

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

СЕМЕНОВ АНДРІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ



УДК 538.956; 537.9; 544.72.05; 544.77

**ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
БАГАТОФАЗНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ**

01.04.02 — теоретична фізика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Одеса — 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі теоретичної фізики та астрономії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент
Сушко Мирослав Ярославович,
доцент кафедри теоретичної фізики та астрономії,
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Лебовка Микола Іванович,
завідувач відділу фізичної хімії дисперсних мінералів,
Інститут біоколоїдної хімії імені Ф. Д. Овчаренка НАН
України;
доктор фізико-математичних наук, доцент
Ледней Михайло Федорович,
доцент кафедри теоретичної фізики, Київський
національний університет імені Тараса Шевченка.

Захист дисертації відбудеться «__» _____ 2020 р. о __ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 41.051.04 Одеського національного університету імені І. І. Мечникова за адресою:

65023 м. Одеса, вул. Пастера, 27, ОНУ імені І. І. Мечникова,
Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Одеського національного університету імені І. І. Мечникова за адресою:

65082 м. Одеса, вул. Преображенська, 24

та на сайті: <http://onu.edu.ua/uk/science/spec-sci-council/d4105104>.

Автореферат розісланий «__» _____ 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 41.051.04
кандидат фізико-математичних наук



Ющенко В. О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 квазістатичного електричного відгуку неупорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка є багаточастинковою та дозволяє враховувати вплив міжфазних та матричних ефектів через моделювання одночастинкового електричного профілю комплексної діелектричної проникності оболонок. Здобуті основні теоретичні співвідношення між ефективною статичною електричною провідністю системи та електричними і геометричними 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: неупорядковані 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. Продemonстровано залежність ефективних критичних індексів для таких систем від геометричних та електричних параметрів компонентів та способу обробки експериментальних даних.
- Показано загальну обмеженість диференціальної схеми для аналізу ефективних квазістатичних електричних параметрів дисперсних систем.

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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено мету, завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження. Обговорено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

В **першому розділі** наведено критичний аналіз основних теорій, що використовуються для опису електрофізичних властивостей макроскопічно однорідних та ізотропних дисперсних систем і включають: класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана; методи знаходження меж допустимих значень ефективних параметрів; методи вивчення задач перколяції провідності; моделі систем частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка, як один із способів врахування фізико-хімічних ефектів в системі; теорія SPFT (strong-property-fluctuation theory) для сильно неоднорідних середовищ та метод компактних груп неоднорідностей (МКГ), який кладеться в основу подальших досліджень.

Другий розділ дисертації присвячений узагальненню МКГ [1–4] на провідні системи з комплексною діелектричною проникністю та його застосуванню до модельної системи частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка (див. рис. 1). Ця модель відома в літературі [5], однак, у порівнянні з моделлю частинок тверде ядро - тверда оболонка, набагато менше досліджена аналітично, оскільки, по-перше, унаслідок перекривання оболонок поняття поляризованості окремої частинки стає невизначеним та, по-друге, вже для помірних товщин оболонок теорія стає суттєво багаточастинковою навіть при малих концентраціях ядер. Ми очікує-

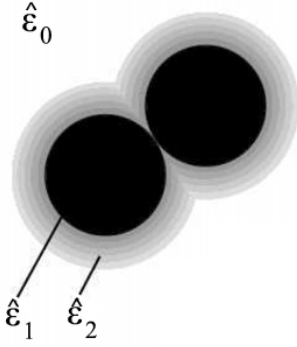


Рис. 1. Модель макроскопічно однорідної та ізотропної тривимірної системи \mathcal{D} частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка, диспергованих в однорідній матриці з проникністю $\hat{\varepsilon}_0$ (біла область). Кожна частинка складається з твердого ядра радіусом R_1 та проникністю $\hat{\varepsilon}_1$ (чорні області) та концентричної проникної оболонки товщиною R_2 з радіальним розподілом проникності $\hat{\varepsilon}_2 = \hat{\varepsilon}_2(r)$ (сірі області). Всі проникності комплексні та мають структуру (1). Локальне значення проникності визначається відстанню від даної точки до центра найближчої частинки

мо, що за допомогою такої моделі можна краще відобразити прояви різноманітних фізико-хімічних процесів в системі, зокрема міжфазні ефекти (формування оксидних оболонок, областей з високою концентрацією дефектів, подвійних електричних шарів, областей аморфізованого полімеру тощо) та матричні ефекти (зміна властивостей самої матриці внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, змін внутрішньої структури тощо). Ефективний аналіз моделі можливий в рамках МКГ, який дозволяє уникнути надлишкової деталізації процесів в системі. Досліджувана модель та постановка задачі обговорюються в **підрозділі 2.1**.

В **підрозділі 2.2** формалізм МКГ [1–4] узагальнюється на провідні системи з комплексною діелектричною проникністю. Частоти зонduючого поля ω вважаються достатньо малими, щоб внесками діелектричних втрат можна було знехтувати (квазістатичне наближення). Комплексні діелектричні проникності компонентів та всієї системи моделюються у вигляді:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega}, \quad (1)$$

де ε , σ – відповідно квазістатичні дійсна частина діелектричної проникності та електрична провідність. Ефективна комплексна проникність системи $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ визначається як коефіцієнт пропорційності між статистичними середніми для комплексного струму $\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle$ та напруженості електричного поля $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$:

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega}{4\pi} \langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\varepsilon}_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2)$$

Знаходження $\langle \mathbf{J} \rangle$ та $\langle \mathbf{E} \rangle$ в рамках МКГ здійснюється наступним чином [4]. Вважається, що відгук \mathcal{D} еквівалентний відгуку допоміжної системи \mathcal{S} , утвореної диспергуванням компонентів системи \mathcal{D} в однорідну матрицю \mathcal{M} з поки що невідомою проникністю $\hat{\varepsilon}_f$. Система \mathcal{S} розглядається як сукупність макроскопічних областей (компактних груп) з лінійними розмірами L , набагато меншими за довжину хвилі зонduючого поля в \mathcal{M} , але достатньо великими, щоб мати властивості всієї \mathcal{S} . Локальне значення комплексної проникності в \mathcal{S} записується у вигляді $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) = \hat{\varepsilon}_f + \delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$, де $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ – внесок компактної групи в точці \mathbf{r} . Його явний вигляд залежить від розглядуваної системи.

