

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. Внески компактних груп формують найбільш сингулярні (у вигляді дельта-функцій) частини пропагаторів. Їх внески в квазістатичному наближенні є домінуючими, що дозволяє підсумувати ітераційні ряди для електричного поля і комплексного струму без необ-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## ABSTRACT

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

### *Публікації в наукових журналах:*

- [1\*] Sushko M. Ya. Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Cond. Matter Phys. — 2013. — Vol. 16. — No. 1. — 13401. — P. 1-10. (SJR Q3)  
doi: 10.5488/CMP.16.13401
- [2\*] Semenov A. K. On applicability of differential mixing rules for statistically homogeneous and isotropic dispersions / A. K. Semenov // J. Phys. Commun. — 2018. — Vol. 2. — No. 3. — 035045. — P. 1-8. (SJR Q3)  
doi: 10.1088/2399-6528/aab060
- [3\*] Sushko M. Ya. A mesoscopic model for the effective electrical conductivity of composite polymeric electrolytes / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // J. Mol. Liq. — 2019. — Vol. 279. — P. 677-686. (SJR Q1)  
doi: 10.1016/j.molliq.2019.02.009
- [4\*] Sushko M. Ya. Rigorously solvable model for the electrical conductivity of dispersions of hard-core-penetrable-shell particles and its applications / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Phys. Rev. E. — 2019. — Vol. 100. — 052601. — P. 1-14. (SJR Q1)  
doi: 10.1103/PhysRevE.100.052601
- [5\*] Семенов А. К. Вплив неоднорідності міжфазного шару на перколяційну поведінку провідності дисперсних систем типу ізолятор-провідник / А. К. Семенов // Фізика аеродисперсних систем. — 2020. — Т. 58. — С. 112-120.  
doi: 10.18524/0367-1631.2020.58.206222

### *Тези доповідей на наукових конференціях:*

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

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

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

## ЗМІСТ

СПИСОК ОСНОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ . . . . .	17
ВСТУП . . . . .	18
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕВПОРЯДКОВАНИХ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ . . . . .	24
1.1. Класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана . . . . .	25
1.2. Межі допустимих значень ефективних характеристик . . . . .	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. Випадок електрично однорідних оболонок . . . . .	63
2.4.2. Випадок електрично неоднорідних оболонок . . . . .	65
2.5. Висновки . . . . .	68
РОЗДІЛ 3. ТЕСТУВАННЯ МОДЕЛІ ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ ДО АНАЛІЗУ ПРОВІДНОСТІ КОМПОЗИТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ . . . . .	70
3.1. Тестування моделі за даними симуляцій RRN . . . . .	71
3.1.1. Аналіз алгоритму симуляцій . . . . .	72
3.1.2. Результати тестування . . . . .	75



3.2. Застосування моделі до опису концентраційної залежності електричної провідності ТКЕ . . . . .	80
3.2.1. Процедура обробки експериментальних даних . . . . .	81
3.2.2. Результати обробки . . . . .	84
3.3. Ефективна електрична провідність ПКЕ . . . . .	87
3.3.1. Результати обробки концентраційних залежностей . . . . .	88
3.3.2. Аналіз температурних залежностей . . . . .	93
3.4. Висновки . . . . .	96

РОЗДІЛ 4. ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ ДО ОПИСУ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПЕРКОЛЯЦІЇ В СИСТЕМАХ ТИПУ ІЗОЛЯТОР - ПРОВІДНИК З МІЖФАЗНИМ ШАРОМ . . . . .	99
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 . . . . .	114
5.1. Побудова диференціальної схеми в рамках МКГ . . . . .	114
5.2. Модифікації підходу АМБ та їх аналіз . . . . .	120
5.3. Висновки . . . . .	123

ВИСНОВКИ . . . . .	125
--------------------	-----

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ . . . . .	127
--------------------------------------	-----

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ТА АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ . . . . .	143
--	-----

## СПИСОК ОСНОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

АМБ – асиметрична модель Бруггемана

МКГ – метод компактних груп

ПКЕ – полімерні композитні електроліти

СМБ – симетрична модель Бруггемана

ТКЕ – тверді композитні електроліти

RRN – Random Resistor Network

SPFT – Strong-property-fluctuation theory

$c$  – об’ємна концентрація твердих ядер частинок

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

$d, R_1$  – діаметр та радіус ядра

$h$  – товщина оболонки

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

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

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

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

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

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

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

$\varepsilon$  – дійсна частина комплексної діелектричної проникності

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

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

$\sigma$  – квазістатична електрична провідність

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

## ВСТУП

### **Актуальність теми.**

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

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

Побудована в дисертаційній роботі аналітична теорія ефективного квазістатичного електричного відгуку неупорядкованих систем частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка є багаточастинковою та дозволяє враховувати вплив міжфазних та матричних ефектів через моделювання одночастинкового електричного профілю комплексної діелектричної проникності оболонок. Здобуті основні теоретичні співвідношення між ефективною статичною електричною провідністю системи та електричними і геометричними параметрами компонентів підтверджуються результатами їх порівняння з існуючими даними симуляцій методом Random Resistor Network (RRN)

та їх спроможністю адекватно описувати широкі масиви експериментальних даних для ефективної квазістатичної провідності твердих композитних і полімерних композитних електролітів, ефективних електричної провідності та діелектричної проникності в околі порогу електричної перколяції в системі діелектрик-провідник із міжфазним шаром. Теорія також дозволяє показати непослідовність та обмеженість поширеної диференціальної схеми для обчислення ефективних електричних параметрів гетерогенних систем.

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

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

### **Мета і задачі дослідження.**

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

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

твердих та полімерних композитних електролітів.

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

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

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

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

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

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

В роботі отримано наступні результати:

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

механізмів у її формуванні. Внески останніх можна ефективно врахувати через модельний профіль комплексної діелектричної проникності проникних оболонок.

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

### **Практичне значення отриманих результатів.**

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

### **Особистий внесок здобувача.**

Три статті [1\*, 3\*, 4\*] виконані у співавторстві з науковим керівником. Загальна постановка задач статей [1\*, 3\*, 4\*] та метод компактних груп неоднорідностей належать доц. Сушку М.Я. При роботі над цими статтями здобувач брав участь в пошуку та аналізі пов'язаних з ними теоретичних матеріалів та експериментальних даних, виконував з науковим керівником паралельні

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

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

### **Апробація результатів дисертації.**

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

1. 4-th International Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications”, Lviv, Ukraine, 2012.
2. 25-th International Conference “Disperse Systems”, Odesa, Ukraine, 2012.
3. 5-th International Symposium “Methods and Applications of Computational Chemistry”, Kharkiv, Ukraine, 2013.
4. 6-th International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”, Kyiv, Ukraine, 2014.
5. 26-th International Conference “Disperse Systems”, Odesa, Ukraine, 2014.
6. 2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics, Dnipropetrovsk, Ukraine, 2015.
7. 27-th International Conference “Disperse Systems”, Odesa, Ukraine, 2016.
8. International conference “The development of innovation in Engineering, Physical and Mathematical Sciences”, Mykolayiv, Ukraine, 2016.
9. 8-th International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”, Kyiv, Ukraine, 2018.
10. 5-th International Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications”, Lviv, Ukraine, 2019.

11. 7-th International Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials”, Lviv, Ukraine, 2019.
12. 28-th International Conference “Disperse Systems”, Odesa, Ukraine, 2019.

### **Структура та обсяг роботи.**

Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатку. Загальний обсяг дисертації становить 146 сторінки, обсяг основного тексту – 110 сторінок. Робота містить 8 таблиць, 44 рисунки. Список використаних джерел включає 152 найменування.



## РОЗДІЛ 1

# ТЕОРЕТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕВПОРЯДКОВАНИХ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ

Створення гетерогенних систем з наперед заданими ефективними електрофізичними властивостями (діелектричною проникністю  $\varepsilon_{\text{eff}}$  та електричною провідністю  $\sigma_{\text{eff}}$ ) є однією з нагальних задач сучасного матеріалознавства та виробництва. Одними з найбільш поширених, але найменш теоретично досліджених є макроскопічно однорідні та ізотропні тривимірні гетерогенні системи, утворені диспергуванням частинок наповнювача в насучу матрицю. Вивчення ефективних характеристик таких систем потребує врахування не тільки багаточастинкових поляризаційних і кореляційних ефектів, що вже є дуже нетривіальною задачею, але й формування міжфазних шарів (областей просторового заряду в твердих композитних електролітах [5,6]; областей аморфізованого полімеру в полімерних композитних електролітах [7,8]; оксидних шарів в системах типу ізолятор–провідник [9,10]; подвійних електричних шарів 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 дослідження ефективних електрофізичних властивостей таких систем: класичні підходи Максвелла-Гарнетта та Бруггемана; методи знаходження меж допустимих значень ефективних параметрів; методи дослідження перколяційних ефектів; модельні системи частинок з морфологією ядро - оболонка, як спосіб врахування фізико-хімічних ефектів у системі; теорія SPFT (strong-property-fluctuation theory) для сильно неоднорідного середовища; та метод компактних груп неоднорідностей (МКГ), який кладеться за основу подальших досліджень. Способи урахування міжфазних процесів коротко

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ри порядку тих, за якими йде усереднення [27], всередині якої знаходиться розглядувана частинка. Це поняття робить розгляд системи еквівалентним розглянутому вище методу Максвелла, де кожна частинка також розглядалась окремо всередині великої кулі. Для систем з діелектричними компонентами ефективну діелектричну проникність  $\varepsilon_{\text{eff}}$  в рамках такого підходу можна знайти, обчисливши дипольний момент одиниці об'єму гетерогенної системи як суму дипольних моментів окремих частинок в полі Лорентца, які виражаються через їх діелектричні проникності та проникність матриці. Наприклад, для системи  $\mathcal{D}_0$  діелектричних куль з проникністю  $\varepsilon_1$ , невідповідно розподілених в матриці проникністю  $\varepsilon_0$  співвідношення для знаходження  $\varepsilon_{\text{eff}}$  має наступний вигляд [27, 28]:

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{eff}}} = c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_1}. \quad (1.2)$$

Якщо йде мова про багатоконпонентну систему куль  $P$  типів, рівняння (1.2) перепишеться у наступному вигляді [28]:

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{eff}}} = \sum_{j=1}^P c_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_j}, \quad (1.3)$$

де  $c_j$  – об'ємна концентрація частинок  $j$ -го типу з проникністю  $\varepsilon_j$ .

