

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

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**СЕМЕНОВ АНДРІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ**

УДК 538.956, 537.9, 544.72.05, 544.77

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**  
**БАГАТОФАЗНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ**

01.04.02 — теоретична фізика

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

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

---

Науковий керівник:

Сушко Мирослав Ярославович,  
кандидат фізико-математичних наук, доцент

Одеса — 2020



## АНОТАЦІЯ

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

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

Дисертаційна робота присвячена побудові теоретичної моделі 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  $\epsilon_{\text{eff}}$  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 багаточастинкову 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. Компактним групам відповідають сингулярні внески в пропагатор, які в квазістатичному наближенні є домінуючими, що дозволяє підсумувати весь ітераційний ряд без необхідності розрахунку його окремих доданків. Обчислювальна схема замкнена вимогою виконання в

її рамках відомих граничних умов для нормальних компонент комплексного електричного струму. Остаточними результатами є інтегральне співвідношення яке пов'язує ефективну квазістатичну комплексну проникність системи з комплексними проникностями та об'ємними проникностями 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 LiI, та групи Вечорека для ПКЕ на основі поліетилен-оксиду (PEO) та PEO з приєднаним оксіметиленом (OMPEO) з додаванням солей 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 поліакриламід (РААМ). Обробка даних виконувалась за допомогою модельних профілів провідності  $\sigma_2(r)$  проникних оболонок, форма яких поступово ускладнювалась від сходинки 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 механізмів у формуванні ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$ .

Зокрема, для ТКЕ LiI –  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\sigma_2(r)$  має дві чітко виділені ділянки. Зовні-

шня 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 просторового заряду 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 ОМРЕО –  $\text{LiClO}_4$  – 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 ОМРЕО –  $\text{LiClO}_4$  – 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 відновлення 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 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. Встановлено, що в рамках моделі 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 значень. 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. Показано, що модель з однорідною оболонкою при  $c < c_c$  достатньо добре описує експериментальні дані для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  та  $\sigma_{\text{eff}}$  спеціально підготовленої 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, що підтверджується формою його зовнішньої частини та оцінками 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 диференціальна схема є застосовною лише для систем з малими різницями діелектри-

чних 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, наноккомпозити, диференціальний метод

## ABSTRACT

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

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

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

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

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



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

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

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

Next, we describe a general algorithm for using the model for analysis of experimental data, and present the results of its application to existing data for the quasistatic conductivity of CSE formed by the dispersion of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles into  $\text{LiI}$  polycrystalline matrix and CPEs based on poly(ethylene oxide) (PEO) and oxymethylene-linked PEO (OMPEO) with the addition of  $\text{NaI}$  or  $\text{LiClO}_4$  salts. The fillers were conductive ( $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{P}_{0.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_{12}$  (NASICON)) or non-conductive ( $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$ ) particles, or a polymer of another sort (polyacrylamid (PAAM)) that does not mix with the polymer matrix. It is concluded that the parameters of the model conductivity profile of the shell  $\sigma_2(r)$ , obtained from the experimental data processing, effectively incorporate effects of various physical mechanisms on the formation of  $\sigma_{\text{eff}}$ . The presence of several well-pronounced regions in the profile indicates a change in the relative role of these mechanisms with the change in the concentration of dispersed particles – as the cores' concentration increases, the regions closer to the core become more dominant.

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

The results for the CPEs report the presence of two or three distinct regions in the obtained conductivity profiles  $\sigma_2(r)$ . The central region of  $\sigma_2(r)$  has a conductivity value that is several orders of magnitude higher than the matrix's one. This result is consistent with the experimentally proven fact of formation around particles in the CPE of the amorphous regions with relatively high conductivity, which results from the increased segmental flexibility of the polymer chains and, respectively, the increased mobility of dissolved salt ions in these regions. The closest to the core region of  $\sigma_2(r)$  describes the overall effect of several possible processes: the hindrance of movement of polymer chains' segments in the immediate vicinity of solid fillers (the so-called "stiffening effect"), which leads to a decrease in local conductivity; the dependence of the latter on the conductive properties of the particles, and therefore on the nature of the interfacial surface; irregularity of particles' shapes. In addition, the conductivity value  $\sigma_1 \approx 0.690 \mu\text{S}/\text{cm}$  of NASICON particles in the CPE significantly differs from the conductivity  $\sigma_1 \approx 138 \mu\text{S}/\text{cm}$  before their dispersion in the CPE. This result indicates formation of a thin weakly conductive shell on the surface of particles, which is confirmed by the analysis data for the experimental samples. The outermost region of  $\sigma_2(r)$  effectively incorporates the dependence of the matrix's conductivity  $\sigma_0$  on the cores concentration  $c$ . In particular, our results suggest that  $\sigma_0$  in the  $\text{OMPEO} - \text{LiClO}_4 - \text{PAAM}$  CPE decreases compared to the conductivity of a pure amorphous OMPEO. This can be explained by

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

Due to the different physical nature of the mechanisms involved, the parameters of different sections of  $\sigma_2(r)$  must depend on temperature differently. This assumption opens additional possibilities for further testing and extension of the theory, and is studied on example of the known data for temperature dependence of  $\sigma_{\text{eff}}$  of OMPEO – LiClO<sub>4</sub> – PAAM CPE. Since three parts of the profile  $\sigma_2(r)$  are formed by the processes in regions with different degrees of amorphisation, the temperature dependence of these parts is modeled using the three-parameter empirical Vogel-Tamman-Fulcher law (VTF). The corresponding VTF parameters for these parts and the matrix are found from precessing results for three isotherms  $\sigma_{\text{eff}}(c, T)$  within the three-layer model at fixed values of the other model's parameters. The obtained values are sufficient to completely restore the temperature dependencies of  $\sigma_{\text{eff}}$  at different values of PAAM concentrations.

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

has a maximum.

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

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

The main results of the thesis are as follows:

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

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

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

### *Публікації в наукових журналах:*

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

### *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 . . . . .	18
ВСТУП . . . . .	19
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ЕФЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕВПОРЯДКО- ВАНИХ ГЕТЕРОГЕНИХ СИСТЕМ . . . . .	25
1.1. Класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана . . . . .	26
1.2. Межі допустимих значень ефективних характеристик . . . . .	32
1.3. Методи теорії перколяції . . . . .	36
1.4. Модельні системи частинок з морфологією ядро - оболонка . . . .	39
1.5. Теорія SPFT . . . . .	45
1.6. Метод компактних груп неоднорідностей . . . . .	50
1.7. Висновки . . . . .	55
РОЗДІЛ 2. МОДЕЛЬ СИСТЕМИ ЧАСТИНОК З МОРФОЛОГІЄЮ ТВЕРДЕ ЯДРО - ПРОНИКНА ОБОЛОНКА . . . . .	57
2.1. Опис моделі та постановка задачі . . . . .	58
2.2. Узагальнення МКГ на системи з провідними компонентами . . .	60
2.3. Знаходження $\hat{\epsilon}_f$ . . . . .	62
2.4. Ефективна квазістатична діелектрична проникність системи . .	63
2.4.1. Узагальнення на випадок електрично неоднорідних обо- лонок . . . . .	66
2.5. Висновки . . . . .	69
РОЗДІЛ 3. ТЕСТУВАННЯ МОДЕЛІ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ ДО АНА- ЛІЗУ ПРОВІДНОСТІ КОМПОЗИТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ . . . . .	71
3.1. Тестування моделі за даними симуляцій RRN . . . . .	72
3.1.1. Аналіз алгоритму симуляцій . . . . .	73
3.1.2. Результати тестування . . . . .	76

3.2. Застосування моделі до опису концентраційної залежності електричної провідності ТКЕ . . . . .	81
3.2.1. Процедура обробки експериментальних даних . . . . .	82
3.2.2. Результати обробки . . . . .	85
3.3. Ефективна електрична провідність ПКЕ . . . . .	88
3.3.1. Результати обробки концентраційних залежностей . . . . .	88
3.3.2. Аналіз температурних залежностей . . . . .	93
3.4. Висновки . . . . .	97
РОЗДІЛ 4. ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ ДО ОПИСУ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПЕРКОЛЯЦІЇ В СИСТЕМАХ ТИПУ ІЗОЛЯТОР–ПРОВІДНИК З МІЖФАЗНИМ ШАРОМ . . . . .	
4.1. Особливості поведінки електричної провідності . . . . .	99
4.1.1. Поріг електричної перколяції . . . . .	99
4.1.2. Ефективні критичні індекси провідності . . . . .	101
4.1.3. Ефект “подвійної” перколяції . . . . .	102
4.1.4. Випадок електрично неоднорідних оболонок . . . . .	103
4.2. Поведінка ефективної квазістатичної проникності . . . . .	105
4.3. Порівняння з експериментальними даними . . . . .	108
4.4. Висновки . . . . .	112
РОЗДІЛ 5. КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО ПІДХОДУ В РАМКАХ МКГ . . . . .	
5.1. Формулювання МКГ у зручній для побудов формі . . . . .	114
5.2. Реалізація диференціальної схеми в рамках МКГ . . . . .	118
5.3. Спроба модифікації підходу АМБ та її аналіз . . . . .	120
5.4. Висновки . . . . .	123
ВИСНОВКИ . . . . .	125
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ . . . . .	127
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ТА АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ . . . . .	142

## СПИСОК ОСНОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

АМБ – асиметрична модель Бруггемана

СМБ – симетрична модель Бруггемана

МКГ – метод компактних груп

ТКЕ – тверді композитні електроліти

ПКЕ – полімерні композитні електроліти

RRN – Random Resistor Network

SPFT – Strong-property-fluctuation theory

$c$  – об’ємна концентрація твердих ядер частинок

$c_c$  – положення порогу перколяції відносно концентрації ядер

$d, R_1$  – діаметр та радіус ядра, відповідно

$h$  – товщина оболонки

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

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

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

$z - \sigma$ , безрозмірена 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 проникності за рахунок компактної групи в точці  $\mathbf{r}$

$\varepsilon$  – дійсна частина квазістатичної діелектричної проникності

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

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

$\sigma$  – квазістатична електрична провідність

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

$\omega$  – циклічна частота тестуючого поля

## 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 діелектрик-провідник із міжфазним шаром. Теорія також дозволяє показати непослідовність та обмеженість поширеної диференціальної схеми для обчислення ефективних електричних параметрів гетерогенних систем.

### **Зв'язок з науковими програмами, планами, темами.**

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

### **Мета і задачі дослідження.**

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

1. Розробити теорію електродинамічної гомогенізації неупорядкованих систем провідних частинок у рамках методу компактних груп (МКГ) [1–4], для чого узагальнити та замкнути МКГ для випадку провідних частинок.
2. Проаналізувати в рамках цієї теорії ефективні електричні властивості модельних неупорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка та протестувати теорію шляхом порівняння отриманих результатів з даними числових симуляцій.
3. Дослідити застосовність теорії до опису електричних властивостей

твердих та полімерних композитних електролітів.

4. Дослідити застосовність теорії до опису електричної перколяції в дисперсноподібних композитах.
5. Виконати в рамках МКГ критичний аналіз диференціальної схеми обчислення ефективних електрофізичних параметрів гетерогенних систем.

### **Об'єкт, предмет та методи дослідження.**

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

*Предмет дослідження:* ефективні електрична провідність та діелектрична проникність.

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

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

В роботі отримано наступні результати:

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

механізмів у її формуванні. 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 багатofазних 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 140 сторінок, обсяг основного тексту – 102 сторінки. Робота містить 8 таблиць, 44 рисунки. Список використаних джерел включає 148 найменувань.

# РОЗДІЛ 1

## ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ЕФЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕВПОРЯДКОВАНИХ ГЕТЕРОГЕНИХ 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. Широко поширеними, але найменш теоретично дослідженими є макроскопічно однорідні та ізотропні тривимірні гетерогенні системи, утворені диспергуванням частинок наповнювача в насучу матрицю. Вивчення ефективних характеристик таких систем є багаточастинковою задачею та потребує врахування багаточастинкових кореляційних функцій, що є дуже нетривіальною задачею. Іншими ключовими факторами, які слід враховувати при вивченні таких систем є формування міжфазних шарів (області просторового заряду в твердих композитних електролітах [5,6]; області аморфізованого полімеру в полімерних композитних електролітах [7, 8]; оксидні шари в системах типу ізолятор–провідник [9,10]; подвійні електричні шари в коллоїдах 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 опису 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; 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 структури співвідношень буде розглянута немагнітна статистично однорідна та ізотропна тривимірна двофазна система  $\mathcal{D}_0$ , що складається з  $N$  твердих сферичних частинок. У даному розділі й надалі для розрахунків буде використовуватись система СГС(Е).

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

Перші кроки формального опису електрофізичних властивостей гетерогенних систем були зроблені Максвеллом в середині 19-ого століття при побудові фундаменту теорії електромагнітизму. В роботі [13] він розглянув задачу знаходження електростатичного потенціалу на поверхні тривимірної двокомпонентної системи, що складалась з металевих кульок провідністю  $\sigma_1$ , які знаходяться далеко від поверхні та рівномірно розподілені в матриці провідністю  $\sigma_0$  так, що їх електричною взаємодією можна знехтувати. Вважаючи, що вся система може розглядатися у вигляді електрично однорідної сфери з ефективною провідністю  $\sigma_{\text{eff}}$ , з рівності електростатичних потенціалів було знайдено наступне співвідношення для  $\sigma_{\text{eff}}$ :

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

де  $c$  – об’ємна концентрація частинок в системі. В роботі Релея [14], 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 вклади. Пізніше такий підхід був використаний Максвеллом-Гарнеттом [15] для вивчення коефіцієнту заломлення в середовищах з металевими частинками. Через ці роботи цей підхід відомий в літературі під назвами “підхід Максвелла-Релея” або “підхід Максвелла-Гарнетта”; надалі буде використовуватись аббревіатура МГ другої назви.

Для систем з діелектричними компонентами, ефективну діелектричну проникність  $\varepsilon_{\text{eff}}$  в рамках підходу МГ можна знайти розглядаючи дипольний

момент одиниці об'єму гетерогенної системи, як суму дипольних моментів окремих частинок, які виражаються через їх діелектричні проникності та проникність матриці. Наприклад, для системи  $D_0$  діелектричних куль з проникністю  $\varepsilon_1$ , рівномірно розподілених в матриці проникністю  $\varepsilon_0$  співвідношення для знаходження  $\varepsilon_{\text{eff}}$  буде мати наступний вигляд [16, 17]:

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

Якщо йде мова про багатокомпонентну систему куль  $P$  типів, рівняння (1.1) переписеться у наступному вигляді [16]:

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

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

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

Після роботи Максвелла було створено багато інших підходів для опису електрофізичних властивостей багатокомпонентних систем, переважна більшість яких є емпіричними та застосовними лише для одного типу систем, або обмежуються декількома мультипольними вкладками для ідеалізованих систем із заданою структурою [21]. Наприклад, Гледстоун та Дейл [22] вивчаючи заломлення світла в рідинах запропонували розглядати ефективну діелектричну проникність суміші як зважене середнє між її компонентами.

Для розглядуваної двокомпонентної системи  $\mathcal{D}_0$  ефективна діелектрична проникність  $\varepsilon_{\text{eff}}$  в такому наближенні матиме вигляд:

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

Іншим добре відомим емпіричним підходом, який узагальнює підхід Гледстоуна та Дейла, є підхід Ліхтенекера [23, 24]:

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

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

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

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

Наступним істотним кроком у вивченні розглядуваних систем був їх розгляд в рамках моделі ефективного середовища [31]. Вважається, що такий підхід для багатофазних дисперсних систем було вперше запропоновано Бруггеманом [30]. В рамках підходу Бруггемана кожна з компонент системи (включаючи матрицю) розглядається окремо, як усамітнена частинка, що знаходиться в середовищі з проникністю  $\varepsilon_{\text{eff}}$  (провідністю  $\sigma_{\text{eff}}$ ), значення якої формується всіма іншими 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  $\sigma_{\text{eff}}$ ). Наприклад, для розглянутої системи  $\mathcal{D}_0$  діелектричних куль проникністю  $\varepsilon_1$  в діелектричній матриці проникністю  $\varepsilon_0$ , співвідношення для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  в рамках такого підходу формально можна отримати із підходу МГ для трьохфазної системи ( $P = 2$  в (1.2)), яка складається з “ефективного середовища” проникністю  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , в якому дисперговані частинки двох сортів з проникностями  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1$  та об’ємними концентраці-

ями  $(1 - c)$ ,  $c$ , відповідно:

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

Аналогічне співвідношення можна знайти для ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  двокомпонентної системи [32]:

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

Цей підхід можна узагальнити на багатофазні системи несферичних та анізотропних частинок з комплексними проникностями або провідностями компонентів, застосовувати до опису інших ефективних характеристик дисперсних систем тощо.

Не зважаючи на те, що підхід Бруггемана є основою для цілого ряду теорій, що досі застосовуються та розвиваються [17, 33–35], він має ряд істотних недоліків. По-перше, зазначимо, що підхід Бруггемана враховує поляризаційні та кореляційні взаємодії розглядуваної частинки з всіма іншими компонентами лише за рахунок електрично однорідного ефективного середовища, властивості якого формуються цими компонентами незалежно від їх відстані до даної частинки. Тому цей підхід по суті є одночастинковим та дає достатньо точні результати лише при низьких значеннях  $c$ , коли зазначеними ефектами можна знехтувати, та зводиться до підходу МГ у наближенні  $c \rightarrow 0$ ; у інших випадках слід враховувати внески багаточастинкових ефектів [21, 29, 36]. По-друге, в рамках 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 [37] та дає, наприклад для еліпсоїдальних частинок, нефізичні результати [38–40]. Крім цього, розрахунки в рамках такого підходу для одновимірних систем провідних куль в непровідній матриці показують [41–43] нескінченний зріст  $\varepsilon_{\text{eff}}$  коли кількість сфер стає достатньою для їх контакту. Ці та інші обговорення недоліків та границь застосування підходу Бруггемана можна знайти в [17, 27, 34, 44].

Підхід ефективного середовища Бруггемана відноситься до класу так званих симетричних підходів моделювання мікроструктури гетерогенної системи, в рамках яких кожна з компонентів останньої (матриця та частинки дисперсної фази) розглядаються еквівалентним чином, зокрема, як частинки в ефективному середовищі. Через це надалі цей підхід будемо називати симетричною моделлю Бруггемана (СМБ). Класичним прикладом асиметричного підходу є підхід МГ, де кожна частинка дисперсної фази розглядається окремо на фоні фази матриці.

Ідею асиметричного моделювання системи також можна реалізувати й в рамках підходу ефективного середовища. Розглянемо систему  $\mathcal{D}_0$ , та припустимо, що значення ефективної проникності відомо при деякій концентрації  $c$  включень та дорівнює  $\varepsilon$ . Ставиться задача знаходження ефективної проникності  $\varepsilon'$  цієї системи після збільшення концентрації частинок на малу величину  $\Delta c$  при умові, що  $\varepsilon$  змінюється на  $\Delta\varepsilon$ , та вважаючи розподіл частинок до та після додавання рівноважним. Одним з можливих варіантів вирішення цієї задачі є асиметрична модель Бругемана (АМБ) [30]: вважається, що нова порція частинок (з концентрацією  $\Delta c/(1 - c)$  у вільній від вже присутніх в системі частинок області) після її додавання може розглядатися окремо на фоні ефективної проникності  $\varepsilon$ . 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. Тому, вважаючи концентрацію  $\Delta c/(1 - c)$  достатньо малою, нову проникність  $\varepsilon'$  можна шукати в рамках підходу МГ (1.1) для частинок нової порції в матриці з проникністю  $\varepsilon$ :

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

Підставляючи в це рівняння  $\varepsilon' = \varepsilon + \Delta\varepsilon$ , отримаємо рекурсивне співвідношення для знаходження ефективної проникності системи при будь-якій концентрації частинок. Числові методи вирішення цього співвідношення носять назву поступового (“інкрементного”) підходу Максвела-Гарнетта (incremental

Maxwell-Garnett formalism) [45, 46].

Залишаючи лише перші порядки малості за  $\Delta c$ ,  $\Delta \varepsilon$  та переходячи до нескінченно малих в (1.5), отримуємо диференціальне рівняння:

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

що має особливість в точці  $c = 1$ , а рішення в цій точці має задовольняти рівності  $\varepsilon = \varepsilon_1$ . Співвідношення АМБ для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  отримуємо інтегруючи ліву частину (1.6) в межах від нуля до  $c$  та праву – від  $\varepsilon_0$  до  $\varepsilon_{\text{eff}}$ :

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

Аналогічним чином можна знайти співвідношення АМБ для випадку, коли порції частинок віднімаються, розглядаючи додавання порцій фази матриці, що зменшують кількість частинок [47]:

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

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

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

Підходи АМБ добре застосовні до емульсій типу вода - олія/олія - вода при частотах тестуючого поля порядку ГГц [48], пористих каменевих систем [47] тощо, але цей підхід побудовано на базі методу МГ з залученням припущень підходу ефективного середовища Бруггемана, тому він є одночастинковим та має ті ж самі обмеження, що й його базові підходи.

Сам диференціальний підхід може бути використаний для отримання й інших відомих результатів, наприклад, поширених в технічній літературі правил Ліхтенекера (1.3) [25] та підходу Луенгі для двокомпонентних систем з малою різницею провідностей компонент [49]:

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



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

У ситуації, коли кількісний розрахунок ефективних параметрів є задачею, далекою до остаточного розв'язання, та характеризується низкою неконтрольованих наближень, надзвичайної ваги набувають дослідження меж їх можливих значень для окремих класів систем.

## 1.2. Межі допустимих значень ефективних характеристик

Методи знаходження меж ефективних властивостей гетерогенних систем належать до так званої теорії гомогенізації [27, 34, 40, 51], яка розглядає аналітичні властивості рівнянь, що описують лінійний відгук окремих класів систем. Чим більше інформації враховується про даний клас (мікроструктура, внутрішня симетрія, присутні процеси та механізми тощо), тим більш точними будуть отримані межі [40, 50].

Перші межі для двофазних систем були отримані Вінером [52], який розглянув два граничних випадки можливої мікроструктури системи (рис. 1.1): (а) послідовно (по відношенню до зовнішнього поля  $\mathbf{E}_0$ ) впорядковані пластини різної товщини, 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. Вирішуючи відповідні електростатичні задачі, можна знайти наступні ефективні провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  таких систем, перша з яких відповідає нижній межі  $\sigma^-$ , а друга – верхній  $\sigma^+$ :

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

$$\sigma^+ = c_1\sigma_1 + c_2\sigma_2.$$

Таку ж саму структуру мають межі для ефективної квазістатичної діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$ . Ці межі застосовні для будь-якої двофазної системи, а тому є найбільш загальними, та можуть бути отримані для комплексних проникностей та провідностей [53].

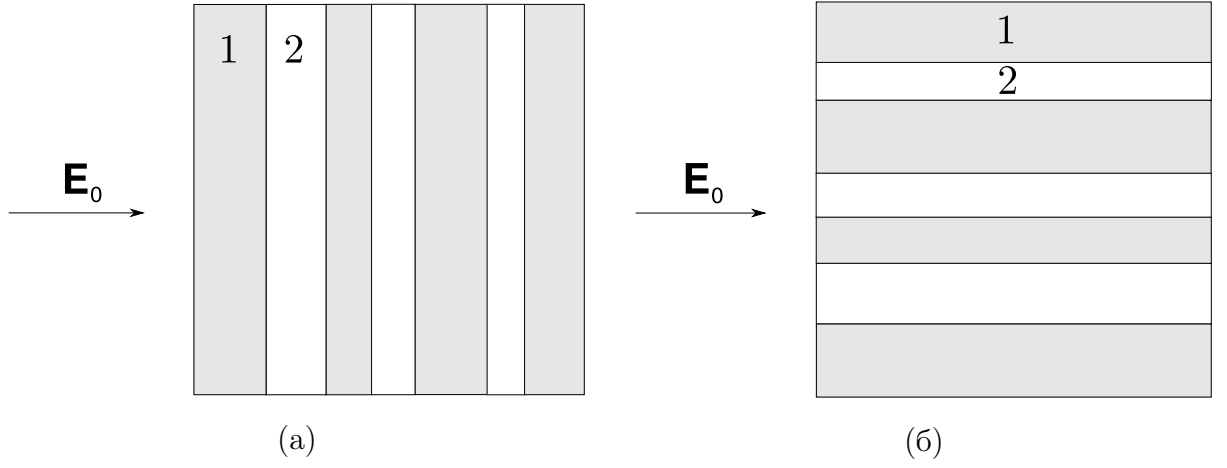


Рис. 1.1. Фізична інтерпретація меж Вінера двофазної системи (номери областей позначають індекси фаз в тексті): (а) нижня межа – послідовно впорядковані пластини по відношенню до поля  $\mathbf{E}_0$ ; (б) верхня межа – плоскопаралельні пластини по відношенню до зовнішнього поля  $\mathbf{E}_0$ .

Наступні дослідження в цій сфері були зосереджені на уточненні меж Вінера, за рахунок розглядання різних конкретних симетрій та мікроструктур [27, 34, 40]. Для розглядуваних тривимірних двофазних макроскопічно однорідних та ізотропних гетерогенних систем найбільш точними є межі Хашина-Штрікмана:

$$\begin{aligned}\sigma^- &= \sigma_1 + \frac{3c_2\sigma_1(\sigma_2 - \sigma_1)}{3\sigma_1 + c_1(\sigma_2 - \sigma_1)}; \\ \sigma^+ &= \sigma_2 + \frac{3c_1\sigma_2(\sigma_1 - \sigma_2)}{3\sigma_2 + c_2(\sigma_1 - \sigma_2)},\end{aligned}\tag{1.10}$$

які було отримано в рамках варіаційного принципу розглядаючи задачу знаходження стаціонарної точки функціоналу електростатичної енергії поля в дисперсній системі [17, 27, 34, 40, 54]. За допомогою простих алгебраїчних маніпуляцій, можна показати [27], що ці границі співпадають зі співвідношенням МГ (1.1) для системи твердих куль:  $\sigma^-$  дорівнює ефективній провідності системи, що складається з твердих куль провідністю  $\sigma_1$ , диспергованих в матрицю з провідністю  $\sigma_2$ ;  $\sigma^+$  – ефективній провідності системи, що складається з твердих куль провідністю  $\sigma_2$ , диспергованих в матрицю з провідністю  $\sigma_1$ . Іншою фізичною інтерпретацією цих меж є ефективні значення провід-

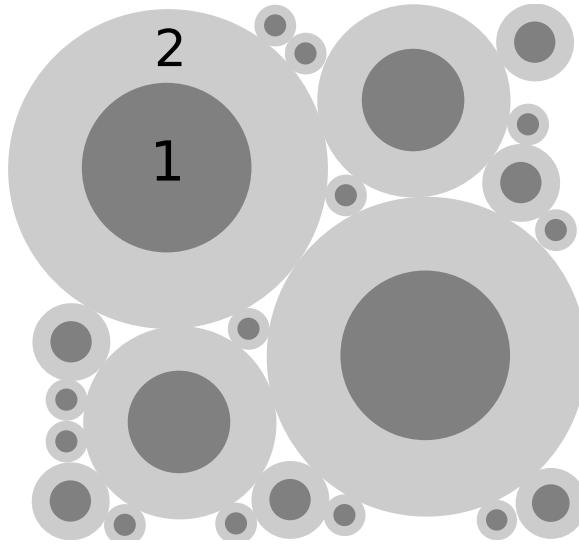


Рис. 1.2. Фізична інтерпретація меж Хашина-Штрікмана двофазної системи: дисперсна система розглядається, як щільно упакована сукупність не-проникних сфер, які складаються з ядер (темні області “1”) різного діаметру, покритих концентричними оболонками (світлі області “2”); верхня границя досягається при  $\sigma_2 > \sigma_1$ , а нижня – при  $\sigma_2 < \sigma_1$ .

ності  $\sigma_{\text{eff}}$  системи, що складається з щільно упакованих взаємо-непроникних (твердих) куль різного діаметру, з морфологією типу тверде ядро - тверда оболонка (див. рис. 1.2) [34]. Якщо фаза ядра “1” має більш високе значення провідності ніж фаза оболонки “2” ( $\sigma_1 > \sigma_2$ ), ефективна провідність такої системи буде дорівнювати нижній межі ( $\sigma_{\text{eff}} = \sigma^-$ ); якщо  $\sigma_2 > \sigma_1$  – верхній ( $\sigma_{\text{eff}} = \sigma^+$ ). Аналогічним чином можна отримати межі для  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , які будуть мати таку саму структуру.

Варіаційний принцип Хашина-Штрікмана [54] може бути використано для узагальнення цих меж на багатофазні та анізотропні системи, системи з комплексними значеннями проникностей чи провідностей компонент тощо [27, 34, 40] та отримання більш точних меж, залучаючи все більше інформації про мікроструктуру системи. Такі межі часто називають “поліпшеними межами” (“improved bounds”) [27, 40] в тому сенсі, що вони враховують більше інформації ніж та, яку надає об’ємна концентрація, та є точнішими ніж межі Хашина-Штрікмана. Строго кажучи, межі Хашина-Штрікмана (1.10) зале-

жать від властивостей парної кореляційної функції [40,55], тому що саме вона визначає клас систем, до яких застосовні межі; зокрема, для макроскопічно однорідних та ізотропних систем парна кореляційна функція залежить лише від відстані між двома точками, тож можна показати [55,56], що її внесок в другому порядку розкладу  $\sigma_{\text{eff}}$  за ступенями величини  $(\sigma_2 - \sigma_1)/\sigma_1$  зануляється через особливості кутової частини підінтегральної функції. Внески кореляційних функцій вищих порядків вже не будуть демонструвати таких властивостей [40, 55, 57], тому межі Хашина-Штрікмана (1.10) вважаються найбільш точними межами з тих, що залежать лише від об'ємної концентрації, для макроскопічно однорідних та ізотропних систем. Межі Вінера також можна отримати в рамках варіаційного принципу розглядаючи внески лише одночастинкових кореляційних функцій [40]. Зазначимо, що розглянута СМБ (1.4) задовільняє межах Хашина-Штрікмана (1.10), але не задовільняє існуючим межах вищих порядків [40].