Середні поля і струму в рамках МКГ знаходяться таким чином [1–4]: розглядається рівняння поширення електромагнітного поля в \mathcal{S} , записане в інтегральному

представленні; за допомогою спеціального розкладу [6] для пропагатора показується, що в квазістатичному наближенні ці середні формуються найбільш сингулярною дельта-видною частиною пропагатора. В результаті отримуємо:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \left[1 + \langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle \right] \mathbf{E}_0; \quad \langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega \hat{\varepsilon}_f}{4\pi} \left[1 - 2\langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle \right] \mathbf{E}_0, \quad (3)$$

де $\hat{Q}(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{\infty} (-\delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) / 3\hat{\varepsilon}_f)^s$.

В підрозділі 2.3 показується, що значення $\hat{\varepsilon}_f$ можна знайти з вимоги, щоб на межі між \mathcal{M} та \mathcal{D} справджувалися стандартні граничні умови для нормальних компонент комплексного струму: $\hat{\varepsilon}_f \mathbf{E}_{0n} = \hat{\varepsilon}_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle_n$. Разом з (3) вони дають $\hat{\varepsilon}_f = \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$. Цей результат робить теорію замкненою та разом з (2) дає рівняння для ε_{eff} :

$$\langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle = 0. \quad (4)$$

В підрозділі 2.4 рівняння (4) застосовується для аналізу модельної дисперсної системи частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка. $\delta \hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ для цієї системи моделюється в рамках формалізму характеристичних функцій [5]. У випадку електрично однорідних оболонок із зовнішнім радіусом R_2

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

де Π_1, Π_2 – характеристичні функції областей, зайнятих відповідно всіма ядрами (усіх чорних областей) та всіма ядрами разом з оболонками (усіх чорних та сірих областей). Підставляючи цей вираз в (4), отримуємо рівняння для $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$:

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

де $c = \langle \Pi_1(\mathbf{r}) \rangle$ – об’ємна концентрація ядер; $\phi(c, \delta_M) = \langle \Pi_2(\mathbf{r}) \rangle$ – об’ємна концентрація всіх ядер разом з прилеглими оболонками з відносною товщиною $\delta = (R_2 - R_1)/R_1$. Статистичні оцінки ϕ для рівноважної системи розглядуваних частинок відомі в літературі [7]:

$$\begin{aligned} \phi(c, \delta) = 1 - (1 - c) \exp \left[-\frac{(1 - \psi)\phi_t}{1 - c} \right] \times \\ \times \exp \left[-\frac{3c\phi_t}{2(1 - c)^3} \left(2 - 3\psi^{1/3} + \psi - c \left(3\psi^{1/3} - 6\psi^{2/3} + 3\psi \right) \right) \right], \end{aligned} \quad (5)$$

де $\psi = (1 + \delta)^{-3}$; $\phi_t = c/\psi$. Цей результат дуже добре підтверджується розрахунками методами Монте-Карло [8] і використовується нами для подальших оцінок.

Для квазістатичних провідності та діелектричної проникності за умови $|\sigma_i - \sigma_{\text{eff}}| \gg \epsilon_0 \omega (\varepsilon_i + 2\varepsilon_{\text{eff}})$ отримуємо рівняння:

$$(1 - \phi) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + (\phi - c) \frac{\sigma_2 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2} = 0, \quad (6a)$$

$$(1 - \phi) \frac{\varepsilon_0 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_0}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0)^2} + c \frac{\varepsilon_1 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_1}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1)^2} + (\phi - c) \frac{\varepsilon_2 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_2}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2)^2} = 0. \quad (6b)$$

У рамках запропонованої моделі рівняння (6a) стає строгим при переході до статичної межі.

Далі ця модель узагальнюється на випадок електрично неоднорідних оболонок. Оболонки спершу розглядаються як сукупності великої кількості концентричних однорідних шарів, при перекриванні яких виконується правило домінування ближчих до ядра шарів над більш далекими, а потім здійснюється граничний перехід до кусково-неперервних оболонок. Зокрема, для статичної провідності отримуємо строгі співвідношення:

$$(1 - \phi) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\sigma_2(u) - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2(u)} du = 0, \quad (7)$$

де $\sigma_2(u)$ – провідність оболонки, як функція змінної $u = (r - R_1)/R_1$; δ_M – відносна товщина оболонки (за її зовнішнім краєм).

Формули (6) та (7) складають базу для подальшого аналізу в розділах 3 і 4.

В **третьому розділі** увага зосереджується на тестуванні та практичних застосуваннях рівнянь (6а) та (7) для випадку, коли $\sigma_0, \sigma_1 \ll \sigma_2$, який є характерним для твердих композитних (ТКЕ) та полімерних композитних (ПКЕ) електролітів.

Тестування моделі виконується в **підрозділі 3.1** шляхом порівняння її результатів з широким масивом даних числових симуляцій [9–11] для концентраційних залежностей об’ємної концентрації оболонок та статичної провідності розглядуваної модельної системи для різних діаметрів ядер та товщин оболонок двох типів: електрично однорідних [9, 11]; електрично неоднорідних з гаусовим радіальним профілем провідності [10].

В рамках симуляцій [9–11] система сферично симетричних частинок із заданою товщиною оболонок замінювалася системою уявних кубічних комірок, яка потім використовувалася для побудови тривимірної ґратки резисторів. Виконаний нами аналіз показує, що якщо вимагати, щоб об’ємні концентрації твердих сферичних ядер c та кубічних комірок, що їм відповідають в симуляціях, були рівними, то відносна товщина сферично симетричних оболонок δ буде меншою від відносної товщини δ' , заданої в симуляціях:

$$\delta = K\delta' \quad K \leq 1. \quad (8)$$

Якщо, наприклад, радіус ядра дорівнює половині довжини ребра куба, то $K = (\pi/6)^{1/3} \equiv k$; чим більша кількість комірок припадає на ядро, тим значення K є ближчим до одиниці. В симуляціях [9–11], довжини ребер комірок a' були 0.5 мкм, а діаметри ядер варіювалися від 3 до 11 мкм, тож відхилення K від одиниці повинні бути помітними.

В роботі показується, що відповідним вибором значення лише одного параметра K для кожної серії симуляцій можна, по-перше, добре узгодити результати симуляцій для об’ємної концентрації з надійно перевіреним результатом (5) (див. рис. 2а) та, по-друге, відновити результати симуляцій для провідності за формулами (5) та (6а) (рис. 2б). Значення K , використані для відтворення результатів симуляцій для об’ємної концентрації та для ефективної провідності кожної окремої системи, незначно відрізняються, що пояснюється додатковими похибками, спричиненими більшим обсягом машинних обчислень у другому випадку.

