite Electrolytes with Enhanced Conductivity / W. Wieczorek, K. Such, Z. Florjanczyk, J. R. Stevens // J. Phys. Chem. — 1994. — Vol. 98. — P. 6840–6850.
- [9] 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.
- [10] 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.

- [11] 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.
- [12] 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. 17–26.
- [13] *Dielectric Properties of Heterogeneous Materials: Progress in Electromagnetics Research* / Ed. by A. Priou. — Amsterdam: Elsevier, 1992.
- [14] 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.
- [15] Lichtenecker K. Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper / K. Lichtenecker // *Phys. Zeitschr.* — 1926. — Vol. 27. — P. 115–158.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Sheng P. *Homogenization and Effective Moduli of Materials and Media* / P. Sheng; Ed. by J. L. Ericksen, et al. — Berlin: Springer, 1986.
- [19] 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.
- [20] Sihvola A. *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications* / A. Sihvola. — The Institution of Engineering and Technology, 1999.

- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Maxwell J. C. Treatise on electricity and magnetism / J. C. Maxwell. — Oxford, 1873. — Vol. 1.
- [24] Rayleigh Sec. R. S. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium / R. S. Rayleigh Sec. // Phil. Mag. — 1892. — Vol. 34. — P. 481–502.
- [25] Maxwell-Garnett J. Colours in metal glasses and metallic films / J. Maxwell-Garnett // Trans. R. Soc. Lond. — 1904. — Vol. 203. — P. 385–420.
- [26] Lorentz H. A. Theory of electrons (reprint) / H. A. Lorentz. — Dover, New York (1952), 1870.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Wagner K. W. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen / K. W. Wagner // Arch. Elektrotech. — 1914. — Vol. 2. — P. 371–387.
- [30] 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.
- [31] Sihvola A. Mixing rules with complex dielectric coefficients / A. Sihvola // Subsurface Sensing Technologies and Applications. — 2000. — Vol. 1. —

P. 393–415.

- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] Ross B. M. Bruggeman approach for isotropic chiral mixtures revised / B. M. Ross, A. Lakhtakia // Microwave and optical technology letters. — 2004. — Vol. 44. — P. 524–527.
- [35] Landauer R. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures / R. Landauer // J. Appl. Phys. — 1952. — Vol. 23. — P. 779–784.
- [36] Torquato S. Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties / S. Torquato. — Springer, New York, 2002.
- [37] Mackay T. G. Homogenization of linear and nonlinear composite materials, Introduction to complex mediums for optics and electromagnetics / T. G. Mackay. — SPIE Press, Bellingham, WA, 2003.
- [38] Stroud D. The effective medium approximations: some recent developments / D. Stroud // Superlattices and Microstructures. — 1998. — Vol. 23. — P. 567–573.
- [39] 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.
- [40] Bánhegyi G. Comparison of electrical mixture rules for composites / G. Bánhegyi // Colloid Polym. Sci. — 1986. — Vol. 264. — P. 1030–1050.
- [41] Zhou W. Applicability of the Bruggeman Equation for Analyzing Dielectric Slurries Containing Ceramic Powders with High Permittivity / W. Zhou, B. B. Hinojosa, J. C. Nino // Journal of the American Ceramic Society. — 2012. — Vol. 95. — P. 457–460.

- [42] McLachlan D. Electrical Resistivity of Composites / D. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham // J. Am. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73. — P. 2187–2203.
- [43] Челидзе Т. Л. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем / Т. Л. Челидзе, А. И. Деревянко, О. Д. Куриленко. — Наукова думка, Київ, 1977.
- [44] 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.
- [45] Kirkpatrick S. Classical transport in disordered media: scaling and effective-medium theories / S. Kirkpatrick // Phys. Rev. Lett. — 1971. — Vol. 27. — P. 1722–1725.
- [46] Jikov V. V. Homogenization of differential operators and integral functionals / V. V. Jikov, S. M. Kozlov, O. A. Oleinik. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- [47] 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.
- [48] Wiener O. Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der Stationären Strömung / O. Wiener // Abh. Math. Phys. Kl Königl. Sächs. Ges. — 1912. — Vol. 32. — P. 509.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] Torquato S. Random heterogeneous media: microstructure and improved bounds on effective properties / S. Torquato // Appl. Mech. Rev. — 1991. — Vol. 44. — P. 37–76.