Узагальнення підходу МГ на комплексні значення проникностей відомо в літературі як підхід Максвелла-Вагнера-Сілларса [29, 30]. З огляду на ці роботи цей підхід відомий в літературі під назвами “підхід Максвелла-Релея” або “підхід Максвелла-Гарнетта”; надалі буде використовуватись аббревіатура МГ другої назви.

Одним з головних недоліків підходу МГ є те, що він є по суті одночастинковим наближенням, яке може використовуватись лише коли наближення поля Лорентца є виправданим, тобто коли локальне електричне поле навколо кожної частинки в межах сфери Лорентца з достатньою точністю можна розглядати окремо від інших частинок, вважаючи цю область однорідно поляризованою. Це підтверджується нефізичними результатами, до яких

призводить цей підхід при достатньо великих концентраціях включень. Наприклад, для багатозфазних систем в рамках підходу МГ (див. (1.3)) при концентраціях включень, що відповідають стану коли вся система зайнята лише дисперсною фазою ( $\sum_j c_j = 1$ ), ефективні характеристики ще будуть залежати від характеристик матриці, фаза якої вже відсутня в системі. Якщо йде мова про системи еліпсоїдальних частинок при великих концентраціях дисперсної фази, підхід МГ також дає нефізичні результати [27]. Різноманітні узагальнення та поліпшення цього підходу можна знайти в [31].

Наступним істотним кроком у вивченні розглядуваних систем був їх аналіз в рамках моделі ефективного середовища [32]. Вважається, що такий підхід для багатозфазних дисперсних систем було вперше запропоновано Бруггеманом [33]. В рамках підходу Бруггемана частинки кожного з компонентів системи (включаючи гранули матриці) розглядаються окремо, як усамітнені частинки, що знаходиться в середовищі з проникністю  $\varepsilon_{\text{eff}}$  (провідністю  $\sigma_{\text{eff}}$ ), значення якої формується всіма компонентами системи. Це припущення передбачає, що локальне електромагнітне поле є однаковим для кожного з компонентів системи, не збурене присутністю інших компонентів та еквівалентне полю в середовищі з проникністю  $\varepsilon_{\text{eff}}$  (провідністю  $\sigma_{\text{eff}}$ ). Співвідношення для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  для системи  $\mathcal{D}_0$  діелектричних куль в діелектричній матриці в рамках такого підходу можна отримати з умови, що загальний дипольний момент частинок компонентів системи в ефективному середовищі дорівнює нулю, а тому додавання нових частинок компонентів в ефективне середовище не змінює це значення [33, 34, 34–36]:

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

Формально це співвідношення можна отримати [28] з підходу МГ для трифазної системи ( $P = 2$  в (1.3)), яка складається з “ефективного середовища” проникністю  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , в якому дисперговані частинки двох сортів з проникностями  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1$  та об’ємними концентраціями, відповідно,  $(1 - c)$ ,  $c$ . Аналогічне співвідношення можна знайти для ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  двокомпонентної

системи, розглядаючи умови рівності струмів та провідностей в неоднорідній та гомогенізованій системах [35, 36]:

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

Підхід Бруггемана можна узагальнити на багатофазні системи несферичних та анізотропних частинок з комплексними проникностями або провідностями компонентів, застосовувати до опису інших ефективних характеристик дисперсних систем тощо [20, 27, 36, 37].

Незважаючи на те, що класичний підхід Бруггемана та його припущення слугують базою для ряду підходів, розроблених для специфічних типів систем, досі застосовуються та розвиваються [27, 38–40], він має декілька істотних недоліків. По-перше, за побудовою класичний підхід Бруггемана враховує поляризаційні та кореляційні взаємодії розглядуваної частинки з всіма іншими компонентами лише через електрично однорідне ефективне середовище, властивості якого формуються цими компонентами незалежно від їх відстані до заданої частинки. Тому цей підхід по суті є одночастинковим, його застосовність при великих концентраціях видається проблематичною, хоча на практиці він та його модифікації успішно використовуються й для більш високих концентрацій для окремих класів систем (див. наприклад [8, 41, 42]). По-друге, в рамках класичного підходу Бруггемана фаза матриці розглядається, як сукупність частинок, які мають таку ж саму геометричну форму, як і частинки дисперсної фази. Таке твердження не є фізично виправданим [43] та дає, наприклад для еліпсоїдальних частинок, нефізичні результати [36, 44, 45]. Крім цього, розрахунки в рамках такого підходу для одновимірних систем провідних куль в непровідній матриці показують [46–48] нескінченне зростання  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , коли кількість сфер стає достатньою для їх контакту. Ці та інші обговорення недоліків та границь застосування підходу Бруггемана можна знайти в [20, 22, 27, 39].

Підхід ефективного середовища Бруггемана відноситься до класу так званих симетричних підходів моделювання мікроструктури гетерогенної систе-

ми, в рамках яких кожен з компонентів (матриця та частинки дисперсної фази) розглядаються еквівалентним чином, зокрема, як сферичні частинки в ефективному середовищі. 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 певної явно виділеної фази (матриці).

Ідею асиметричного моделювання системи 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 знайти ефективну проникність  $\varepsilon'$  цієї системи після збільшення концентрації частинок на малу величину  $\Delta c$  за умови, що  $\varepsilon$  змінюється на  $\Delta\varepsilon$ , а розподіл частинок до та після додавання є рівноважним. Одним з можливих варіантів розв'язання цієї задачі є асиметрична модель Бругемана (АМБ) [33]: 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 та матрицею. Тому, вважаючи концентрацію  $\Delta c/(1-c)$  достатньо малою, нову проникність  $\varepsilon'$  можна шукати в рамках підходу МГ (1.2) для частинок нової порції в матриці з проникністю  $\varepsilon$ :

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

Підставляючи в це рівняння  $\varepsilon' = \varepsilon + \Delta\varepsilon$ , отримаємо рекурсивне співвідношення для знаходження ефективної проникності системи при різних концентраціях частинок. Числові методи розв'язання цього співвідношення носять назву поступового (“інкрементального”) підходу Максвела-Гарнетта [49, 50].

Утримуючи лише члени першого порядку малості за  $\Delta c$ ,  $\Delta\varepsilon$  та вважаючи

їх нескінченно малими, з (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 розв'язок 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 [51]:

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

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

Узагальнення цього методу для комплексних проникностей носить назву моделі Бруггемана-Ханая або Максвелла-Вагнера-Ханая [51, 52].

Результати АМБ добре застосовні до емульсій типу вода - олія/олія - вода при частотах тестуючого поля порядку ГГц [52], пористих осадових порід [51] тощо, диференціальний підхід може бути використаний для отримання й інших відомих результатів, наприклад, поширених в технічній літературі правил Ліхтенекера (1.1) [17] та підходу Луенги для двокомпонентних систем з малою різницею провідностей компонент [53]:

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

На завершення підкреслимо, що диференціальний підхід побудовано на базі методу МГ з залученням припущень підходу ефективного середовища Бруггемана, тому слід очікувати, що він має ті ж самі обмеження, що й ці базові підходи.

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.



## 1.2. Межі допустимих значень ефективних характеристик

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.

Методи знаходження меж ефективних властивостей гетерогенних систем належать до так званої теорії гомогенізації [20, 36, 39, 54], в рамках якої розглядаються аналітичні властивості рівнянь, що описують лінійний відгук окремих класів систем. Чим більше інформації враховано про даний клас (мікроструктура, внутрішня симетрія, присутні процеси та механізми тощо), тим більш точними є отримані межі [36, 55].

Перші межі для двофазних систем були отримані Вінером [56], 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. Розв'язуючи відповідні електростатичні задачі, можна знайти наступні ефективні провід-

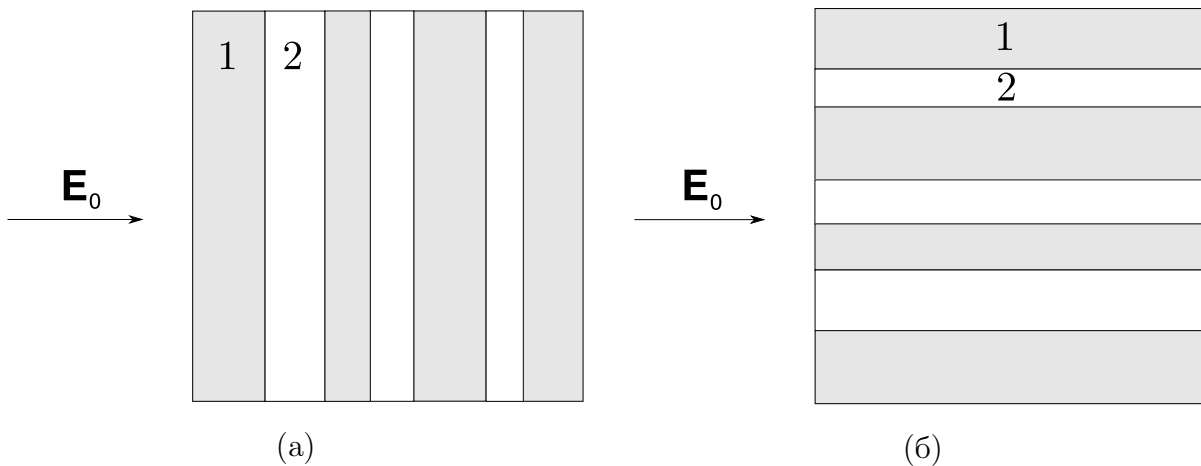


Рис. 1.1. Фізична інтерпретація меж Вінера двофазної системи (номери областей позначають індекси фаз в тексті): (а) нижня межа – послідовно впорядковані пластини по відношенню до поля  $\mathbf{E}_0$ ; (б) верхня межа – плоскопаралельні пластини по відношенню до зовнішнього поля  $\mathbf{E}_0$

ності  $\sigma_{\text{eff}}$  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 [57].