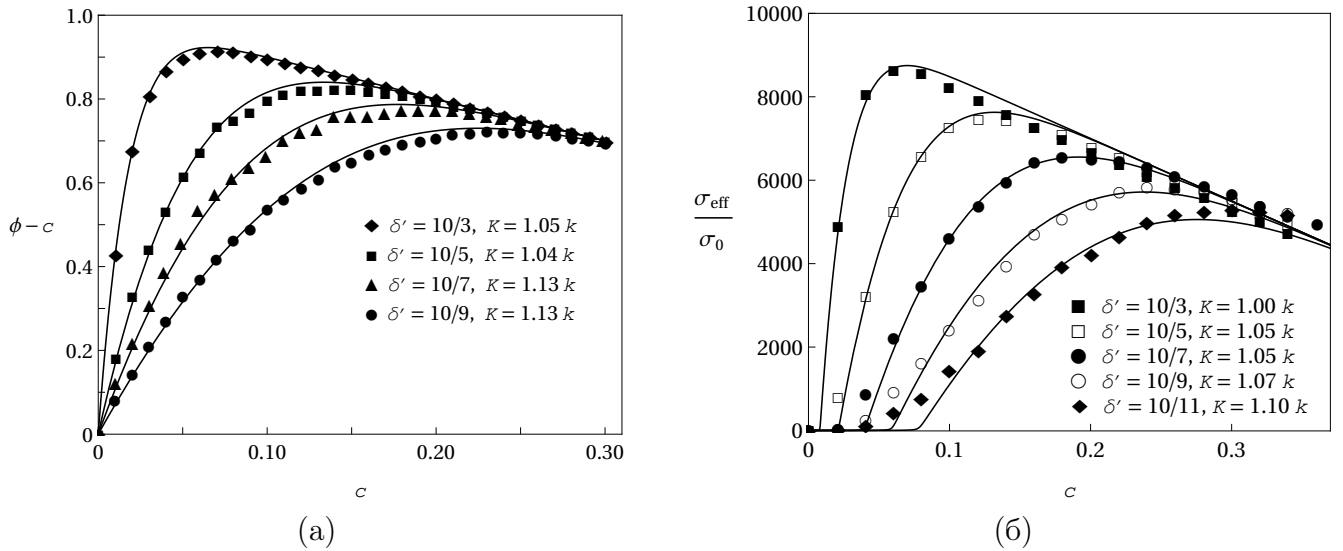


Рис. 2. Залежність об'ємної концентрації оболонок $\phi - c$ (а) та ефективної провідності системи (б) від об'ємної концентрації ядер c для випадку однорідних оболонок з фіксованою товщиною $t = 5$ мкм та різних діаметрів ядер; $\sigma_0 = 1 \times 10^{-8}$ См/см, $\sigma_1 = 1 \times 10^{-12}$ См/см, $\sigma_2 = 1 \times 10^{-4}$ См/см. Маркери – дані симуляцій [9,11], суцільні лінії – результати обробки за формулами (5), (6а) та (8)

Для відтворення даних симуляцій [10] за допомогою формули (7) треба ввести ще один підгінний параметр, який враховує ефективну зміну висоти гаусового профілю провідності сферично-симетричних оболонок при переході до системи кубічних комірок. Це дозволяє відновити всю сукупність даних симуляцій [10] для неоднорідних оболонок.

В **підрозділі 3.2** описується загальний алгоритм використання розробленої моделі для аналізу експериментальних даних, наводяться результати її застосування до даних [12] для квазістатичної провідності ТКЕ, утвореного диспергуванням частинок Al_2O_3 в полікристалічну матрицю LiI , та аналізується питання фізичної інтерпретації цих результатів.

Обробка експериментальних даних здійснювалася за формулами (6а) і (7) з функціями $\sigma_2(u)$, форма яких поступово ускладнювалася від сходинки зі сталою висотою до суперпозиції сигмоїд

$$\frac{\sigma_2(u)}{\sigma_0} = X_{2,1} + \frac{X_{2,2} - X_{2,1}}{1 + \exp\left[-\frac{u - \Delta_1}{\alpha}\right]} + \frac{X_{2,3} - X_{2,2}}{1 + \exp\left[-\frac{u - \Delta_2}{\alpha}\right]} + \frac{1 - X_{2,3}}{1 + \exp\left[-\frac{u - \Delta_3}{\alpha}\right]}, \quad (9)$$

поки не досягалося достатнього узгодження теорії з експериментом. Тут величини $X_{2,m}$, Δ_m ($m = 1, 2, 3$), α та, в загальному випадку, відносна провідність ядра $x_1 = \sigma_1/\sigma_0$ – підгінні параметри. При $\alpha \rightarrow 0$ (9) має вигляд трьох сходинок, що відповідає моделі тришарових оболонок, при цьому $X_{2,m}$ та Δ_m набувають змісту відносних провідностей шарів $x_{2,m} = \sigma_{2,m}/\sigma_0$ та відносного положення їх країв $\delta_m = (R_{2,m} - R_1)/R_1$.

Аналіз показує, що вже модель двошарової оболонки з параметрами шарів $x_{2,1} = 185$, $\delta_1 = 0.40$ та $x_{2,2} = 14$, $\delta_2 = 1.40$ є достатньою для опису даних [12] (див рис. 3). “Розмивання” профілю $\sigma_2(u)$ шляхом збільшення значення α від 0 до 0.03