Істотні результати в напрямі отримання поліпшених меж були отримані Бергманом [58,59], Мільтоном [34], Торкуато [40,55] та ін.. Крім варіаційного принципу є ще низка інших підходів для отримання меж [27, 34, 40, 51, 60], серед яких одними з найпотужніших є метод компенсованої компактності [34, 61] та методи математичної теорії міри [62], розвинені для вивчення диференціальних рівнянь; ці методи дали початок розвитку математичної теорії гомогенізації [51, 60].

Зазначимо, що для розрахунку поліпшених меж вищих порядків необхідно знати вигляд багаточастинкових кореляційних функцій, знаходження яких є дуже нетривіальною задачею вже в наближенні твердих сфер. Стверджується [40], що чим більше інформації відомо про багаточастинкові кореляційні функції тим більш вузькими будуть поліпшені межі. Це твердження базується на результатах спроб відновлення мікроструктури статистичних систем в рамках числових методів стахостичної оптимізації [50]. Ці результати свідчать про те, що чим більше враховано кореляційних функцій та чим точніше вони визначені, тим точніше можна відновити мікроструктуру си-

стеми. Взагалі то кажучи, на основі таких результатів неможливо сказати, які порядки кореляційних функції будуть більше впливати на систему, наприклад, для випадку великих контрастів в значеннях провідностей її компонент. Також, виникає питання чи еквівалентні ефективні властивості, розраховані при врахуванні певних кореляційних внесків для дійсних модельних систем, та ті, що розраховані для систем, відновлених за цими ж кореляційними внесками.

Вивчення меж допомагає при дослідженні особливостей мікроструктури композитів за експериментальними даними [40], тестуванні методів знаходження ефективних властивостей на достовірність тощо, але вони часто не дають інформації щодо ефектів, які виникають в тій чи іншій системі. Одним з найважливіших ефектів, на який слід звернути увагу при вивченні електрофізичних властивостей гетерогенних систем, є ефект електричної перколяції.

### 1.3. Методи теорії перколяції

Ефект електричної перколяції проявляється на практиці головним чином у вигляді різкої зміни ефективної провідності на вузьких концентраційних інтервалах в системах з істотними різницями між провідностями компонентів (системи типу ізолятор - провідник [9, 10], системи на основі рідкокристалічної [63, 64] та полімерної [65–67] матриць з додаванням нанотрубок тощо). Сам термін “перколяція” та математичне вивчення цього ефекту вперше з’явилися в роботі Бродбента і Хаммерслі у 1957 році [68]. Після цієї роботи та фундаментальних робіт в сфері критичних явищ в фізиці, теорія перколяції почала досить стрімко розвиватись та отримала сильну математичну базу [28, 69–74] й широке застосування не тільки в фізиці [36, 70].

Ефект електричної перколяції виникає за рахунок формування більш провідними компонентами так званих перколяційних кластерів, які простягаються через всю систему та слугують шляхами протікання струму. Наприклад, в системах на основі полімерної матриці з нанотрубками в якості дисперсної фази [65–67] такі шляхи виникають за рахунок формування контактів між ви-

сокопровідними глобулами сплутаних нанотрубок. Для системи твердих куль при  $\sigma_1 \gg \sigma_0$  такі шляхи формуються кулями за рахунок їх безпосереднього контакту. Концентрацію високопровідного компонента  $c_c$ , при якій існує ненульова ймовірність виникнення такого кластеру, називають порогом перколяції. В околі цієї точки провідність системи  $\sigma_{\text{eff}}$  на практиці інтерполують степеневими законами:

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

де  $s$  і  $t$  – перколяційні критичні індекси провідності. За визначенням [40, 70, 73, 74], 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.

Для нескінченних систем перколяційний кластер при  $c = c_c$  є статистично самоподібною структурою, тому іноді на практиці [67, 75], крім вказаних характеристик, досліджують ще й фрактальну розмірність  $D_f$  перколяційного кластеру [70, 72]. Ця розмірність визначається як відношення логарифму кількості шарів однакового радіусу  $R$ , необхідних для покриття області, що займає перколяційний кластер, до логарифму оберненого радіусу цих шарів  $1/R$  при  $R \rightarrow 0$ . На практиці це визначення втрачає сенс через те, що реальні дисперсні системи не є повністю самоподібними – характеристики перколяційного кластеру залежать від розміру системи [70], тому  $D_f$  для таких систем зазвичай знаходиться із співвідношень, які зв'язують вказані та інші перколяційні критичні індекси. Значення  $D_f$  може використовуватись, наприклад, для класифікації сформованих мікроструктур та аналізу ефекту перколяції в рамках моделі, що відповідає даному значенню  $D_f$ .

В рамках теорії перколяції, індекси  $s$ ,  $t$  та поріг перколяції вважаються фіксованими для відповідного класу мікроструктури системи та залежать лише від розмірності простору – концепція універсальності [40, 70, 74]. Для системи  $D_0$  високопровідних куль отримано наступні значення:  $s \approx 0.73$ ,  $t \approx 2$  [70],

$c_c \approx 0.183$  [76]. Ця концепція та вивчення систем в рамках теорії перколяції з залученням співвідношень типу (1.11) дає можливість вивчати колективну поведінку великих класів мікроструктур різних систем. Однак для більшості мікроструктур задачі теорії перколяції можуть бути вирішені тільки числовими методами. Крім цього, досі не існує повного розуміння перколяційної поведінки таких систем, а саме близьких та дальніх кореляційних ефектів.

Теорія перколяції дає змогу точно вивчати вплив структурних ефектів на ефективну провідність та діелектричну проникність в околі порогу перколяції, але не описує їх поведінку за межами цієї області. В цьому випадку можна використати підхід СМБ (1.4), який, на відміну від підходів МГ та АМБ, передбачає ефект електричної перколяції, але дає інші значення розглядуваних характеристик ( $s = t = 1$ ,  $c_c = 1/3$ ), які не підтверджуються на числових симуляціях [40, 69, 70]. Крім цього, СМБ передбачає залежність порогу перколяції від форми самих частинок для макроскопічно однорідних та ізотропних систем, що суперечить [39] концепції універсальності. Однією із найбільш успішних спроб поліпшення СМБ та розширення меж теорії перколяції є емпіричний підхід МакЛачлана [77, 78]. Цей підхід базується на введенні в СМБ підгінних параметрів  $s$ ,  $t$  та  $c_c$  так, щоб при  $c \rightarrow c_c$  він давав степеневу поведінку типу (1.11) для  $\sigma_{\text{eff}}$ . Підхід МакЛачлана отримав широке застосування, як простий інструмент для опису експериментальних залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  систем, що демонструють перколяційну поведінку, використовуючи лише три підгінних параметри:  $s$ ,  $t$ ,  $c_c$ . Він також може бути застосований до систем з компонентами, що мають комплексні проникності [79]. Основним недоліком підходу МакЛачлана є те, що він є суттєво емпіричним та не дає ніякої інформації щодо ефектів, які спричиняють формування відповідних значень перколяційних індексів чи порогу перколяції. Крім цього, він навіть якісно не спроможний описати немонотонну поведінку провідності, що виникає, наприклад, в композитних електролітах [6, 8, 80].

На практиці, результати застосування підходу МакЛачлана та окремих скейлінгових співвідношень (1.11) до реальних систем з однаковою мікро-

структурою, але з різними матеріалами складових та/або різними способами виготовлення, суперечать концепції універсальності. Наприклад, значення індексу  $t$  може лежати у проміжку  $1.5 \div 2$  [81], а в деяких експериментах можуть бути отримані й більші значення [81, 82]; значення індексу  $s$  зазвичай лежать у проміжку  $0.7 \div 1.0$  [81]. Положення порогу перколяції в таких системах також не є фіксованим. Наприклад, в роботі [9] для двох серій однакових експериментів з вимірювання ефективної квазістатичної діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  системи частинок Ag з оксидним поверхневим шаром, диспергованих в полікристалічній матриці KCl, в рамках обробки скейлінговим співвідношенням (1.11) при  $c < c_c$ , були отримані дві різні пари значень порогу перколяції та індексу  $s$ . Це виникає за рахунок того, що в цих підходах не враховані фізико-хімічні процеси та ефекти, які впливають на формування ефективних властивостей (в тому числі, перколяційних характеристик) в системі. Більш того, неможливо точно врахувати (а часто навіть дізнатися про) всі ефекти присутні в системі через те, що вони істотним чином можуть залежати від низки факторів (особливостей структури компонент системи, способу виготовлення [83] зразків та самих компонент тощо), однак внески основних класів механізмів часто вдається ефективно врахувати. Одними з найвагоміших механізмів, які впливають на формування ефективних властивостей таких систем, є різного роду міжфазні ефекти та ефекти, пов'язані зі змінами властивостей матриці. Одним із розповсюджених способів врахування цих класів ефектів є моделювання системи, як сукупності частинок з морфологією ядро - оболонка.

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

Міжфазні та матричні ефекти можуть істотним чином впливати не тільки на перколяційні характеристики провідності, а й змінювати ефективні електрофізичні властивості на всьому концентраційному інтервалі. Наприклад, відомо [81, 84], що в твердих композитних електролітах, які звичайно складаються зі слабопровідних частинок (наприклад,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  тощо),



диспергованих в матриці з (полі)кристалічних галоїдів металів (літію, срібла, міді тощо), формуються, переважно в околі поверхні частинок, області просторового заряду за рахунок великої концентрації дефектів матриці. Ці області мають питому провідність набагато більшу ніж провідності окремих компонент системи ( $\sigma_0 \sim 10^{-10} \div 10^{-5}$  См/см). При збільшенні концентрації дисперсної фази ефективна провідність росте за рахунок росту об'ємної долі 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 (на декілька порядків вище ніж  $\sigma_0$ ) та починає спадати з подальшим ростом  $c$ , що пов'язано з блокуванням перколяційних шляхів слабкопровідною дисперсною фазою. Аналогічна поведінка провідності спостерігається в полімерних композитних електролітах [8, 80, 85], де в якості матриці виступають полімери (наприклад, полі(етилен оксид), полі(етилен гліколь метил)), що можуть формувати електродонорні зв'язки з різними неорганічними солями (наприклад,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaI}$ ); в якості дисперсної фази виступають слабкопровідні неорганічні частинки (наприклад,  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), або глобули полімеру іншого сорту (наприклад, поліакриламід) [80]. В цих системах навколо частинок дисперсної фази формуються області аморфізованого полімеру, ефективна провідність яких знову ж таки вища за провідності окремих компонент системи. Крім міжфазних ефектів на значення ефективної провідності систем типу композитних електролітів впливають також й матричні ефекти: розвинення високопровідної мережі зв'язаних дислокацій, утворених механічним або термальним шляхом [5, 86, 87]; швидкий іонний транспорт уздовж поверхні розділу матриця-частинки та/або дислокацій [88, 89]; однорідне допування матриці за рахунок розчинення неоднорідностей та малих частинок [90–92] тощо. 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.

Одним із методів врахування міжфазних ефектів в багаточастинкових системах є вивчення останніх в рамках моделі системи неупорядкованих сферичних частинок з морфологією ядро - оболонка [17, 40]. В рамках цього методу частинки дисперсної фази моделюються у вигляді твердих (непроникних) куль, які покриті концентричними оболонками; останні можуть бути як тверді (рис. 1.3а) так і проникні (рис. 1.3б). Найбільш розповсюдженою та вивченою є модель тверде ядро - тверда оболонка, яка зазвичай аналізується в рамках класичних підходів [17, 27]. Наприклад, автори роботи [93] узагальнили підхід МГ на випадок частинок з твердим міжфазним шаром, що дало змогу описати дані для діелектричної проникності композитів на основі епоксидної смоли з різними типами діелектричних включень. Модель тверде ядро - тверда оболонка також застосовується в теорії провідності колоїдних суспензій [12, 94], як найпростіше припущення для побудови коміркової моделі [40, 94]. Однак, для опису переважної більшості ефектів необхідно вводити проникні оболонки.

Модель системи частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка (soft shell model, cherry-pit model, inverse “swiss-cheese” model [40]; рис. 1.3б) є більш гнучкою та може врахувати більшу кількість ефектів ніж модель тверде ядро - тверда оболонка. За допомогою цієї моделі можна пояснити, наприклад, ефект подвійної перколяції в рідкокристалічних системах з диспергованими нанотрубками [63, 64], де в якості ядер виступають провідні агрегати сплутаних нанотрубок, а в якості менш провідних проникних оболонок – області навколо цих агрегатів, сформовані вільними кінцями нанотрубок [64]; релаксаційні процеси в системах стрижнів [95], де проникні оболонки були використані для моделювання взаємодії між стрижнями; немонотонну поведінку ефективної провідності полімерних композитних електролітів, моделюючи міжфазні шари аморфізованого полімеру електрично неоднорідними радіально-симетричними проникними оболонками [80] тощо. Крім цього, ця модель, як буде показано в роботі, дозволяє ефективно враховувати внески залежності провідності матриці від концентрації включень. Але на відмі-

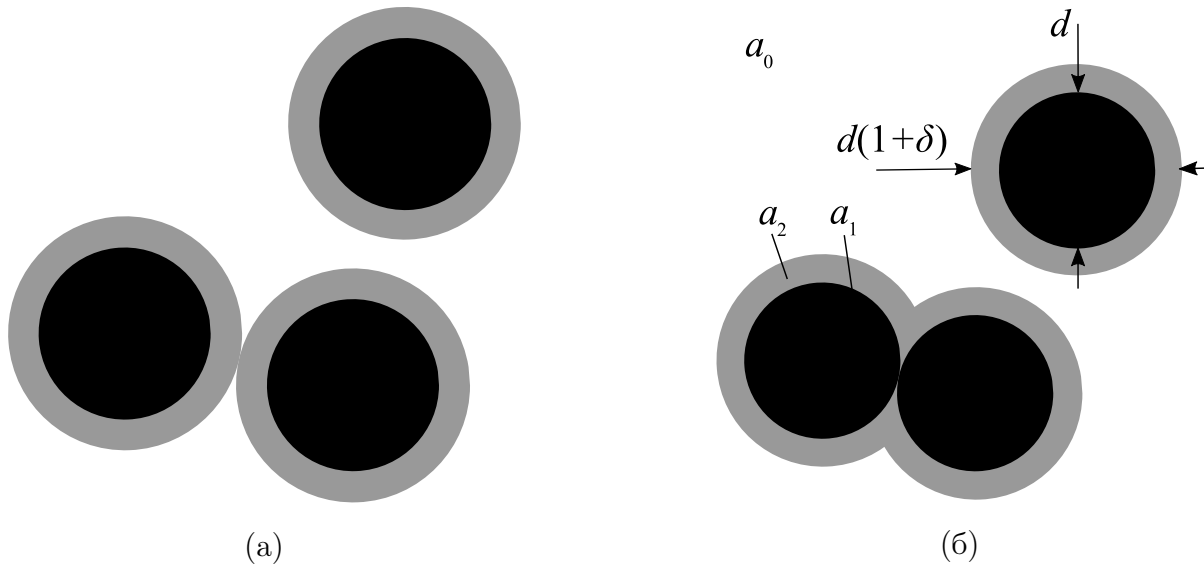


Рис. 1.3. Модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи частинок з морфологією а) тверде ядро–тверда оболонка та б) тверде ядро–проникна оболонка, диспергованих в однорідній матриці з проникністю/провідністю  $a_0$  (біла область). Кожна частинка має радіус  $R_2$  та складається з твердого ядра радіусом  $R_1 = d/2$  та проникністю/провідністю  $a_1$  (чорні області) та концентричної оболонки товщиною  $R_1\delta$  та проникністю/провідністю  $a_2$  (сірі області).

ну від моделі тверде ядро - тверда оболонка, аналітичне вивчення цієї моделі вже у випадку електрично однорідних оболонок набагато складніше навіть в рамках моделей МГ, СМБ та АМБ: виникає питання, що вважати окремою частинкою – окремі ядра з їх оболонками, або кластери частинок з перекритими оболонками. Обидві відповіді призводять до необхідності розрахунку окремих багаточастинкових внесків, що є дуже складною задачею навіть у простому випадку сферичних частинок з повністю проникними оболонками вже при помірних концентраціях частинок [40].

Задача вивчення впливу міжфазних ефектів в рамках цієї моделі на перколяційні властивості зазвичай вирішується числовими методами (див. наприклад [96, 97]). Спроби побудови цієї моделі в рамках класичних підходів зводяться до низки емпіричних припущень та побудов. Наприклад, однією зі спроб модифікувати підхід СМБ для опису немонотонної концентраційної

поведінки ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  композитних електролітів шляхом врахування проникного міжфазного шару є підхід Нана та Сміта [6, 81, 98] для  $\sigma_{\text{eff}}$  систем твердих композитних електролітів, що базується спрощеному емпіричному підході Накамури [99]. Для того, щоб обійти задачу розрахунку складних багаточастинкових внесків кластерів частинок, цей підхід передбачає розглядання системи в двох граничних режимах: 1) частинки з оболонкою вважаються ізольованими одна від одної, так що їх оболонки можна вважати твердими; 2) фаза матриці майже повністю витіснена міжфазним шаром.

В першому режимі трьохфазна система матриця - ядро - оболонка моделюється як квазідвофазна: матриця - дисперсна фаза, де провідність дисперсної фази дорівнює ефективній провідності  $\sigma_{\text{cs}}$  частинки з оболонкою, яка розраховується наступним чином [13, 100, 101]:

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

де  $\psi = (1 + \delta)^{-3}$ ;  $\delta = h/R$ ;  $R$  – радіус ядра частинки провідністю  $\sigma_1$ ;  $h$  – товщина оболонки провідністю  $\sigma_2$ . Ця модель розглядається в рамках спрощеної форми підходу Накамури для  $\sigma_{\text{eff}}$  [81]:

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

де  $\phi_t = c/\psi = c(1 + \delta)^3$  – об’ємна концентрація частинок з твердою оболонкою;  $\sigma_0^-$  дорівнює нижній границі Хашіна-Штрікмана  $\sigma^-$  (1.10) при  $\sigma_1 = \sigma_0$ ,  $\sigma_2 = 0$ ,  $c_2 = \phi_t$ :

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

$\sigma_1^-$  розраховується за верхню межу Хашіна-Штрікмана  $\sigma^+$  (1.10) при  $\sigma_1 = 0$ ,  $\sigma_2 = \sigma_{\text{cs}}$ ,  $c_2 = \phi_t$ :

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

Для врахування проникності оболонок, значення порогу перколяції взято як для системи повністю проникних шарів  $c_c \approx 0.28$  [81].

Максимум провідності, в рамках підходу Накамури Нана, досягається при  $c = c^* = \psi$ , тобто коли вся фаза матриці витіснена фазами ядер частинок

та оболонок ( $\phi_t = 1$ ). Після цього максимуму ( $c > c^*$ ) система розглядається в другому режимі, як сукупність твердих ядер частинок, які знаходяться в матриці, утвореній фазою оболонок. Ця модель також розглядається в рамках спрощеного підходу Накамури, але з порогом перколяції, що відповідає системі твердих шарів  $c'_c = 0.15$  [81], іншим використанням меж Хашіна-Штрікмана та починаючи відлік об'ємної концентрації від  $c^*$ :

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

Тут  $\sigma_0^+$  знаходиться, як верхня межа Хашіна-Штрікмана  $\sigma^+$  (1.10) при  $\sigma_1 = \sigma_{\text{cs}}$ ,  $\sigma_2 = 0$ ,  $c_2 = c$ :

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

$\sigma_2^+$  знаходиться як нижня межа Хашіна-Штрікмана  $\sigma^-$  (1.10) при  $\sigma_1 = 0$ ,  $\sigma_2 = \sigma_1$ ,  $c_2 = c$ :

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

Такий кусково-гладкий підхід дозволяє якісно отримати шукану поведінку провідності, але має ряд недоліків: 1) це емпіричний підхід, що має в якості бази дуже грубі фізичні міркування; 2) формально оболонки є непроникними, а сама властивість проникності враховується за рахунок різних значень порогів перколяції та використання різних меж Хашіна-Штрікмана для різних областей концентрацій; 3) оболонки можуть бути лише електрично однорідними. Ці обмеження дуже звужують клас систем, до яких застосовний підхід. Зокрема, останній фактор не дає змоги застосувати модель до систем полімерних композитних електролітів, де міжфазні оболонки мають електрично неоднорідний профіль провідності [80]. Для таких оболонок важливо задати правило, за яким буде знаходитись локальне значення провідності при їх перекритті, що ще більше ускладнює задачу розрахунку окремих багаточастинкових внесків. Для того щоб обійти ці труднощі Вічореком та колегами [7,8,102] було запропоновано феноменологічно ввести залежність відносної товщини оболонки  $\delta$  від концентрації частинок  $c$  на основі результатів диференціальної скануючої калориметрії аморфних областей в дослі-

джуваних зразках. Зазначимо, що області аморфізованого полімеру можуть знаходитися не тільки навколо частинок, а ще й усамітнено в самій матриці. Успішне використання Вічореком цієї моделі для таких систем натякає на те, що модель систем частинок з морфологією тверде ядро - проникна неоднорідна оболонка ефективно може враховувати ще й матричні ефекти.

З наведеного прикладу можна зробити висновок, що для адекватної реалізації моделі системи частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка необхідно залучати інші методи, які б послідовним чином підходили до моделювання мікроструктури системи. Одними з таких методів є схожі за побудовою теорія SPFT (strong-property-fluctuation theory) [103–110] та метод компактних груп неоднорідностей [1, 2, 4].

### 1.5. Теорія SPFT

Неоднорідну багаточастинкову систему можна розглядати, як середовище із сильно флюктуюючими локальними значеннями його властивостей. Розгляд такої моделі в рамках задачі розповсюдження електромагнітних хвиль в середовищі вперше запропонував Лішфіць з колегами [103]; далі цей підхід було незалежно запропоновано Бюрре [104] та групою вчених: Рижовим, Тамойкіним та Татарським [105, 106]. Теорія розвивалась в роботах Тсанга [107], Жука [108] та ін., та отримала остаточний розвиток та назву strong-property-fluctuation theory (SPFT) в роботах Маки, Лакхтакії та Вейгльхера [109–111]. Останні автори, посилаючись на результати [107], які в свою чергу спираються на результати [105, 106], узагальнили розроблену схему знаходження ефективної комплексної діелектричної проникності макроскопічно однорідних анізотропних дисперсних систем, включивши в розгляд й ефективні магнітні характеристики.

Задля демонстрації загальної схеми SPFT розглянемо задачу розрахунку лише дійсної ефективної діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  системи  $\mathcal{D}_0$ , компоненти якої є немагнітними та мають дійсні проникності, у білокальному наближенні (наближенні Бюрре) [106, 107], тобто враховуючи кореляційні вне-

ски лише другого порядку. Ефективна діелектрична проникність  $\varepsilon_{\text{eff}}$  моделюється як коефіцієнт пропорційності між середніми індукцією  $\mathbf{D}$  та напруженістю  $\mathbf{E}$  електричного поля:

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

де  $\varepsilon(\mathbf{r})$  – локальне значення діелектричної проникності в середовищі; кутові дужки позначають статистичне усереднення. Поле  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  знаходиться, як рішення рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в середовищі, вважаючи, що джерело випромінювання знаходиться досить далеко від розглядуваної області [105, 107]:

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

де  $\Delta$  – оператор Лапласа;  $k_0 = \omega/c$  – модуль хвильового вектора падаючої хвилі з циклічною частотою  $\omega$  в вакуумі;  $c$  – швидкість світла в вакуумі;  $\varepsilon_f$  – допоміжна проникність, що не залежить від координат, введення якої дозволяє позбутися розбіжних вкладів в розкладі Борна [107]. Залишемо це рівняння в інтегральному вигляді:

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

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

$$T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = -(k^2 \delta_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha \nabla_\beta) \frac{e^{ikr}}{4\pi k^2 r}, \quad k = |\mathbf{k}|. \quad (1.15)$$

можуть бути записані в еквівалентному вигляді [105, 112–114]:

$$\tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{e^{ikr}}{3k^2} \delta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} + \mathcal{P} \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}), \quad (1.16)$$

$$\mathcal{P} \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi k^2} \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) (\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta) e^{ikr} - \frac{1}{4\pi r} (\delta_{\alpha\beta} - e_\alpha e_\beta) e^{ikr}, \quad (1.17)$$

у сенсі співвідношення

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

розглядаючи виколоту сферичну область радіусу  $a \rightarrow 0$  з центром у початку координат. Тут  $\psi$  – фінітна обмежена кусково-гладка скалярна функція; символ  $\mathcal{P}$  позначає головну частину (principal value) в сенсі інтегрування;  $e_\alpha = r_\alpha/r$  – нормовані компоненти радіус-вектору  $\mathbf{r}$ ;  $\delta_{\alpha\beta}$  – символ Кронекера;  $\delta(\mathbf{r})$  – дельта-функція Дірака. В рамках SPFT вважається, що симетрія сингулярної частини пропагатора повинна збігатися з симетрією кореляційної функцій середовища [107]. Іншими словами, сингулярна частина пропагатора (1.16) відповідає перевипромінюванням на частинках, тому форма виколотої області повинна співпадати з формою частинок [110]. Головна частина (1.17) пропагатора відповідає міжчастинковим перевипромінюванням.

Підставляючи такий вигляд пропагатора (1.16) до інтегрального рівняння (1.14) та перенормовуючи поле  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  наступним чином:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \frac{2\varepsilon_f + \varepsilon(\mathbf{r})}{3\varepsilon_f} \mathbf{E}(\mathbf{r}),$$

отримаємо

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - 3\hat{\varepsilon}_f k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' \mathcal{P} \tilde{T}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \xi(\mathbf{r}') \mathbf{F}(\mathbf{r}'), \quad (1.18)$$

де

$$\xi(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - \hat{\varepsilon}_f}{2\hat{\varepsilon}_f + \varepsilon(\mathbf{r})}.$$

З фізичної точки зору [106],  $\xi(\mathbf{r})$  співпадає з поляризацією сфери проникністю  $\varepsilon(\mathbf{r})$ , що знаходиться в середовищі з проникністю  $\varepsilon_f$ . При цьому поля  $\mathbf{F}$  та  $\mathbf{E}$  грають роль зовнішнього та внутрішнього полів, відповідно. Ці вирази також можна знайти, якщо застосувати ітераційну процедуру знаходження рішень (1.14) та виділити й підсумувати внески лише сингулярної частини пропагатора [106].



Рівняння (1.18) в рамках SPFT вирішується методом ітерацій (розклад Борна), вслід за чим кожний член ряду окремо усереднюється. Щоб позбавитись від розбіжних доданків, накладається умова [105, 107]

$$\langle \xi(\mathbf{r}) \rangle = 0, \quad (1.19)$$

що гарантує найшвидше збігання ітераційного ряду та дає змогу визначити значення  $\varepsilon_f$ . Після усереднення ітераційного ряду використовується метод підсумування Фейнманівських діаграм [115], добре відомий з квантової теорії поля, що дає інтегральне рівняння (типу рівняння Дайсона) для  $\langle \mathbf{F} \rangle$  [106]:

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \varepsilon_f \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \mathcal{P} \tilde{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \xi_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_2) \rangle, \quad (1.20)$$

де  $\xi_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = -\Sigma(\mathbf{r})/k_0^2 \varepsilon_f$ ;  $\Sigma(\mathbf{r})$  – масовий оператор, що складається з нескінченного ряду незвідних Фейнманівських діаграм. У випадку гаусового характеру стохастичної величини  $\xi(\mathbf{r})$ , та вважаючи це поле однорідним, масовий оператор буде мати наступний вигляд [106]:

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

У білокальному наближенні обмежуються лише першим вкладом в  $\Sigma(\mathbf{r})$ , який для розглядуваної системи можна записати у вигляді:

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

де  $D_\xi$  – дисперсія  $\xi$ , а  $R_\xi$  – нормована кореляційна функція  $\xi$  ( $R_\xi(0) = 1$ ) [107].