Наступні дослідження в цій сфері були зосереджені на уточненні меж Вінера за рахунок розглядання різних конкретних симетрій та мікроструктур [20, 36, 39]. Для розглядуваних тривимірних двофазних макроскопічно однорідних та ізотропних гетерогенних систем найбільш точними є межі Хашина-Штрікмана:

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

$$\sigma^+ = \sigma_2 + \frac{3c_1\sigma_2(\sigma_1 - \sigma_2)}{3\sigma_2 + c_2(\sigma_1 - \sigma_2)}, \quad (1.10)$$

які було отримано в рамках варіаційного принципу розглядаючи задачу знаходження стаціонарної точки функціоналу електростатичної енергії поля в дисперсній системі [20, 27, 36, 39, 58]. За допомогою відносно простих алгебраїчних маніпуляцій, можна показати [20], що ці границі збігаються зі співвідношеннями МГ (1.2) для систем 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 провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  системи, що складається з щільно упакованих взаємо-непроникних (твердих) куль різного діаметру, з морфологією типу тверде ядро - тверда оболонка (див. рис. 1.2) [39]. Якщо фаза ядра “1” має більш високе значення

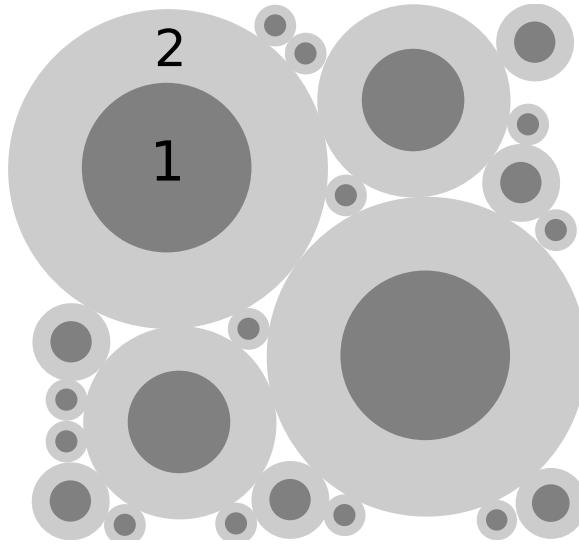


Рис. 1.2. Фізична інтерпретація меж Хашина-Штрікмана двофазної системи: дисперсна система розглядається, як щільно упакована сукупність не-проникних сфер, які складаються з ядер (темні області “1”) різного діаметру, покритих концентричними оболонками (світлі області “2”); верхня границя досягається при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

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 [58] може бути використано й для узагальнення цих меж на багатофазні та анізотропні системи, системи з комплексними значеннями проникностей чи провідностей компонент то-що [20, 36, 39] та отримання більш точних меж, залучаючи все більше інформації про мікроструктуру системи. Такі межі часто називають “поліпшеними межами” (“improved bounds”) [20, 36] 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) залежать від властивостей парної кореляційної функції [36, 59], 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 [59, 60], 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 [36, 59, 61], 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 [36]. Зазначимо, що розглянута СМБ (1.4) задовольняє межах Хашина-Штрікмана (1.10), але не задовольняє існуючим межах вищих порядків [36].

Істотні результати в напрямі отримання поліпшених меж були отримані Бергманом [62, 63], Мільтоном [39], Торкуато [36, 59] та ін.. Крім варіаційного принципу є ще низка інших підходів для отримання меж [20, 36, 39, 54, 64], серед яких одними з найпотужніших є метод компенсованої компактності [39, 65] та методи математичної теорії міри [66], розвинені для вивчення диференціальних рівнянь; ці методи дали початок розвитку математичної теорії гомогенізації [54, 64].

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 [36], 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 [55]. Ці результати свідчать про те, що чим більше враховано кореляційних функцій та чим точніше вони визначені, тим точніше можна відновити мікроструктуру системи. Взагалі то кажучи, на основі таких результатів неможливо сказати як різні порядки кореляційних функцій будуть впливати на ефективні властивості того чи іншого типу систем, наприклад, для випадку великих контрастів в

значеннях провідностей її компонент. Також, виникає питання чи еквівалентні методи розрахунку ефективних властивостей для деякої модельної системи шляхами врахування обмеженої кількості кореляційних внесків на етапах відновлення мікроструктури системи та теоретичного розрахунку.

Вивчення меж допомагає при дослідженні особливостей мікроструктури композитів за експериментальними даними [36], 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 [67, 68] та полімерної [69–71] матриць з додаванням нанотрубок тощо). Сам термін “перколяція” та математичне вивчення цього ефекту вперше з’явилися в роботі Бродбента і Хаммерслі у 1957 році [72]. Після цієї роботи та фундаментальних робіт в сфері критичних явищ в фізиці, теорія перколяції почала досить стрімко розвиватись та отримала сильну математичну базу [19, 73–78] й широке застосування не тільки в фізиці [74, 79].

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 неупорядкованих системах на основі полімерної матриці з нанотрубками в якості дисперсної фази [69–71] такі шляхи виникають за рахунок формування контактів між високопровідними глобулами сплутаних нанотрубок. Концентрацію високопровідного компоненту  $c_c$ , при якій існує ненульова ймовірність виникнення такого кластеру, називають порогом перколяції. В околі цієї то-

чки провідність системи  $\sigma_{\text{eff}}$  на практиці інтерполюють степеневими законами:

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

де  $s$  і  $t$  – перколяційні критичні індекси провідності. За визначенням [36, 74, 77, 78], 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 модельних нескінченних систем перколяційний кластер при  $c = c_c$  є статистично самоподібною структурою, тому іноді на практиці [71, 80], крім вказаних характеристик, досліджують ще й фрактальну розмірність  $D_f$  перколяційного кластеру [74, 76]. Ця розмірність визначається як відношення логарифму кількості шарів 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 [74], тому  $D_f$  для таких систем зазвичай знаходиться із співвідношень, які зв'язують вказані та інші перколяційні критичні індекси. Отримане 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 [36, 74, 78]. Для системи  $\mathcal{D}_0$  твердих куль отримано наступні значення:  $s \approx 0.73$ ,  $t \approx 2$  [74],  $c_c \approx 0.183$  [81]. 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 розв'язані тільки число-

вими 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 [36, 73, 74]. Крім цього, СМБ передбачає залежність порогу перколяції від форми самих частинок для макроскопічно однорідних та ізотропних систем, що суперечить [45] концепції універсальності. Однією із найбільш успішних спроб поліпшення СМБ та розширення меж теорії перколяції є емпіричний підхід МакЛачлана [42, 82]. 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  $\sigma_{\text{eff}}$  для 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 [83]. 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, 84].

На практиці, результати застосування підходу МакЛачлана та окремих скейлінгових співвідношень (1.11) до реальних систем з однаковою мікροструктурою, але з різними матеріалами складових та/або різними способами виготовлення, суперечать концепції універсальності. Наприклад, значення індексу  $t$  може лежати у проміжку  $1.5 \div 2$  [85], а в деяких експериментах можуть бути отримані й більші значення [85, 86]; значення індексу  $s$  зазвичай лежать у

проміжку  $0.7 \div 1.0$  [85]. 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 розглянутих 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 [87] зразків та самих компонент тощо), однак внески основних класів механізмів часто вдається ефективно врахувати. Одними з найвагоміших класів 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 [85, 88], що в твердих композитних електролітах, які звичайно складаються зі слабкопровідних частинок (наприклад,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  тощо), диспергованих в матриці з полікристалічних 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 на декілька порядків більшу ніж про-



відності окремих компонент системи. При збільшенні концентрації дисперсної фази ефективна провідність росте за рахунок росту об'ємної долі цих вископровідних 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, 84, 89], де в якості матриці виступають полімери (наприклад, поліетилен оксид, поліетилен-гліколь-метил), що можуть формувати електродонорні зв'язки з різними неорганічними солями (наприклад,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaI}$ ); в якості дисперсної фази виступають слабкопровідні неорганічні частинки (наприклад,  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), або глобули полімеру іншого сорту (наприклад, поліакриламід) [84]. 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 й матричні ефекти: формування вископровідної мережі зв'язаних дислокацій, утворених механічним або термальним шляхом [5, 90, 91]; швидкий іонний транспорт уздовж поверхні розділу матриця - частинки та/або дислокацій [92, 93]; однорідне допування матриці за рахунок розчинення неоднорідностей та малих частинок [94–96] 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 модельної системи неупорядкованих сферичних частинок з морфологією ядро - оболонка [27, 36]. В рамках цього методу частинки дисперсної фази моделюються у вигляді твердих (непрони-

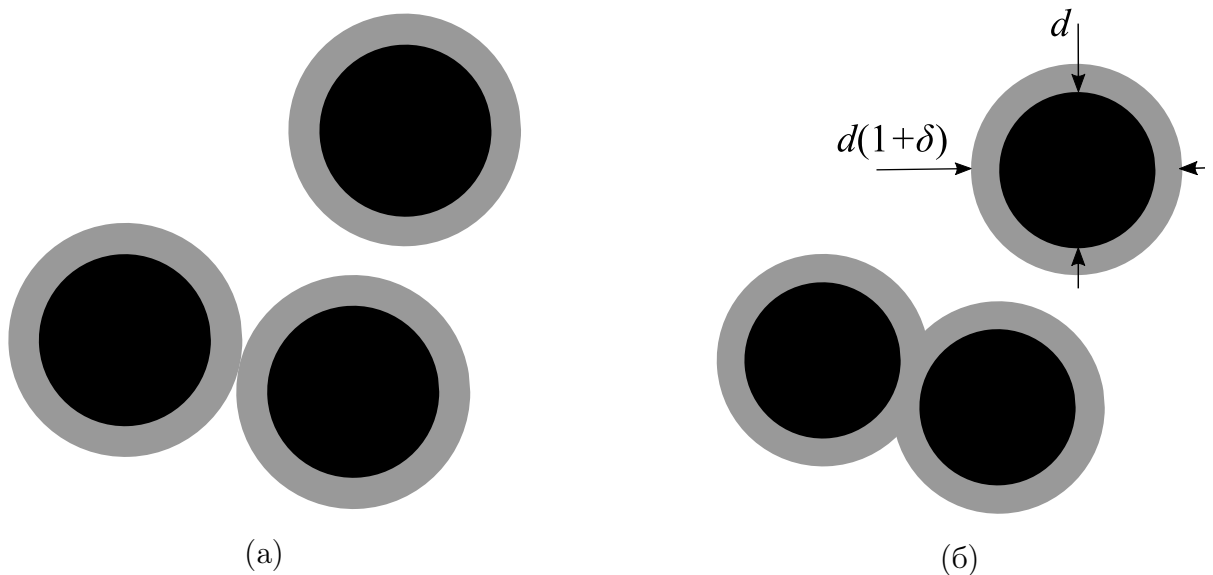


Рис. 1.3. Модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи частинок з морфологією а) тверде ядро - тверда оболонка та б) тверде ядро - проникна оболонка, диспергованих в однорідній матриці (біла область). Кожна частинка має радіус  $R_2$  та складається з твердого ядра радіусом  $R_1 = d/2$  (чорні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