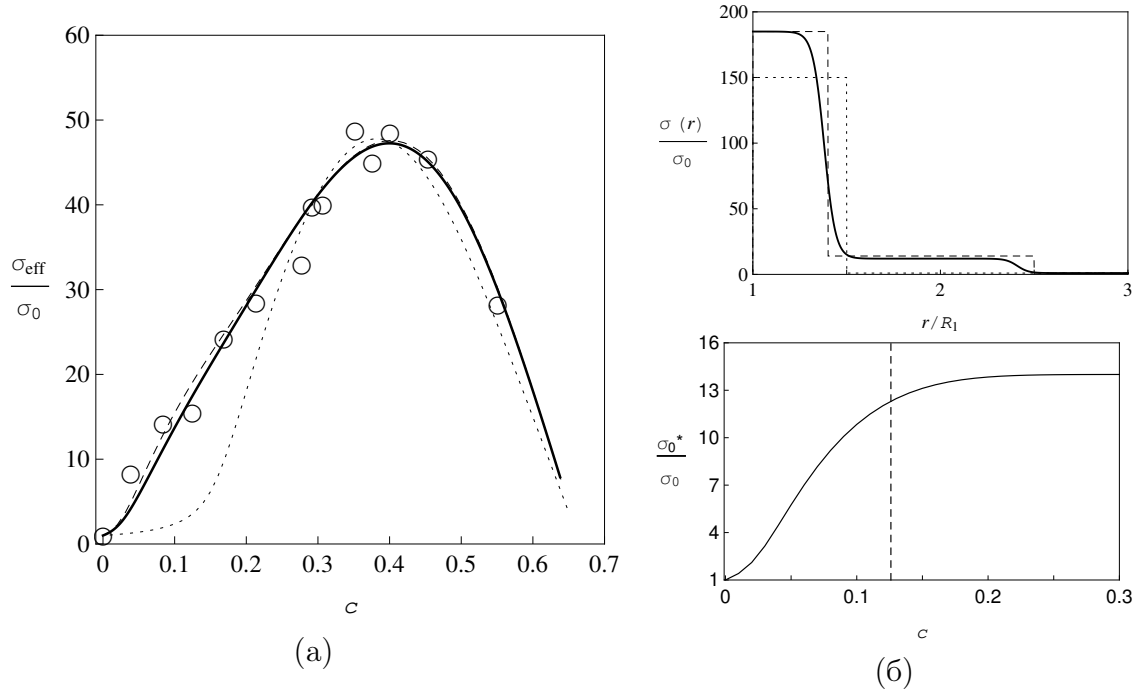


Рис. 3. (а) Залежність σ_{eff} ТКЕ LiI – Al₂O₃ від концентрації частинок Al₂O₃: \circ – експериментальні дані [12]; лінії – результати їх обробки за (7) з профілями провідності оболонки (б, зверху); (б, знизу) – залежність провідності матриці від c (штрихована лінія – поріг перколяції $c_c \approx 0.126$ в системі зовнішніх шарів)

(при незначній зміні решти параметрів) практично не поліпшує результати. Для цієї моделі рівняння (14) еквівалентне системі двох рівнянь

$$[1 - \phi(c, \delta_1)] \frac{\sigma_0^* - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0^*} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + [\phi(c, \delta_1) - c] \frac{\sigma_{2,1} - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_{2,1}} = 0, \quad (10a)$$

$$(1 - \phi(c, \delta_1)) \frac{\sigma_0^* - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0^*} = (1 - \phi(c, \delta_2)) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + (\phi(c, \delta_2) - \phi(c, \delta_1)) \frac{\sigma_{2,2} - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_{2,2}}. \quad (10б)$$

Рівняння (10a) описує ефективну провідність системи, утворену диспергуванням твердих частинок, оточених приповерхневими проникними шарами з товщиною δ_1 та провідністю $x_{2,1}$, в матрицю, провідність якої σ_0^* змінюється з концентрацією ядер згідно з рівнянням (10б) (нижній рис. 3б).

На основі цього робиться висновок, що параметри модельного профілю $\sigma_2(u)$, отриманого з обробки експериментальних даних за допомогою моделі дисперсної системи як сукупності частинок типу тверде ядро - проникна оболонка, ефективно описують вплив різних фізичних механізмів на формування ефективної провідності системи. Наявність кількох добре виражених ділянок на цьому профілі вказує на зміну відносної ролі цих механізмів зі зміною концентрації диспергованих частинок – із зростанням концентрації ядер домінуюча роль переходить до більш внутрішніх шарів. Зокрема, для системи LiI – Al₂O₃ зовнішня ділянка профілю $\sigma_2(u)$ враховує внесок матричних процесів у формуванні σ_{eff} . Ними

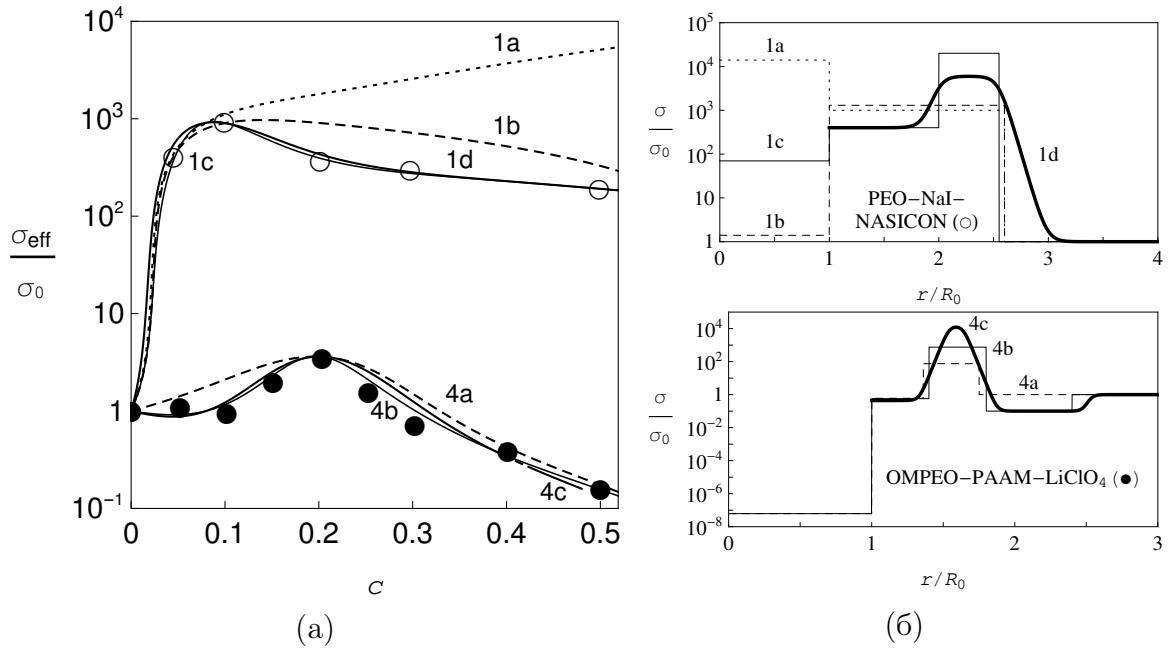


Рис. 4. (а) Залежності ефективних провідностей ПКЕ PEO-NaI-NASICON [16] (○) та OMPEO-LiClO₄-РААМ (з молярною концентрацією LiClO₄ 10 %, після відпалу) [17] (●) від c та результати їх обробки за (7) для модельних одночастинкових профілів провідності (б)

можуть бути неконтрольоване легування матриці при підготовці експериментальних зразків, накопичення дислокацій та формування високопровідних шляхів для транспорту іонів тощо [13]. Близня ділянка вказує на існування високопровідного шару (товщиною приблизно 2 мкм), наприклад, просторового заряду навколо частинок Al₂O₃, спричиненого накопиченням точкових дефектів [14]. Отримані нами оцінки добре узгоджуються з результатами $\delta_1 = 0.4$ та $x_{2,1} = 324$ [15] для кубічної ґратки з ідеальним рівноважним розподілом кубічних частинок, отриманими поєднанням перколяційної теорії та моделі шару просторового заряду.