Строго кажучи, кореляційними внесками вищих порядків можна знехтувати за умовами [106]:

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

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

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

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

Для знаходження  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , у рівняннях (1.20) та (1.12) переходять до  $k$ -простору, відокремлюючи  $\varepsilon_{\text{eff}}$  у білокальному наближенні [107]:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_f + \frac{1}{4\pi} \xi_{\text{eff}}^{(0)}, \quad (1.21)$$

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

$$\xi_{\text{eff}}^{(0)} = D_\xi k_0^2 \varepsilon_f \int_V d\mathbf{r} \mathcal{P} \tilde{T}(r) R_\xi(r). \quad (1.22)$$

В роботі [107] було використано наступну кореляційну функцію:

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

де  $\theta(r)$  – функція Хевісайда. Підставляючи її до (1.22), отримаємо [107]:

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

Таким чином рівняння для знаходження  $\varepsilon_{\text{eff}}$  прийматиме вигляд:

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

де проникність  $\varepsilon_f$  визначається з рівняння (1.19):

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

Зазначимо, що навіть для систем з дійсними значеннями проникностей компонент, ефективна проникність  $\varepsilon_{\text{eff}}$  є комплексною у третьому порядку за відношенням розміру неоднорідностей до довжини хвилі. Це свідчить про появу

---

<sup>1</sup>Під слабкими флуктуаціями маються на увазі такі відхилення локальної проникності від  $\varepsilon_f$ , що виконується нерівність  $\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle / \langle \varepsilon \rangle^2 \ll 1$  [106, 107]. У інших випадках флуктуації вважаються сильними.

ефектів діелектричних втрат внаслідок наявності ефектів перевипромінювання між неоднорідностями при частотах  $\omega$ , що відповідають цьому наближенню.

Для системи  $\mathcal{D}_0$ , ми будемо мати два значення випадкової величини  $\varepsilon(\mathbf{r})$ :  $\varepsilon_0$  та  $\varepsilon_1$  з ймовірностями  $(1 - c)$  та  $c$ , відповідно. Тоді співвідношення для знаходження  $\varepsilon_f$  зведеться до рівняння типу СМБ (1.4):

$$(1 - c) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} + c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} = 0; \quad (1.23)$$

дисперсія буде мати вигляд [107]:

$$D_\xi = 9\varepsilon_f^2 \left[ (1 - c) \left( \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} \right)^2 + c \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} \right)^2 \right]. \quad (1.24)$$

У квазістатичному наближенні  $\xi_{\text{eff}}^{(0)} = 0$ , тож рівняння (1.21) одразу зводиться до рівності  $\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_f$ , в рамках якої отримаємо співвідношення СМБ (1.4) для знаходження  $\varepsilon_{\text{eff}}$ .

В загальному випадку SPFT можна розвинути для анізотропних неоднорідних систем різного типу з комплексними проникностями компонент [106, 107], при цьому розраховуючи також й ефективну намагніченість системи [110].

## 1.6. Метод компактних груп неоднорідностей

Метод компактних груп неоднорідностей (МКГ) був розроблений М. Я. Сущо досить недавно [1, 3, 4, 114], але вже зарекомендував себе як ефективний підхід для різних задач, пов'язаних з вивченням діелектричних характеристик статистично однорідних та ізотропних гетерогенних систем: вивчення діелектричних властивостей систем анізотропних частинок [3] та неоднорідних повністю проникних частинок [4], опис оптичних властивостей рідин поблизу критичної точки [116, 117] тощо. Під терміном “компактна група” розуміється макроскопічна область неоднорідної системи, що має розміри набагато менші ніж довжина хвилі тестуючого поля в системі, але досить великі, щоб мати властивості всієї системи. По відношенню до поля компактні групи ведуть себе як точкові неоднорідності, що дозволяє звести задачу розра-

хунку напруженості електромагнітного поля у неоднорідному середовищі до підсумування ітераційних рядів лише від сингулярних внесків пропагатора. Зокрема, для дисперсних систем у квазістатичному наближенні таким чином вдається підсумувати ітераційний ряд та ефективно врахувати всі багаточастинкові кореляційні та поляризаційні внески, уникаючи їх безпосереднього розрахунку.

Для демонстрації методу розглянемо таку ж задачу знаходження дійсної частини ефективної квазістатичної діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  системи  $\mathcal{D}_0$  з компонентами, що мають дійсні проникності. В рамках МКГ  $\varepsilon_{\text{eff}}$  також визначається рівнянням (1.12) (але можна визначити й іншими способами [4]), з урахуванням ергодичної гіпотези [40, 118], згідно якої для макроскопічно однорідних та ізотропних систем статистичне усереднення та усереднення за об'ємом еквівалентні.

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

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

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

Середнє поле  $\langle \mathbf{E} \rangle$  знаходяться як квазістатичне наближення ітераційного рішення інтегрального рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі (1.14) для системи  $\mathcal{S}$  (члени в квадратних дужках в правій частині (1.14) суть внески компактних груп  $\delta\varepsilon$  [1, 2]). В рамках МКГ сингулярний внесок в пропагатор (1.16) та перший внесок в його головну частину (1.17) опису-

ють ближні перевипромінювання всередині компактної групи; другий внесок в головну частину описує дальні перевипромінювання між компактними групами [1, 4].

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

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \sum_{s=1}^{\infty} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}), \quad \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (1.25)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) = & (-k_0)^{2s} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_s \tilde{T}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) \dots \tilde{T}(|\mathbf{r}_{s-1} - \mathbf{r}_s|) \times \\ & \times \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1) \dots \delta\varepsilon(\mathbf{r}_s) \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_s), \end{aligned} \quad (1.26)$$

де  $\mathbf{E}_0$  та  $\mathbf{k} = \sqrt{\varepsilon_f} \mathbf{k}_0$  – відповідно, амплітуда та хвильовий вектор падаючої хвилі в  $\mathcal{M}$ . Підставляючи явний вигляд пропагатора  $\tilde{T}$  (1.16) в  $s$ -ий член ітераційного рішення (1.26), останній можна записати у вигляді суми трьох доданків [1]:

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

де перший доданок включає лише сингулярні внески в (1.16) та після зведення дельта-функцій має вигляд:

$$\mathbf{E}_s^{(1)}(\mathbf{r}) = \left( -\frac{e^{ikr}}{3\varepsilon_f} \right)^s (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s \mathbf{E}_0(\mathbf{r}); \quad (1.27)$$

другий доданок містить множення сингулярних внесків в (1.16) та перших внесків в головну частину (1.17); третій містить множення всіх внесків в (1.16). Усереднюючи (1.25), можна показати [1, 4], що доданок  $\mathbf{E}_s^{(1,2,3)}$  дає внесок не більший ніж  $(\varepsilon_f k_0^2 L^3/d)^s$ , де  $L$  – лінійний розмір системи та  $d$  – характерний лінійний розмір компактної групи. Цей вираз можна зробити скільки завгодно малим, шляхом відповідного вибору  $k_0$ , при умові скінченних розмірів  $L$ . Другий доданок  $\mathbf{E}_s^{(1,2)}$  для макроскопічно однорідних та ізоотропних систем зануляється за рахунок особливості функціональної форми кутової частини підінтегрального виразу [1, 4].

Таким чином, переходячи до квазістатичного наближення  $\omega \rightarrow 0$ , розрахунок  $\langle \mathbf{E} \rangle$  та  $\langle \mathbf{D} \rangle$  зводиться до усереднення за об'ємом ітераційного ряду

(1.25), що складається лише з доданків  $\mathbf{E}_s^{(1)}$  (1.27) [1, 4]:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = [1 + \langle Q(\mathbf{r}) \rangle] \mathbf{E}_0; \quad \langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_f [1 - 2\langle Q(\mathbf{r}) \rangle] \mathbf{E}_0, \quad (1.28)$$

де

$$Q(\mathbf{r}) \equiv \sum_{s=1}^{\infty} \left( -\frac{1}{3\varepsilon_f} \right)^s (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s. \quad (1.29)$$

Підставляючи ці вирази до (1.12) отримаємо наступне рівняння для  $\varepsilon_{\text{eff}}$ :

$$\langle Q(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_{\text{eff}}}, \quad (1.30)$$

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

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

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = \Delta\varepsilon_0 \left[ 1 - \sum_{n=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|) \right] + \Delta\varepsilon_1 \sum_{n=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|), \quad (1.31)$$

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

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

де  $c \equiv N\langle \theta(R_1 - r) \rangle$  – об’ємна концентрація частинок. Після підстановки цього виразу до (1.28) задача зводиться до розрахунку суми ряду (1.29), що за умови  $|\Delta\varepsilon_j/3\varepsilon_{\text{eff}}| < 1$  збігається, як сума геометричної прогресії:

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

Якщо зазначена нерівність не виконується, ліву частину наведеного виразу можна трактувати як асимптотичний розклад правої (див. [4, 106]).

Остаточно рівняння (1.30) для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  системи  $\mathcal{D}_0$  приймає наступний вигляд:

$$(1 - c) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} + c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_{\text{eff}}}. \quad (1.32)$$

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

Слід зазначити, що формально отриманий результат співпадає з результатом СМБ (1.4) для системи  $\mathcal{D}_0$ , але за своєю суттю МКГ 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 поляризація кожної частинки знаходиться індивідуально в ефективному середовищі, при цьому вважається, що матриця поляризується таким же чином, що й частинки [35]. Умова  $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$  є основним припущенням СМБ. 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]. Тобто, в рамках МКГ показано, що рівняння (1.4) застосовне до макроскопічно однорідних та ізотропних систем частинок будь-якої форми в квазістатичному наближенні. Це підтверджує концепцію універсальності в теорії перколяції.

Крім цього, як вже було відмічено (див. розділ 1.2), результат СМБ (1.4) не задовільняє існуючим межам вищих порядків, але було показано [1, 2, 4], що МКГ враховує всі міжчастинкові внески для макроскопічно однорідних та ізотропних гетерогенних систем в квазістатичному наближенні. В розділі 1.2 зазначено, що концепція звуження меж з підвищенням порядку врахованих кореляційних внесків може бути хибною, тому для результатів МКГ слід використовувати межі Хашина-Штрікмана, як найбільш точний результат для макроскопічно однорідних та ізотропних систем, інваріантний відносно мікроструктури компонентів.

Зазначимо також, що схема МКГ дуже схожа на схему SPFT, більш того в [4] показано, що рівняння (1.30) разом з умовою  $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$  можна подати у

наступному вигляді:

$$\left\langle \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle = 0, \quad (1.33)$$

що в точності відповідає умові SPFT (1.19) для стахостичного поля  $\xi$  у квазістатичному наближенні. Нагадаємо, що в рамках SPFT співвідношення (1.19) є постулатом та не співпадає з (1.30) при невідомому  $\varepsilon_f$ , а форма виколотої області при знаходженні представлення пропагатора повинна відповідати симетрії кореляційної функції  $\langle \xi(\mathbf{r}_1)\xi(\mathbf{r}_2) \rangle$ . В рамках МКГ, рівність (1.33) знаходиться в рамках варіаційного принципу Хашина-Штрікмана [4], а форма виколотої області відповідає симетрії компактних груп, що збігається з макроскопічною симетрією всієї системи; форма частинок починає грати роль лише на етапі розрахунку моментів  $\langle (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^s \rangle$ . Для макроскопічно однорідних ізотропних систем сферичних частинок в квазістатичному наближенні результати SPFT (1.23) та МКГ (1.32) для системи  $\mathcal{D}_0$  збігаються, але вже для макроскопічно однорідних та ізотропних систем еліпсоїдальних частинок результати будуть різні (див. [3, 107]).

## 1.7. Висновки

Для побудови багаточастинкової теорії, яка б могла описувати ефективні електрофізичні властивості багатофазних гетерогенних систем, необхідно враховувати міжфазні фізико-хімічні ефекти, що впливають на формування цих властивостей. Класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана є насамперед одночастинковими підходами та не враховують ці ефекти. Вивчення меж значень ефективних властивостей призводить до необхідності залучення все більшої кількості міжчастинкових кореляційних функцій, що не є тривіальною задачею. Теорія перколяції не спроможна описувати поведінку ефективних властивостей систем за межами області перколяційного переходу без залучення допоміжних теорій та феноменологічних ідей.

Найбільш гнучкою та затребуваною, але найменш теоретично вивченою моделлю, що може врахувати ці ефекти є модель тверде ядро - проникна оболонка. Спроби вдосконалення класичних підходів для конкретного типу



систем в рамках цієї моделі можуть призводити до необхідності розгляда-  
ння їх комбінацій та модифікацій по різному у декількох концентраційних  
інтервалах для різних типів систем. Це робиться для того, щоб обійти задачу  
розрахунку поляризованостей окремих кластерів частинок з перетинаючи-  
ми оболонками, яка виникає при побудові цієї моделі. Труднощі виникають  
також при вивченні ефекту електричної перколяції: не зважаючи на те, що  
теорія перколяції має достатньо твердий математичний фундамент, задачі  
перколяції провідності в рамках цієї моделі часто можуть бути вирішені ли-  
ше числовими методами.

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

## РОЗДІЛ 2

### МОДЕЛЬ СИСТЕМИ ЧАСТИНОК З МОРФОЛОГІЄЮ ТВЕРДЕ ЯДРО - ПРОНИКНА ОБОЛОНКА

В даному розділі будується теоретична модель 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 перекриття областей компонентів локальне значення проникності визначається одночастинковим розподілом проникності найближчої частинки. Очікується, що за допомогою такої моделі можна краще відобразити прояви різноманітних фізико-хімічних процесів в реальній системі, зокрема міжфазні ефекти (формування оксидних оболонок, областей з високою концентрацією дефектів, подвійних електричних шарів, областей аморфізованого полімеру тощо) та матричні ефекти (зміни властивості самої матриці внаслідок неконтрольованого легування, забруднення, змін внутрішньої структури тощо).

В якості бази для розрахунків використовується МКГ. Для реалізації моделі в рамках МКГ останній 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 струму. Отримані результати використовуються для побудови остаточних співвідношень для ефективної комплексної діелектричної проникності розглядуваної модельної системи, які є базою для подальшої роботи.

## 2.1. Опис моделі та постановка задачі

В якості моделі реальної дисперсної системи розглядається тривимірна макроскопічно однорідна та ізотропна система сферичних частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка (див. рис. 2.1). Локальне значення проникності  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  в такій моделі можна подати у вигляді ступінчатої функції, що залежить від відстані  $l = \min_{1 \leq a \leq N} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|$  від даної точки  $\mathbf{r}$  до центра найближчої частинки. Для електрично однорідних оболонок  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  приймає

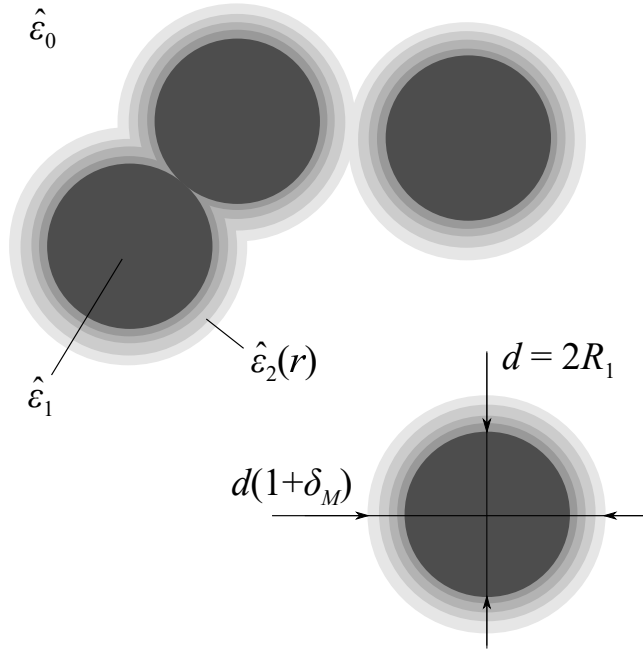


Рис. 2.1. Модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка. Всі частинки знаходяться в однорідній матриці з проникністю  $\hat{\varepsilon}_0$  (біла область) та складаються з твердого ядра радіусом  $R_1 = d/2$  та проникністю  $\hat{\varepsilon}_1$  (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 перекриття компонентів системи визначається відстанню до центра найближчої частинки.

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;  $R_2$  – радіус ядра разом зі своєю оболонкою.

Для узагальнення такого запису  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  на випадок радіально-неоднорідних оболонок з розглядуваним правилом перекриття компонентів спочатку розглядається випадок оболонок, що складаються з  $M$  концентричних шарів, при перекритті яких домінуючими є ближчі до ядра шари (сірі області різного відтінку на рис. 2.1). Кожен  $m$ -ий шар ( $1 \leq m \leq M$ ) має зовнішній радіус  $R_{2,m} = R_1(1 + \delta_m)$  ( $R_{2,m-1} < R_{2,m}$ ) по відношенню до центру ядра частинки та проникність  $\hat{\varepsilon}_{2,m}$ . Локальне значення проникності  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  в такій системі можна записати у наступному вигляді:

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

Отримуються загальні співвідношення для ефективних характеристик такої системи, які узагальнюються для випадку радіально-неоднорідного розподілу  $\hat{\varepsilon}_2(r)$  переходом до границь  $M \rightarrow \infty$ ,  $|\delta_{2,m} - \delta_{2,m-1}| \rightarrow 0$  при  $\delta_M = \text{const}$  (див. розділ 2.4.1).

Для реалізації цих моделей в рамках МКГ необхідно спочатку узагальнити цей метод на випадок систем з провідними компонентами. Після отримання загального співвідношення, інваріантного відносно мікроструктури системи, та замикання обчислювальної схеми можна переходити до застосування отриманого результату до розподілів (2.1) та (2.2).

## 2.2. Узагальнення МКГ на системи з провідними компонентами

Для початку знайдемо узагальнене рівняння (1.13) розповсюдження електромагнітної хвилі на випадок систем з провідними компонентами. Для цього розглянемо рівняння Максвелла у Фур'є представленні за часом для тривимірної статистично однорідної та ізотропної дисперсно-подібної системи  $\mathcal{D}$ , що складається з провідних немагнітних компонентів:

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

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

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

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

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

Вважаючи частоти тестуючого поля  $\omega$  достатньо малими, щоб внесками діелектричних втрат можна було знехтувати (квазістатичне наближення), матеріальні рівняння для полів  $\mathbf{D}$  та  $\mathbf{j}$  матимуть 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 квазістатичних проникності та провідності, відповідно. Підставимо ці рівняння до четвертого рівняння Максвелла (2.4) отримаємо співвідношення:

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

де було введено наступне визначення комплексного струму  $\mathbf{J}$ :

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

Тут  $\hat{\sigma}(\mathbf{r}, \omega)$  – комплексна квазістатична провідність системи  $\mathcal{D}$ , яка пов’язана із квазістатичною комплексною діелектричною проникністю [118]

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

співвідношенням  $\hat{\sigma} = -i\omega\hat{\varepsilon}/4\pi$  [119]. Таке визначення комплексного струму підкоряється наступному рівнянню, яке можна отримати із рівняння неперервності:

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

та зводиться до закону Ома у статичному наближенні ( $\omega \rightarrow 0$ ):

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

Таке визначення комплексного є коректним та дозволяє працювати з комплексною проникністю  $\hat{\varepsilon}$ , що має структуру (2.5), уникаючи точок неаналітичності у статичному наближенні ( $\omega \rightarrow 0$ ). Вважається, що всі розглядувані проникності мають таку структуру.

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

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

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

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

та еквівалентне інтегральне рівняння:

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

Пропагатор  $T$  має вигляд (1.15) та еквівалентне представлення (1.16), де  $\mathbf{k} = \sqrt{\hat{\varepsilon}_f} \mathbf{k}_0$  – хвильовий вектор в допоміжній матриці  $\mathcal{M}$  з комплексною проникністю  $\hat{\varepsilon}_f$ .

Ефективну комплексну діелектричну проникність  $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$  системи  $\mathcal{S}$  визначимо, як коефіцієнт пропорційності між статистичними середніми щільністю комплексного струму  $\langle \mathbf{J} \rangle$  та напруженістю електричного поля  $\langle \mathbf{E} \rangle$ :

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\epsilon}_f \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle - i \frac{\omega}{4\pi} \langle \delta \hat{\epsilon}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega}{4\pi} \hat{\epsilon}_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2.6)$$

Повторюючи далі такі ж самі розрахунки, що були зроблені в розділі 1.6, знаходження  $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$  та  $\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle$  зводиться до усереднення ітераційного ряду, що містить лише сингулярні внески в пропагатор, після зведення яких отримаємо:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \left[ 1 + \langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle \right] \mathbf{E}_0; \quad (2.7)$$

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i \frac{\omega \hat{\epsilon}_f}{4\pi} \left[ 1 - 2 \langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle \right] \mathbf{E}_0, \quad (2.8)$$

де

$$\hat{Q}(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{\infty} \left( -\frac{1}{3\hat{\epsilon}_f} \right)^s (\delta \hat{\epsilon}(\mathbf{r}))^s. \quad (2.9)$$

Підставляючи вирази для середніх полів (2.7), (2.8) до (2.6) отримаємо наступне рівняння для  $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$ , що залежить лише від  $\hat{\epsilon}_f$  та вигляду  $\delta \hat{\epsilon}$ :

$$\langle \hat{Q} \rangle = \frac{\hat{\epsilon}_f - \hat{\epsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\epsilon}_f + \hat{\epsilon}_{\text{eff}}}. \quad (2.10)$$

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

Покажемо, що за умови, коли внесками діелектричних втрат можна знехтувати, тобто з точністю до другого порядку за  $\omega$  в розкладі комплексної провідності, сумісною з МКГ є лише умова Бруггемана  $\hat{\epsilon}_f = \hat{\epsilon}_{\text{eff}}$ . Для цього спочатку запишемо граничні умови для нормальних компонент комплексних полів на межі розділу допоміжної матриці  $\mathcal{M}$  та гомогенізованим середовищем  $\mathcal{D}$  [19]:

$$\hat{\epsilon}_f \mathbf{E}_{0n} = \hat{\epsilon}_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle_n. \quad (2.11)$$

Користуючись цією рівністю та виразом (2.7), отримаємо

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

що разом з (2.10) дає рівняння для заходження  $\hat{\varepsilon}_f$  та  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ . Відкидаючи фізично непослідовний розв'язок  $\hat{\varepsilon}_f = 0$ , отримуємо

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

$$\langle \hat{Q}(\mathbf{r}) \rangle = 0. \quad (2.12)$$

Ця рівність може бути отримана й з варіаційного принципу Хашина-Штрікмана, як вже зазначалось в розділі 1.6 для діелектричних систем, розглядаючи окремо проникність та провідність [4, 55].

Рівняння (2.12) є строгим у наближенні  $\omega \rightarrow 0$  для статичної провідності. Для його використання та отримання значення  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  треба певним чином змоделювати  $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  для нагальної системи та підсумувати ряди в (2.9).

#### 2.4. Ефективна квазістатична діелектрична проникність системи

Розглянемо тривимірну макроскопічно однорідну та ізотропну систему частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка (див. рис. 1.3б), де всі проникності комплексні та мають структуру (2.5). Локальне значення проникності  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  такої моделі можна подати у вигляді ступінчатої функції, що залежить від відстані  $l = \min_{1 \leq a \leq N} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|$  від даної точки  $\mathbf{r}$  до найближчої частинки та для електрично однорідних оболонок приймає вигляд:

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

Внесок компактних груп  $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  для **такого** розподілу  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  (2.1) можна записати у наступному вигляді, використовуючи характеристичні функції  $\Pi_1$  та  $\Pi_2$ , областей, що зайняті, відповідно, всіма ядрами (всі чорні області на рис. 1.3б) та всіма ядрами разом з їх оболонками (всі чорні та сірі області):

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



де  $\Delta\hat{\varepsilon}_j = [\hat{\varepsilon}_j - \hat{\varepsilon}_f]$  ( $j = 0, 1, 2$ ). Для цих характеристичних функцій виконується рівність

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

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

$$\langle (\delta\hat{\varepsilon})^s \rangle = (1 - \phi)(\Delta\hat{\varepsilon}_0)^s + c(\Delta\hat{\varepsilon}_1)^s + (\phi - c)(\Delta\hat{\varepsilon}_2)^s, \quad (2.13)$$

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

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

явний вигляд  $\Pi_2$  можна записати у наступному вигляді [40, 120]:

$$\Pi_2(\mathbf{r}) = 1 - \prod_{n=1}^N [1 - \chi_2^{(n)}(\mathbf{r})] = \sum_{n=1}^N \chi_2^{(n)}(\mathbf{r}) - \sum_{n < p} \chi_2^{(n)}(\mathbf{r}) \chi_2^{(p)}(\mathbf{r}) + \dots, \quad (2.14)$$

використовуючи одночастинкові характеристичні функції  $\chi_2^{(n)}(\mathbf{r}) = \theta(R_2 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|)$  областей, зайнятих кожним  $n$ -им ядром разом з його оболонкою.

Для розрахунку об’ємної концентрації

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

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

Для розглядуваної моделі сферичних частинок з твердими ядрами та вільно проникними оболонками у статистичній рівновазі можна використовувати функції розподілу системі твердих сфер з радіусом  $R_1$  [121, 122], які в рамках теорії масштабованих частинок (scaled particle theory [123]) в парному наближенні дають наступний результат для  $\phi$  [124]:

$$\begin{aligned} \phi(c, \delta) = & 1 - (1 - c) \exp \left[ -\frac{(1 - \psi)\phi_t}{1 - c} \right] \times \\ & \times \exp \left[ -\frac{3c\phi_t}{2(1 - c)^3} \left( 2 - 3\psi^{1/3} + \psi - c \left( 3\psi^{1/3} - 6\psi^{2/3} + 3\psi \right) \right) \right], \end{aligned} \quad (2.15)$$

де  $\delta = (R_2 - R_1)/R_1$  – відносна товщина оболонок (див. рис. 1.3);  $\psi = (1 + \delta)^{-3}$ ;

$$\phi_t = c(1 + \delta)^3 = c/\psi \quad (2.16)$$

є об'ємною концентрацією ядер з твердими оболонками тієї ж товщини. Цей результат добре узгоджується з розрахунками методами Монте-Карло [125] та використовується надалі для розрахунків.

Для знаходження остаточного рівняння для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$ , підставимо вираз (2.13) для моментів  $\delta\hat{\varepsilon}$  до (2.12) та підсумуємо отриманий ряд, що в результаті дає наступний результат для макроскопічно однорідної та ізотропної тривимірної системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна електрично однорідна оболонка:

$$(1 - \phi(c, \delta)) \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + (\phi(c, \delta) - c) \frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_2} = 0. \quad (2.17)$$

Через те, що  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  шукається у квазістатичному наближенні та має форму (2.5), це рівняння можна спростити користуючись методами теорії збурень. Зокрема, якщо виконуються нерівності

$$\begin{aligned} |\sigma_j - \sigma_{\text{eff}}| &\gg \frac{\omega}{4\pi} |\varepsilon_j - \varepsilon_{\text{eff}}|, \\ |\sigma_j + 2\sigma_{\text{eff}}| &\gg \frac{\omega}{4\pi} |\varepsilon_j + 2\varepsilon_{\text{eff}}|, \end{aligned} \quad (2.18)$$

для всіх компонент системи ( $j = 0, 1, 2$ ), рівняння (2.17) зводиться до систем дійсних рівнянь для ефективних квазістатичних провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  та діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , відповідно:

$$(1 - \phi) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + (\phi - c) \frac{\sigma_2 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2} = 0, \quad (2.19a)$$

$$(1 - \phi) \frac{\varepsilon_0 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_0}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0)^2} + c \frac{\varepsilon_1 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_1}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1)^2} + (\phi - c) \frac{\varepsilon_2 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_2}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2)^2} = 0. \quad (2.19b)$$

Рівняння (2.19a) для електричної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  стає строгим у статичному наближенні ( $\omega \rightarrow 0$ ); у квазістатичному наближенні, з урахуванням умов (2.18), його можна використовувати, якщо виконується нерівність:

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

За інших умов, для отримання вірних співвідношень для квазістатичних  $\sigma_{\text{eff}}$  та  $\varepsilon_{\text{eff}}$  потрібен додатковий аналіз рівняння (2.17).

### 2.4.1. Узагальнення на випадок електрично неоднорідних оболонок

Розглянемо тривимірну макроскопічно однорідну та ізотропну систему частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, де оболонки складаються з  $M$  концентричних шарів, при перекритті яких домінуючими є ближчі до ядра оболонки (див. рис. 2.2). Кожен  $m$ -ий шар ( $1 \leq m \leq M$ ) має зов-

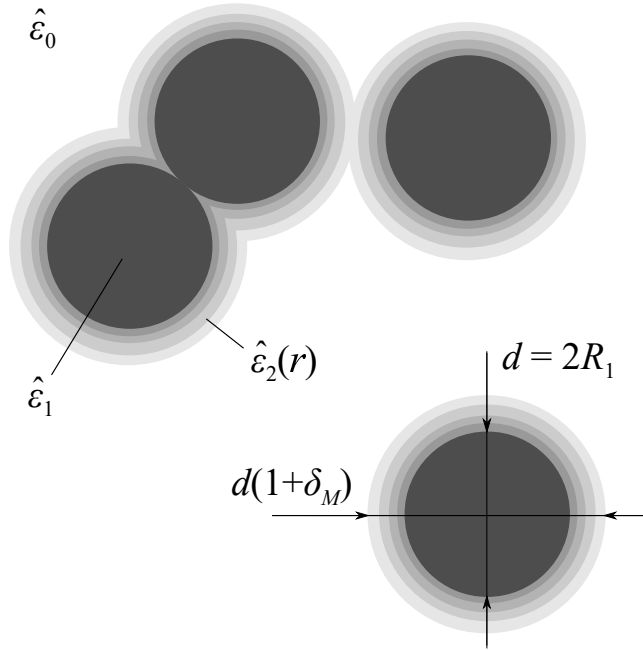


Рис. 2.2. Модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, де оболонки складаються з  $M$  концентричних шарів. Всі частинки знаходяться в однорідній матриці з проникністю  $\hat{\epsilon}_0$  (біла область) та складаються з твердого ядра радіусом  $R_1 = d/2$  та проникністю  $\hat{\epsilon}_1$  (чорні області) та концентричної проникної оболонки товщиною  $R_1\delta_M$  (сірі області). Всі проникності комплексні та мають структуру (2.5). Локальне значення проникності визначається відстанню від даної точки до центра найближчої частинки.