кних) 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 [20, 27]. Наприклад, автори роботи [97] 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, 98], як найпростіше припущення для побудови коміркової моделі [36, 98]. 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 [36]; 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 [67, 68], де в якості ядер виступають провідні агрегати сплутаних нанотрубок, а в якості менш провідних проникних оболонок – області навколо цих агрегатів, що сформовані вільними кінцями нанотрубок [68]; релаксаційні процеси в системах стрижнів [99], де проникні оболонки були використані для моделювання взаємодії між стрижнями; немонотонну поведінку ефективної провідності полімерних композитних електrolітів, моделюючи міжфазні шари аморфізованого полімеру електрично неоднорідними радіально-симетричними проникними оболонками [84] тощо. Крім цього, ця модель, як буде показано в роботі, дозволяє ефективно враховувати внески залежності провідності матриці від концентрації включень. Але на відміну від моделі тверде ядро - тверда оболонка, аналітичне вивчення цієї моделі вже у випадку електрично однорідних оболонок набагато складніше навіть в рамках моделей МГ, СМБ та АМБ. Зокрема, 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 [36].

Задача вивчення впливу міжфазних ефектів в рамках цієї моделі на перколяційні властивості зазвичай розв'язується числовими методами (див. наприклад [100, 101]). 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 електrolітів шляхом врахування проникного міжфазного шару є підхід Нана та Сміта [6, 85, 102] для  $\sigma_{\text{eff}}$  систем твердих композитних електrolітів, що базується спрощеному емпіричному підході Накамури [103]. 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  $\sigma_{cs}$  частинки з оболонкою, яка розраховується наступним чином [23, 104, 105]:

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

де  $\psi = (1 + \delta)^{-3}$ ;  $\delta = h/R_1$ ;  $R_1$  - радіус ядра частинки провідністю  $\sigma_1$ ;  $h$  - товщина оболонки провідністю  $\sigma_2$ . Ця модель розглядається в рамках спрощеної форми підходу Накамури для  $\sigma_{eff}$  [85]:

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

де

$$\phi_t = c/\psi = c(1 + \delta)^3 \quad (1.12)$$

є 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  $\sigma_1 = 0$ ,  $\sigma_2 = \sigma_{cs}$ ,  $c_2 = \phi_t$ :

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

Для врахування проникності оболонок, значення порогу перколяції взято як для системи повністю проникних шарів  $c_c \approx 0.28$  [85].

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 ( $c > c^*$ ) система розглядається в другому режимі, як сукупність твердих ядер частинок, які знаходяться в матриці, утвореній фазою оболонок. Цей випадок також розглядається в рамках спрощеного підходу Накамури, але з порогом перколяції, що відповідає системі

твердих шарів  $c'_c = 0.15$  [85], 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 отримати шукану якісну поведінку провідності, але має ряд недоліків: 1) це емпіричний підхід, що має в якості бази дуже грубі фізичні міркування; 2) формально оболонки є не проникними, а сама властивість проникності враховується за рахунок різних значень порогів перколяції та використання різних меж Хашіна-Штрікмана для 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 [84]. 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, 106] було запропоновано феноменологічно ввести залежність відносної товщини оболонки  $\delta$  від концентрації частинок  $c$  у вигляді поліному другого порядку. 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) [107–114] 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 [107]; далі цей підхід було незалежно запропоновано Бюрре [108] та групою вчених: Рижовим, Тамойкіним та Татарським [109, 110]. Теорія розвивалась в роботах Тсанга [111], Жука [112] та ін., та отримала остаточний розвиток та назву strong-property-fluctuation theory (SPFT) в роботах Маки, Лакхтакії та Вейгхофера [113–115]. Останні автори, посилаючись на результати [111], які в свою чергу спираються на результати [109, 110], 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) [110, 111], тобто враховуючи кореляційні внески лише другого порядку. Ефективна діелектрична проникність  $\varepsilon_{\text{eff}}$  моделюється як коефіцієнт пропорційності між середніми індукцією  $\mathbf{D}$  та напруженістю  $\mathbf{E}$  електричного поля:

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_{\text{eff}} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (1.13)$$

де  $\varepsilon(\mathbf{r})$  – локальні значення діелектричної проникності в середовищі; кутові дужки позначають статистичне усереднення. Поле  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  знаходиться, як розв’язок рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в середовищі, вважаючи, що джерело випромінювання знаходиться досить далеко від розглядуваної області [109, 111]:

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \text{grad div} \mathbf{E}(\mathbf{r}) + k_0^2 \varepsilon_f \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -k_0^2 [\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_f] \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (1.14)$$

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 [111]. Запишемо це рівняння в інтегральному вигляді:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\varepsilon(\mathbf{r}') - \varepsilon_f] \mathbf{E}(\mathbf{r}'). \quad (1.15)$$

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 (1.14). Для макроскопічно однорідного та ізотропного середовища декартові компоненти цього тензору

$$T_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = -(k^2 \delta_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha \nabla_\beta) \frac{e^{ikr}}{4\pi k^2 r}, \quad k = |\mathbf{k}|. \quad (1.16)$$

можуть бути записані в еквівалентному вигляді [109, 116–118]:

$$\tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{e^{ikr}}{3k^2} \delta(\mathbf{r}) \delta_{\alpha\beta} + \mathcal{P} \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}), \quad (1.17)$$

$$\mathcal{P} \tilde{T}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi k^2} \left( \frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) (\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta) e^{ikr} - \frac{1}{4\pi r} (\delta_{\alpha\beta} - e_\alpha e_\beta) e^{ikr}, \quad (1.18)$$

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 радіуса  $a \rightarrow 0$  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 [111]. Іншими словами, сингулярна частина пропагатора (1.17) відповідає перевипромінюванням на частинках, тому форма виколотої області повинна збігатися з формою частинок [114]. Головна частина (1.18) пропагатора відповідає міжчастинковим перевипромінюванням.

Підставляючи такий вигляд пропагатора (1.17) до інтегрального рівняння (1.15) 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

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - 3\hat{\varepsilon}_f k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' \mathcal{P}\tilde{T}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \xi(\mathbf{r}') \mathbf{F}(\mathbf{r}'), \quad (1.19)$$

де

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

З фізичної точки зору [110],  $\xi(\mathbf{r})$  збігається 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 (1.15) та виділити й підсумувати внески лише сингулярної частини пропагатора [110].

Рівняння (1.19) в рамках SPFT розв'язується методом ітерацій (розклад Борна), вслід за чим кожний член ряду окремо усереднюється. Щоб позбавитись від розбіжних доданків, накладається умова [109, 111]

$$\langle \xi(\mathbf{r}) \rangle = 0, \quad (1.20)$$

що гарантує найшвидше збігання ітераційного ряду та дає змогу визначити значення  $\varepsilon_f$ . Після усереднення ітераційного ряду використовується метод



підсумування Фейнманівських діаграм [119], добре відомий з квантової теорії поля, що дає інтегральне рівняння (типу рівняння Дайсона) для  $\langle \mathbf{F} \rangle$  [110]:

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) - k_0^2 \varepsilon_f \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \mathcal{P} \tilde{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \xi_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \langle \mathbf{F}(\mathbf{r}_2) \rangle, \quad (1.21)$$

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 [110]:

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

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  $\xi$  ( $R_\xi(0) = 1$ ) [111].

Строго кажучи, кореляційними внесками вищих порядків можна знехтувати за умовами [110]:

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

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,

---

<sup>1</sup>Під слабкими флуктуаціями маються на увазі такі відхилення локальної проникності від  $\varepsilon_f$ , що виконується нерівність  $\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle / \langle \varepsilon \rangle^2 \ll 1$  [110, 111]. У інших випадках флуктуації вважаються сильними.

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 (1.21) та (1.13) переходять до  $k$ -простору, відокремлюючи  $\varepsilon_{\text{eff}}$  у білокальному наближенні [111]:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_f + \frac{1}{4\pi} \xi_{\text{eff}}^{(0)}, \quad (1.22)$$

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

$$\xi_{\text{eff}}^{(0)} = D_\xi k_0^2 \varepsilon_f \int_V d\mathbf{r} \mathcal{P} \tilde{\Gamma}(r) R_\xi(r). \quad (1.23)$$

В роботі [111] було використано наступну кореляційну функцію:

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

де  $\theta(r)$  – функція Хевісайда. Підставляючи її до (1.23), отримаємо [111]:

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

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 (1.20):

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

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 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):

$$(1 - c) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} + c \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} = 0; \quad (1.24)$$

дисперсія буде мати вигляд [111]:

$$D_{\xi} = 9\varepsilon_f^2 \left[ (1 - c) \left( \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} \right)^2 + c \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} \right)^2 \right]. \quad (1.25)$$

У квазістатичному наближенні  $\xi_{\text{eff}}^{(0)} = 0$ , тож рівняння (1.22) 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 [110, 111], при цьому розраховуючи також й ефективну намагніченість системи [114].