В **підрозділі 3.3** наводяться результати застосування аналогічної процедури до опису експериментальних даних [16, 17] з концентраційних залежностей електричної провідності полімерних композитних електролітів на основі поліетиленоксиду (PEO) та PEO з приєднаним оксиметиленом (OMPEO) з додаванням солей NaI або LiClO₄. В якості наповнювачів виступали провідні (Na_{3.2}Zr₂P_{0.8}Si_{2.2}O₁₂ (NASICON)) чи непровідні (θ – Al₂O₃) частинки, або полімер іншого сорту (поліакриламід (РААМ)), що не зміщувався з полімером матриці. Результати (див. рис. 4) показують наявність двох-трьох чітко виражених ділянок на отриманих профілях провідності.

Центральна ділянка $\sigma_2(u)$ (рис. 4б) характеризується провідністю, що на кілька порядків перевищує провідність матриці. Цей результат узгоджується з експериментально перевіреною фактом [18] про формування навколо частинок в ПКЕ аморфізованих областей з відносно високою провідністю, яка є результатом підвищеної сегментарної гнучкості полімерних ланцюгів та, відповідно, підвищеної рухливості іонів розчиненої солі в цих областях.

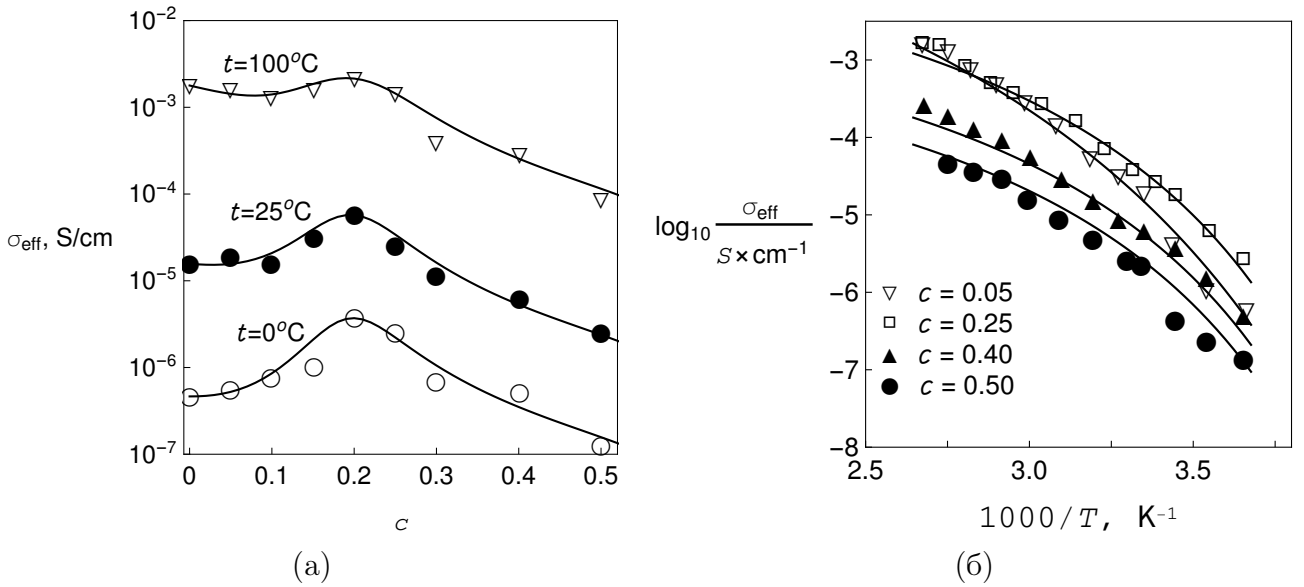


Рис. 5. Залежності σ_{eff} ПКЕ ОМРЕО–LiClO₄–РААМ [17] від (а) об'ємної концентрації РААМ при фіксованих температурах та (б) температури при фіксованих значеннях концентрації РААМ. Неперервні лінії: результати розрахунків за (7) з використанням закону VTF для шарів та матриці в рамках тришарової моделі

Найближча до ядер ділянка $\sigma_2(u)$ описує сумарний ефект кількох можливих процесів: затруднення, під впливом твердих частинок, руху сегментів полімерних ланцюгів в безпосередньому їх околі (так званий “stiffening effect” – ефект затвердіння [17]), що веде до зниження локальної провідності; залежність цього значення від провідних властивостей частинок, а отже і природи міжфазної поверхні; нерегулярність форми частинок. Крім того, отримуване на основі наших обробок значення провідності $\sigma_1 \approx 0.690$ мкСм/см для частинок NASICON в ПКЕ суттєво відрізняється від провідності $\sigma_1 \approx 138$ мкСм/см до їх диспергування в ПКЕ. Цей результат (рис. 4а, лінії 1) вказує на формування на поверхні частинок тонкої слабопровідної оболонки [19].

Найвіддаленіша ділянка $\sigma_2(u)$ ефективно відображає залежність провідності матриці від c . Зокрема, з наших результатів випливає, що провідність матриці в ПКЕ ОМРЕО – LiClO₄ – РААМ знижується в порівнянні з провідністю чистого аморфного ОМРЕО. Це пояснюється зв'язуванням іонів солі окремими молекулами РААМ, що залишилися поза межами практично непровідних глобул РААМ [17].

У силу різної фізичної природи задіяних механізмів параметри різних ділянок $\sigma_2(u)$ повинні по-різному залежати від температури. Це припущення використовується нами для подальшого тестування та розширення теорії та досліджується на прикладі температурної залежності σ_{eff} ПКЕ ОМРЕО – LiClO₄ – РААМ [17]. Оскільки три ділянки профілю $\sigma_2(u)$ формуються процесами в областях з різним ступенем аморфності, температурна залежність параметрів $x_{2,m}$ моделюється за допомогою трипараметричного емпіричного закону Фогеля - Таммана - Фульхера (VTF). Відповідні параметри VTF для цих ділянок та матриці знаходяться шляхом обробки трьох ізотерм $\sigma_{\text{eff}}(c, T)$ в рамках тришарової моделі (рис. 5а) при

фіксованих значеннях інших параметрів моделі. Отриманих значень виявляється достатньо, щоб відновити температурні залежності σ_{eff} зразків композиту з різними значеннями концентрації РААМ в усьому дослідженому температурному інтервалі (рис. 5б).