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

означення  $l$ :

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

Внески компактних груп  $\delta\hat{\varepsilon}$  для випадку (2.2) запишемо, використовуючи характеристичні функції  $\Pi_1$  та  $\Pi_{2,m}$  областей, зайнятих ядрами та ядрами разом з  $m$  найближчими шарами їх оболонок, відповідно:

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

де  $\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m} = [\hat{\varepsilon}_{2,m} - \hat{\varepsilon}_f]$ . Характеристичні функції  $\Pi_{2,m}$  мають ту саму форму, що й для однорідних оболонок (2.14):

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \langle (\delta\hat{\varepsilon})^s \rangle = & (1 - \phi(c, \delta_M))(\Delta\hat{\varepsilon}_0)^s + c(\Delta\hat{\varepsilon}_1)^s + (\phi(c, \delta_1) - c)(\Delta\hat{\varepsilon}_{2,1})^s \\ & + \sum_{m=2}^M (\phi(c, \delta_m) - \phi(c, \delta_{m-1}))(\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m})^s, \end{aligned} \quad (2.20)$$

де  $\phi(c, \delta_m) = \langle \Pi_{2,m}(\mathbf{r}) \rangle$  – об’ємна концентрація областей всіх ядер разом з  $m$  найближчими шарами їх оболонок, що для сферичних частинок дається виразом (2.15). Підставляючи моменти (2.20) до (2.12), отримаємо співвідношення для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  макроскопічно однорідної та ізотропної системи твердих ядер,

покритих  $M$  концентричними сферами:

$$[1 - \phi(c, \delta_M)] \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + [\phi(c, \delta_1) - c] \frac{\hat{\varepsilon}_{2,1} - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_{2,1}} + \sum_{m=2}^M [\phi(c, \delta_m) - \phi(c, \delta_{m-1})] \frac{\hat{\varepsilon}_{2,m} - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_{2,m}} = 0. \quad (2.21)$$

Переходячи до границь  $M \rightarrow \infty$ ,  $|\delta_{2,m} - \delta_{2,m-1}| \rightarrow 0$  при  $\delta_M = \text{const}$  та вимагаючи, щоб  $\phi(c, u)$  була диференційована за  $u$ , отримуємо наступне інтегральне рівняння для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  системи частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка, де оболонки мають кусково-гладкий радіальний профіль проникності  $\hat{\varepsilon}_2(r)$ , а локальні значення проникності при їх перекритті визначається профілем найближчої до даної точки частинки:

$$(1 - \phi(c, \delta_M)) \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\hat{\varepsilon}_2(u) - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_2(u)} du = 0. \quad (2.22)$$

де функція  $\hat{\varepsilon}_2(r)$  виражена в термінах змінної  $u = (r - R_1)/R_1$ , а  $\delta_M$  відповідає зовнішньому радіусу оболонки. Таке ж саме співвідношення можна отримати перейшовши до зазначених границь у виразі для моментів  $\delta \hat{\varepsilon}$  (2.20):

$$\langle (\delta \hat{\varepsilon})^s \rangle = (1 - \phi(c, \delta)) (\Delta \hat{\varepsilon}_0)^s + c (\Delta \hat{\varepsilon}_1)^s + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} (\Delta \hat{\varepsilon}_2(u))^s du, \quad (2.23)$$

та підставляючи цей вираз до (2.12). Для електрично однорідної оболонки ( $\hat{\varepsilon}_2(u) = \text{const}$ ) співвідношення (2.22) зводиться до (2.17) при  $\delta = \delta_M$ .

Якщо виконуються нерівності (2.18), в рамках теорії збурень рівняння (2.23) можна звести до системи двох рівнянь для  $\sigma_{\text{eff}}$  та  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , відповідно:

$$(1 - \phi(c, \delta_M)) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\sigma_2(u) - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2(u)} du = 0, \quad (2.24a)$$

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

Зазначимо, що якщо ми не будемо використовувати граничні умови (2.11), з'являється свобода у виборі значення  $\hat{\varepsilon}_f$ . Його різні значення будуть давати

різні співвідношення для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  згідно (2.10); так, наприклад, поклавши  $\hat{\varepsilon}_f = \hat{\varepsilon}_0$  (див. [1,2,4]) отримаємо співвідношення типу Максвелла-Гарнетта для систем частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка:

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

що у квазістатичному наближенні дає наступне співвідношення для  $\sigma_{\text{eff}}$ :

$$\frac{\sigma_{\text{eff}} - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_{\text{eff}}} = c \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\sigma_2(u) - \sigma_0}{2\sigma_0 + \sigma_2(u)} du. \quad (2.25)$$

## 2.5. Висновки

Побудовано електродинамічну тривимірну модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи немагнітних частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка на базі узагальненого на провідні системи МКГ. Оболонки в загальному випадку електрично неоднорідні з радіальним розподілом проникності; при їх перекритті домінуючими є області ближні до поверхні ядра. Замикання теорії виконано використовуючи граничні умови для нормальних компонент полів. В результаті отримано співвідношення між ефективною квазістатичною комплексною проникністю системи, комплексними проникностями її компонент та товщиною оболонок. Форма частинок грала роль лише на етапі вибору їх статистичного розподілу, тобто вибору функції  $\phi$ ; в загальному випадку, результати (2.17) та (2.22) можуть бути застосовані до будь-яких багатофазних макроскопічно однорідних та ізотропних систем у квазістатичному наближенні з відповідною функцією  $\phi$ . Очікується, що запропонована модель спроможна ефективно врахувати основні фізико-хімічні механізми в системі, які грають роль у формуванні її ефективних електрофізичних властивостей.

Результати розділу представлено в публікаціях [126,127].

Перед тим як застосовувати отримані результати до реальних систем, протестуємо теорію на даних числових симуляцій, в яких відсутні похибки,

пов'язані з неконтрольованими процесами та механізмами, які часто з'являються в процесі створення реальних зразків.

## РОЗДІЛ 3

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

В даному розділі увага зосереджується на тестуванні та практичних застосуваннях строгих результатів (2.19а) та (2.24а) для квазістатичної електричної провідності у випадку, коли  $\sigma_0, \sigma_1 \ll \sigma_2$ , який є характерним для твердих композитних (ТКЕ) та полімерних композитних (ПКЕ) електролітів.

Тестування моделі виконується шляхом порівняння її результатів з широким масивом даних числових симуляцій [128–130] для залежностей об’ємної концентрації оболонок та статичної провідності розглядуваної модельної системи концентрації ядер для різних діаметрів ядер та товщин оболонок двох типів: електрично однорідних [128, 130] та електрично неоднорідних з гаусовим радіальним профілем провідності [129].

Далі модель використовується для обробки та аналізу експериментальних даних. Зокрема, наводяться результати її застосування до даних [131] для квазістатичної 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] з концентраційних залежностей електричної провідності полімерних композитних електролітів на основі поліетилен-оксиду (PEO) та PEO з приєднаним оксиметиленом (OMPEO) з додаванням солей  $\text{NaI}$  або  $\text{LiClO}_4$ . В якості наповнювачів виступали провідні (NASICON ( $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{P}_{0.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_{12}$ )) чи непровідні ( $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) частинки, або полімер іншого сорту (поліакриламід (РААМ)), що не змішувався з полімером матриці.



### 3.1. Тестування моделі за даними симуляцій RRN

Алгоритм Random Resistor Network (RRN) [128–130] складається з наступних трьох кроків (див рис. 3.1).

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

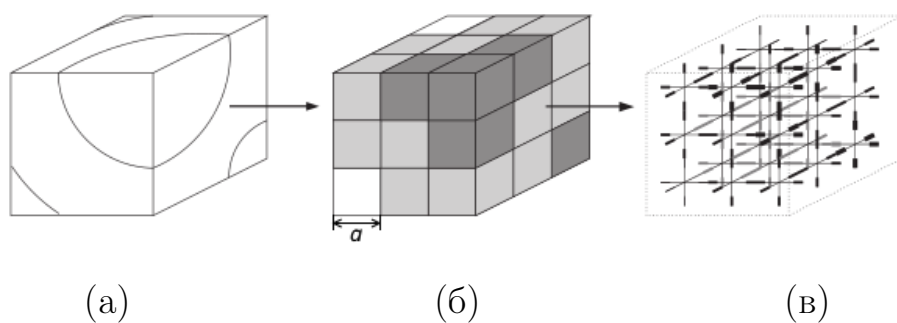


Рис. 3.1. Етапи алгоритму RRN: (а) модельна система частинок з морфологією тверде ядро–проникна оболонка; (б) її апроксимація системою кубів; (в) отримана тривимірна кубічна ґратка резисторів. Рисунок взято з [130].

Аналогічно для оболонки та матриці. При цьому алгоритм побудовано так, що виконується умова рівності об'ємної концентрації  $c'$  комірок, що відповідають ядрам, та об'ємної концентрації самих ядер  $c$ .

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

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

### 3.1.1. Аналіз алгоритму симуляцій

#### 3.1.1.1. Зміна геометричних параметрів оболонок

В рамках зазначеного алгоритму RRN при заданому абсолютному значенні товщини оболонок  $h$ , їх відносна товщина  $\delta$  після переходу від системи (а) до системи (б) змінюється. Дійсно, розглянемо об'єм  $V$ , в якому знаходяться  $N$  частинок, ядра яких мають радіус  $R_1 = a/2$ , а оболонки – товщину  $h$ ; тоді  $c = (\pi/6)a^3N/V$  та  $\delta = 2h/a$ . Нехай на одну кульку припадає одна комірка з довжиною ребра  $a'$  ( $c' = a'^3N/V$ ). У такому випадку, вимога алгоритму  $c = c'$  виконується, якщо  $a' = (\pi/6)^{1/3}a$ . Відповідно, відносна товщина  $\delta' = 2h/a'$  після переходу до системи (б) буде дорівнювати

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

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

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

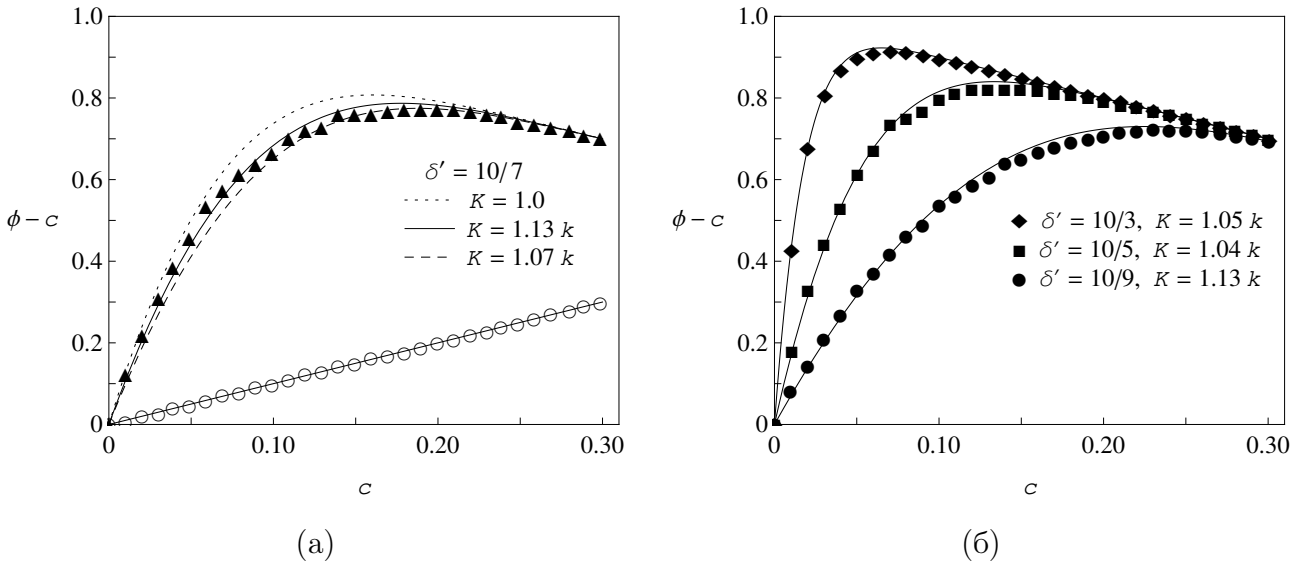


Рис. 3.2. Залежності об'ємних концентрацій оболонок  $\phi - c$  від об'ємної концентрації ядер  $c$  [130] при фіксованій товщині  $h = 5$  мкм та (а)  $d = 7$  (▲), (б)  $d = 3$  (◆), 5 (■), та 9 (●) мкм; пусті точки (○) на рис. (а) – дані для  $c'$ . Неперервні лінії – найкращі результати обробки за формулами (2.15) та (3.1); точкова лінія – обробка за (2.15) без використання  $K$  ( $K = 1$ ).

В симуляціях [128–130], довжини ребер комірок  $a'$  були 0.5 мкм, а діаметри ядер варіювалися від 3 до 11 мкм, тож відхилення  $K$  від одиниці повинні бути помітними.

Необхідність використання параметру  $K$  підтверджується порівнянням розрахунків залежності об'ємної концентрації оболонок  $\phi - c$  від об'ємної концентрації ядер  $c$ , отриманих в рамках RRN [130] та в рамках перевіреного теоретичного результату (2.15) (див. рис. 3.2). Найбільша середньоквадратична похибка представлених найкращих обробок (неперервні лінії) дорівнює  $\approx 0.014$  для даних при  $d = 7$  мкм,  $K = 1.13k \approx 0.91$ . Без цього параметру розрахунки за (2.15) дають завищений результат у порівнянні з отриманим в рамках RRN. Також зазначимо, що знайдені значення  $K$  задовільняють наведених вище нерівності (3.2).

### 3.1.1.2. Зміна електричних параметрів неоднорідних оболонок

У роботі [129] профіль провідності оболонок моделювався у вигляді гаусового сферично-симетричного розподілу, максимум  $\sigma_{\max}$  якого знаходився на

відстані  $h/2$  від поверхні ядра, а мінімум  $\sigma_{\min}$  – на зовнішніх границях оболонки. Правило перекриття оболонок те ж саме, що й у розвинутій в розділі 2 моделі. Явний вигляд цієї функції та правило, за яким кожній комірці в області оболонки ставилось у відповідність значення провідності, не були зазначені у роботі [129], але, базуючись на наявному визначенні, у найпростішій формі цей розподіл 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  $n = h/a$  є середнє число комірок, що припадають на радіальну товщину оболонки; центр першої комірки знаходиться у точці  $u_1 = \delta'/2n$ , другої –  $u_2 = u_1 + \delta'/n = 3u_1$  та, за індукцією,  $i$ -ої –  $u_i = (2i - 1)u_1 = (2i - 1)\delta'/2n$ ,  $i = 1..n$ . Якщо провідність  $i$ -ої комірки визначалася як значення функції  $\sigma_2(u)$  у точці  $u_i$ , тоді значення параметрів  $\sigma'_{\max}$ ,  $\sigma'_{\min}$  в симуляціях [129] та  $\sigma_{\max}$ ,  $\sigma_{\min}$  в рамках (3.3), пов'язані наступним чином:

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

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

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

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

Тобто значення параметрів профілю (3.3) після переходу від системи (а) до системи (б) залежать від деталей самого алгоритму. Ці деталі не були зазначені в роботі [129], тому для обробки даних, використовуючи профіль (3.3), один з параметрів будемо вважати підгінним, а інший – фіксованим у значенні, даному в [129]; наразі  $\sigma_{\max}$  був вибраний у якості підгінного.

### 3.1.2. Результати тестування

#### 3.1.2.1. Випадок однорідних оболонок

Спираючись на отриманий результат ми можемо приступити до тестування рівняння (2.19а) для провідності систем частинок з електрично однорідними оболонками на даних симуляцій RRN [130]. На рис. 3.3 представлено результати обробки даних симуляцій [130] для концентраційних залежностей ефективної статичної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$ . Використані параметри підсумовані в Таблиці 3.1. Результати для  $\sigma_{\text{eff}}$  на рис. 3.3а розраховані в рамках (2.19а) з використанням даних [130] для  $\phi$  (див. рис. 3.2б) та при  $c \gtrsim 0.07$  добре узгоджуються з теорією (максимальна середньоквадратична відносна похибка дорівнює  $\approx 0.065$ ); нижче цієї концентрації наша теорія демонструє перколяційну поведінку з порогом перколяції  $c_c$ , що може бути знайдений із співвідношення (4.3) (див. розділ 4):  $\blacksquare - c_c \approx 0.020$ ;  $\blacktriangle - c_c \approx 0.034$ ;  $\bullet - c_c \approx 0.046$ . Згідно даних симуляцій, провідність починає швидко рости при концентраціях нижчих за ці значення. Це можна пояснити тим, що в обмежених системах положення порогу не є чітко визначеною величиною та носить випадковий негаусів характер [132].

Результати на рис. 3.3б показують, що 1) використання в якості  $\phi$  результату для моделі з твердими оболонками (2.16) навіть якісно не призводить до шуканої залежності (штрих-пунктирна лінія 1); 2) використання модифікованого рівняння типу Максвелла-Гарнетта (2.25) (штрих-пунктирна лінія 2) якісно передбачає наявність максимуму (на рисунку не видно), але дає надто занижені результати. Використання трохи змінених значень  $K$  для відновлення даних для  $\sigma_{\text{eff}}$  у порівнянні зі значеннями  $K$ , використаними на рис. 3.3, можна пояснити тим, що при переході від системи (б) до системи (в) в рамках алгоритму RRN на межах розділу фаз з'являються перехідні шари, що мають проміжне значення імпедансу по відношенню до відповідних фаз. Цей ефект ми не враховували при обробці даних для  $\sigma_{\text{eff}}$ .

Використовуючи лише один підгінний параметр  $K$ , в рамках (3.1) та (2.19а), вдається відновити дані всіх десятих серій симуляцій [128] (див.

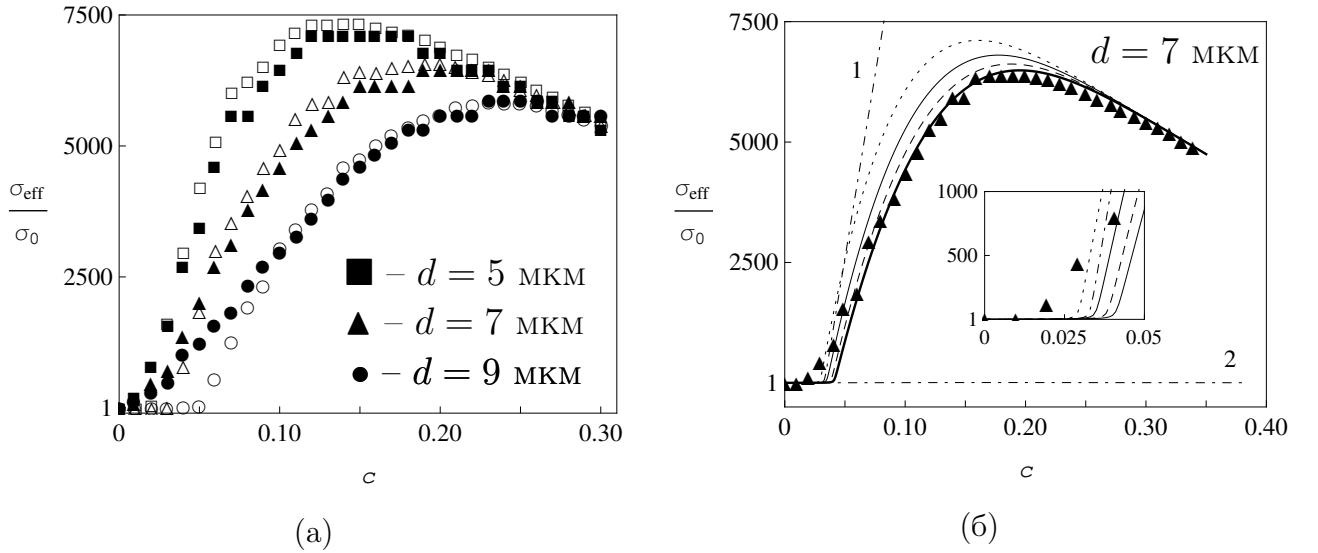


Рис. 3.3. Залежності ефективної статичної провідності від концентрації при фіксованій товщині оболонки  $h = 5$  мкм та різних діаметрах ядер частинок з електрично однорідними оболонками [130] (чорні точки) та їх обробка за (2.19а), використовуючи значення  $\phi$ , що (а) були отримані в рамках симуляцій (рис. 3.2б) (пусті точки) та (б) розраховані в рамках моделей з твердою (2.16) (штрих-пунктирна лінія 1,  $K = 1.07k$ ) та проникною (2.15) (товста неперервна лінія –  $K = 1.03k$ ; значення  $K$  для інших ліній відповідають значенням на рис. 3.2а) оболонками. Штрих-пунктирна лінія 2 – результати, отримані в рамках рівняння типу Максвелла-Гарнетта (2.25).

рис. 3.4) для різних значень товщин оболонок та діаметрів ядер (максимальна середньоквадратична відносна похибка для  $c \gtrsim c_c$  дорівнює  $\approx 0.048$ ), що є дуже серйозним аргументом на користь розробленої моделі.

### 3.1.2.2. Аналіз екстремальної поведінки провідності

Значення провідностей компонентів, що були використані в розглядуваних симуляціях (див. Таблицю 3.1) та характерні для деяких типів композитних електролітів підкоряються умові  $\sigma_1 \ll \sigma_0 \ll \sigma_2$ , яка дозволяє істотно спростити (2.19а), переходячи до межі  $\sigma_1 \rightarrow 0$ :

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

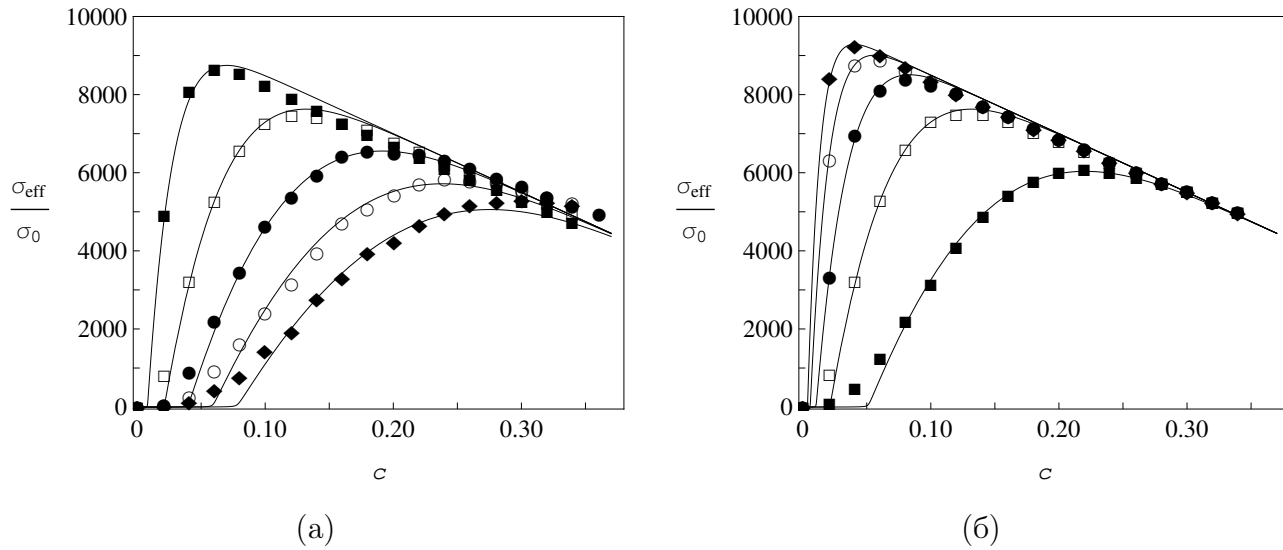


Рис. 3.4. Залежності ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  від концентрації  $c$ , отримані в рамках симуляцій [128] для частинок з електрично однорідними оболонками при (а)  $h = 5$  мкм та  $d = 3$  (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм; (б)  $d = 5$  мкм та  $h = 3$  (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм. Неперервні лінії – їх обробка за допомогою (2.19а), (2.15) та (3.1). Використані параметри наведені в Таблиці 3.2.

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

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

де

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

Таблиця 3.1

**Значення провідності компонентів системи, що використовувались в числових експериментах RRN [128–130].**

Експерименти	$\sigma'_0$ , СМ/СМ	$\sigma'_1$ , СМ/СМ	$\sigma'_2$ , СМ/СМ	$\sigma'_{\min}$ , СМ/СМ	$\sigma'_{\max}$ , СМ/СМ
[128, 130]	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-4}$		
[129]	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-12}$		$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-4}$

Параметри для обробки даних симуляцій, зображених на рис. 3.4 за формулою (2.19а).

(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

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

Для серій експериментів [128] (рис. 3.4) графіки залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  від  $c$ , розраховані за (2.19а) та (3.5), не відрізняються.

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

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

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

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

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

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

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

На рис. 3.5 представлено обробки даних симуляцій [128] залежностей  $c_{\text{max}}$  та  $\sigma_{\text{max}} = \sigma_{\text{eff}}|_{c=c_{\text{max}}}$  від  $c$  за співвідношеннями (3.8) та (3.5), відповідно. Отримані теоретичні результати дуже добре узгоджуються з даними симуляцій, що відображає внутрішню послідовність приведеної процедури обробки даних.



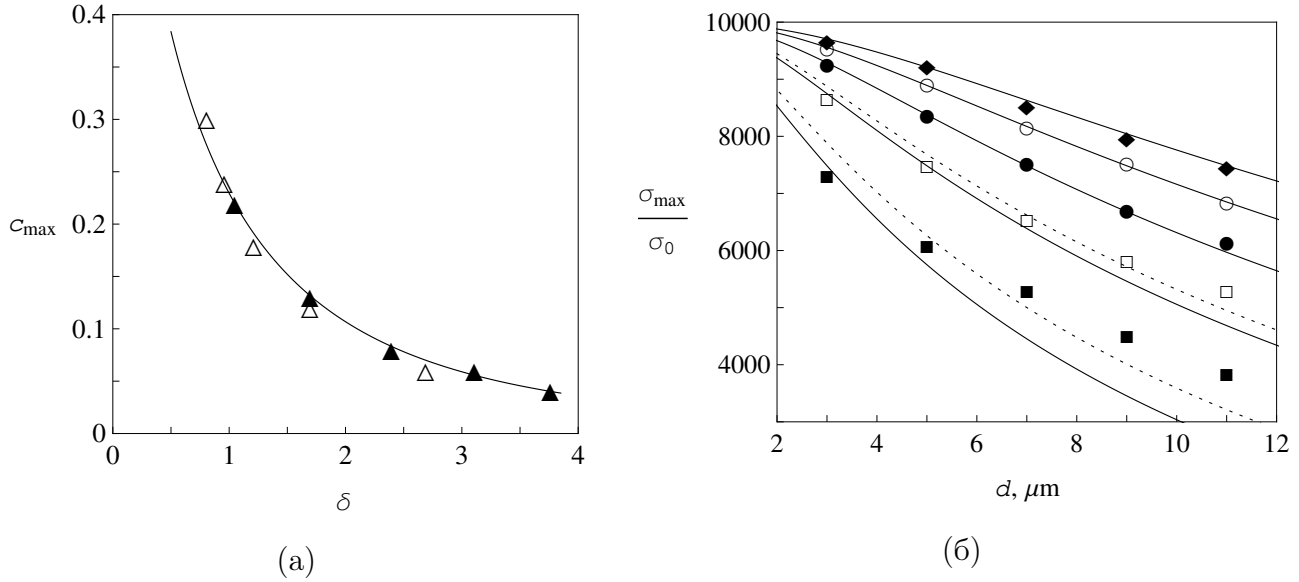


Рис. 3.5. Залежності [128] (а) положення максимуму провідності  $c_{\max}$  від  $\delta$ , взяті з даних на рис. 3.4а ( $\Delta$ ) та 3.4б ( $\blacktriangle$ ), та (б) значення  $\sigma_{\text{eff}}|_{c_c}$  в цій точці від  $d$  при фіксованих  $\sigma_2$  та  $h = 3$  ( $\blacksquare$ ), 5 ( $\square$ ), 7 ( $\bullet$ ), 9 ( $\circ$ ) та 11 ( $\blacklozenge$ ) мкм (див. рис. 3.4); неперервні лінії – їх обробки за (3.8), (3.5), (2.15) та (3.1) при  $K = k$  (точкові лінії – те ж саме для  $h = 3$  та 5 мкм при  $K/k = 1.15$  та 1.07, відповідно).

### 3.1.2.3. Випадок неоднорідних оболонок

На рис. 3.6 представлено обробки даних симуляцій [129] для концентраційних залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  систем частинок з гаусовим профілем електричної провідності оболонок при різних значеннях їх товщин та діаметрів ядер. Використовуючи для розрахунків профіль  $\sigma_2(u)$  виду (3.3), за допомогою (2.24а), (2.15) та (3.1) вдається відновити весь спектр симуляцій із середньою 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. 3.6б). 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 17 та 12%, відповідно.