- [52] 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.
- [53] Bergman D. J. Physical properties of macroscopically inhomogeneous media / D. J. Bergman, D. Stroud // *Solid State Physics.* — 1992. — Vol. 46. — P. 147–269.
- [54] Cioranescu D. Introduction to homogenization / D. Cioranescu, P. Donato. — Oxford university press, 1999.
- [55] 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., 1979. — Vol. 4. — P. 136–212.
- [56] Tartar L. H-measures, a new approach for studying homogenization, oscillations and concentration effects in partial differential equations / L. Tartar // *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh: Section A Mathematics.* — 1990. — Vol. 115. — P. 193–230.
- [57] 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.
- [58] Lebovka N. Two-step percolation in aggregating systems / N. Lebovka, L. Bulavin, V. Kovalchuk et al. // *Cond. Matter Phys.* — 2017. — Vol. 20. — P. 13602, 10pp.
- [59] Lebovka N. I. Phase behaviour, microstructure, and percolation of poly(ethylene glycol) filled by multiwalled carbon nanotubes and organophilic montmorillonite / N. I. Lebovka, E. A. Lysenkov, A. I. Goncharuk et al. // *Journal of Composite Materials.* — 2011. — Vol. 45. — P. 2555–2566.
- [60] Lysenkov E. A. Percolation behaviour of polypropylene glycol filled with multiwalled carbon nanotubes and Laponite / E. A. Lysenkov, N. I. Lebovka, Y. V. Yakovlev et al. // *Composite Science and Tech-*

- nology. — 2012. — Vol. 72. — P. 1191–1195.
- [61] Klepko V. V. Features of percolation transition in systems on the basis of oligoglycols and carbon nanotubes / V. V. Klepko, E. A. Lysenkov // Ukr. J. Phys. — 2015. — Vol. 60. — P. 944–949.
- [62] 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.
- [63] Kirkpatrick S. Percolation and Conduction / S. Kirkpatrick // Rev. Mod. Phys. — 1973. — Vol. 45. — P. 574–588.
- [64] Stauffer D. Introduction to percolation theory / D. Stauffer, A. Aharony. — 2nd edition. — Taylor & Francis, 2003.
- [65] Bollobás B. Percolation / B. Bollobás, O. Riordan. — Cambridge university press, 2006.
- [66] Meester R. Continuum percolation / R. Meester, R. Roy. — Cambridge university press, 1996.
- [67] Sahimi M. Heterogeneous materials I: Linear transport and optical properties / M. Sahimi. — Springer-Verlag, 2003.
- [68] Hunt A. Percolation Theory for Flow in Porous Media / A. Hunt, R. Ewing. — Springer-Verlag, 2009.
- [69] Sahimi M. Applications of percolation theory / M. Sahimi. — CRC Press, 1994.
- [70] Powel M. J. Site percolation in randomly packed spheres / M. J. Powel // Phys. Rev. B. — 1979. — Vol. 20. — P. 4194–4198.
- [71] Nan C.-W. Physics of inhomogeneous inorganic materials / C.-W. Nan // Prog. Mater. Sci. — 1993. — Vol. 37. — P. 1–116.
- [72] Balberg I. Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials / I. Balberg // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 59. — P. 1305–1308.
- [73] Maier J. On conductivity of polycrystalline materials / J. Maier // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1986. — Vol. 90. — P. 26–33.