У **четвертому розділі** аналізуються властивості розв'язків рівнянь (6) та (7) для випадку $\sigma_0 \ll \sigma_2 \lesssim \sigma_1$ та профілю провідності оболонок в (7) виду

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\text{max}} \exp[-(u/\delta)^p \ln(\sigma_{\text{max}}/\sigma_{\text{min}})], \quad (11)$$

при різних значеннях степеня $p \geq 1$ (σ_{max} та σ_{min} – значення провідності оболонок при $u = 0$ та $u = \delta$, відповідно) та розглядаються результати застосування цих розв'язків до опису явища електричної перколяції в реальних системах типу провідник – ізолятор з міжфазним шаром.

В **підрозділах 4.1 та 4.2** показується, що для вказаних значень провідностей компонентів поведінка σ_{eff} та ε_{eff} має перколяційний характер. Поріг перколяції c_c , який відповідає утворенню перколяційного кластера в системі проникних оболонок із заданою δ , визначається як значення концентрації, при якому з'являється нетривіальний розв'язок рівняння (6а) для системи з непровідною матрицею ($\sigma_0 = 0$):

$$\phi(c_c, \delta) = 1/3.$$

Поведінку ефективної провідності в околі c_c можна подати у вигляді $\sigma_{\text{eff}} \sim (c_c - c)^{-s_{\text{eff}}}$ при $c < c_c$ та $\sigma_{\text{eff}} \sim (c - c_c)^{t_{\text{eff}}}$ при $c > c_c$, при цьому показники s_{eff} та t_{eff} для розвинутої моделі не є універсальними, а залежать від значень відносної провідності матриці $x_0 = \sigma_0/\sigma_1$ та концентраційного інтервалу $[c_1, c_2]$, на якому вони визначаються (див. рис. 6). Зазначимо, що індекс t_{eff} визначається для матриці з нульовою провідністю, тому при його оцінці до профілю (11) додавалась величина $(-\sigma_{\text{min}})$, щоб виконувалась рівність $\sigma_2(\delta) = 0$. Для аналогічних двовимірних моделей неуніверсальність степеневих показників підтверджується симуляціями [20]. Такі залежності індексів s_{eff} та t_{eff} дозволяють пояснити широкий спектр їх експериментальних значень ($s_{\text{eff}} \approx 0.7 \div 1.0$; $t_{\text{eff}} \approx 1.5 \div 4$).

Перколяційний перехід в системі ядер в рамках моделі відбувається при фіксованій концентрації $c_c = 1/3$. За умови $\sigma_2 \ll \sigma_1$ провідність демонструє “подвійну перколяцію”. Схожий ефект спостерігається, наприклад, в системах утворених диспергуванням нанотрубок в рідко-кристалічну матрицю [21].

Діелектрична проникність в околі вказаних порогів перколяції має максимум.

В **підрозділі 4.3** показується (рис. 7а, 7б), що вже модель однорідної оболонки ($p = 0$, $\sigma_2 = \sigma_{\text{min}}$) при $c < c_c$ достатньо добре описує експериментальні дані [22] для діелектричної проникності та [23] для електричної провідності спеціально підготовленої системи на основі КСІ з наночастинками Ag з середнім радіусом $R \approx 10$ нм, покритими проникним оксидним шаром. Зокрема, формула (6б) описує експериментальні дані краще за скейлінгові закони (див. рис. 7а). При $c > c_c$ перекривання оболонок суттєві, а тому важливою стає їх внутрішня структура, тож для відновлення даних з провідності (рис. 7б) використано рівняння (7) з профілем (11). Отримані оцінки для $\delta \approx 0.14 \div 0.18$ близькі до прогнозованих

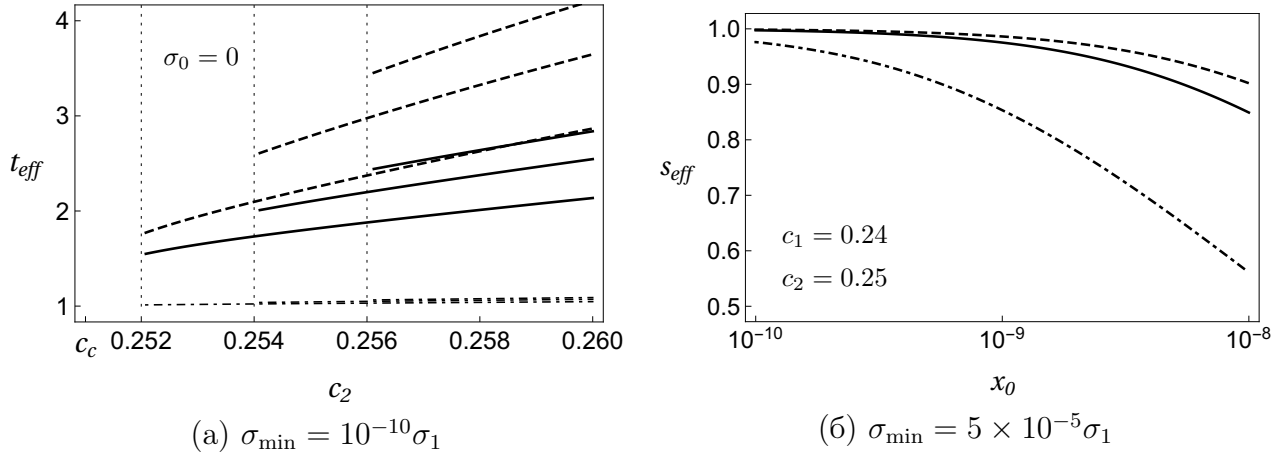


Рис. 6. Залежності ефективних критичних індексів: (а) t_{eff} від c_2 при фіксованому c_1 та непровідній матриці; (б) s_{eff} від $x_0 = \sigma_0/\sigma_1$ з фіксованими c_1 та c_2 . Штрих-пунктирні лінії – дані для електрично однорідного профілю при $\sigma_2/\sigma_1 = 5 \times 10^{-5}$; неперервні та штриховані лінії – результати для профілю (11) при, відповідно, $p = 1$ та $p = 2$, $\sigma_{\text{max}} = \sigma_1$. Вертикальні точкові лінії відповідають значенням c_1 ; $\delta = 0.1$ ($c_c \approx 0.251$)