Успішне тестування на числових даних симуляцій RRN дозволяє перейти

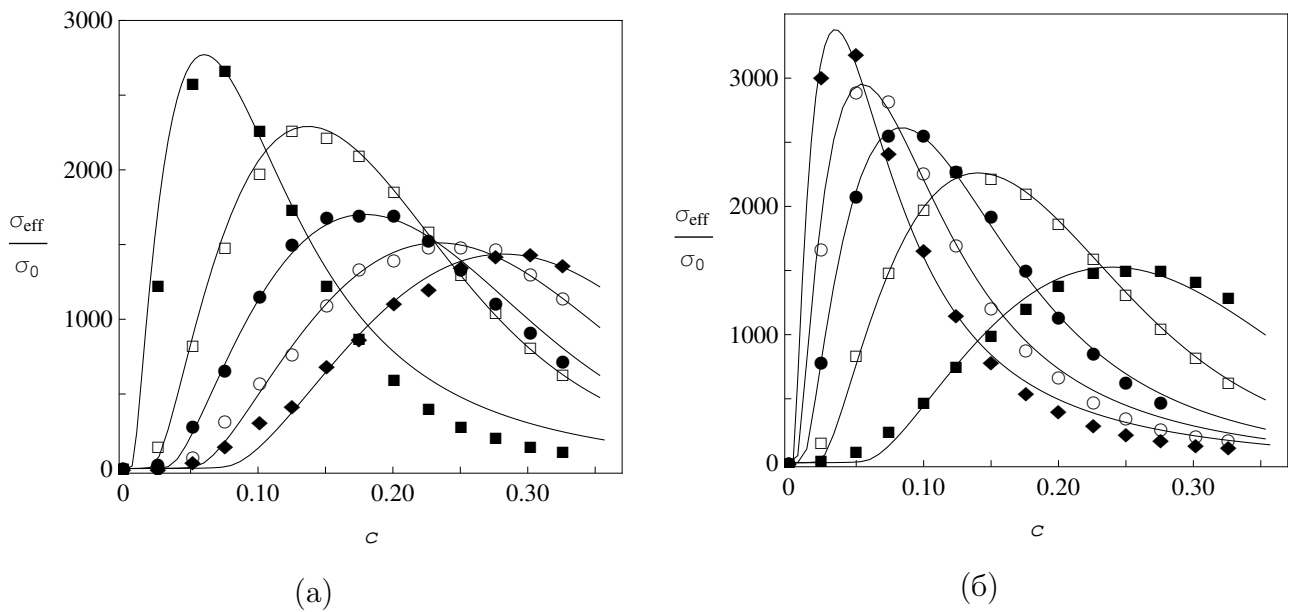


Рис. 3.6. Залежності ефективної статичної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  від концентрації  $c$ , отримані в рамках симуляцій [129] для частинок з профілем провідності оболонок гаусового типу при (а)  $h = 5$  мкм та  $d = 3$  (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм; (б)  $d = 5$  мкм та  $h = 3$  (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм. Неперервні лінії – їх обробка в рамках профілю (3.3) та (2.24а), (2.15), (3.1), (3.4). Використані параметри наведені в Таблиці 3.2.

до перевірки застосовності теорії для аналізу експериментальних даних для реальних систем.

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

Спочатку розглянемо дані [131] для  $\sigma_{\text{eff}}$  ТКЕ LiI – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що одними з перших демонстрували можливість отримання немонотонного характеру  $\sigma_{\text{eff}}$  в таких системах. Експериментальні зразки ТКЕ LiI – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> виготовлялися наступним чином. Суміш порошків безводного LiI та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (“Fisher adsorption grade aluminum oxide” та “Alcoa F-1 activated aluminum oxide”), висушеного при 600°C, у різних співвідношеннях, перемішувалась, запікалась при 550°C приблизно 17 годин, гасилась до кімнатної температури та дробилась. Все це виконувалось в сухій ємності, заповненій гелієм (вміст H<sub>2</sub>O та O<sub>2</sub> складав

**Використані параметри для обробки даних симуляцій, зображених на рис. 3.6 за формулою (2.24а) з Гаусовим профілем (3.3) 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

менше ніж  $15 \text{ г/м}^3$ ). Далі, відповідна зважена кількість порошку  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  пресувалась до гранули у сталій ємності діаметром приблизно 1.5 см під тиском 690 МПа. Діаметр отриманої гранули дорівнював приблизно 1 мкм. До обох боків гранули були підключені літєві електроди зі стальними колекторами під тиском у 345 МПа. Вимірювання шуканої ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  отриманої комірки проводилися при 1 кГц.

### 3.2.1. Процедура обробки експериментальних даних

На першому етапі, обробка експериментальних даних виконується в рамках рівняння (2.24а) зі ступінчатим профілем провідності (що відповідає моделі багатосарової оболонки; див. рис. 2.1), структура якого поступово ускладнюється доки не будуть отримані достатньо добрі результати. Зокрема, для обробки даних ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  були використані профілі  $z_2(u) = \sigma_2(u)/\sigma_0$  однорідної та двошарової оболонок, які у безрозмірних змінних  $z_{2,i} = \sigma_{2,i}/\sigma_0$  можуть бути записані наступним чином:

а) однорідна оболонка:

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

що відповідає рішення (3.5) у безрозмірному вигляді з  $z_{2,1} = z_2$ ;

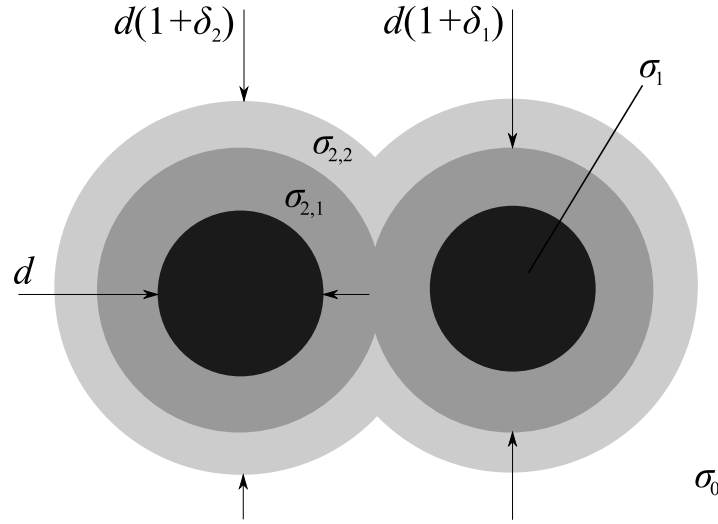


Рис. 3.7. Модель системи частинок, що складаються з ядер (чорні області) радіусом  $R_1 = d/2$  та провідністю  $\sigma_1$  та двох концентричних шарів (сірі області), що мають провідності  $\sigma_{2,1}$ ,  $\sigma_{2,2}$  та товщини  $h_1 = R_1\delta_1$ ,  $h_2 = R_1(\delta_2 - \delta_1)$ , відповідно.

б) ступінчатий профіль двошарової оболонки:

$$z_2(u) = z_{2,1} + (z_{2,2} - z_{2,1})\theta(u - \delta_1) + (1 - z_{2,2})\theta(u - \delta_2), \quad (3.10)$$

що дає рівняння (2.21) для  $z_{\text{eff}}$  при  $M = 2$ .

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

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

де  $\phi_i \equiv [\phi(c, \delta_i) - \phi(c, \delta_{i-1})]$  ( $\phi(c, \delta_0) \equiv c$ ) – об'ємна концентрація  $i$ -ої від ядра оболонки. Ефективна провідність  $z_{\text{eff}}$  зростає на проміжку  $(c_{c,i}; c_{m,i})$ , якщо провідність  $z_{2,i}$  цієї оболонки більша ніж провідність  $z_{2,i+1}$  наступної більш далекої від ядра оболонки; якщо  $z_{2,i} < z_{2,i+1}$ , то  $z_{\text{eff}}$  спадає. Якщо мова йде про найбільш далеку від ядра оболонку ( $i = M$ ), тоді поведінка  $z_{\text{eff}}$  на проміжку  $(c_{c,M}; c_{m,M})$  визначається співвідношенням між  $z_{2,M}$  та  $z_0 \equiv 1$ . На про-

міжку  $(c_{m,i}; c_{c,i-1})$   $z_{\text{eff}}$  зростає, якщо  $z_{2,i} < z_{2,i-1}$ , та спадає у протилежному випадку. Для найбільш близької до ядра оболонки ( $i = 1$ ) поведінка 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). Використовуючи ці твердження за індукцією для кожної оболонки, концентраційний інтервал  $(c_{c,M}, 1/3)$  для ступінчатого профілю можна розбити на  $M$  проміжків  $(c_{c,0} \equiv 1/3)$ :

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

на кожному з яких  $z_{\text{eff}}$ : а) має максимум при  $c = c_{m,i}$  ( $c_{c,i} < c_{m,i} < c_{c,i-1}$ ), якщо  $z_{2,i+1}, z_{2,i-1} < z_{2,i}$  ( $z_{2,M+1} \equiv z_0$ ;  $z_{2,0} \equiv z_1$ ), та мінімум у протилежному випадку; б) монотонно зростає, якщо  $z_{2,i-1} > z_{2,i} > z_{2,i+1}$ , та спадає у протилежному випадку. Зазначимо, що екстремальна поведінка  $z_{\text{eff}}$  помітна лише для достатньо товстих оболонок з істотним контрастом провідності по відношенню до провідностей сусідніх областей.

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

Гладкий профіль є більш послідовним, з фізичної точки зору, ніж ступінчатий, тому далі профіль (3.10) згладжувався суперпозицією сигмоїд:

$$z_2(u) = Z_{2,1} + \frac{Z_{2,2} - Z_{2,1}}{1 + \exp\left(-\frac{u-\Delta_1}{\alpha}\right)} + \frac{1 - Z_{2,2}}{1 + \exp\left(-\frac{u-\Delta_2}{\alpha}\right)}, \quad (3.11)$$

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

Всі параметри оболонок вважаються підгінними.

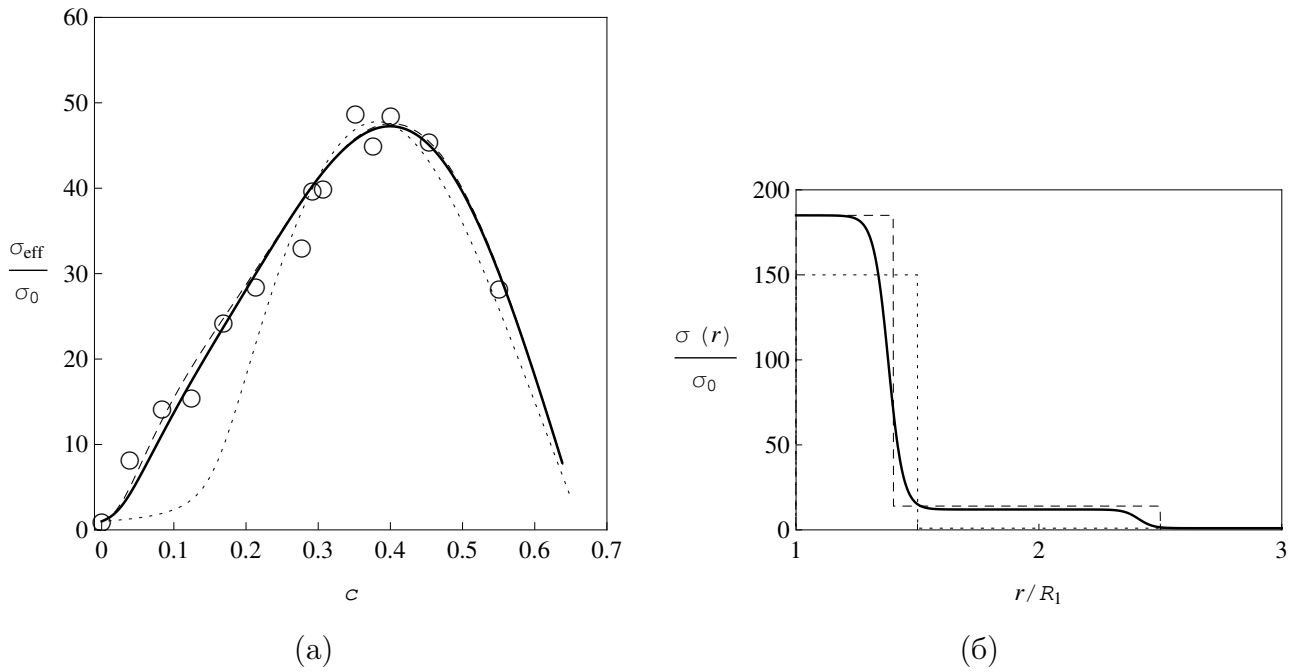


Рис. 3.8. (а) Залежність  $z_{\text{eff}}$  від  $c$  для ТКЕ LiI – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [131] та (б) використані для їх обробки одночастинкові профілі провідності частинки: точкові лінії – однорідний профіль (3.9); штриховані лінії – ступінчатий профіль (3.10); неперервні лінії – суперпозиція сигмоїд (3.11). Використані параметри приведені в Таблиці 3.4.

### 3.2.2. Результати обробки

Результати обробки даних [131] представлені на рис. 3.8 та у Таблиці 3.4. Достатньо добре відновити дані (з середньоквадратичною відносною похибкою  $\approx 0.15$ ) вдається використовуючи моделі зі ступінчатою (3.10) та неперервною (3.11) оболонками (штрихована та неперервна лінії, відповідно). Модель з електрично однорідною оболонкою (3.9) навіть якісно не відновлює дані в області  $c \lesssim 0.3$  (точкова лінія).

Дальня від ядра частина отриманого профілю (див. рис. 3.8б) починає грати роль при концентраціях  $c_{c,2} \approx 2.5\%$ . Тобто вже при досить малих концентраціях ядер майже весь матеріал матриці витісняється дальньою частиною оболонки. Формально рівняння (2.24а) для  $\sigma_{\text{eff}}$  цієї системи з отриманим профілем (3.10) можна представити у вигляді наступної системи двох рівнянь

Параметри, що використовувались для обробки даних [131] з  $\sigma_{\text{eff}}$  для ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  в рамках однорідної (3.9), ступінчатої (3.10),

та сигмийної (3.11) моделей профілів  $z_2(u)$ ,  $z_1 = 0$  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

у введених безрозмірних змінних:

$$\begin{aligned}
 (1 - \phi(c, \delta_1)) \frac{z_0^*(c) - z_{\text{eff}}}{2z_{\text{eff}} + z_0^*(c)} + c \frac{z_1 - z_{\text{eff}}}{2z_{\text{eff}} + z_1} + (\phi(c, \delta_1) - c) \frac{z_{2,1} - z_{\text{eff}}}{2z_{\text{eff}} + z_{2,1}} &= 0, \\
 (1 - \phi(c, \delta_1)) \frac{z_0^*(c) - z_{\text{eff}}}{2z_{\text{eff}} + z_0^*(c)} &= (1 - \phi(c, \delta_2)) \frac{1 - z_{\text{eff}}}{2z_{\text{eff}} + 1} \\
 &+ (\phi(c, \delta_2) - \phi(c, \delta_1)) \frac{z_{2,2} - z_{\text{eff}}}{2z_{\text{eff}} + z_{2,2}}.
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Ці рівняння описують модельну систему з однорідним профілем (3.9), який має провідність  $z_{2,1}$  та товщину  $\delta_1$ , та матрицею з провідністю  $z_0^*$ , що залежить від концентрації за законом (3.12). Ця залежність для ТКЕ  $\text{LiCl} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [131] показана на рис. 3.9. При низьких концентраціях ( $c \lesssim c_{c,1} \approx 0.126$ ) виконується  $z_{\text{eff}} \approx z_0^*$ , тобто  $z_{\text{eff}}$  визначається тільки через параметри  $z_{2,2}$  та  $\delta_2$  зовнішньої частини ступінчатого профілю (3.10); внутрішня частина останнього починає грати роль лише поблизу  $c_{c,1}$ . Тобто, можна вважати, що дальня від ядра частина отриманого ступінчатого профілю (рис. 3.8б) ефективно враховує залежність провідності матриці від концентрації частинок. З фізичної точки зору, таку поведінку провідності матриці можуть викликати: формування поблизу поверхні частинок області просторового заряду за рахунок високої концентрації дефектів в полікристалічній матриці [84]; розвинення

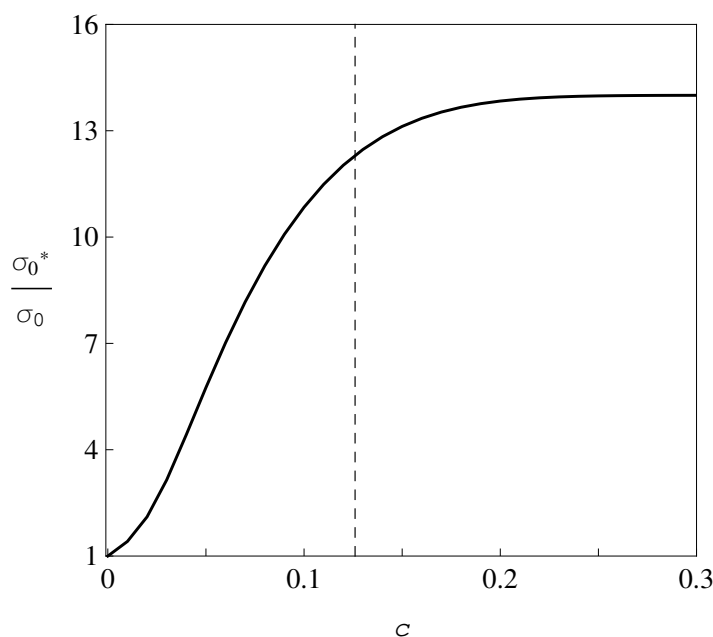


Рис. 3.9. Залежність провідності матриці  $z_0^*$  від  $c$  (неперервна лінія), згідно рівняння (3.12) для ступінчатого профілю на рис. 3.8б (див. Таблицю 3.4); штрихована лінія – положення порогу перколяції  $c_{c,1} \approx 0.126$  для внутрішньої оболонки.

високопровідної мережі зв'язаних дислокацій, утворених механічним або термальним шляхом [5,86,87]; швидкий іонний транспорт уздовж поверхні розділу матриця-частинки та/або дислокацій [88,89]; однорідне допущення матриці за рахунок розчинення неоднорідностей та малих частинок [90–92] тощо.

Висока провідність найближчої до ядра оболонки може бути викликана: формуванням за рахунок адсорбції (десорбції) області просторового заряду (великої концентрації точкових дефектів) [133]; швидким іонний транспортом уздовж границь частинка-матриця за рахунок пошкодження структури матриці [88, 134]; стабілізацією провідних нерівноважних станів за рахунок прилеглих частинок [102, 135]; формуванням нової “суперструктури” за рахунок хімічних реакцій у міжфазній області [136] тощо. Зокрема, для ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  отримані оцінки ( $\delta_1 = 0.4$  та  $x_{2,1} = 185$ ) задовільняють результатам [137, 138] ( $\delta = 0.4$ ,  $x_2 = 324$ ), отриманим для кубічної ґратки з рівноважним розподілом частинок у припущенні, що висока провідність навколо останніх є наслідком утворення областей просторового заряду.



### 3.3. Ефективна електрична провідність ПКЕ

Зразки розглядуваних ПКЕ [7,8] виготовлялись наступним чином. Відповідні полімерна матриця та сіль розчинялись у ацетонітрилі, куди додавалися частинки дисперсної фази. Отримана суспензія перемішувалась до видимої однорідності та поміщалась на плоску скляну або тефлонову підкладку. Розчинник випарювався під вакуумом у вакуумному ексікаторі. Далі, отримані композити 48 годин висушувались при температурі 60°C. РААМ отримувався полімеризацією акриламідом в ацетонітрильному розчині використовуючи пероксид бензолу, після чого він 48 годин висушувався при 100°C. Всі етапи проходили у наповненій аргоном сухій ємності.

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

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

$$z_2(u) = z_{2,1} + (z_{2,2} - z_{2,1})\theta(u - \delta_1) + (z_{2,3} - z_{2,2})\theta(u - \delta_2) + (1 - z_{2,3})\theta(u - \delta_3); \quad (3.13)$$

$$z_2(u) = Z_{2,1} + \frac{Z_{2,2} - Z_{2,1}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_1}{\alpha}\right)} + \frac{Z_{2,3} - Z_{2,2}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_2}{\alpha}\right)} + \frac{1 - Z_{2,3}}{1 + \exp\left(-\frac{u - \Delta_3}{\alpha}\right)}. \quad (3.14)$$

#### 3.3.1. Результати обробки концентраційних залежностей

Результати обробки даних [7, 8] для ПКЕ на основі РЕО з частинками NASICON та  $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$  представлені на рис. 3.10а; використані параметри та відповідні значення  $R^2$  подано у таблиці 3.5. Для отримання достатньо добрих результатів (мінімальне значення  $R^2$  дорівнює 95%) необхідно викори-

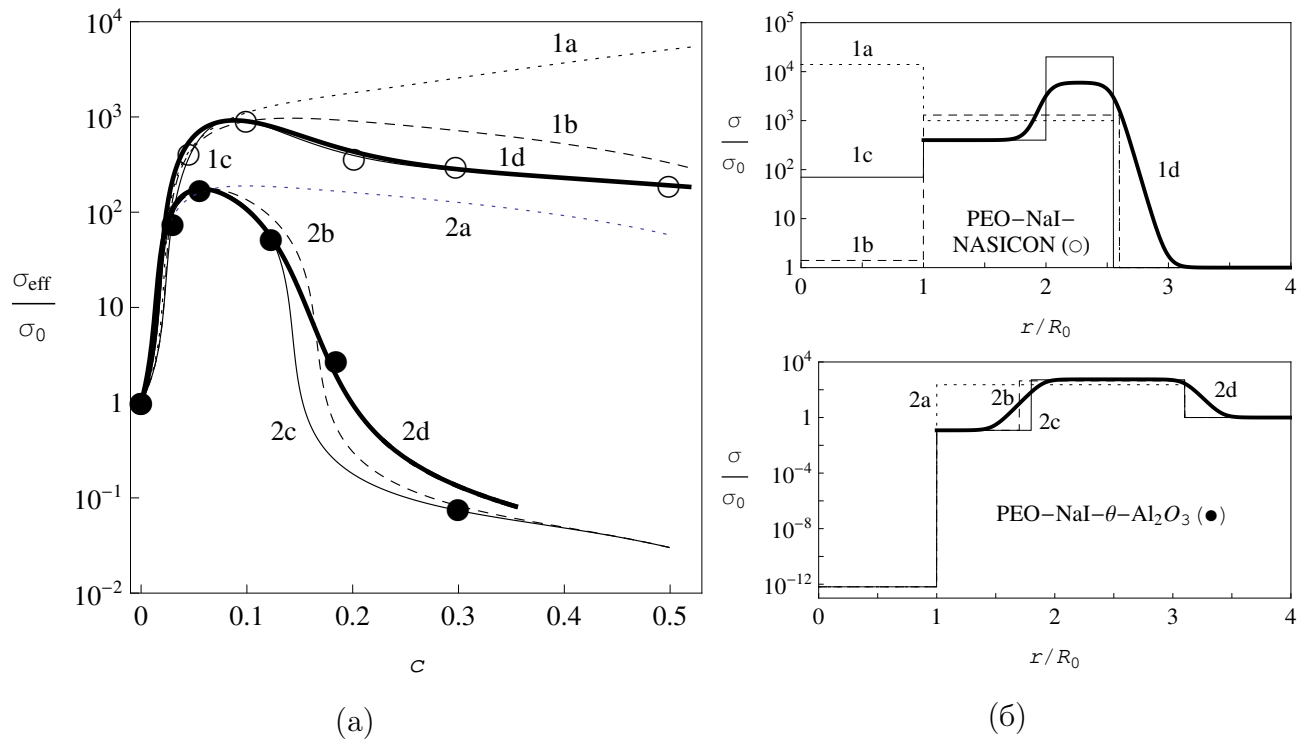


Рис. 3.10. (а) Залежності відносної ефективної провідності  $z_{\text{eff}}$  від об'ємної концентрації включень  $c$  для ПКЕ PEO-NaI-NASICON (○) [7] та (PEO)<sub>10</sub>-NaI- $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●) [8], та їх підгонки в рамках моделей однорідної (3.9), двошарової (3.10) та неперервної (3.11) оболонок. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності. Позначення вказують на використані з таблиці 3.5 параметри.

стовувати ступінчасту (3.10) або неперервну (3.11) моделі двошарових оболонок (лінії 1c, 1d, 2b, 2c, 2d); модель (3.9) однорідної оболонки (лінії 1a, 1b, 2a) не спроможна навіть якісно відновити шукані залежності. Для ПКЕ з включеннями РААМ [7, 8] (див. рис. 3.11) потрібно використовувати ступінчастий профіль щонайменш тришарової оболонки (3.13) для отримання адекватних результатів (найменше значення  $R^2 \approx 92.3\%$ ). Максимуми цих залежностей знаходяться при значеннях  $c$  від 0.05 до 0.1 для неорганічних включень та від 0.2 до 0.3 для органічних, з можливим мінімумом  $z_{\text{eff}}$  при значенні  $c$  близького до 0.1 для OMPEO-LiClO<sub>4</sub>-РААМ.

Використання моделі неперервної оболонки дає змогу отримати форму профілю провідності оболонки (див. рис. 3.10б, 3.11б, неперервні лінії) дуже

Параметри, що були використані для обробки даних [7, 8] з концентраційних залежностей для ПКЕ при  $t = 25^\circ\text{C}$  в рамках моделей однорідної (3.9), двошарової (3.10) та неперервних (3.11) оболонок та значення  $R^2$  для найкращих результатів.

Оболонка	L <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 ( $\sigma_0 \approx 9.86 \times 10^{-9}$  S/cm)

однорідна	1a	$1.4 \times 10^4$	1.6	–	1000	–	–
однорідна	1b	1.4	1.6	–	1300	–	–
подвійна	1c	70	1.0	1.55	400	20000	99.4
неперервна, $\alpha = 0.05$	1d	70	1.0	1.55	400	6000	95.5

(PEO)<sub>10</sub>–NaI– $\theta$ –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\sigma_0 \approx 1.54 \times 10^{-8}$  S/cm)

однорідна	2a		2.1	–	230	–	–
подвійна	2b		0.7	2.1	0.12	435	92.8
подвійна	2c	$6.5 \times 10^{-13}$	0.8	2.1	0.12	520	98.6
неперервна, $\alpha = 0.05$	2d		0.9	2.1	0.12	560	95.0

<sup>a</sup> Використані позначення для підгонок на відповідних рисунках.

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

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

схожу на використаний в розділі 3.2 гаусів профіль (3.3). Однак, для розглянутих ПКЕ такі профілі не призводять до значного покращення результатів для  $z_{\text{eff}}$  у порівнянні зі ступінчатим профілем (див. значення  $R^2$  в таблицях 3.5, 3.6). Отримані ступінчаті профілі свідчать про наявність двох (для неорганічних включень) та трьох (для органічних) чітко виражених ділянок (див. рис. 3.10б, 3.11б). Центральна ділянка  $z_2(u)$  (дальня, для двошарової моделі) характеризується провідністю, що на кілька порядків перевищує про-

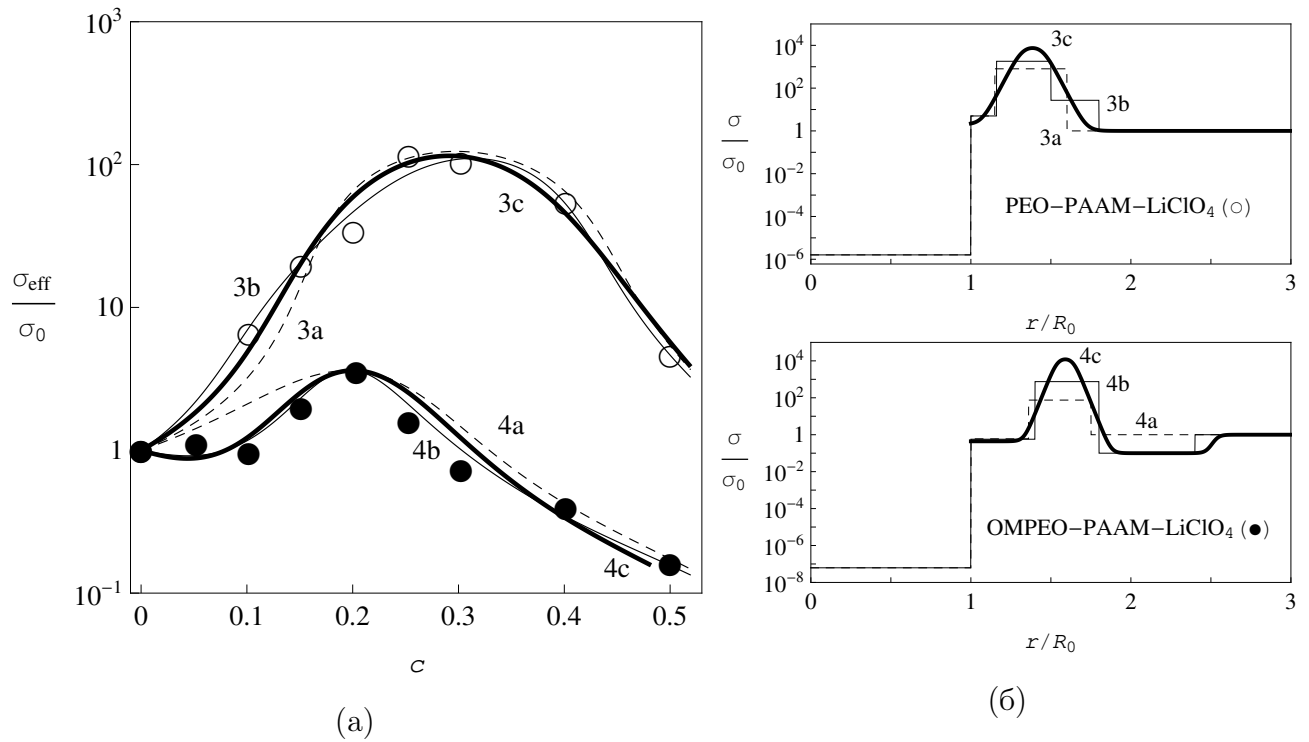


Рис. 3.11. (а) Залежності відносної ефективної провідності  $z_{\text{eff}}$  від об'ємної концентрації включень  $c$  для ПКЕ PEO-LiClO<sub>4</sub>-РААМ (○) [7, 8] та OMPEO-LiClO<sub>4</sub>-РААМ (●) [8], та їх підгонки в рамках моделей двошарової (3.10), тришарової (3.13) та неперервної (3.14) оболонки. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності. Позначення вказують на використані з таблиці 3.6 параметри.