## 1.6. Метод компактних груп неоднорідностей

Метод компактних груп неоднорідностей (МКГ) був розроблений Сушком відносно недавно [1, 3, 4, 118], але вже зарекомендував себе як ефективний підхід для різних задач, пов'язаних з вивченням діелектричних характеристик макроскопічно однорідних та ізотропних гетерогенних систем: вивчення діелектричних властивостей систем анізотропних [3], неоднорідних твердих [4] та повністю проникних частинок [120], електричної провідності суспензій наночастинок [121]. В дещо іншій інтерпретації він також виявився успішним для аналізу механізмів молекулярного розсіяння світла в околі критичної точки рідина пара [118, 122–124].

Під терміном “компактна група” надалі 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 розрахунку напруженості електромагнітного поля у неоднорідному середовищі до підсумування ітераційних рядів лише від найбільш сингулярних (пропорційних дельта-функції Дірака) внесків пропагаторів. 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 задачу знаходження дійсної частини ефективної квазістатичної діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  системи  $\mathcal{D}_0$  з компонентами, що мають дійсні проникності. В рамках МКГ  $\varepsilon_{\text{eff}}$  можна визначати як з матеріального рівняння (1.13) [1], так і з вимоги рівності енергій заданого та гомогенізованого середовищ [4]. В даному розділі викладено підхід знаходження  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , представлений в роботі [1], де для обчислення середніх було використано ергодичну гіпотезу [36, 125], згідно з якою для макроскопічно однорідних та ізотропних дрібнодисперсних систем статистичне усереднення та усереднення за об'ємом еквівалентні. В роботі [4] показано, що аналогічні результати можна отримати в рамках статистичного підходу.

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 що 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-неперервна функція локального відхилення проникності від  $\varepsilon_f$ , викликане компактною групою в околі точки  $\mathbf{r}$ . Явний вигляд  $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$  залежить від структури компонентів розглядуваної системи.

Усереднене поле  $\langle \mathbf{E} \rangle$  знаходиться як квазістатичний ітераційний розв'язок інтегрального рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі (1.15) в системі  $\mathcal{S}$ , у якому замість виразу в квадратних дужках під інтегралом у правій частині (1.15) стоїть внесок компактної групи  $\delta\varepsilon$  [1, 2]. Сингулярний внесок в пропагатор (1.17) та перший внесок в його головну частину (1.18) описують ближні перевипромінювання всередині компактної групи; другий внесок

в головну частину описує дальні перевипромінювання між компактними групами [1, 4].

Ітераційний розв'язок рівняння (1.14) має наступний вигляд:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \sum_{p=1}^{\infty} \mathbf{E}_p(\mathbf{r}), \quad \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (1.26)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_p(\mathbf{r}) = & (-k_0)^{2p} \int_V d\mathbf{r}_1 \dots \int_V d\mathbf{r}_p \tilde{T}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) \dots \tilde{T}(|\mathbf{r}_{p-1} - \mathbf{r}_p|) \times \\ & \times \delta\varepsilon(\mathbf{r}_1) \dots \delta\varepsilon(\mathbf{r}_p) \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_p), \end{aligned} \quad (1.27)$$

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  $\tilde{T}$  (1.17) в  $p$ -ий член ітераційного розв'язку (1.27), останній можна записати у вигляді суми трьох доданків [1]:

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

де перший доданок включає лише сингулярні внески в (1.17) та після інтегрування з урахуванням властивостей дельта-функцій має вигляд:

$$\mathbf{E}_p^{(1)}(\mathbf{r}) = \left( -\frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{3\varepsilon_f} \right)^p (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^p \mathbf{E}_0(\mathbf{r}); \quad (1.28)$$

другий доданок містить добутки сингулярних внесків в (1.17) та перших внесків в головну частину (1.18); третій містить добутки всіх внесків в (1.17). Усереднюючи (1.26), можна показати [1, 4], що доданок  $\mathbf{E}_p^{(1,2,3)}$  дає внесок, не більший ніж  $(\varepsilon_f k_0^2 L^3/a)^p$ , де  $L$  – лінійний розмір системи та  $a$  – характерний лінійний розмір компактної групи. Цей вираз можна зробити скільки завгодно малим, шляхом відповідного вибору  $k_0$ , за умови скінченних розмірів  $L$ . Другий доданок  $\mathbf{E}_p^{(1,2)}$  для макроскопічно однорідних та ізотропних систем зануляється за рахунок особливості функціональної форми кутової частини підінтегрального виразу [1, 4].

Таким чином, після переходу до квазістатичної границі ( $\omega \rightarrow 0$ ) розрахунок  $\langle \mathbf{E} \rangle$  та  $\langle \mathbf{D} \rangle$  зводиться до усереднення ітераційного ряду (1.26), що складається лише з доданків  $\mathbf{E}_p^{(1)}$  (1.28) [1, 4]:

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = [1 + \langle Q(\mathbf{r}) \rangle] \mathbf{E}_0; \quad \langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_f [1 - 2\langle Q(\mathbf{r}) \rangle] \mathbf{E}_0, \quad (1.29)$$

де

$$Q(\mathbf{r}) \equiv \sum_{p=1}^{\infty} \left( -\frac{1}{3\varepsilon_f} \right)^p (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^p. \quad (1.30)$$

Підставляючи ці вирази до (1.13) отримаємо наступне рівняння для  $\varepsilon_{\text{eff}}$ :

$$\langle Q(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_{\text{eff}}}, \quad (1.31)$$

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 частинок дисперсної фази які для сферичних частинок можна виразити через ступінчасті функції Хевісайда  $\theta(r)$  [1, 2, 4]:

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = \Delta\varepsilon_0 \left[ 1 - \sum_{n=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|) \right] + \Delta\varepsilon_1 \sum_{n=1}^N \theta(R_1 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|), \quad (1.32)$$

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  $\delta\varepsilon$ :

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

де  $c \equiv N\langle\theta(R_1 - r)\rangle$  – об’ємна концентрація частинок. Після підстановки цього виразу в (1.29) задача зводиться до розрахунку суми ряду (1.30), що за умови  $|\Delta\varepsilon_j/3\varepsilon_{\text{eff}}| < 1$  збігається як сума геометричної прогресії:

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

Узагальнюючи на випадок, коли зазначена умова не виконується, ліву частину наведеного виразу можна трактувати як асимптотичний розклад правої (див. [4, 110]).

Остаточно рівняння (1.31) для  $\varepsilon_{\text{eff}}$  системи  $\mathcal{D}_0$  набирає наступного вигляду:

$$(1 - c)\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_0} + c\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_f}{2\varepsilon_f + \varepsilon_{\text{eff}}}. \quad (1.33)$$

Поклавши  $\varepsilon_f = \varepsilon_0$  ми одразу отримаємо співвідношення Максвела-Гарнета (1.2), а при  $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$  – співвідношення СМБ (1.4). В роботі [4] з використанням

варіаційного принципу Хашина-Штрікмана [58] 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 збігається 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 самим чином, що й частинки [40]. Умова  $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$  є основним припущенням СМБ. В рамках МКГ в ефективному середовищі розглядаються компактні групи – макроскопічні області, міжчастинкові кореляційні та поляризаційні ефекти в яких й формують  $\varepsilon_{\text{eff}}$  у квазістатичному наближенні [4]. Тобто, в рамках МКГ показано, що рівняння (1.4) застосовне до макроскопічно однорідних та ізотропних систем частинок довільної форми в квазістатичному наближенні.

Цей результат також дозволяє зробити наступне зауваження. Як вже було відмічено (див. розділ 1.2), результат СМБ (1.4) не задовольняє існуючі межі вищих порядків. З другого боку, згідно з [1, 2, 4], МКГ враховує всі міжчастинкові внески для макроскопічно однорідних та ізотропних гетерогенних систем в квазістатичному наближенні. Цю суперечність можна трактувати як пряму вказівку на вказаний в розділі 1.2 факт, що концепція концепція звуження меж з підвищенням порядку врахованих кореляційних внесків може бути хибною. Звідси випливає, що для оцінки меж допустимості значень  $\varepsilon_{\text{eff}}$  слід використовувати межі Хашина-Штрікмана, як найбільш надійний результат для макроскопічно однорідних та ізотропних систем.

Зазначимо також, що схема МКГ дуже схожа на схему SPFT, більш того в [4] показано, що рівняння (1.31) разом з умовою  $\varepsilon_f = \varepsilon_{\text{eff}}$  можна подати у наступному вигляді:

$$\left\langle \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon(\mathbf{r})} \right\rangle = 0, \quad (1.34)$$

що в точності відповідає умові SPFT (1.20) для стахостичного поля  $\xi$ . Нагадаємо, що в рамках SPFT співвідношення (1.20) є постулатом та не збігається з (1.31) при невідомому  $\varepsilon_f$ , а форма виколотої області при знаходженні представлення пропагатора повинна відповідати симетрії кореляційної функції  $\langle \xi(\mathbf{r}_1)\xi(\mathbf{r}_2) \rangle$ , як показано в [4]. В рамках МКГ рівність (1.34) знаходиться за допомогою варіаційного принципу Хашина-Штрікмана, 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  $\langle (\delta\varepsilon(\mathbf{r}))^p \rangle$ . Для макроскопічно однорідних ізотропних систем сферичних частинок в квазістатичному наближенні результати SPFT (1.24) та МКГ (1.33) для системи  $\mathcal{D}_0$  збігаються, але вже для макроскопічно однорідних та ізотропних систем еліпсоїдальних частинок результати будуть різні (див. [3, 111]).

### 1.7. Висновки

Для побудови багаточастинкової теорії, яка б могла описувати ефективні електрофізичні властивості багатозфазних 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 перетинаючими оболонками, яка виникає при побудові цієї моделі. Труднощі виникають також при вивченні ефекту електричної перколяції: незважаючи на те, що теорія перколяції має достатньо твердий математичний фундамент, задачі перколяції провідності в рамках цієї моделі часто можуть бути розв'язані лише числовими методами.