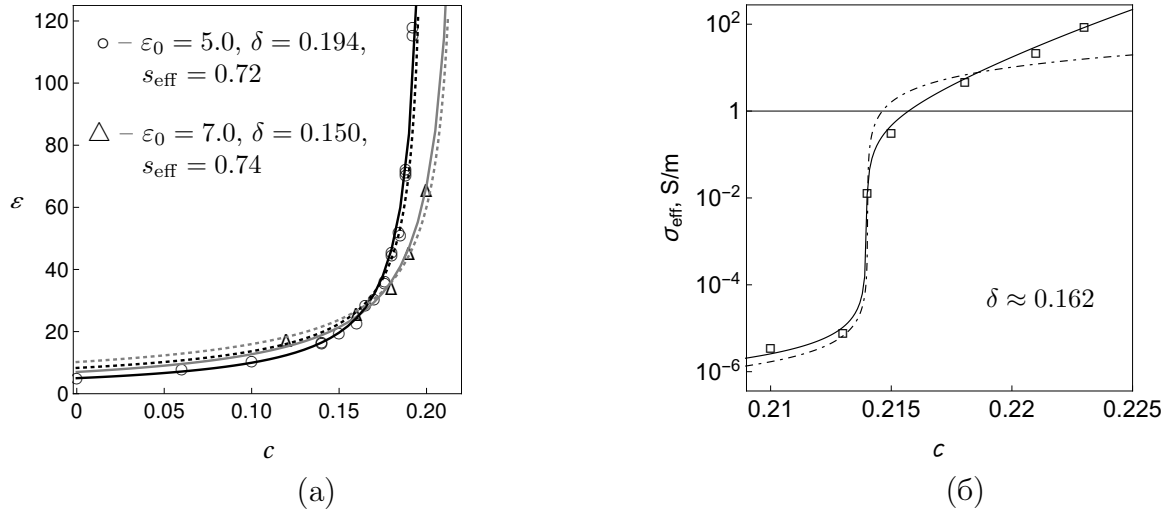


Рис. 7. Залежності (а) ϵ_{eff} та (б) σ_{eff} нанокompозитів KCl – Ag від концентрації частинок Ag за експериментальними даними [22, 23]. Неперервні лінії на (а) та штрих-пунктирні на (б) – обробки, отримані за (6) при $\sigma_0 \approx 3.13 \times 10^{-8}$ См/м, $\sigma_1 \approx 6.25 \times 10^7$ См/м, $\sigma_2 \approx 250$ См/м; неперервні лінії на (б) – обробки за (7) та (11) при $p = 3.2$, $\sigma_{\text{max}} = \sigma_1$, $\sigma_{\text{min}} = 1$ См/м, $\sigma_0 \approx 4.69 \times 10^{-8}$ См/м, $\sigma_1 \approx 6.25 \times 10^7$ См/м; точкові лінії – скейлінгові підгонки, запропоновані в [22] для даних при $c > 0.11$

експериментаторами $\delta \approx 0.1$. Неоднорідна структура профілю оксидної оболонки може бути результатом механізму тунелювання електронів, що підтверджується його формою та оцінками характерної довжини тунелювання ($0.4 \div 1$ нм) [24]. Внески в профіль ефектів, які відіграють роль при високих концентраціях (наприклад, spill-out ефекту) було неможливо виявити внаслідок відсутності експериментальних даних для цих концентрацій.

В п'ятому розділі МКГ застосовується для критичного аналізу диференці-

альних схем обчислення ефективної діелектричної проникності (електричної провідності), описаних в **підрозділі 5.1**, для неупорядкованих систем та на прикладі системи твердих діелектричних куль в діелектричній матриці демонструється їх обмеженість. Для цього в **підрозділі 5.2** рівняння (4) у вигляді

$$\langle \delta\epsilon(\mathbf{r})(3\epsilon_{\text{eff}} + \delta\epsilon(\mathbf{r}))^{-1} \rangle = 0$$

використовується для побудови диференціальних рівнянь для ефективної проникності. Якщо при додаванні до системи інфінітезимальної порції частинок з об'ємною концентрацією Δc її ефективна діелектрична проникність стає $\epsilon_{\text{eff}} + \Delta\epsilon$, то проникність компактної групи в точці \mathbf{r} з урахуванням поправок того ж порядку малості за Δc та $\Delta\epsilon$ дається трьома доданками

$$\tilde{\delta\epsilon}(\mathbf{r}) \approx \delta\epsilon(\mathbf{r}) + \delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r}) + \delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r}), \quad (12)$$

де $\delta\epsilon$ – внесок в локальну проникність заданої компактної групи до додавання частинок, а внески $\delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$, $\delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$ враховують вплив на проникність цієї компактної групи відповідно нових частинок та зміни матриці внаслідок їх додавання. Присутність $\delta\epsilon$ в (12) означає, що ефективна проникність новоутвореної системи залежить не лише від доданого компоненту, але й від властивостей системи на момент його додавання. Але ця обставина фактично ігнорується при застосуванні диференціальних схем. Зокрема, відому асиметричну модель Бруггемана (АМБ) дістаємо у результаті інтегрування диференціального рівняння, яке отримуємо, знехтувавши внесками $\delta\epsilon$ та $\delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$ (або $\delta\epsilon$ та $\delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$), що можливо лише за наступних умов: а) концентрація компоненту, що додається, є малою; б) різниці між діелектричними проникностями компонентів малі. Якщо ж виконується тільки перша умова, що відповідає АМБ, то лише внесок $\delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$ ($\delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(l)}$) є другого порядку малості. Нехтуючи цим внеском та інтегруючи отримане диференціальне рівняння, ми отримуємо модифіковану АМБ.

В **підрозділі 5.3** показується, що отримані нові співвідношення не задовольняють межі Хашина-Штрікмана, що свідчить про їх обмеженість та неможливість екстраполяції розв'язків диференціальних рівнянь, побудованих для вузьких концентраційних інтервалів, на весь концентраційний інтервал. Формули АМБ задовольняють ці межі, але вони застосовні лише до дуже вузького класу систем, що визначається зазначеними умовами а) та б).

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 мо-

дельних 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 електrolітів. 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 широкий спектр значень, спостережуваних на експерименті.
- Диференціальна схема аналізу ефективних квазістатичних електричних параметрів дисперсних систем застосовна лише для систем з малими різницями діелектричних проникностей компонентів у вузьких концентраційних інтервалах диспергованих компонентів.

Таким чином, розроблена модель є новим гнучким інструментом для електро-спектроскопічного аналізу багатofазних дисперсних систем.

СПИСОК ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ 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 / 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. Моделювання електрофізичного 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.