відність матриці. Цей результат узгоджується з експериментально перевіре-ним фактом [80] про формування навколо частинок в ПКЕ аморфізованих областей з відносно високою провідністю, яка є результатом підвищеної сегментарної гнучкості полімерних ланцюгів та, відповідно, підвищеної рухливості іонів розчиненої солі в цих областях.

Найближча до ядер ділянка  $z_2(u)$  описує сумарний ефект кількох можли-вих процесів: затруднення руху сегментів полімерних ланцюгів в безпосере-дньому околі поверхні твердих частинок (так званий “stiffening effect” – ефект затвердіння [8, 80]), що веде до зниження локальної провідності; залежність цього значення від провідних властивостей частинок, а отже і природи між-фазної поверхні; нерегулярність форми частинок. Крім цього, отримане на

Параметри, що були використані для обробки даних [7, 8] з концентраційних залежностей для ПКЕ при  $t = 25^\circ\text{C}$  в рамках моделей двошарової (3.10), тришарової (3.13) та неперервної (3.14) оболонок та значення  $R^2$  для найкращих результатів.

Оболонка	L <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 ( $\sigma_0 \approx 6.12 \times 10^{-7}$  S/cm)

подвійна	3a	$1.6 \times 10^{-6}$	0.15	0.60	–	5.0	800	–	88.7
потрійна	3b		0.16	0.50	0.80	5.0	1800	27	92.3
неперервна, $\alpha = 0.03$	3c		0.32	0.45	0.48	2.0	9400	27	92.9

OMPEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ, після отжигу ( $\sigma_0 \approx 1.61 \times 10^{-5}$  S/cm)

подвійна	4a	$6.2 \times 10^{-8}$	0.36	0.75	–	0.60	75	–	46.3
потрійна	4b		0.40	0.80	1.40	0.57	750	0.10	93.8
неперервна, $\alpha = 0.02$	4c		0.54	0.64	1.53	0.44	14200	0.10	81.7

<sup>a</sup> Використані позначення для підгонок на відповідних рисунках.

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

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

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 до диспергування в ПКЕ. Цей результат вказує на формування на поверхні частинок тонкої слабкопровідної оболонки, що підтверджується експериментальними дослідженнями [135]. Аналогічний ефект спостерігається й для глобул РААМ: за рахунок формування комплексів катіонів  $\text{Li}^+$  з ланцюгами РААМ, ядра РААМ–LiClO<sub>4</sub> непровідні, та мають 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 ОМРЕО –  $\text{LiClO}_4$  – 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 ОМРЕО. Це пояснюється зв'язуванням іонів солі окремими ланцюжками РААМ, що залишилися поза межами практично непровідних глобул РААМ [8]. Для ПКЕ РЕО –  $\text{LiClO}_4$  – РААМ матриця не є аморфною, тож її провідність набагато нижча ніж провідність аморфізованих областей, тому в цій системі дальня область може стверджувати про більш повільний спад провідності, у порівнянні з ПКЕ на рис. 3.10, що може бути наслідком сильної несферичності глобул РААМ.

У порівнянні з моделлю Накамури Нана Вічорека (див. розділ 1.4) запропонована модель набагато краще відображає якісну та кількісну концентраційну поведінку  $z_{\text{eff}}$  для ПКЕ РЕО –  $\text{LiClO}_4$  – РААМ та ОМРЕО –  $\text{LiClO}_4$  – РААМ (див. рис. 3.12). Це свідчить про те, що остання модель більш гнучка для опису залежності  $z_{\text{eff}}$  ПКЕ від  $c$ .

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  $z_{\text{eff}}$  ПКЕ ОМРЕО –  $\text{LiClO}_4$  – РААМ [8].

### 3.3.2. Аналіз температурних залежностей

Оскільки три ділянки профілю  $z_2(u)$  для ПКЕ ОМРЕО –  $\text{LiClO}_4$  – РААМ (з молярною концентрацією  $\text{LiClO}_4$  10 %, після отжигу) [8] формуються процесами в областях з різним ступенем аморфності, температурну залежність кожного з параметрів  $z_{2,m}$  будемо незалежно моделювати за допомогою трипараметричного емпіричного закону Фогеля-Таммана-Фульхера (ФТФ), який зазвичай застосовується для моделювання температурної залежності провід-

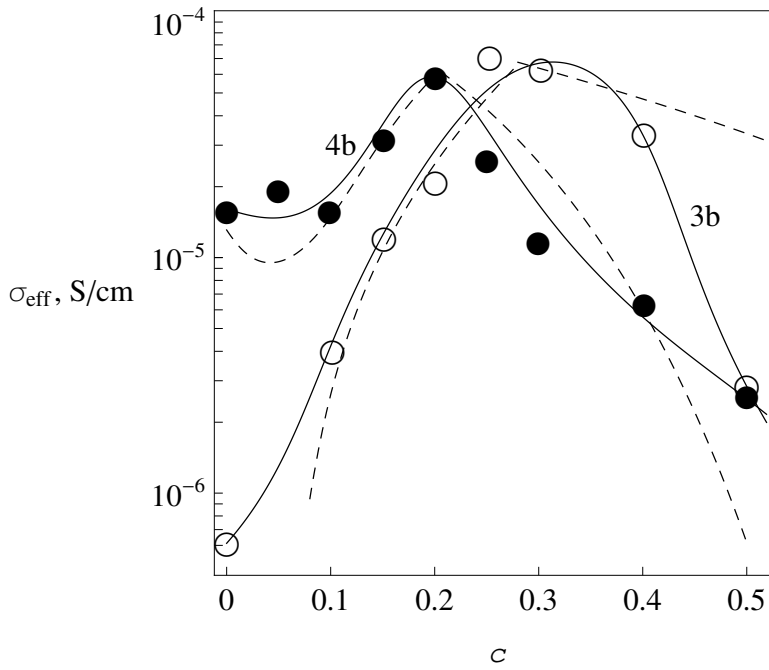


Рис. 3.12. Порівняння результатів потрійної моделі (неперервні лінії 3b та 4b, див. таблицю 3.6) з модифікованою для ПКЕ теорією Накамури-Нана [8] (штрихована лінія, див. таблицю 7 та рис. 10 у [8]), відносно обробки даних [8] для PEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (○) та OMPEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (після отжигу) (●) при 25°C (концентрація LiClO<sub>4</sub> дорівнювала 10 mol % по відношенню до концентрації ефіру кисню).

ності аморфізованих систем [85]:

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

де  $T$  – температура середовища;  $A$ ,  $B$ ,  $T_0$  – підгінні параметри; вважається, що  $A$  пов'язаний з концентрацією носіїв струму та слабо залежить від температури [139],  $B$  пов'язаний з енергією сегментальної рухливості полімерних ланцюгів [140],  $T_0$  – зазвичай на 50–100 градусів відрізняється від температури скловання 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 (3.13) при фіксованих значеннях інших параметрів моделі (див. таблицю 3.6). На рис. 3.13 представлені результати обробки ізотерм ПКЕ OMPEO – LiClO<sub>4</sub> – РААМ [8] (використані параметри представлені в таблиці 3.7). З рисунку видно, що

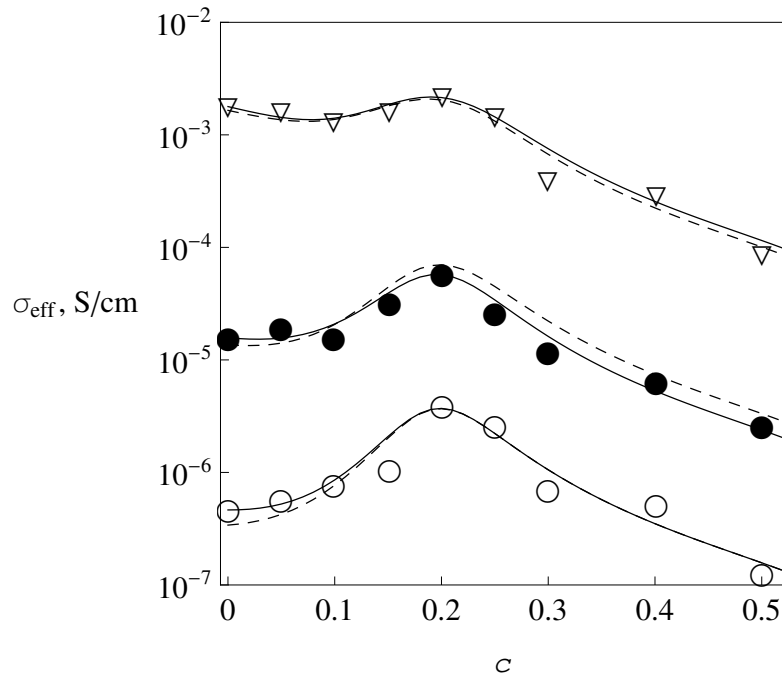


Рис. 3.13. Ізотермічні залежності ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  від  $c$  для ПКЕ OMPEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (з молярною концентрацією LiClO<sub>4</sub> 10 %, після отжигу) [8] при  $T = 273$  К ( $\circ$ ),  $298$  К ( $\bullet$ ) та  $373$  К ( $\nabla$ ) та їх обробка в рамках формули ФТФ (3.15) з параметрами, вказаними в таблиці 5 в [8] (штриховані лінії) та моделі (2.24а) з тришаровим ступінчатим профілем (3.13) з параметрами, вказаними в таблиці 3.7 (неперервні лінії).

запропонована теорія (неперервна лінія) дає кращі результати обробки цих ізотерм (найменше значення  $R^2 \approx 87.2\%$  отримано для  $T = 273$  К), ніж використання закону ФТФ (3.15) для  $z_{\text{eff}}$  ПКЕ на всьому проміжку температур (штрихована лінія), що запропоновано в [8].

Значення параметрів ФТФ для  $\sigma_0$  та  $\sigma_{2,m}$  (таблиця 3.8), розраховані за отриманими даними в таблиці 3.7, дозволяють відновити температурні залежності  $z_{\text{eff}}$  з різними фіксованими концентраціями РААМ в усьому дослідженому температурному інтервалі (рис. 3.14). Всі отримані значення параметрів ФТФ лягають у допустимі границі, вказані у [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. 3.14а) достатньо добре відновлюються нашою теорією (середнє значення  $R^2 \approx 85.23\%$ ). Дані



**Значення провідності в См/см, що були використані для підгонок ізоTERM концентраційних залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  ПКЕ OMPEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (рис. 3.13).**

Складова	$T = 273 \text{ K}$	$T = 298 \text{ K}$	$T = 373 \text{ K}$
Матриця, $\sigma_0^a$	$4.64 \times 10^{-7}$	$1.57 \times 10^{-5}$	$1.78 \times 10^{-3}$
Перша оболонка, $\sigma_{21}$	$5.75 \times 10^{-7}$	$8.70 \times 10^{-6}$	$4.21 \times 10^{-4}$
Друга оболонка, $\sigma_{22}$	$1.025 \times 10^{-3}$	$7.74 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-1}$
Третя оболонка, $\sigma_{23}$	$1.07 \times 10^{-7}$	$3.12 \times 10^{-6}$	$1.36 \times 10^{-4}$

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

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

Складова	$A, \text{См} \cdot \text{K}^{1/2} / \text{см}$	$B, \text{K}$	$T_0, \text{K}$
Матриця, $\sigma_0^a$	36.1	1270	190
Перша оболонка, $\sigma_{21}$	4.33	1210	180
Друга оболонка, $\sigma_{22}$	71.1	634	197
Третя оболонка, $\sigma_{23}$	0.229	720	212

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

для зразків при  $c = 0.10$  та  $0.50$  відновлюються тільки якісно (неперервні лінії на рис. 3.14б); домноживши  $\sigma_{\text{eff}}$  на сталий множник (0.40 та 0.75, відповідно), можна покращити ці результати (точкові лінії на рис. 3.14б). Для відновлення цих даних в рамках формули ФТФ (3.15), для кожного значення  $c$  потрібно знаходити відповідні значення параметрів [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 параметру  $A \approx 36.1 \text{ См} \cdot \text{K}^{1/2} / \text{см}$  помітно відрізняється від отриманого в [8]:  $A = 27.0 \text{ См} \cdot \text{K}^{1/2} / \text{см}$ . Це може наслід-

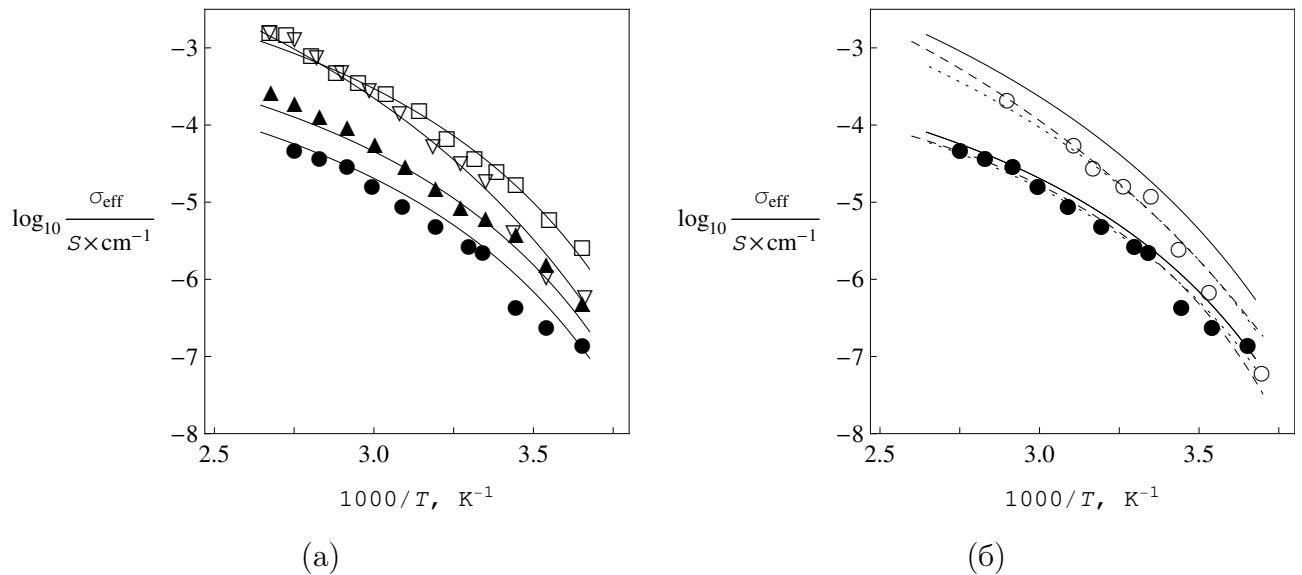


Рис. 3.14. Ізохоричні залежності ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  від  $T$  для ПКЕ ОМРЕО– $\text{LiClO}_4$ –РААМ (з молярною концентрацією  $\text{LiClO}_4$  10 %, після отжигу) [8] при  $c = 0.05$  ( $\nabla$ ),  $0.10$  ( $\circ$ ),  $0.25$  ( $\square$ ),  $0.40$  ( $\blacktriangle$ ) та  $0.50$  ( $\bullet$ ) та їх обробка в рамках тришарової моделі (3.13), вважаючи, що провідності складових підкоряються закону ФТФ (3.15) з параметрами, представленими у таблиці 3.8 (неперервні лінії). Точкові лінії, на рис. (б): те ж саме, але з використанням сталого множника для  $\sigma_{\text{eff}}$ :  $0.40 \sigma_{\text{eff}}$  та  $0.75 \sigma_{\text{eff}}$  при  $c = 0.10$  та  $0.50$ , відповідно; штриховані лінії, на рис. (б): підгонки за формулою ФТФ (3.15), використовуючи параметри з таблиці 5 в [8].

ком залежності електричних властивостей матриці від концентрації РААМ.

### 3.4. Висновки

Показано, що отримані співвідношення (2.19а), (2.24а) для статичної ефективної провідності спроможні відновити дані симуляцій в рамках алгоритму RRN, з урахуванням його основних неточностей, для однорідного та неоднорідного (гаусового) профілів провідності оболонок. Це свідчить про послідовність досліджуваної моделі та дає можливість застосовувати її для аналізу ефективної провідності реальних систем.

Продемонстровано застосовність теорії для обробки експериментальних даних з ефективної квазістатичної провідності ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [131] та ПКЕ

PEO–NaI–NASICON,  $(\text{PEO})_{10}\text{–NaI–}\theta\text{Al}_2\text{O}_3$ , PEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ та OMPEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ [7, 8]. Показано, що отримана структура профілю провідності може ефективно відображати фізико-хімічні ефекти та механізми, присутні у наявній системі.

Зокрема, для ТКЕ LiI – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> профіль електричної провідності оболонки розбивається на дві частини. Ми вважаємо, що дальня частина профілю відповідає за ефекти, пов'язані зі змінами електричних властивостей матриці у процесі створення зразку в залежності від концентрації дисперсних частинок; ближня частина відображає утворення областей просторового заряду навколо частинок, що підтверджується порівнянням характеристик цих областей з результатами інших авторів [137, 138].

Для досліджуваних ПКЕ результати обробки показують наявність двох трьох чітко виражених ділянок на отриманих профілях провідності. Центральна ділянка (дальня, у випадку двох ділянок) відображає ефект формування навколо частинок в ПКЕ аморфізованих областей з відносно високою провідністю. Найближча до ядер ділянка описує сумарний ефект кількох можливих процесів: “stiffening effect” – ефект затвердіння, що веде до зниження локальної провідності; залежність цього значення від провідних властивостей частинок, а отже і природи міжфазної поверхні; нерегулярність форми частинок. Найвіддаленіша ділянка для ПКЕ OMPEO – LiClO<sub>4</sub> – РААМ ефективно відображає залежність провідності матриці від  $c$  за рахунок утворення зв'язків вільних іонів солі з окремими ланцюжками РААМ, що залишилися поза межами практично непровідних глобул РААМ [8].

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

Результати розділу представлено в публікаціях [127, 141].

## РОЗДІЛ 4

### ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ ДО ОПИСУ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПЕРКОЛЯЦІЇ В СИСТЕМАХ ТИПУ ІЗОЛЯТОР–ПРОВІДНИК З МІЖФАЗНИМ ШАРОМ

В даному розділі аналізується ефект електричної перколяції в рамках розробленої моделі для систем типу ізолятор-провідник, що складаються зі слабопровідної матриці та провідних частинок з оболонкою, для яких виконуються умови  $\sigma_0 \ll \sigma_2 \leq \sigma_1$ . Зокрема, аналізуються залежності порогу перколяції та критичних індексів провідності від характеристик системи та типовий метод знаходження останніх з наявних експериментальних даних. Досліджується вплив електричної неоднорідності профілю провідності оболонки на прикладі експоненціальноспадних профілів. Проводиться порівняння результатів з експериментальними даними систем на основі KCl з частинками Ag, покритими проникним оксидним шаром.

#### 4.1. Особливості поведінки електричної провідності

Для зручності аналізу перейдемо до безрозмірних змінних  $x = \sigma_{\text{eff}}/\sigma_1$ ,  $x_i = \sigma_i/\sigma_1$  ( $i = 0, 1, 2$ ) та розглянемо спочатку випадок електрично однорідних оболонок (2.19а):

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

##### 4.1.1. Поріг електричної перколяції

Нагадаємо (див. розділ 1.3), що положення порогу перколяції  $c_c$  визначається в системі з непровідною матрицею ( $x_0 = 0$ ) та провідними компонентами, як мінімальна концентрація  $c_c$ , при якій провідність не дорівнює нулю. Рівняння (4.1) для такої системи має наступні розв'язки: при  $c < c_c$  розв'язок

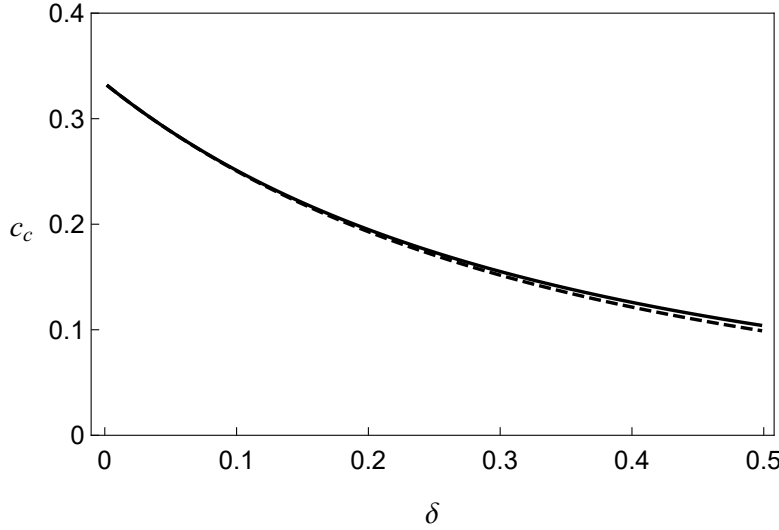


Рис. 4.1. Залежність положення порогу перколяції  $c_c$  від  $\delta$  в рамках співвідношення (4.3) для функції  $\phi$  (2.15) для системи з проникними оболонками (неперервна лінія) та (2.16) для системи з твердими оболонками (штрихована лінія).

тривіальний  $x = 0$ ; при  $c > c_c$  ненульовим фізично послідовним розв'язком є

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

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

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

Це співвідношення й визначає положення порогу перколяції  $c_c$  ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$ . Значення  $c_c$  визначається лише геометрією оболонки та не залежить від її провідності або проникності. Переходячи до границі  $x_2 \rightarrow 0$  або  $\delta \rightarrow 0$ , отримуємо значення порогу перколяції для СМБ  $c'_c = 1/3$ .

Залежність  $c_c$  від  $\delta$  в рамках співвідношення (4.3) для функції  $\phi$  (2.15) частинок з проникними оболонками показана на рис. 4.1 (неперервна лінія). Рисунок показує, що для типових значень товщин  $\delta \lesssim 0.5$  для розглядуваних систем, для знаходження  $c_c$  може бути використана функція  $\phi$  (2.16) для твердих оболонок (штрихована лінія).

#### 4.1.2. Ефективні критичні індекси провідності

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

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

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

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

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

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

На практиці, як поріг перколяції  $c_c$  так і критичні індекси  $t$  та  $s$  знаходяться шляхом інтерполяції скейлінговими законами (1.11) 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 вірними тільки для дуже вузьких концентраційних інтервалів поблизу  $c_c$ . Таким чином, значення цих індексів, які знаходяться з обробок експериментальних даних, у більшості випадках носять ефективний характер та залежать від інтервалу концентрацій, на якому вони вимірюються (рис. 4.2):

$$\begin{aligned} t_{\text{eff}} &= \ln \frac{\sigma_{\text{eff}}(c_2)}{\sigma_{\text{eff}}(c_1)} \bigg/ \ln \frac{c_2 - c_c}{c_1 - c_c}; \\ s_{\text{eff}} &= -\ln \frac{\sigma_{\text{eff}}(c_2)}{\sigma_{\text{eff}}(c_1)} \bigg/ \ln \frac{c_c - c_2}{c_c - c_1}. \end{aligned} \quad (4.6a)$$

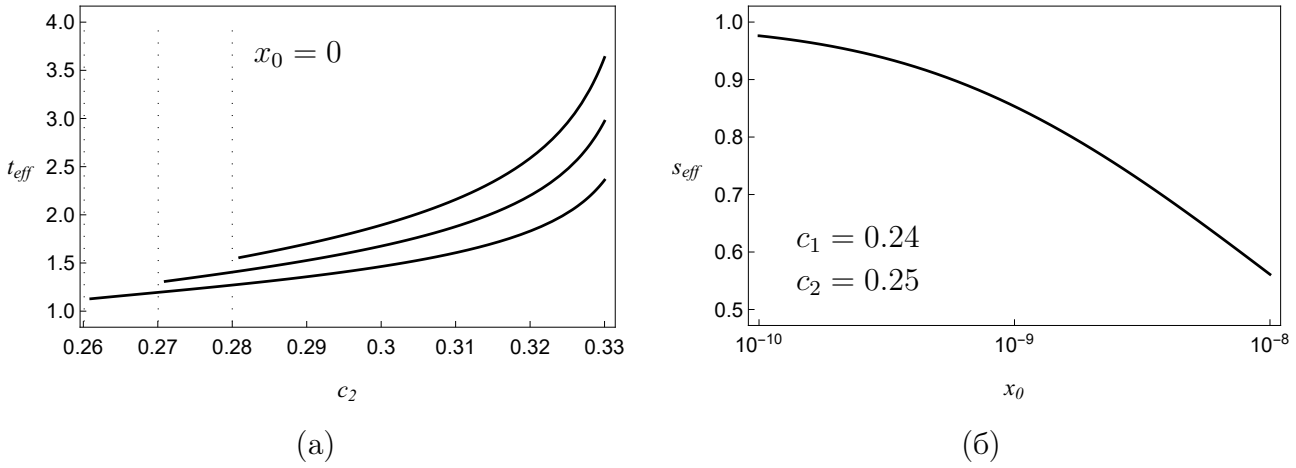


Рис. 4.2. Залежності ефективних критичних індексів: (а)  $t_{\text{eff}}$  від  $c_2$  при фіксованому  $c_1$  та непровідній матриці ( $x_0 = 0$ ); (б)  $s_{\text{eff}}$  від  $x_0$  з фіксованими  $c_1$  та  $c_2$ . Вертикальні точкові лінії відповідають значенням  $c_1$ ;  $\delta = 0.1$  ( $c_c \approx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

Для фіксованого  $\delta \neq 0$ , значення індексу  $t_{\text{eff}}$  зростає з розширенням чи зсувом (при фіксованій ширині) інтервалу  $[c_1, c_2]$  при фіксованому значенні  $c_1$  (рис. 4.2а). Отримані значення узгоджуються з відомими результатами (див. розділ 1.3). Зазначимо, що поріг перколяцій, знайдений згідно цієї процедури, може перевищувати його дійсне значення. Оцінки  $s_{\text{eff}}$  за (4.6а) та (4.1) (рис. 4.2б) добре корелюють з його типовими значеннями (див. розділ 1.3).

#### 4.1.3. Ефект “подвійної” перколяції

Для проміжних значень  $x_2$  ( $x_0 \ll x_2 \ll 1$ ) можливий ефект подвійної перколяції, що полягає у появі явно виражених двох послідовних перколяційних переходів  $x$  (рис. 4.3). Перший з’являється за рахунок утворення перколяційного кластеру з проникних оболонок; другий – за рахунок прямого контакту більш провідних ядер. Цей ефект може спостерігатися наприклад для рідкокристалічних систем з диспергованими багатостінними нанотрубками [63] або при використанні двокомпонентної матриці [142, 143].

Поріг перколяції  $c_c$  для першого переходу знаходиться із співвідношення (4.3), а критичні індекси дорівнюють одиниці; з урахуванням нерівності  $x_2 \ll 1$ , положення другого порогу  $c'_c$  та відповідні критичні індекси знайдемо

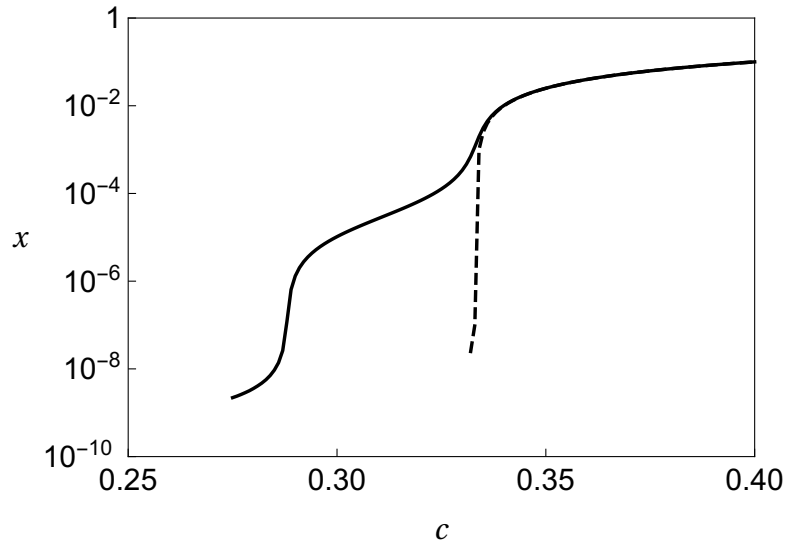


Рис. 4.3. Ефекти перколяції (штрихована лінія,  $\delta = 0$ ) та “подвійної” перколяції (неперервна лінія,  $\delta = 0.05$ );  $x_0 = 1 \times 10^{-10}$ ,  $x_2 = 5 \times 10^{-5}$ .