- [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] Polymer electrolytes. Fundamentals and applications / Ed. by C. Sequeira, D. Santos. — Woodhead publishing, 2010.
- [76] Dudney N. J. Enhanced ionic conduction in  $\text{AgCl} - \text{Al}_2\text{O}_3$  composites induced by plastic deformation / N. J. Dudney // J. Am. Ceram. Soc. — 1987. — Vol. 70. — P. 65–68.
- [77] The Ionic Conductivity Profile of Thin Evaporated  $\text{AgCl}$  Films on a Planar Sapphire Substrate / S. Mühlherr, K. Läger, E. Schreck et al. // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1495–1505.
- [78] 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.
- [79] Atkinson A. Surface and Interface Mass Transport in Ionic Materials / A. Atkinson // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1377–1387.
- [80] Wen T. L. On the co-ionic conductivity in  $\text{CaF}_2$  / T. L. Wen, R. A. Huggins, A. Rabenau, W. Weppner // Revue de Chimie Minérale. — 1983. — Vol. 20. — P. 643.
- [81] 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.
- [82] 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.
- [83] 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.
- [84] Lyklema J. Fundamentals of interface and colloid science / J. Lyklema. — Academic Press, 1995. — Vol. 2.

- [85] Singh R. S. Modeling soft core-shell colloids using stochastic hard collision dynamics / R. S. Singh, R. Hernandez // *Chem. Phys. Lett.* — 2018. — Vol. 708. — P. 233–240.
- [86] 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.
- [87] 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.
- [88] Nan C.-W. Conduction theory of ionic conductor containing dispersed second phase / C.-W. Nan // *Acta Physica Sinica.* — 1987. — Vol. 36. — P. 191–198.
- [89] 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.
- [90] 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.
- [91] Chettiar U. Internal homogenization: Effective permittivity of a coated sphere / U. Chettiar, N. Engheta // *Optics Express.* — 2012. — Vol. 20. — P. 22976–22986.
- [92] Wieczorek W. Modifications of crystalline structure of peo polymer electrolytes with ceramic additives / W. Wieczorek, K. Such, H. Wyciślik, J. Płocharski // *Solid State Ionics.* — 1989. — Vol. 36. — P. 255–257.
- [93] 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.
- [94] Лифшиц И. М. Ученые записки Харьковского государственного университета / И. М. Лифшиц, М. И. Каганов, В. М. Цукерник // *Труды*



- физич. отделения физ.-мат. факультета. — 1950. — Т. 2. — С. 41.
- [95] 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.
  - [96] Ryzhov Yu. A. Spacial dispersion of inhomogeneous media / Yu. A. Ryzhov, V. V. Tamoikin, V. I. Tatarskii // *Sov. Phys. JETP*. — 1965. — Vol. 21. — P. 433–438.
  - [97] 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.
  - [98] 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.
  - [99] 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.
  - [100] Michel B. Strong-property-fluctuation theory for homogenizing chiral particulate composites / B. Michel, A. Lakhtakia // *Phys. Rev. E*. — 1995. — Vol. 51. — P. 5701–5707.
  - [101] 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.
  - [102] 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.
  - [103] Weiglhofer W. Delta function identities and electromagnetic field singularities / W. Weiglhofer // *Am. J. Phys*. — 1989. — Vol. 57. — P. 455–456.

- [104] Weiglhofer W. On Singularities of Dyadic Green Functions and Long Wavelength Scattering / W. Weiglhofer, A. Lakhtakia // Electromagnetics. — 1995. — Vol. 15. — P. 209–222.
- [105] Сушко М. Я. О молекулярном рассеянии света кратности 1.5 / М. Я. Сушко // ЖЭТФ. — 2004. — Т. 126. — С. 1355–1361.
- [106] Sushko M. Ya. A homogenization theory for systems of penetrable dielectric particles / M. Ya. Sushko, A. V. Dorosh // arXiv:1811.01414 [cond-mat.soft]. — 2018. — P. 1–18.
- [107] Sushko M. Ya. Finding the effective structure parameters for suspensions of nano-sized insulating particles from low-frequency impedance measurements / M. Ya. Sushko, V. Ya. Gotsulskiy, M. V. Stiranets // Journal of Molecular Liquids. — 2016. — Vol. 222. — P. 1051–1060.
- [108] Sushko M. Ya. Fine structure of critical opalescence spectra / M. Ya. Sushko // Fizika Nizkikh Temperatur. — 2007. — Vol. 33. — P. 1055–1058.
- [109] Sushko M. Ya. Experimental observation of triple correlations in fluids / M. Ya. Sushko // Cond. Matter. Phys. — 2013. — Vol. 16. — P. 13003, 12pp.
- [110] 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.
- [111] Ландау Л. Д. Теоретическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — ФИЗМАТЛИТ, 2005.
- [112] Broadband Dielectric Spectroscopy / Ed. by F. Kremer, A. Schönhals. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003.
- [113] 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.