Теорії SPFT та МКГ в цьому плані показали себе як найбільш ефективні: вони дають можливість послідовним чином побудувати модель системи частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка шляхом моделювання розподілу локальної проникності та знайти ефективні властивості такої систем, розв'язуючи задачу розповсюдження електромагнітного поля в неоднорідному 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 систем, та показує себе як більш гнучкий підхід, з цієї точки зору. Крім цього в МКГ для замикання теорії використовуються фізичні міркування, на відміну від 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 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

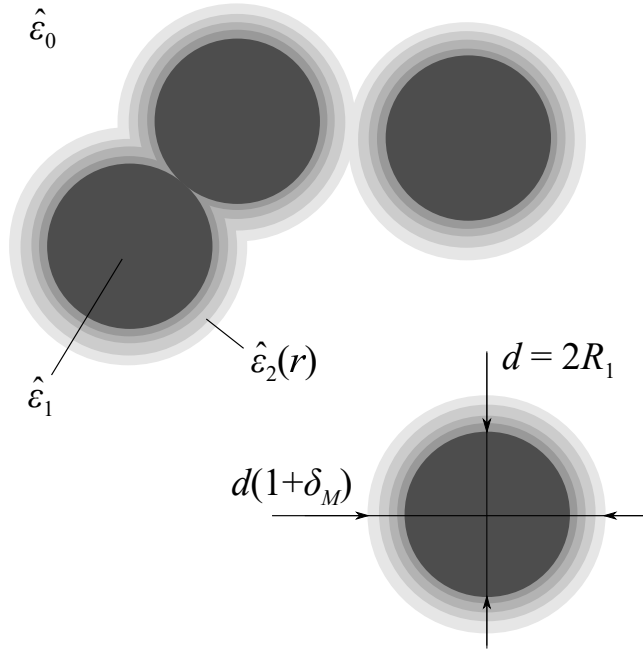


Рис. 2.1. Модель тривимірної макроскопічно однорідної та ізотропної системи частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка. Всі частинки знаходяться в однорідній матриці з проникністю  $\hat{\varepsilon}_0$  (біла область) та складаються з твердого ядра радіусом  $R_1 = d/2$  та проникністю  $\hat{\varepsilon}_1$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

частинки. Для електрично однорідних оболонок  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  набуває 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 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 кусково-гладкого розподілу  $\hat{\varepsilon}_2(r)$  переходом до границь  $M \rightarrow \infty$ ,  $|\delta_m - \delta_{m-1}| \rightarrow 0$  при  $\delta_M = \text{const}$  (див. розділ 2.4.2).

Для реалізації цих моделей в рамках МКГ необхідно спочатку узагальнити останній 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 (1.14) 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. Після підстановки цих рівнянь 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  $\hat{\sigma}(\mathbf{r}, \omega)$  – квазістатична комплексна провідність системи  $\mathcal{D}$ , яка пов’язана із квазістатичною комплексною діелектричною проникністю [125]

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

співвідношенням  $\hat{\sigma} = -i\omega\hat{\varepsilon}/4\pi$  [126]. Таке визначення комплексного струму задовольняє закону Ома у статичному наближенні ( $\omega \rightarrow 0$ ):

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

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

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

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

Таке визначення  $\mathbf{J}$  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 комплексні проникності мають структуру (2.5).

Підставляючи поле  $\mathbf{H}$  з третього рівняння Максвелла (2.3) у четверте (2.4) та записуючи локальне значення комплексної проникності  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  в системі  $\mathcal{S}$ , яка 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:

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

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 (1.16) та представлення (1.17) з  $\mathbf{k} = \sqrt{\hat{\varepsilon}_f} \mathbf{k}_0$ .

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

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

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  $\hat{\epsilon}_f$  та  $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$ :

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

Відкидаючи фізично непослідовний розв'язок  $\hat{\varepsilon}_f = 0$ , отримуємо

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

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

Останнє співвідношення може бути отримано й з варіаційного принципу Хашіна-Штрікмана, як вже зазначалось в розділі 1.6 для діелектричних систем, розглядаючи окремо проникність та провідність [4, 59].

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

## 2.4. Ефективна квазістатична діелектрична проникність системи

### 2.4.1. Випадок електрично однорідних оболонок

Внесок компактних груп  $\delta\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  для випадку електрично однорідних оболонок з розподілом (2.1) локальної комплексної проникності  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  в системі можна записати у наступному вигляді, використовуючи характеристичні функції  $\Pi_1$  та  $\Pi_2$ , областей, що зайняті, відповідно, всіма ядрами (всі чорні області на рис. 2.1) та всіма ядрами разом з їх оболонками (всі чорні та сірі області):

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

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

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

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

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

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 [36, 127]:

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

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  $F_n(\mathbf{r}; \mathbf{r}^n)$  ( $\mathbf{r}^n = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}$ ).

Для розглядуваної моделі сферичних частинок з твердими ядрами та вільно проникними оболонками у статистичній рівновазі можна використовувати функції розподілу системі твердих сфер з радіусом  $R_1$  [128, 129], які в рамках теорії масштабованих частинок (scaled particle theory [130]) в парному наближенні дають наступний результат для  $\phi$  [131]:

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

де  $\delta = (R_2 - R_1)/R_1$  – відносна товщина оболонок (див. рис. 1.3);  $\psi = (1 + \delta)^{-3}$ ;  $\phi_t = c(1 + \delta)^3 = c/\psi$ . Цей результат добре узгоджується з результатами отриманими в рамках методів Монте-Карло [132] та використовується надалі для розрахунків.

Для знаходження наступного остаточного рівняння для  $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$  макроскопічно однорідної та ізотропної тривимірної системи частинок з морфологією тверде

ядро - проникна електрично однорідна оболонка, підставимо вираз (2.13) для моментів  $\delta\hat{\varepsilon}$  до (2.12) та підсумуємо отриманий ряд:

$$(1 - \phi(c, \delta)) \frac{\hat{\varepsilon}_0 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_0} + c \frac{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_1} + (\phi(c, \delta) - c) \frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_{\text{eff}}}{2\hat{\varepsilon}_{\text{eff}} + \hat{\varepsilon}_2} = 0. \quad (2.16)$$

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

$$\begin{aligned} |\sigma_j - \sigma_{\text{eff}}| &\gg \frac{\omega}{4\pi} |\varepsilon_j - \varepsilon_{\text{eff}}|, \\ |\sigma_j + 2\sigma_{\text{eff}}| &\gg \frac{\omega}{4\pi} |\varepsilon_j + 2\varepsilon_{\text{eff}}|, \end{aligned} \quad (2.17)$$

для всіх компонентів системи ( $j = 0, 1, 2$ ), рівняння (2.16) зводиться до системи наступних двох дійсних рівнянь для ефективних квазістатичних провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  та діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , відповідно:

$$(1 - \phi) \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0} + c \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1} + (\phi - c) \frac{\sigma_2 - \sigma_{\text{eff}}}{2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2} = 0, \quad (2.18a)$$

$$(1 - \phi) \frac{\varepsilon_0 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_0}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_0)^2} + c \frac{\varepsilon_1 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_1}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_1)^2} + (\phi - c) \frac{\varepsilon_2 \sigma_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{eff}} \sigma_2}{(2\sigma_{\text{eff}} + \sigma_2)^2} = 0. \quad (2.18b)$$

Рівняння (2.18a) для електричної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  стає строгим у статичному наближенні ( $\omega \rightarrow 0$ ); у квазістатичному наближенні умови застосовності (2.17) для рівняння (2.18a) можна спростити:

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

За інших умов, для отримання співвідношень для квазістатичних  $\sigma_{\text{eff}}$  та  $\varepsilon_{\text{eff}}$  потрібен додатковий аналіз рівняння (2.16).

#### 2.4.2. Випадок електрично неоднорідних оболонок

Для отримання співвідношення для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  у випадку електрично неоднорідних оболонок з радіальним розподілом комплексної проникності спочатку залишимо внески компактних груп  $\delta\hat{\varepsilon}$  для випадку розподілу (2.2) оболонок, що складаються з  $M$  однорідних шарів, використовуючи характеристичні

функції  $\Pi_1$  та  $\Pi_{2,m}$  областей, зайнятих ядрами та ядрами разом з  $m$  найближчими до них шарами, відповідно:

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

де  $\Delta\hat{\varepsilon}_{2,m} = [\hat{\varepsilon}_{2,m} - \hat{\varepsilon}_f]$  ( $m = 1..M$ ) – різниця між комплексною діелектричною проникністю  $m$ -го шару та проникністю  $\mathcal{M}$ . Характеристичні функції  $\Pi_{2,m}$  мають ту саму форму, що й для однорідних оболонок (див. (2.14)):

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

та задовольняють наступним тотожностям:

$$\Pi_1\Pi_{2,m} = \Pi_1, \quad \Pi_{2,q}\Pi_{2,m} = \Pi_{2,q} \quad (q < m). \quad (2.19)$$

Тут  $\chi_{2,m}^{(n)}(\mathbf{r}) = \theta(R_{2,m} - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|)$  – одночастинкова характеристична функція  $n$ -ої частинки разом з її  $m$  найближчими до ядра шарами. Використовуючи тотожності (2.19), моменти  $\delta\hat{\varepsilon}$  можна записати у наступному вигляді:

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

де  $\phi(c, \delta_m) = \langle \Pi_{2,m}(\mathbf{r}) \rangle$  – об'ємна концентрація областей всіх ядер разом з їх  $m$  найближчими шарами, яка для сферичних частинок дається виразом (2.15). Підставляючи моменти (2.20) до (2.12), отримаємо наступне остаточне співвідношення для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  макроскопічно однорідної та ізотропної системи твердих ядер, покритих  $M$  концентричними проникними шарами, при перекритті яких домінуючими є найближчі до ядра шари:

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

Переходячи до границь  $M \rightarrow \infty$ ,  $|\delta_m - \delta_{m-1}| \rightarrow 0$  при  $\delta_M = \text{const}$  та вимагаючи, щоб  $\phi(c, u)$  була диференційована за  $u$  та дорівнювала  $c$  при  $u \rightarrow 0$ , отримуємо наступне інтегральне рівняння для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  системи частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка, де оболонки мають кусково-гладкий радіальний профіль комплексної проникності  $\hat{\varepsilon}_2(r)$ , а локальне 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  $u = (r - R_1)/R_1$ . Таке ж саме співвідношення можна отримати перейшовши до зазначених границь у виразі (2.20) для моментів  $\delta \hat{\varepsilon}$ :

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

та підставляючи цей вираз до (2.12). Для електрично однорідної оболонки ( $\hat{\varepsilon}_2(u) = \text{const}$ ) співвідношення (2.22) зводиться до (2.16) з  $\delta = \delta_M$ .