розклавши в ряд рішення (4.2) за  $x_2$  з точністю до першого порядку:

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

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

#### 4.1.4. Випадок електрично неоднорідних оболонок

Для знаходження порогу перколяції  $c_c$  для модельної системи з електрично неоднорідним профілем, розглянемо рівняння (2.24а) у зазначених безрозмірних змінних:

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

для системи з непровідною матрицею ( $x_0 = 0$ ). Фізичний розв’язок такого рівняння, знову ж таки, складається з двох віток, що відповідають наступним концентраційним інтервалам: 1) при  $c < c_c$  розв’язок тривіальний  $x = 0$ ;



2) при  $c > c_c$  ненульова відносна ефективна провідність  $x$  знаходиться із співвідношення:

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

Виходячи з умови неперервного зшивання цих двох віток у точці  $c_c$ , для знаходження положення останньої достатньо покласти у (4.8)  $x = 0$  та  $c = c_c$ :

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

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

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

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

при різних значеннях степеня  $p \geq 1$ ;  $\sigma_{\max}$  та  $\sigma_{\min}$  – значення провідності оболонки при  $u = 0$  та  $u = \delta$ , відповідно. Цей профіль при аналізі індексу  $t_{\text{eff}}$  розглядався при  $\sigma_{\min} = 10^{-10} \sigma_1$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$  для двох значень  $p = 1$  та  $p = 2$  (неперервна та штрихована лінії, відповідно). Цей індекс, за визначенням, вводиться при нульовій провідності матриці, тому щоб справджувалася рівність  $\sigma_2(\delta) = \sigma_0$ , до профілю додавалось  $(-\sigma_{\min})$ . Індекс  $s_{\text{eff}}$ , за визначенням, вводиться для систем з  $x_0 \ll x_2, 1$ , тому значення параметрів профілю (4.9) були  $\sigma_{\min} = 10^{-5} \sigma_1$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$  для значень  $p = 1$  та  $p = 2$ , при зміні  $x_0$  від  $10^{-10}$  до  $10^{-8}$ . У порівнянні із залежністю для однорідної оболонки (штрих-пунктирні лінії), залежність  $t_{\text{eff}}$  для профілю (4.9) має більший кут нахилу, що зростає при збільшенні значення  $p$  та дозволяє покрити більшу область значень на фіксованому концентраційному інтервалі (рис. 4.4а). Для  $s_{\text{eff}}$  (рис. 4.4б) якісна поведінка теж зберігається; змінюється лише область його значень.

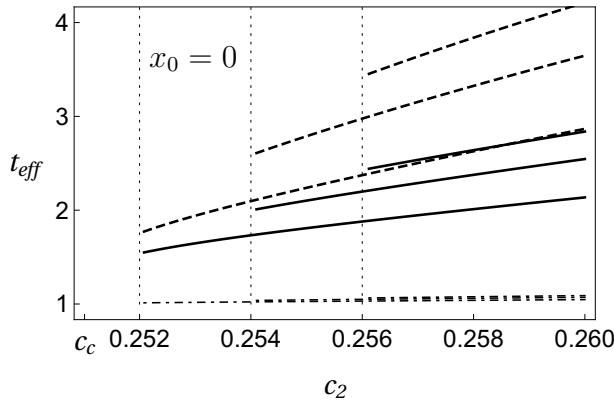
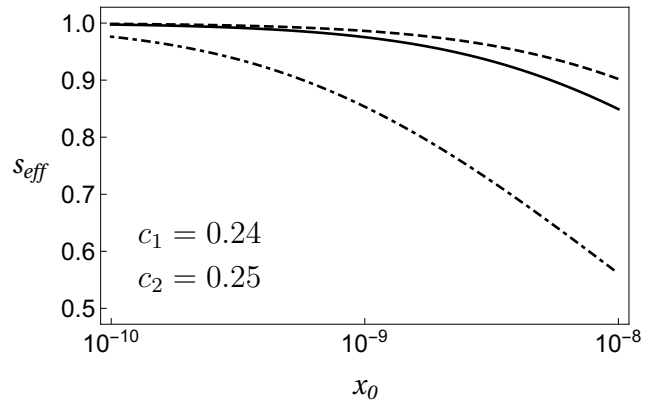
(a)  $\sigma_{\min} = 10^{-10}\sigma_1$ (б)  $\sigma_{\min} = 5 \times 10^{-5}\sigma_1$ 

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) (з доданком  $(-\sigma_{\min})$  для  $t_{\text{eff}}$ ), при  $p = 1$  та  $p = 2$ , відповідно,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$ . Вертикальні точкові лінії відповідають значенням  $c_1$ ;  $\delta = 0.1$  ( $c_c \approx 0.251$ ).

## 4.2. Поведінка ефективної квазістатичної проникності

Згідно з рівнянням (2.19б) ефективна проникність у безрозмірних змінних  $y = \varepsilon_{\text{eff}}/\varepsilon_0$ ,  $y_i = \varepsilon_i/\varepsilon_0$  розраховується наступним чином:

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

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

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

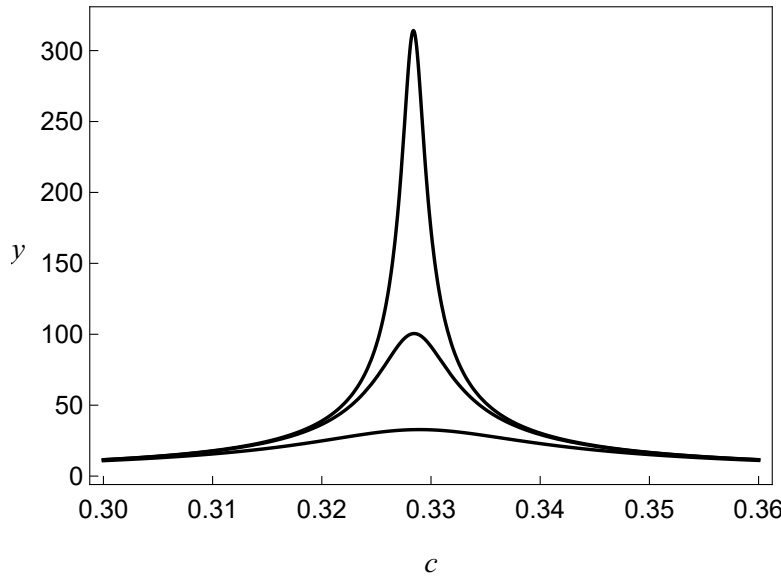


Рис. 4.5. Вплив провідності матриці на ефективну провідність. Згори донизу,  $x_0 = 1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ , та  $1 \times 10^{-4}$ . Інші параметри:  $y_1 = 1.5$ ,  $y_2 = 1$ ,  $x_2 = 0.05$ ,  $\delta = 0.005$ .

аномально росте:

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

що відповідає наведеним у [144] аргументам. При  $x_0 \neq 0$  перший доданок чисельника (4.10) стає аналітичним в точці  $c = c_c$ , а максимальне значення  $y$  – обмеженим зверху та спадає з ростом  $x_0$  (рис. 4.5). Положення максимуму зсувається до менших концентрацій з ростом  $\delta$  (рис. 4.6). Через те, що положення порогу перколяції обумовлене лише геометричними та статистичними характеристиками структури системи (див. рівняння (4.3)), положення максимуму  $y$  не буде залежати від електричних характеристик компонент.

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

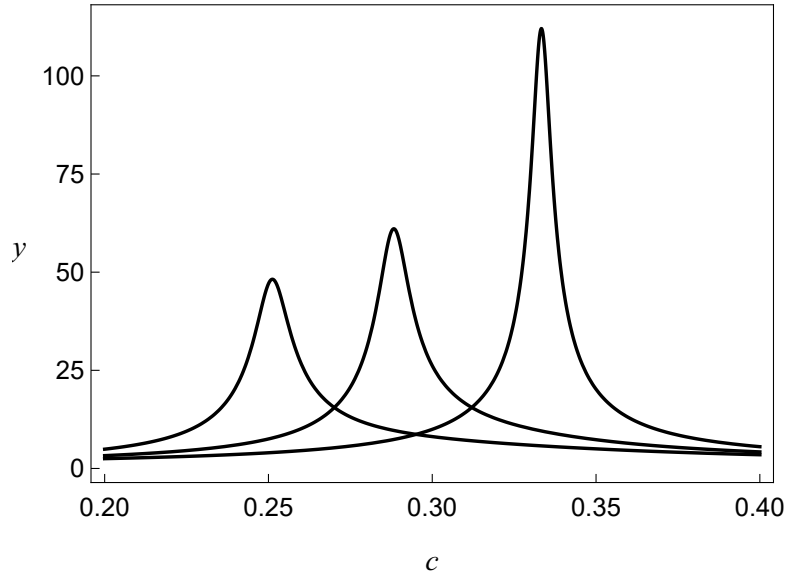


Рис. 4.6. Вплив товщини оболонки на ефективну провідність. З права наліво,  $\delta = 0, 0.05$  та  $0.10$ . Інші параметри:  $y_1 = 1.5$ ,  $y_2 = 1$ ,  $x_0 = 1 \times 10^{-5}$ ,  $x_2 = 0.05$ .

третій доданки в чисельнику та другий внесок у знаменнику в (4.10):

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

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  $y$  не залежать від проникностей  $y_i$  компонент системи та дорівнюють одиниці.

4. Система знаходиться в околі порогу перколяції та  $x \gg \sqrt{x_0}$  та  $x \gg x_2$  ( $\sigma_{\text{eff}} \gg \sqrt{\sigma_0 \sigma_1}$ ,  $\sigma_{\text{eff}} \gg \sigma_2$ ). Тоді чисельник майже не залежить від  $x$ , а у знаменнику домінуючими є перший та третій доданки, тож очікується, що проникність веде себе як  $y = ax/(1+bx^2)$ , де коефіцієнти  $a$ ,  $b$  легко знайти з (4.10).

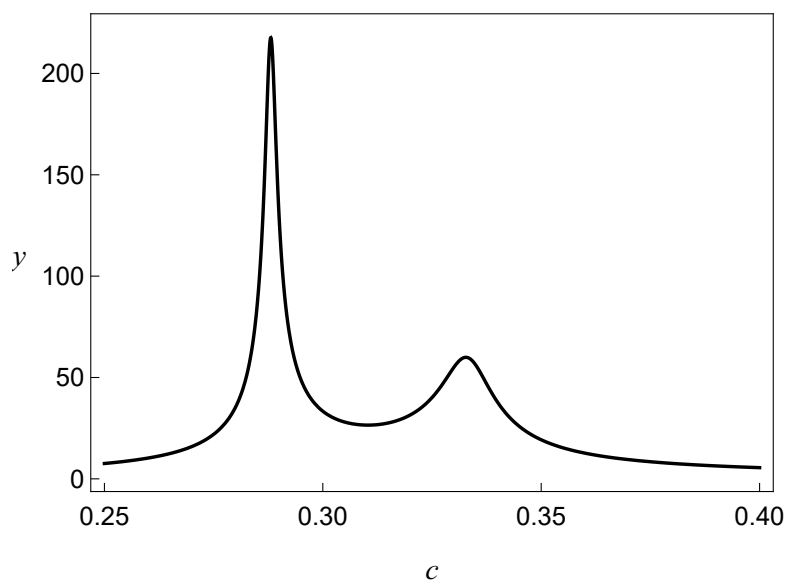


Рис. 4.7. Ефективна проникність при подвійній перколяції;  $x_0 = 1 \times 10^{-8}$ ,  $x_2 = 5 \times 10^{-4}$ ,  $y_1 = 1.5$ ,  $y_2 = 1$ ,  $\delta = 0.05$ .

Якщо порогів перколяції декілька (рис. 4.3), то така поведінка проникності виникає поблизу кожного з них (рис. 4.7; див. також [63]).

### 4.3. Порівняння з експериментальними даними

В роботах [9,10] представлено експериментальні дані з концентраційної залежності ефективних квазістатичних діелектричної проникності та статичної електричної провідності систем на основі KCl з частинками Ag із середнім радіусом приблизно 10 нм. Частинки були виготовлені шляхом випаровування Ag у присутності аргону та кисню задля формування на поверхні частинок тонкої (приблизно 1 нм,  $\delta \approx 0.10$ ) оксидної плівки, що перешкоджала частинкам злипатися, але була достатньо тонка та проникна для виникнення контактів метал-метал під великим тиском. Ці частинки додавалися до порошку KCl, перемішувалися та пресувалися під тиском до твердих зразків. Параметри матриці KCl не були визначені в роботі.

На рис. 4.8 представлено обробку даних для двох серій експериментальних вимірювань ефективної діелектричної проникності розглядуваних систем при частоті тестуючого поля 1 кГц. Дані були отримані для інтервалу  $c < c_c$ , на якому внутрішня структура оболонки не проявляється, тому для обробки цих

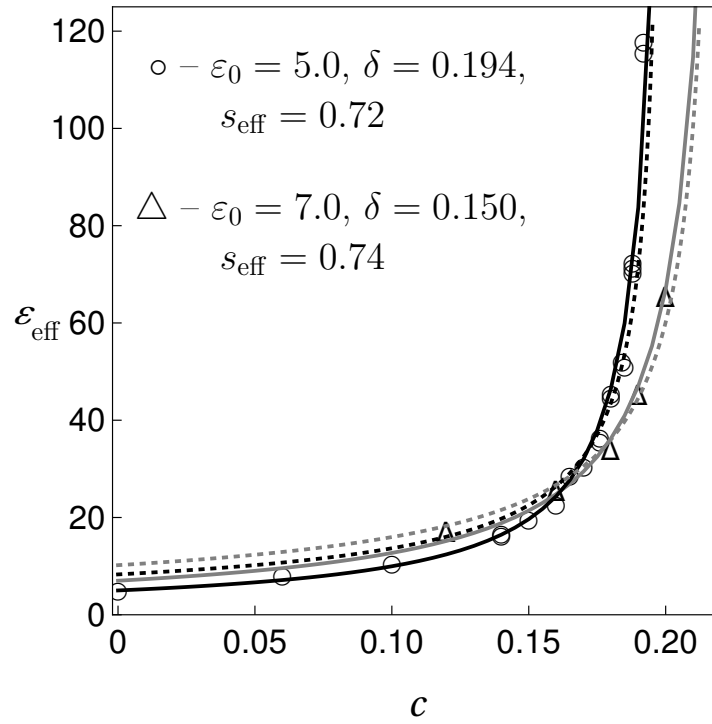


Рис. 4.8. Залежності ефективної діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  наноконпози-  
тів KCl—Ag від концентрації частинок Ag [9] та їх обробки за скейлінговими  
законами [9] для даних при  $c > 0.11$  (точкові лінії), та за співвідношенням  
(2.196) при  $\sigma_0 \approx 3.13 \times 10^{-8}$  См/м,  $\sigma_1 \approx 6.25 \times 10^7$  См/м,  $\sigma_2 \approx 250$  См/м  
(неперервні лінії).

даних достатньо використовувати модель з однорідною оболонкою (2.196),  
яка дає кращі результати ніж скейлінгові закони (точкові лінії).

Дані для електричної провідності [10] були отримані в околі порогу перко-  
ляції, де провідність росте на 7 порядків, у той час як об'ємна концентрація  
змінюється лише на 1%. На рис. 4.9 представлено обробку цих даних в рамках  
моделей з однорідною оболонкою (2.19а) (штрих-пунктирна лінія) та неодно-  
рідною оболонкою (2.24а) (неперервна лінія) з профілем провідності (4.9) при  
 $p = 3.2$ ,  $\sigma_{\text{max}} = \sigma_1$ ,  $\sigma_{\text{min}} = 1$  См/м. Значення  $\sigma_{\text{min}}$  відповідає за порядком ве-  
личини значенню провідності суміші порошків AgO та Ag<sub>2</sub>O [145].

Електрично неоднорідна структура профілю може відображати ефект ту-  
нелювання електронів, для якого залежність провідності від відстані між дво-  
ма частинками виражається у вигляді експоненціального закону [82]:

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

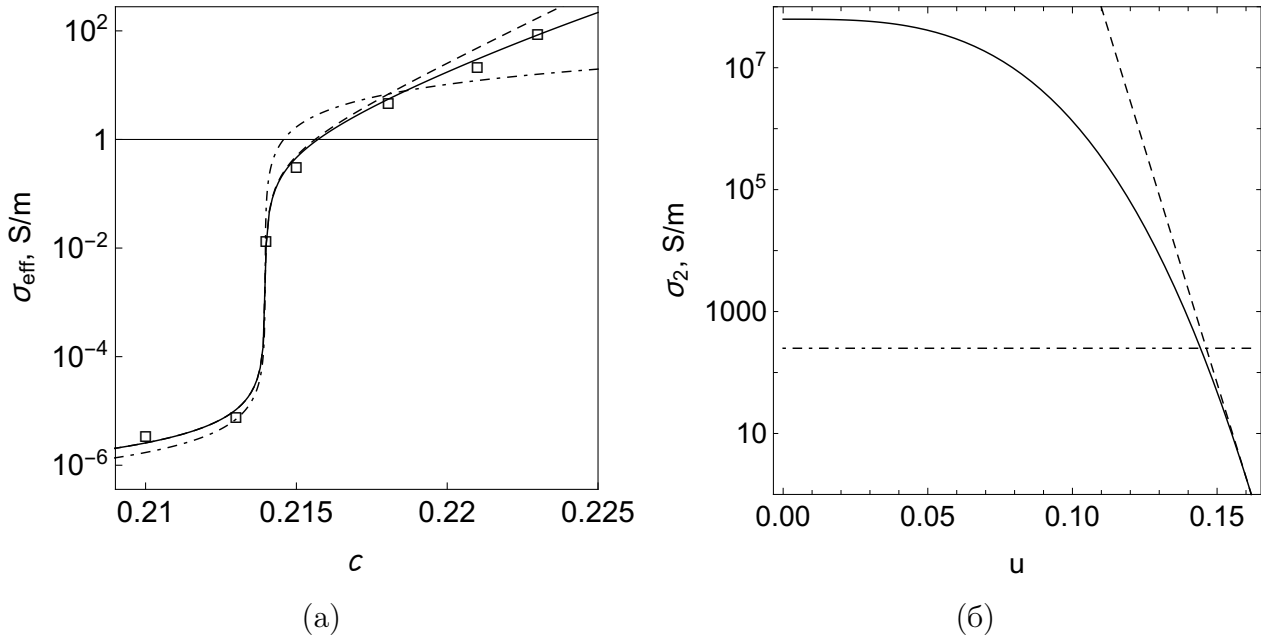


Рис. 4.9. а) Залежність ефективної провідності систем KCl-Ag [10] від концентрації частинок Ag в околі порогу перколяції та результати її обробки, використовуючи однорідний профіль при  $x_2 = 4 \times 10^{-6}$ ,  $x_0 = 5 \times 10^{-16}$  (штрих-пунктирна лінія, рис. б) та неоднорідні профілі (4.9) та (4.11) при  $p = 3.2$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$ ,  $\sigma_{\min} = 1$  См/м,  $x_0 = 7.5 \times 10^{-16}$  (неперервна та штрихова лінії, відповідно, рис. б). Інші параметри:  $\sigma_1 \approx 6.25 \times 10^7$  См/м,  $\delta \approx 0.162$  ( $c_c \approx 0.214$ ).

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 радіусу ядра частинки. Оцінки значення  $\xi$  за знайденими параметрами знаходяться у межах від 0.4 до 1.0 нанометра для значень  $\sigma_{\text{cont}} = \sigma_1 \div 10^{-5}\sigma_1$ , відповідно. Як буде показано далі, поблизу точки  $u = \delta$  профіль (4.9) для досліджуваних даних можна досить добре апроксимувати експоненціальним.

Для металевих наночастинок відомим є також так званий spill-out ефект [146] з характерною товщиною шару spill-out електронів порядку сотих нанометра, що відповідає найближчій до ядра області профілю. Як було показано в розділі 3.2, різні області профілю мають домінуючу роль на різних інтервалах концентрацій. Зокрема, інтервал, що відповідає найближчій до

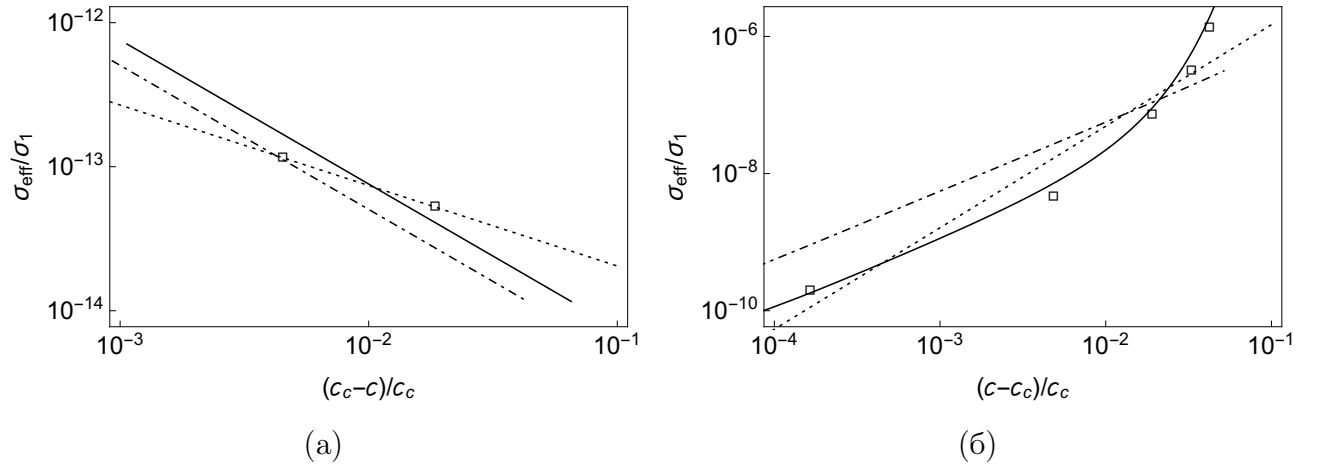


Рис. 4.10. Залежність (у логарифмічних масштабах) відносної ефективної провідності систем KCl-Ag [10] від відстані до порогу перколяції в областях а)  $c < c_c$  та б)  $c > c_c$ . Неперервні ( $s_{\text{eff}} \approx 0.99$ ,  $t_{\text{eff}} \approx 1.09 \div 1.60$ ) та штрихпунктирні ( $s_{\text{eff}}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

ядра області, виходить за рамки досліджуваного на експерименті, тож прояв spill-out ефекту в даному випадку не може бути зафіксований за результатами обробки цих експериментальних даних нашою теорією. Дійсно, якщо ми обмежимося лінійним членом у розкладі показника експоненти профілю (4.9) в ряд за  $u - \delta$  в околі  $u = \delta$ , то отримаємо 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 з тими самими параметрами, що були використані для профілю (4.9), ми отримаємо досить добре узгодження з експериментом (див. рис. 4.9а, штрихована лінія), яке можна покращити, зменшивши значення  $p$ . Однак, профіль (4.11) при малих значеннях  $u$  та  $p \neq 1$  має асимптотику, відмінну від асимптотики профілю (4.9).

Ефективні критичні індекси провідності для цих даних можна відновити (див. рис. 4.10) із залежності логарифму відносної ефективної провідності від логарифму відстані по концентрації від порогу перколяції в областях  $c < c_c$



та  $c > c_c$ . Для індексу  $s_{\text{eff}}$  результат підгонки методом найменших квадратів  $s_{\text{eff}} \approx 0.56$  та результат для однорідної оболонки  $s_{\text{eff}} \approx 0.68$  лежать досить близько. Результат для неоднорідного профілю  $s_{\text{eff}} \approx 0.99$  є близьким до результату моделі ефективного середовища (див. розділ 1.3). Для індексу  $t_{\text{eff}}$  результат методу найменших квадратів  $t_{\text{eff}} \approx 1.48$  лежить у межах значень, отриманих для неоднорідного профілю,  $t_{\text{eff}} \approx 1.09 \div 1.60$ ; однорідний профіль дає результат моделі 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 інтерполяційні оцінки, знайдені для дуже незначної кількості точок.

#### 4.4. Висновки

Показано, що положення порогу перколяції в системах типу ізолятор-провідник з міжфазним провідним шаром залежить лише від товщини оболонки. Теоретично продемонстровано неуніверсальність перколяційних критичних індексів провідності для розглянутих модельних систем [82, 96] та їх залежність від області, на якій вони вимірюються, та характеру неоднорідності профілю шару. Модель передбачає виникнення ефекту подвійної перколяції, який виникає у системах з проміжним значенням провідності шару ( $\sigma_0 \ll \sigma_2 \ll \sigma_1$ ), наприклад, в рідкокристалічних системах, що містять нанотрубки в якості наповнювача [63].

Продemonстровано, що неоднорідність профілю провідності оболонок грає суттєву роль у поведінці ефективної провідності дисперсної системи в околі порогу електричної перколяції. За допомогою обробки експериментальних даних можна встановити, щонайменше якісно, структуру цього профілю та дати інтерпретацію його фізичної природи. Зокрема, в розглянутому нанокompозиті KCl — Ag неоднорідна структура профілю провідності оксидної оболонки може бути результатом механізму тунелювання електронів, що підтверджується виявленою формою профілю провідності оболонки та оцінками характерної довжини тунелювання. Внески в профіль ефектів, які гра-

ють роль на концентраціях, що не входили в досліджений на експерименті інтервал (наприклад, spill-out ефект), неможливо виявити внаслідок браку необхідних експериментальних даних. Ефективність теорії підтверджується результатами її застосування до обробки експериментальних даних.

Результати розділу представлено в публікаціях [126, 147].

## РОЗДІЛ 5

### КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО ПІДХОДУ В РАМКАХ МКГ

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

#### 5.1. Формулювання МКГ у зручній для побудов формі

Для того, щоб розвинути диференціальну схему в рамках МКГ, переформулюємо її у еквівалентній більш зручній формі. Для початку, перейдемо до квазістатичного наближення ( $k_0 \rightarrow 0$ ) у виразі для пропагатора (1.16):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

де було введено позначення

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

Використовуючи цей результат та тотожність

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

остаточно (5.4) можна переписати у наступному вигляді:

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

Зазначимо, що розклавши в ряд  $\xi$  та  $\eta$  за параметром  $(-\delta\varepsilon/3\varepsilon_f)$  ми отримаємо ітераційні рішення МКГ (1.28).

Підставляючи отримане рівняння для  $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$  (5.3) у праву частину рівняння для  $\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle$  (5.6), з урахуванням тотожності (5.5), отримаємо

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

Щоб знайти невідоме  $\varepsilon_f$ , аналогічно тому як було зроблено в розділі 2.3, користуємося граничними умовами для нормальної компоненти індукції  $\mathbf{D}$  на межі дотику середовища  $\mathcal{D}$  та матриці  $\mathcal{M}$ :

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

що, з урахуванням (5.5), дає друге співвідношення між  $\varepsilon_f$  та  $\varepsilon_{\text{eff}}$ :

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

Виділяючи  $\eta$  з системи рівнянь (5.7), (5.8) 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 співпадають із зазначеними у розділі 2.3. Тож беручи до уваги друге рішення отримаємо  $\eta = 0$ , тобто

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

що співпадає з результатом (1.33), знайденим використовуючи варіаційний принцип Хашина-Штрікмана [4].

Для отримання співвідношень АМБ (1.7), (1.9) в рамках (5.9) будемо виходити з тих же припущень, що були розглянуті в розділі 1.1. Нехай значення ефективної проникності  $\varepsilon$  відомо при деякій концентрації включень  $c = \langle \Pi_1(\mathbf{r}) \rangle$  ( $\Pi_1(\mathbf{r})$  – характеристична функція всіх частинок). При додаванні порції нових включень з концентрацією  $\Delta c = \langle \Delta \Pi_1(\mathbf{r}) \rangle$  ( $\Pi_1 \cdot \Delta \Pi_1 = 0$ ) 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

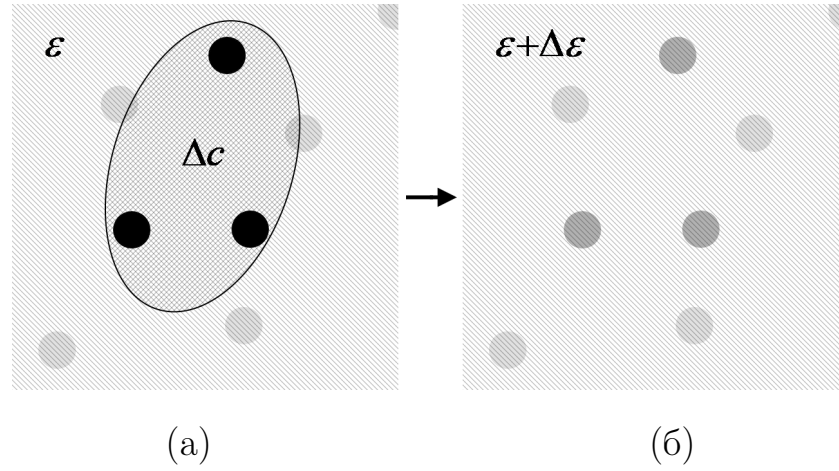


Рис. 5.1. Схематичне представлення диференціального алгоритму АМБ: (а) додавання порції нових частинок з концентрацією  $\Delta c/(1 - c)$  у вільній від частинок області в дане ефективне середовище з проникністю  $\varepsilon$  (світліша область) призводить до (б) формування нового ефективного середовища з проникністю  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ , що грає роль матриці для наступної порції включень. Таким чином, попередні порції електрично взаємодіють з новими тільки за рахунок ефективного середовища (нові частинки зображені темніше).