СПИСОК ЦИТОВАНИХ РОБІТ

- [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] Torquato S. Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties / S. Torquato. — Springer, New York, 2002.
- [6] Weiglhofer W. Delta function identities and electromagnetic field singularities / W. Weiglhofer // Am. J. Phys. — 1989. — Vol. 57. — P. 455–456.
- [7] 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.
- [8] Rotterreau M. 3d Monte Carlo simulation of site-bond continuum percolation of spheres / M. Rotterreau, J. Gimel, T. Nicolai, D. Durand // Eur. Phys. J. E. — 2003. — Vol. 11. — P. 61–64.
- [9] Siekierski M. Modeling of conductivity in composites with random resistor networks / M. Siekierski, K. Nadara // Electrochimica Acta. — 2005. — Vol. 50. — P. 3796–3804.
- [10] 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.
- [11] Siekierski M. Mesoscale models of ac conductivity in composite polymeric electrolytes / M. Siekierski, K. Nadara // J. Pow. Sour. — 2007. — Vol. 173. — P. 748–754.

- [12] 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.
- [13] Dudney N. Composite electrolytes / N. Dudney // Annu. Rev. Mater. Sci. — 1989. — Vol. 19. — P. 103–120.
- [14] 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:Al₂O₃ and AgCl:SiO₂ / J. Maier // J. Phys. Chem. Solids. — 1985. — Vol. 46. — P. 309–320.
- [15] 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.
- [16] Przyluski J. Effective medium theory in studies of conductivity of composite polymeric electrolytes / J. Przyluski, M. Siekierski, W. Wieczorek // *Electrichimica A.* — 1995. — Vol. 40. — P. 2101–2108.
- [17] Wieczorek W. Polyether, Polyacrylamide, LiClO₄ Composite Electrolytes with Enhanced Conductivity / W. Wieczorek, K. Such, Z. Florjanczyk, J. R. Stevens // J. Phys. Chem. — 1994. — Vol. 98. — P. 6840–6850.
- [18] Wieczorek W. Nanocomposites: Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies / W. Wieczorek, M. Siekierski; Ed. by Ph. Knauth, J. Schoonman. — Springer Science+Business Media, 2008.
- [19] Plocharski J. PEO Based Composite Solid Electrolyte Containing NASICON / J. Plocharski, W. Wieczorek // *Solid State Ionics.* — 1988. — Vol. 28-30. — P. 979–982.
- [20] 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.
- [21] Tomylo S. Two-step electrical percolation in nematic liquid crystal filled by multiwalled carbon nanotubes / S. Tomylo, O. Yaroshchuk, N. Lebovka // *Phys. Rev. E.* — 2015. — Vol. 92. — P. 012502, 8pp.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Ambrosetti G. Electron tunneling in conductor-insulator composites with spherical fillers / G. Ambrosetti, N. Johner, C. et al. Grimaldi // J. Appl. Phys. — 2009. — Vol. 106. — P. 016103, 3pp.

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.

В роботі побудовано модель квазістатичного електричного відгуку неупорядкованих тривимірних систем частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка. Обчислення виконано на базі методу компактних груп неоднорідностей.

Теоретичні результати протестовано на існуючих даних числових симуляцій зі статичної провідності вказаних систем з різними діаметрами ядер та товщин електрично однорідних та неоднорідних оболонок.

Продемонстровано застосовність моделі для опису електричної провідності твердих композитних та полімерних композитних електролітів. Проаналізовано фізичний зміст отриманих модельних профілів провідності оболонок.

Встановлено, що в рамках моделі для систем типу ізолятор - провідник з міжфазним шаром поріг перколяції залежить лише від відносної товщини оболонки; ефективні критичні індекси залежать від геометричних та електричних параметрів компонентів та від способу обробки даних.

Показано, що припущення, що лежать в основі диференціальної схеми обчислення ефективних квазістатичних електричних параметрів, застосовні лише для систем з малими різницями діелектричних проникностей компонентів та у вузьких концентраційних інтервалах.

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

АННОТАЦІЯ

Семенов А.К. Электрофизические свойства многофазных дисперсных систем. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика. – Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, МОН Украины, Одесса, 2020.

В работе построена модель квазистатического электрического отклика неупорядоченных трехмерных систем частиц с морфологией твердое ядро–проницаемая оболочка. Вычисления выполнены на базе метода компактных групп неоднородностей.

Теоретические результаты протестировано на существующих данных числовых симуляций статической проводимости указанных систем с различными диаметрами ядер и толщинами электрически однородных и неоднородных оболочек.

Продемонстрировано применимость модели для описания электрической проводимости твердых композитных и полимерных композитных электролитов. Проанализировано физический смысл полученных модельных профилей проводимости оболочек.

Установлено, что в рамках модели для систем типа изолятор–проводник с межфазным слоем порог перколяции зависит только от относительной толщи-

ны оболочки; эффективные критические индексы зависят от геометрических и электрических параметров компонентов и от способа обработки данных.

Показано, что предположения, которые лежат в основе дифференциальной схемы вычисления эффективных квазистатических электрических параметров, применимы только для систем с малыми разностями диэлектрических проницаемостей компонентов и в узких концентрационных интервалах.

Ключевые слова: метод компактных групп, модель ядро-оболочка, электрическая проводимость, диэлектрическая проницаемость, дисперсная система, перколяция, композитные электролиты, нанокompозиты, дифференциальный 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.

We have developed a model for quasi-static electric response of random 3-D systems of particles with a hard-core–penetrable-shell morphology. The shells were in general electrically inhomogeneous. The derivations were carried out using the method of compact groups of inhomogeneities. The requirement that the known boundary conditions for the normal component of complex fields be valid for the homogenized medium allowed us to close the theory.

The theory was tested using existing simulation data for the system under consideration. Taking into account the peculiarities of the simulations, it was shown to be capable of reproducing the data fully.

The theory was shown to be applicable for the description of real solid composite and polymer composite electrolytes. A physical interpretation was discussed of different parts of the shell's conductivity profile obtained by fitting the experimental data.

The theory was also used to analyze electric percolation in insulator/conductor systems. It was shown that within the model, the percolation threshold depends only on the relative thickness of the shell, whereas the effective critical exponents depend not only on the geometric and electrical parameters of the components, but also on the widths of the processed concentration intervals.

It was also shown that assumptions, which are the basis for the existing differential schemes for calculating the effective quasi-static electric parameters of dispersed systems, are applicable only for systems with slightly differing dielectric constants of the components and within narrow concentration ranges.

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

Підп. до друку __. __. _____. Формат 60 × 84/16.
Гарн. Таймс. Умов.-друк. арк. __. Тираж 100 прим.
Зам. № ____.