Якщо виконуються нерівності (2.17), в рамках теорії збурень рівняння (2.23) можна звести до системи двох рівнянь для  $\sigma_{\text{eff}}$  та  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , відповідно:

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

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

Зазначимо, що якщо ми не будемо використовувати граничні умови (2.11) для знаходження комплексної проникності  $\hat{\varepsilon}_f$ , з'являється свобода у виборі значення останньої. Її різні значення будуть давати різні співвідношення для  $\hat{\varepsilon}_{\text{eff}}$  згідно (2.10); так, наприклад, поклавши  $\hat{\varepsilon}_f = \hat{\varepsilon}_0$  отримаємо співвідношення типу Максвелла-Гарнетта (див. [1, 2, 4] та розділ 1.6) для модельних систем

частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка:

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

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

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

## 2.5. Висновки

Побудовано електродинамічну тривимірну модель макроскопічно однорідної та ізотропної системи немагнітних сферичних частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка на базі МКГ. Розглядалися два типи оболонок: електрично однорідні та неоднорідні з радіальним розподілом комплексної діелектричної проникності. Локальні значення комплексної проникності в точках перекриття компонентів визначається відстанню до найближчої частинки. Для отримання остаточних співвідношень, спершу МКГ узагальнено на випадок систем з провідними компонентами. Замикання теорії виконано, використовуючи граничні умови для нормальних компонент комплексного електричного поля на межі розділу допоміжної матриці та гомогенозованого середовища. Мікроструктура системи моделювалась, використовуючи характеристичні функції областей кожного з компонентів системи. В результаті отримано співвідношення для ефективної квазістатичної комплексної проникності розглядуваної модельної системи, як функцію від комплексних проникностей компонентів системи та їх об'ємних концентрацій. Форма частинок грала роль лише при розрахунку явного вигляду функції  $\phi$ , використовуючи відповідні функції розподілу; в загальному випадку, результати (2.16) та (2.22) можуть бути застосовані до будь-яких багатозфазних макроскопічно однорідних та ізотропних систем у квазістатичному наближенні з відповідною функцією  $\phi$ . Отримані результати є основою для подальшого аналізу.

Результати розділу представлено в публікаціях [133, 134].

Перед тим як застосовувати отримані результати до реальних систем, необхідно протестувати теорію на даних числових симуляцій, в яких відсутні похибки, пов'язані з неконтрольованими процесами та механізмами, що 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 результатів (2.18a) та (2.24) для квазістатичної електричної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  у випадку  $\sigma_0, \sigma_1 \ll \sigma_2$ , який є характерним для твердих композитних (ТКЕ) та полімерних композитних (ПКЕ) електролітів.

Тестування моделі виконується шляхом порівняння її результатів з широким масивом даних числових симуляцій [135–137] для залежностей об'ємної концентрації оболонок та статичної провідності розглядуваної модельної системи від концентрації ядер для різних діаметрів ядер та товщин оболонок двох типів: електрично однорідних [135, 137] та електрично неоднорідних з гаусовим радіальним профілем провідності [136].

Далі модель використовується для обробки та аналізу експериментальних даних для залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  від об'ємної концентрації дисперсної фази для різних типів композитних електролітів. Зокрема, наводяться результати її застосування до даних [138] з квазістатичної електричної провідності ТКЕ, утвореного диспергуванням частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в полікристалічну матрицю  $\text{LiI}$ , та аналізується питання фізичної інтерпретації цих результатів; наводяться результати застосування аналогічної процедури до опису експериментальних даних [7, 8] з концентраційних залежностей електричної провідності ПКЕ на основі поліетилен-оксиду (PEO) та PEO з приєднанням оксиметиленом (OMPEO) з додаванням солей  $\text{NaI}$  або  $\text{LiClO}_4$ . В якості наповнювачів виступали або провідні частинки NASICON ( $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_2\text{P}_{0.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_{12}$ ), або непровідні частинки  $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ , або поліакриламід (РААМ), що не змішувався з полімером матриці. Наприкінці розділу показується, як можна розширити можливості моделі на прикладі вивчення температурної залежності ефективної провідності ПКЕ OMPEO –  $\text{LiClO}_4$  – РААМ.

### 3.1. Тестування моделі за даними симуляцій RRN

Алгоритм симуляцій Random Resistor Network (RRN) [135–137] 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 рівноважним розподілом; якщо отримані координати передбачають перекриття поточного ядра 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 концентрична проникна оболонка з деякою товщиною та радіальним розподілом провідності.
- б) Генерація системи кубічних комірок на базі попередньо згенерованої моделі. Для цього розглядається тривимірний простір з тими ж розмірами, що й в попередньому випадку, розбитий на кубічні комірки із заданою довжиною ребра  $a$ . Цей простір накладається на попередньо згенеровану модель. Якщо центр комірки попадає в область ядра, вва-

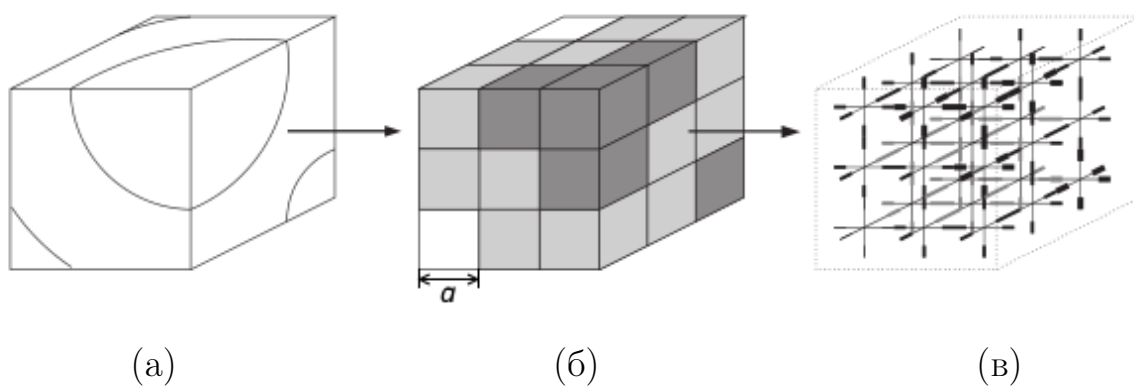


Рис. 3.1. Етапи алгоритму RRN: (а) модельна система частинок з морфологією тверде ядро - проникна оболонка; (б) її апроксимація системою кубів; (в) отримана тривимірна кубічна ґратка резисторів. Рисунок взято з [137]



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

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

Для адекватного тестування розвинутої теорії 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 при заданому абсолютному значенні товщини оболонок  $h$ , їх відносна товщина  $\delta$  після переходу від моделі (а) до моделі (б) змінюється. Дійсно, розглянемо об'єм  $V$ , в якому знаходяться  $N$  частинок, ядра яких мають радіус  $R_1 = d/2$ , а оболонки – товщину  $h = R_1\delta$ ; тоді  $c = (\pi/6)d^3N/V$  та  $\delta = 2h/d$ . Нехай на одне ядро припадає одна комірка з довжиною ребра  $d'$ ; об'ємна концентрація таких комірок дорівнює  $c' = d'^3N/V$ . Тоді вимога алгоритму  $c = c'$  виконується, якщо  $d' = (\pi/6)^{1/3}d$ . Відповідно, відносна товщина  $\delta' = 2h/d'$  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 значення

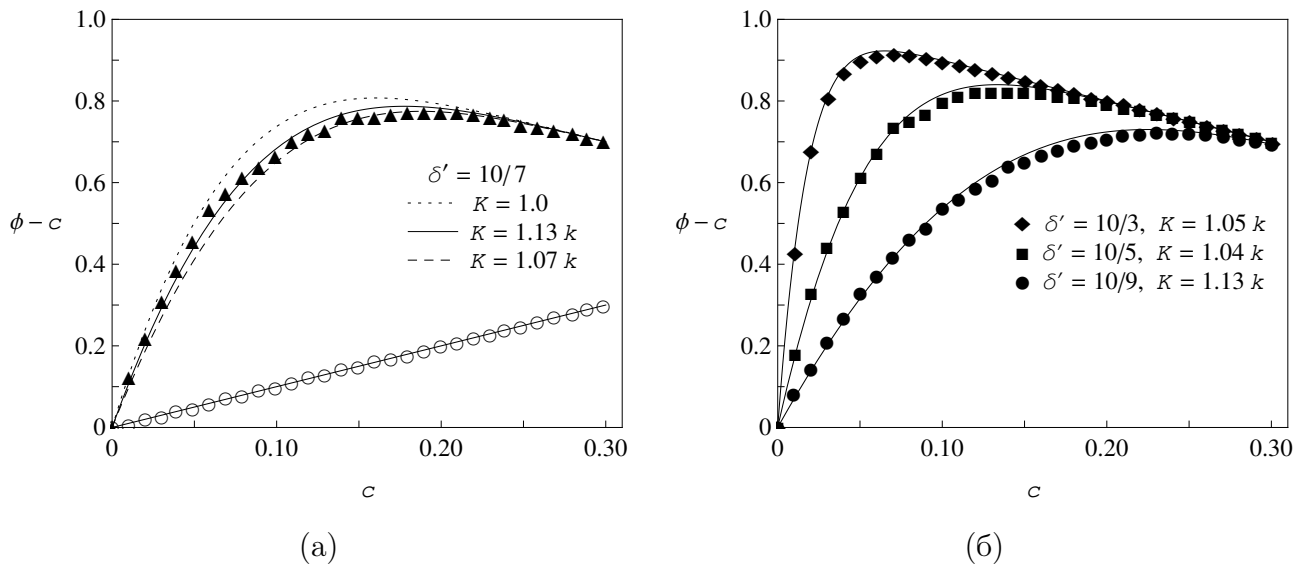


Рис. 3.2. Залежності об'ємних концентрацій оболонок  $\phi - c$  від об'ємної концентрації ядер  $c$  [137] при фіксованій товщині  $h = 5$  мкм та (а)  $d = 7$  ( $\blacktriangle$ ), (б)  $d = 3$  ( $\blacklozenge$ ),  $5$  ( $\blacksquare$ ), та  $9$  ( $\bullet$ ) мкм; пусті точки ( $\circ$ ) на рис. (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 (3.1))

$K$  до одиниці. Таким чином у загальному випадку виконується нерівність:

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

В симуляціях [135–137], довжини ребер комірок  $d'$  були  $0.5$  мкм, а діаметри ядер варіювалися від  $3$  до  $11$  мкм, тож відхилення  $K$  від одиниці повинні бути помітними.