$(1 - \Pi_1(\mathbf{r}) - \Delta\Pi_1(\mathbf{r}))$ . Тоді  $\delta\varepsilon$  після додавання можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r}) &= (\varepsilon - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - \Pi_1(\mathbf{r}) - \Delta\Pi_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\Pi_1(\mathbf{r}) \approx \\ &\approx -\Delta\varepsilon[1 - \Pi_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\Delta\Pi_1(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (5.10)$$

де були залишені тільки перші порядки малості за  $\Delta\Pi_1$  (у сенсі його середнього значення) та  $\Delta\varepsilon$ ;  $\varepsilon$  в (5.9) також потрібно замінити на  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ :

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

Верхній індекс  $l$  у (5.10) позначає, що ми працюємо з системою, збільшуючи кількість включень. Підставляючи (5.10) до (5.11), беручи до уваги умову ортогональності для характеристичних функцій  $(1 - \Pi_1 - \Delta\Pi_1)\Delta\Pi_1 = 0$  та ергодичну гіпотезу, статистичне усереднення в (5.11) може бути розбито на усереднення по області, що займає матриця, та усереднення по області, що

займають нові включення:

$$-\left\langle \frac{\Delta\varepsilon[1 - \Pi_1 - \Delta\Pi_1]}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + \Delta\varepsilon[1 - \Pi_1 - \Delta\Pi_1]} \right\rangle + \left\langle \frac{(\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\Pi_1}{3(\varepsilon + \Delta\varepsilon) + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\Pi_1} \right\rangle \approx$$

$$\approx -\frac{\Delta\varepsilon}{3\varepsilon}(1 - c) + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_1}\Delta c = 0,$$

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

За такою ж схемою можливо отримати рівняння (1.8), розглядаючи зменшення кількості включень, як додавання порцій матеріалу матриці. Тепер включення розглядаються в якості “матриці”, а матриця – в якості “включень” з характеристичною функцією  $\Pi_0 = (1 - \Pi_1)$ . Порція “включень” з характеристичною функцією  $\Delta\Pi_0 = -\Delta\Pi_1$  додається у “матрицю” у вільну від інших “включень” область з характеристичною функцією  $(1 - \Pi_0 - \Delta\Pi_0)$ . Відповідно,

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r}) &= (\varepsilon - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - \Pi_1(\mathbf{r}) - \Delta\Pi_1(\mathbf{r})] + \\ &\quad + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta\Pi_1(\mathbf{r}) \approx \\ &\approx -[1 - \Pi_0(\mathbf{r})]\Delta\varepsilon + (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\Pi_0(\mathbf{r}) = \\ &= -\Pi_1(\mathbf{r})\Delta\varepsilon - (\varepsilon_0 - \varepsilon)\Delta\Pi_1(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{5.12}$$

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

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

## 5.2. Реалізація диференціальної схеми в рамках МКГ

Для системи діелектричних куль в діелектричній матриці локальні відхилення діелектричної проникності в системі за рахунок компактної групи в околі точки  $\mathbf{r}$  визначаються розподілом (1.31):

$$\delta\varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) = (\varepsilon_0 - \varepsilon)[1 - \Pi_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - \varepsilon)\Pi_1(\mathbf{r}), \tag{5.13}$$

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 викликають малі зміни їх концентрації  $\Delta c = \langle \Delta \Pi_1 \rangle$  та ефективної проникності  $\Delta \varepsilon$ . Тоді, розподіл (5.13) та співвідношення (5.9) приймуть наступний вигляд, відповідно:

$$\begin{aligned} \tilde{\delta \varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) = & (\varepsilon_0 - (\varepsilon + \Delta \varepsilon)) [1 - (\Pi_1(\mathbf{r}) + \Delta \Pi_1(\mathbf{r}))] + \\ & + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta \varepsilon)) [\Pi_1(\mathbf{r}) + \Delta \Pi_1(\mathbf{r})]; \end{aligned} \quad (5.14)$$

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

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

$$\begin{aligned} \tilde{\delta \varepsilon}_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) \approx & (\varepsilon_0 - \varepsilon) [1 - \Pi_1(\mathbf{r})] - (\varepsilon_0 - \varepsilon) \Delta \Pi_1(\mathbf{r}) - [1 - \Pi_1(\mathbf{r})] \Delta \varepsilon \\ & + (\varepsilon_1 - \varepsilon) \Pi_1(\mathbf{r}) + (\varepsilon_1 - \varepsilon) \Delta \Pi_1(\mathbf{r}) - \Pi_1(\mathbf{r}) \Delta \varepsilon = \\ = & \delta \varepsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r}) + \delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r}) + \delta \varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (5.16)$$

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

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

що є диференціальною формою рівняння (1.4).

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



Внеском  $\delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(h)}$  можна знехтувати, якщо розглядати область достатньо малих концентрацій частинок  $c$ . Дійсно, якщо значення  $c$  на стільки мале, що  $c\Delta\epsilon$  можна вважати величиною другого порядку малості, можна знехтувати першим доданком в (5.12); це ж саме припущення гарантує виконання рівності  $\epsilon \approx \epsilon_0 + O(c)$ , що дозволяє знехтувати й другим доданком в (5.12). Зазначимо, що зроблене припущення дозволяє знехтувати обома доданками у другій квадратній дужці в (5.17) та формально звести його до шуканого (1.6), використовуючи рівність  $\epsilon \approx \epsilon_0 + O(c)$ . Однак це не дозволяє знехтувати внеском  $\delta\epsilon_{\text{CGA}}$  частинок до додавання нової порції. Додатково припустивши, що різниця між діелектричними проникностями компонентів  $|\epsilon_0 - \epsilon_1|$  мала, можна знехтувати другим доданком в виразі (5.13) для  $\delta\epsilon_{\text{CGA}}$ , що робить його величиною порядку  $O(c)$ . Тобто внесок компактної групи, утвореної частинками до додавання нової порції, стає малою величиною, що разом з рівністю  $\epsilon \approx \epsilon_0 + O(c)$  узгоджується з припущеннями АМБ (матрицею для нових порцій є поточне ефективне середовище).

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

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

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

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

### 5.3. Спроба модифікації підходу АМБ та її аналіз

Спершу розглянемо низькоконцентраційних випадок:

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

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

$$\frac{dc}{1-c} = d\varepsilon \frac{3\varepsilon_0(2\varepsilon + \varepsilon_1)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon)(2\varepsilon + \varepsilon_0)^2}. \quad (5.19)$$

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

Аналогічна процедура для висококонцентраційного наближення дає

$$\begin{aligned} \tilde{\delta\varepsilon}_{\text{CGA}}^{(h)} &\approx \delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(h)} + \delta\varepsilon_{\text{CGA}}, \\ \frac{dc}{c} &= -d\varepsilon \frac{3\varepsilon_1(2\varepsilon + \varepsilon_0)}{(\varepsilon_0 - \varepsilon)(2\varepsilon + \varepsilon_1)^2}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Рівняння (5.19) та (5.20) є покращеними диференціальними рівняннями у тому сенсі, що вони частково враховують взаємодію між частинками нової порції та складовими системи до її додавання, за рахунок вкладу  $\delta\varepsilon_{\text{CGA}}$ . Після інтегрування цих рівнянь отримаємо наступні рівняння для низько- та високо- концентраційних наближень, відповідно:

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

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

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

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

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

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

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

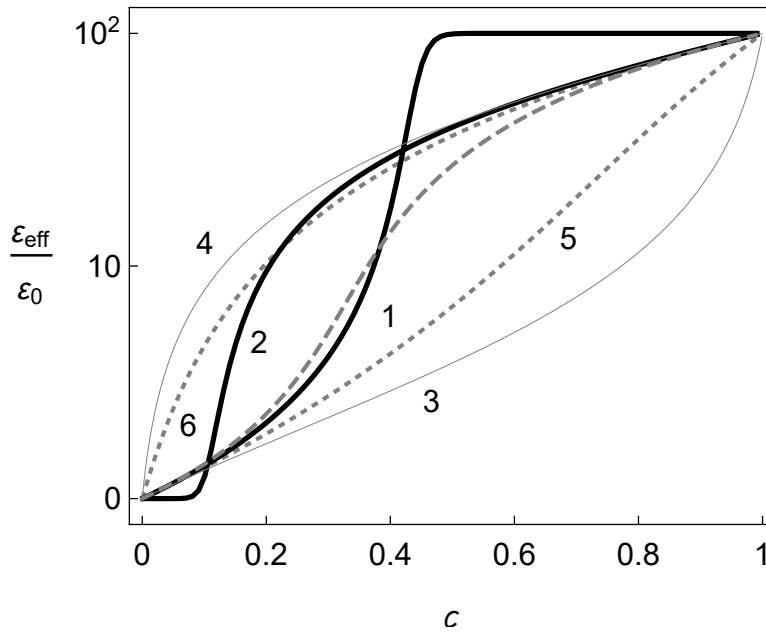


Рис. 5.2. Концентраційні залежності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  згідно з: новими низько- (5.21) та високо- (5.22) концентраційними законами (лінії 1 та 2, відповідно); нижня (5.24) та верхня (5.23) межі Хашина-Штрікмана (лінії 3, 4); МКГ (1.4) (штрихована лінія); класичні низько- (1.7) та високо- (1.9) концентраційні підходи АМБ (лінії 5, 6). Було використано значення  $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = 10^2$ .

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

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

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

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

Для довільних значень  $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_0$  концентрації, для яких порушуються межі Хашина-Штрікмана, залежать від відношення  $\varepsilon_1/\varepsilon_0$ . Рисунок 5.2 демонструє випадок коли  $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = 10^2$ . Помітимо, що оригінальні співвідношення АМБ (1.7) та (1.9) задовільняють цим межам. Згідно з вище приведеними аргументами, цей факт ще не значить, що вони кращі ніж їх модифікації

(5.21) та (5.22), а лише відображає взаємозв'язок між  $\delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r})$ ,  $\delta\epsilon_{\text{ABM}}^{(h)}(\mathbf{r})$  та  $\delta\epsilon_{\text{CGA}}(\mathbf{r})$ , що грає роль в формуванні  $\epsilon_{\text{eff}}$  при зміні  $c$ . Іншими словами, проста екстраполяція уточненого підходу на вузькому концентраційному інтервалі не дозволяє взяти до уваги всі ефекти, що грають роль у формуванні  $\epsilon_{\text{eff}}$  при інших концентраціях.

Зазначимо, що наведені результати кількісно підтверджують наявні якісні аргументи [37, 148] про те, що на високих концентраціях підходи АМБ та Максвелла-Вагнера-Ханая не повністю беруть до уваги міжчастинкові поляризаційні ефекти. Вони також пояснюють чому часто потрібно модифікувати класичні диференціальні підходи, або навіть вводити допоміжні підгінні параметри, щоб розширити область застосування моделей [149, 150]. Також вони задовольняють результатам методу кінцевих елементів [151], який показує, що при малих концентраціях зміни ефективної проникності, викликані додаванням нових порцій частинок, більші ніж ті, що передбачають диференціальні методи.

#### 5.4. Висновки

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

1. Класичні диференціальні підходи АМБ можуть бути отримані в рамках МКГ тільки за умови, якщо електродинамічна взаємодія нової порції частинок з вже присутніми заміняється на взаємодію з даним ефективним середовищем. Таким чином, припущення класичних підходів АМБ, в загальному випадку, фізично не послідовні та, строго кажучи, можуть використовуватися лише для розбавлених (відносно однієї з компонент) систем з близькими значеннями їх складових. Співвідношення АМБ можна використовувати для будь-яких розбавлених (відносно однієї з компонент) систем.
2. Повна зміна  $\epsilon_{\text{eff}}$ , викликана додаванням інфінітесимальних порцій на-

повнювача, викликана не тільки внесками змін обох компонентів, а ще й залежить від стану системи перед додаванням. Ігноруючи вклад одного з компонентів ми отримуємо узагальнення класичних законів АМБ.

3. Нові узагальнені закони, знову ж таки, можуть бути використані тільки на визначених концентраційних інтервалах, за межами яких порушуються границі Хашина-Штрікмана. Це значить, що за формування  $\varepsilon_{\text{eff}}$  відповідають різні механізми на різних концентраційних інтервалах. Просто екстраполяція результатів, отриманих на одному з інтервалів, не бере до уваги всіх механізмів необхідних для формування  $\varepsilon_{\text{eff}}$  на всьому концентраційному інтервалі.

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

Результати розділу представлено в публікації [152].

## ВИСНОВКИ

Основні висновки з результатів роботи наступні.

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

широкий спектр значень, спостережуваних на експерименті.

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

Таким чином, розроблена модель є новим гнучким інструментом для електроспектроскопічного аналізу багатofазних 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.
- [13] Maxwell J. Treatise on electricity and magnetism / J. Maxwell. — Dover, New York, 1892.
- [14] S. Lord Rayleigh Sec. R. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium / Lord Rayleigh Sec. R. S. // *Phil. Mag.* — 1892. — Vol. 34. — P. 481–502.
- [15] Maxwell-Garnett J. Colours in metal glasses and metallic films / J. Maxwell-Garnett // *Trans. R. Soc. Lond.* — 1904. — Vol. 203. — P. 385–420.
- [16] Markel V.A. Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial / V.A. Markel // *Journal of the Optical Society of America A*. — 2016. — Vol. 33. — P. 1244–1256.
- [17] Choy T. C. Effective medium theory. Principles and applications / T. C. Choy; Ed. by J. Birman, S. F. Edwards, R. Friend et al. — 2 edition. — Oxford University Press, 2016.
- [18] Wagner K. W. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen / K. W. Wagner // *Arch. Elektrotech.* — 1914. — Vol. 2. — P. 371–387.
- [19] Sillars R. W. The properties of a dielectric containing semi-conducting particles of various shapes / R. W. Sillars // *J. Inst. Electr. Eng.* — 1937. — Vol. 80. — P. 378–394.
- [20] Sihvola A. Mixing rules with complex dielectric coefficients / A. Sihvola // *Subsurface Sensing Technologies and Applications*. — 2000. — Vol. 1. —

P. 393–415.

- [21] Dielectric Properties of Heterogeneous Materials: Progress in Electromagnetics Research / Ed. by A. Priou. — Amsterdam: Elsevier, 1992.
- [22] H. Gladstone J. Researches on the refraction, dispersion, and sensitiveness of liquids / Gladstone J. H., Dale J. T. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. — 1863. — Vol. 153. — P. 317–343.
- [23] Goncharenko A. V. Lichtenecker's equation: applicability and limitations / A. V. Goncharenko, V. Z. Lozovski, E. F. Venger // Optics Communications. — 2000. — Vol. 174. — P. 19–32.
- [24] Goncharenko A. V. Lichtenecker's equation: applicability and limitations / A. V. Goncharenko, V. Z. Lozovski, E. F. Venger // Optics Communications. — 2000. — Vol. 174. — P. 19–32.
- [25] Simpkin R. Derivation of Lichtenecker's Logarithmic Mixture Formula From Maxwell's Equations / R. Simpkin // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. — 2010. — Vol. 58. — P. 545–550.
- [26] Brosseau C. Computational electromagnetics and the rational design of new dielectric heterostructures / C. Brosseau, A. Beroual // Prog. Mater. Sci. — 2003. — Vol. 48. — P. 373–456.
- [27] Sihvola A. Electromagnetic Mixing Formulas and Applications / A. Sihvola. — The Institution of Engineering and Technology, 1999.
- [28] Bergman D. J. Solid State Physics: Advances in Research and Applications / D. J. Bergman, D. Stroud; Ed. by H. Ehrenreich, D. Turnbull. — San Diego, CA: Academic, 1992. — Vol. 46.
- [29] Sheng P. Homogenization and Effective Moduli of Materials and Media / P. Sheng; Ed. by J. L. Ericksen, et al. — Berlin: Springer, 1986.
- [30] Bruggeman D. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen / D. Bruggeman // Ann. Phys. — 1935. — Vol. 416. — P. 636–664.

- [31] Biot J. B. Mémoire sur les affinités des corps pour la lumière et particulièrement sur les forces réfringentes des différents gaz / J. B. Biot, D. F. Arago // Mém. Inst. — 1806. — Vol. 7. — P. 301–385.
- [32] Landauer R. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures / R. Landauer // J. Appl. Phys. — 1952. — Vol. 23. — P. 779–784.
- [33] Stroud D. The effective medium approximations: some recent developments / D. Stroud // Superlattices and Microstructures. — 1998. — Vol. 23. — P. 567–573.
- [34] Milton G. W. The theory of composites / G. W. Milton; Ed. by P. G. Ciarlet, A. Iserles, R. V. Kohn, M. H. Wright. — Cambridge University Press, 2004.
- [35] Bánhegyi G. Comparison of electrical mixture rules for composites / G. Bánhegyi // Colloid Polym. Sci. — 1986. — Vol. 264. — P. 1030–1050.
- [36] Sahimi M. Applications of percolation theory / M. Sahimi. — CRC Press, 1994.
- [37] Челидзе Т. Л. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем / Т. Л. Челидзе, А. И. Деревянко, О. Д. Куриленко. — Наукова думка, Київ, 1977.
- [38] 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.
- [39] Kirkpatrick S. Classical transport in disordered media: scaling and effective-medium theories / S. Kirkpatrick // Phys. Rev. Lett. — 1971. — Vol. 27. — P. 1722–1725.
- [40] Torquato S. Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties / S. Torquato. — Springer, New York, 2002.
- [41] McPhedran R. C. The Conductivity of Lattices of Spheres. I. The Simple Cubic Lattice / R. C. McPhedran, D. R. McKenzie // Proc. R. Soc. Lond. Ser. A. — 1978. — Vol. 359. — P. 45–63.

- [42] McKenzie D. R. The Conductivity of Lattices of Spheres. II. The body-centered and face-centered cubic lattices / D. R. McKenzie, R. C. McPhedran, Derrick G. H. // Proc. R. Soc. Lond. Ser. A. — 1978. — Vol. 362. — P. 211–232.
- [43] Smith E. R. The dielectric response of a lattice of dielectric spheres: convergence of multipole expansion methods / E. R. Smith, V. Tsarenko // Mol. Phys. — 1998. — Vol. 95. — P. 449–463.
- [44] Brosseau C. Modelling and simulation of dielectric heterostructures: a physical survey from an historical perspective / C. Brosseau // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2006. — Vol. 39. — P. 1277–1294.
- [45] Lakhtakia A. Incremental Maxwell Garnett formalism for homogenizing particulate composite media / A. Lakhtakia // Microw. Opt. Technol. Lett. — 1998. — Vol. 17. — P. 276–279.
- [46] Michel B. Incremental and differential Maxwell Garnett formalisms for bi-anisotropic composites / B. Michel, A. Lakhtakia, W.S. Weiglhofer, T.G. Mackay // Composites Science and Technology. — 2001. — Vol. 61. — P. 13–18.
- [47] Sen P. A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads / P. Sen, C. Scala, M. Cohen // Geophysics. — 1981. — Vol. 46. — P. 781–795.
- [48] Hanai T. Theory of the Dielectric Dispersion due to the Interfacial Polarization and its Application to Emulsions / T. Hanai // Kolloid-Zeitschrift. — 1960. — Vol. 171. — P. 23–31.
- [49] Looyenga H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures / H. Looyenga // Physica. — 1965. — Vol. 31. — P. 401–406.
- [50] Cule D. Generating random media from limited microstructural information via stochastic optimization / D. Cule, S. Torquato // Journal of Applied Physics. — 1999. — Vol. 86. — P. 3428–3437.
- [51] Jikov V. V. Homogenization of differential operators and integral functionals / V. V. Jikov, S. M. Kozlov, O. A. Oleinik. — Springer-Verlag

Berlin Heidelberg, 1994.

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

Ltd. — Vol. 4. — P. 136–212.

- [62] Tartar L. H-measures, a new approach for studying homogenization, oscillations and concentration effects in partial differential equations / L. Tartar // Proc. Royal Soc. Edinburgh. — 1990. — Vol. 115A. — P. 193.
- [63] 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.
- [64] Two-step percolation in aggregating systems / N. Lebovka, L. Bulavin, V. Kovalchuk et al. // Cond. Matter Phys. — 2017. — Vol. 20. — P. 13602, 10pp.
- [65] 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.
- [66] 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 Technology. — 2012. — Vol. 72. — P. 1191–1195.
- [67] 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.
- [68] 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.
- [69] Kirkpatrick S. Percolation and Conduction / S. Kirkpatrick // Rev. Mod. Phys. — 1973. — Vol. 45. — P. 574–588.
- [70] Stauffer D. Introduction to percolation theory / D. Stauffer, A. Aharony. — 2nd edition. — Taylor & Francis, 2003.
- [71] Bollobás B. Percolation / B. Bollobás, O. Riordan. — Cambridge university press, 2006.

- [72] Meester R. Continuum percolation / R. Meester, R. Roy. — Cambridge university press, 1996.
- [73] Sahimi M. Heterogeneous materials I: Linear transport and optical properties / M. Sahimi. — Springer-Verlag, 2003.
- [74] Hunt A. Percolation Theory for Flow in Porous Media / A. Hunt, R. Ewing. — Springer-Verlag, 2009.
- [75] McLachlan D. Equations for the conductivity of macroscopic mixtures / D. McLachlan // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1986. — Vol. 19. — P. 1339–1354.
- [76] Powel M. J. Site percolation in randomly packed spheres / M. J. Powel // Phys. Rev. B. — 1979. — Vol. 20. — P. 4194–4198.
- [77] McLachlan D. An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structures / D. McLachlan // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1987. — Vol. 20. — P. 865–877.
- [78] McLachlan D. Electrical Resistivity of Composites / D. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham // J. Am. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73. — P. 2187–2203.
- [79] Chitame C. ac and dc conductivity, magnetoresistance, and scaling in cellular percolation systems / C. Chitame, D. S. McLachlan // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 67. — P. 024206, 18pp.
- [80] Wiecek W. Nanocomposites: Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies / W. Wiecek, M. Siekierski; Ed. by Ph. Knauth, J. Schoonman. — Springer Science+Business Media, 2008.
- [81] Nan C.-W. Physics of inhomogeneous inorganic materials / C.-W. Nan // Prog. Mater. Sci. — 1993. — Vol. 37. — P. 1–116.
- [82] Balberg I. Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials / I. Balberg // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 59. — P. 1305–1308.
- [83] Lysenkov E. A. Influence of various preparation methods on percolation behavior of systems based on cross-linked polyurethanes and carbon nan-

- otubes / E. A. Lysenkov // Functional Materials. — 2018. — Vol. 25. — P. 075–081.
- [84] Maier J. On conductivity of polycrystalline materials / J. Maier // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1986. — Vol. 90. — P. 26–33.
- [85] Polymer electrolytes. Fundamentals and applications / Ed. by C. Sequeira, D. Santos. — Woodhead publishing, 2010.
- [86] Dudney N. J. Enhanced ionic conduction in AgCl – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites induced by plastic deformation / N. J. Dudney // J. Am. Ceram. Soc. — 1987. — Vol. 70. — P. 65–68.
- [87] The Ionic Conductivity Profile of Thin Evaporated AgCl Films on a Planar Sapphire Substrate / S. Mühlherr, K. Läger, E. Schreck et al. // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1495–1505.
- [88] 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.
- [89] Atkinson A. Surface and Interface Mass Transport in Ionic Materials / A. Atkinson // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1377–1387.
- [90] Wen T. L. On the co-ionic conductivity in CaF<sub>2</sub> / T. L. Wen, R. A. Huggins, A. Rabenau, W. Weppner // Revue de Chimie Minérale. — 1983. — Vol. 20. — P. 643.
- [91] 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.
- [92] 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.
- [93] 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.



- [94] Lyklema J. Fundamentals of interface and colloid science / J. Lyklema. — Academic Press, 1995. — Vol. 2.
- [95] 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.
- [96] 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.
- [97] 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.
- [98] Nan C.-W. Conduction theory of ionic conductor containing dispersed second phase / C.-W. Nan // Acta Physica Sinica. — 1987. — Vol. 36. — P. 191–198.
- [99] 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.
- [100] 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.
- [101] Chettiar U. Internal homogenization: Effective permittivity of a coated sphere / U. Chettiar, N. Engheta // Optics Express. — 2012. — Vol. 20. — P. 22976–22986.
- [102] 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.
- [103] Лифшиц И. М. / И. М. Лифшиц, М. И. Каганов, В. М. Цукерник // Ученые записки Харьковского государственного университета, Труды физич. отделения физ.-мат. факультета. — 1950. — Т. 2. — С. 41.

- [104] 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.
- [105] 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.
- [106] 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.
- [107] 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.
- [108] 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.
- [109] Michel B. Strong-property-fluctuation theory for homogenizing chiral particulate composites / B. Michel, A. Lakhtakia // *Phys. Rev. E*. — 1995. — Vol. 51. — P. 5701–5707.
- [110] 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.
- [111] 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.
- [112] Weiglhofer W. Delta function identities and electromagnetic field singularities / W. Weiglhofer // *Am. J. Phys*. — 1989. — Vol. 57. — P. 455–456.
- [113] Weiglhofer W. On Singularities of Dyadic Green Functions and Long Wavelength Scattering / W. Weiglhofer, A. Lakhtakia // *Electromag-*

- netics. — 1995. — Vol. 15. — P. 209–222.
- [114] Сушко М. Я. О молекулярном рассеянии света кратности 1.5 / М. Я. Сушко // ЖЭТФ. — 2004. — Т. 126. — С. 1355–1361.
- [115] Dence D. Probabilistic methods in applied mathematics / D. Dence, J. E. Spence; Ed. by A.T. Bharucha-Reid. — Academic Press, 1973. — Vol. 2.
- [116] 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.
- [117] Sushko M. Ya. Experimental observation of triple correlations in fluids / M. Ya. Sushko // Cond. Matter Phys. — 2013. — Vol. 16. — P. 13003, 12pp.
- [118] Ландау Л. Д. Теоретическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — ФИЗМАТЛИТ, 2005.
- [119] Broadband Dielectric Spectroscopy / Ed. by F. Kremer, A. Schönhals. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003.
- [120] 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.
- [121] Wertheim M. S. Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres / M. S. Wertheim // Phys. Rev. Lett. — 1963. — Vol. 10. — P. 321–323.
- [122] Lebowitz J. L. Exact solution of generalized Percus-Yevick equation for a mixture of hard spheres / J. L. Lebowitz // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 133. — P. 895–899.
- [123] Reiss H. Statistical Mechanics of Rigid Spheres / H. Reiss, H. L. Frisch, J. L. Lebowitz // J. Chem. Phys. — 1959. — Vol. 31. — P. 369–380.

- [124] 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.
- [125] 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.
- [126] 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.
- [127] 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.
- [128] Siekierski M. Modeling of conductivity in composites with random resistor networks / M. Siekierski, K. Nadara // Electrochimica Acta. — 2005. — Vol. 50. — P. 3796–3804.
- [129] 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.
- [130] Siekierski M. Mesoscale models of ac conductivity in composite polymeric electrolytes / M. Siekierski, K. Nadara // J. Pow. Sour. — 2007. — Vol. 173. — P. 748–754.
- [131] 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.
- [132] 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.
- [133] Jow T. The effect of dispersed alumina particles on the electrical conduc-

- tivity of cuprous chloride / T. Jow, J. B. Jr. Wagner // J. Electrochem. Soc. — 1979. — Vol. 126. — P. 1963–1972.
- [134] 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.
- [135] Plocharski J. PEO Based Composite Solid Electrolyte Containing NASICON / J. Plocharski, W. Wieczorek // Solid State Ionics. — 1988. — Vol. 28-30. — P. 979–982.
- [136] 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.
- [137] 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.
- [138] 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.
- [139] 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.
- [140] 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.
- [141] 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.
- [142] 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.
- [143] Konishi Y. Nanoparticle induced network self-assembly in polymer-carbon black composites / Y. Konishi, M. Cakmak // Polymer. — 2006. —

Vol. 47. — P. 5371–5391.

- [144] 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.
- [145] Tvarusko A. The electric resistivity of AgO / A. Tvarusko // J. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 115. — P. 1105–1110.
- [146] 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.
- [147] 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.
- [148] 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.
- [149] Davis B. W. Encyclopedia of Emulsion Technology: Basic Theory, Measurement, Applications / B. W. Davis; Ed. by P. Becher. — Marcel Dekker Inc., 1987. — Vol. 3.
- [150] 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.
- [151] 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.
- [152] Semenov A. K. On applicability of differential mixing rules for statistically homogeneous and isotropic dispersions / A. K. Semenov // J. Phys. Commun. — 2018. — Vol. 2. — P. 035045, 9pp.

## Додаток А

### Список публікацій здобувача та апробація результатів дисертації

#### *Публікації в наукових журналах:*

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

#### *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.