- [114] Rikvold P. Porosity and specific surface for interpenetrable-sphere models of two-phase random media / P. Rikvold, G. Stell // J. Chem. Phys. 82, 1014 (1985). — 1985. — Vol. 82. — P. 1014–1020.
- [115] Reiss H. Statistical Mechanics of Rigid Spheres / H. Reiss, H. L. Frisch, J. L. Lebowitz // J. Chem. Phys. — 1959. — Vol. 31. — P. 369–380.
- [116] 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.
- [117] 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.
- [118] 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.
- [119] 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.
- [120] Siekierski M. Modeling of conductivity in composites with random resistor networks / M. Siekierski, K. Nadara // Electrochimica Acta. — 2005. — Vol. 50. — P. 3796–3804.
- [121] 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.
- [122] Siekierski M. Mesoscale models of ac conductivity in composite polymeric electrolytes / M. Siekierski, K. Nadara // J. Pow. Sour. — 2007. — Vol. 173. — P. 748–754.
- [123] 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.

- [124] 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.
- [125] 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.
- [126] Maier J. Space charge regions in solid two-phase systems and their conduction contribution – I. Conductance enhancement in the system ionic conductor-“inert” phase and application on AgCl:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AgCl:SiO<sub>2</sub> / J. Maier // J. Phys. Chem. Solids. — 1985. — Vol. 46. — P. 309–320.
- [127] Phipps J. B. Ioin Transport in LiI – SiO<sub>2</sub> Composites / J. B. Phipps, D. H. Whitmore // Solid State Ionics. — 1983. — Vol. 9/10. — P. 123–130.
- [128] Plocharski J. PEO Based Composite Solid Electrolyte Containing NASICON / J. Plocharski, W. Wieczorek // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28-30. — P. 979–982.
- [129] Schmidt J. A. Interaction of AgI with  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / J. A. Schmidt, J. C. Bazán, L. Vico // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 27. — P. 1–4.
- [130] 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.
- [131] Jiang Sh. A theoretical model for composite electrolytes - II. Percolation model for ionic conductivity enhancement / Sh. Jiang, B. Jr. Wagner // J. Phys. Chem. Solids. — 1995. — Vol. 56. — P. 1113–1124.
- [132] Ferry A. Ionic Interactions and Transport Properties in Methyl Terminated Poly(propylene glycol)(4000) Complexed with LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> / A. Ferry // J. Phys. Chem. B. — 1997. — Vol. 101. — P. 150–157.
- [133] 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.

- [134] 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.
- [135] 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.
- [136] Konishi Y. Nanoparticle induced network self-assembly in polymer-carbon black composites / Y. Konishi, M. Cakmak // Polymer. — 2006. — Vol. 47. — P. 5371–5391.
- [137] 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.
- [138] Tvarusko A. The electric resistivity of AgO / A. Tvarusko // J. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 115. — P. 1105–1110.
- [139] 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.
- [140] 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. — С. 112–120.
- [141] Lakhtakia A. Incremental Maxwell Garnett formalism for homogenizing particulate composite media / A. Lakhtakia // Microw. Opt. Technol. Lett. — 1998. — Vol. 17. — P. 276–279.
- [142] 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.

- [143] 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.
- [144] 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.
- [145] Looyenga H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures / H. Looyenga // *Physica*. — 1965. — Vol. 31. — P. 401–406.
- [146] 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.
- [147] Davis B. W. *Encyclopedia of Emulsion Technology: Basic Theory, Measurement, Applications* / B. W. Davis; Ed. by P. Becher. — Marcel Dekker Inc., 1987. — Vol. 3.
- [148] 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.
- [149] 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.
- [150] 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. (SJR Q3)  
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. — С. 112-120.  
doi: 10.18524/0367-1631.2020.58.206222

#### *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



- / A. K. 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.