Необхідність використання параметру  $K$  підтверджується порівнянням розрахунків залежності об'ємної концентрації оболонок  $\phi - c$  від об'ємної концентрації ядер  $c$ , отриманих в рамках RRN [137] та в рамках перевіреного теоретичного результату (2.15) (див. рис. 3.2). **Найбільша середньоквадратична похибка представлених найкращих обробок (неперервні лінії) дорівнює  $0.014$  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  $K$  задовольняють наведений вище нерівності (3.2).

### 3.1.1.2. Зміна електричних параметрів неоднорідних оболонок

У роботі [136] профіль провідності оболонок  $\sigma_2(u)$  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 профілю  $\sigma_2(u)$  та правило, за яким кожній комірці в області оболонки ставилось у відповідність значення провідності, не були зазначені у роботі [136], але, базуючись на наявному визначенні  $\sigma_2(u)$ , у найпростішій формі його можна записати у наступному вигляді:

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

Нехай  $n = h/d'$  є середнє число комірок, що припадають на радіальну товщину оболонки; центр першої найближчої до ядра 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 визначалась як значення функції  $\sigma_2(u)$  у точці  $u_i$  при відносній товщині  $\delta'$  у (3.3), тоді значення параметру  $\sigma'_{\max}$  в симуляціях [136] визначається точкою  $u_{n/2}$  (та  $u_{n/2+1}$ , якщо  $n$  непарне), а значення  $\sigma'_{\min}$  – точками  $u_1$  та  $u_n$ :

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

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

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

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

Тобто значення параметрів профілю (3.3) після переходу від системи (а) до системи (б) змінюються та залежать від деталей самого алгоритму. Ці деталі не були зазначені в роботі [136], тому для обробки даних, використовуючи

профіль (3.3), один з параметрів будемо вважати підгінним, а інший – фіксованим у значенні, даному в [136]; 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 (2.18a) для провідності систем частинок з електрично однорідними оболонками на даних симуляцій RRN [137]. На рис. 3.3 представлено результати обробки даних симуляцій [137] для концентраційних залежностей ефективної статичної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$ . Використані для симуляцій параметри подано в Таблиці 3.1. Результати для  $\sigma_{\text{eff}}$  на рис. 3.3а розраховані в рамках

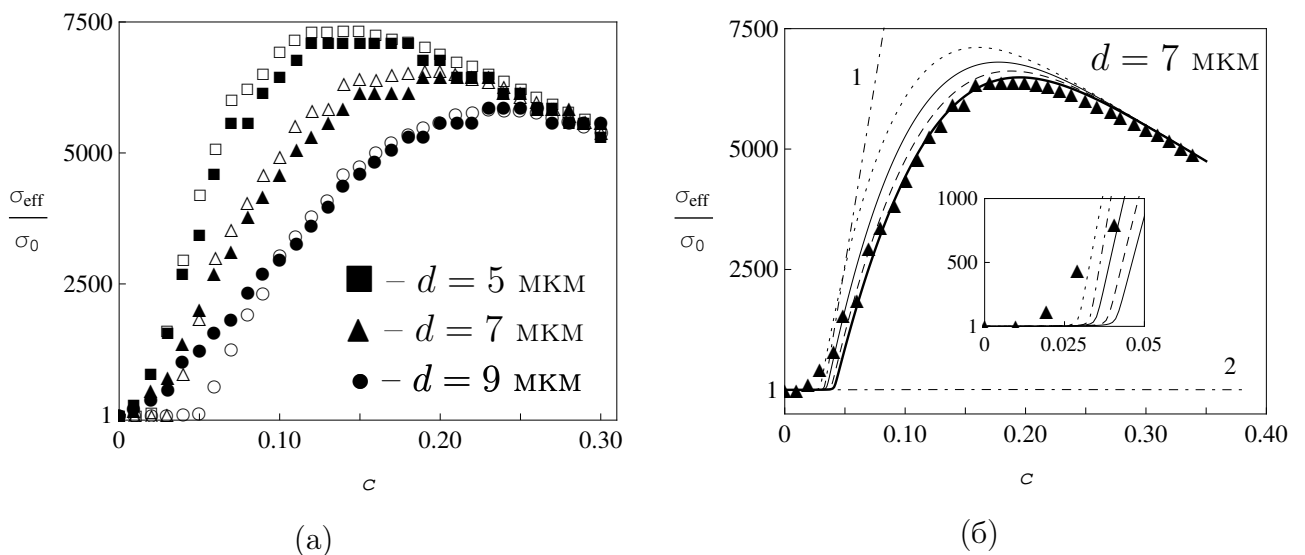


Рис. 3.3. Залежності ефективної статичної провідності від концентрації при фіксованій товщині оболонки  $h = 5$  мкм та різних діаметрах ядер частинок з електрично однорідними оболонками [137] (чорні точки) та їх обробка за (2.18a), використовуючи значення  $\phi$ , що (а) були отримані в рамках симуляцій (рис. 3.2б) (пусті точки) та (б) розраховані в рамках моделей з твердою (1.12) (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. 3.2a) оболонками. Штрих-пунктирна лінія 2 – результати, отримані в рамках рівняння типу Максвелла-Гарнетта (2.25)

**Значення провідностей компонентів системи, що  
використовувались в числових симуляціях RRN [135–137].**

Симуляції	$\sigma_0$ , СМ/см	$\sigma_1$ , СМ/см	$\sigma_2$ , СМ/см	$\sigma_{\min}$ , СМ/см	$\sigma_{\max}$ , СМ/см
[135, 137]	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-4}$		
[136]	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-12}$		$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-4}$

(2.18a) з використанням даних [137] для  $\phi$  (див. рис. 3.26) та при  $c \gtrsim 0.07$  добре узгоджуються з теорією (максимальна середньоквадратична відносна похибка дорівнює  $\approx 0.065$ ); нижче цієї концентрації розвинута теорія демонструє перколяційну поведінку з порогом перколяції  $c_c$ , що може бути знайдений із співвідношення (4.3) (див. розділ 4):  $\blacksquare - c_c \approx 0.020$ ;  $\blacktriangle - c_c \approx 0.034$ ;  $\bullet - c_c \approx 0.046$ . Згідно 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 [139].

Результати на рис. 3.3б показують, що 1) використання в якості  $\phi$  результату для моделі з твердими оболонками (1.12) 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 дещо знижує об'ємний внесок високопровідної фази та не враховувався у даній роботі.

Використовуючи лише один підгінний параметр  $K$ , в рамках (3.1) та (2.18a), вдається відновити дані всіх десятих серій симуляцій [135] (див.

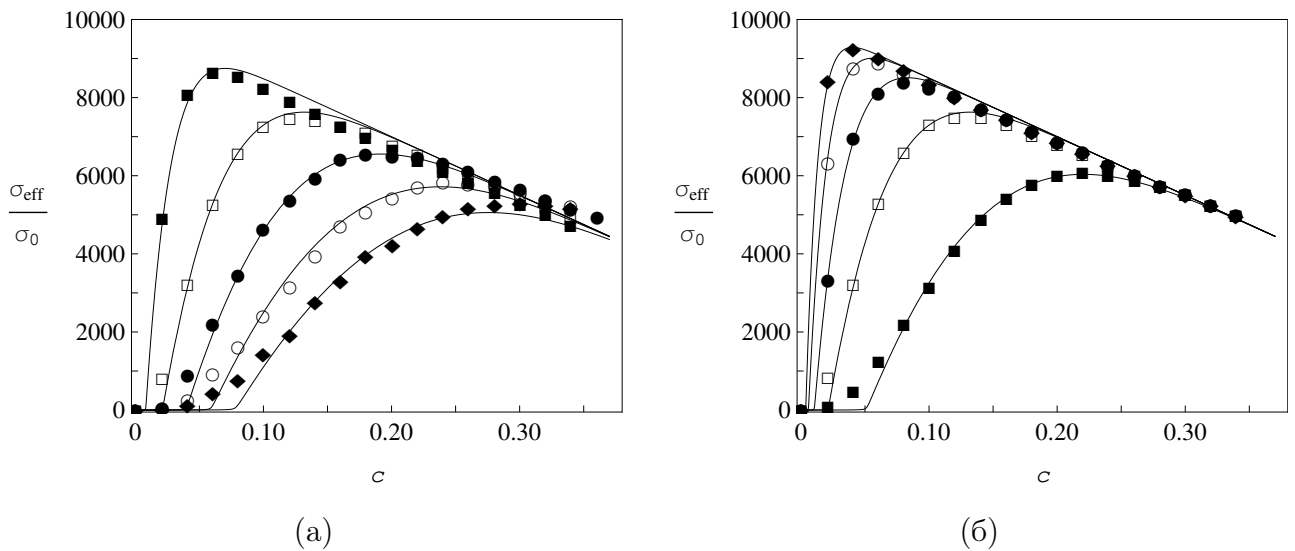


Рис. 3.4. Залежності ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  від концентрації  $c$ , отримані в рамках симуляцій [135] для частинок з електрично однорідними оболонками при (а)  $h = 5$  мкм та  $d = 3$  (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм; (б)  $d = 5$  мкм та  $h = 3$  (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм. Неперервні лінії – їх обробка за допомогою (2.18а), (2.15) та (3.1). Використані параметри наведені в Таблиці 3.2

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.

Таблиця 3.2

Параметри для обробки даних симуляцій, зображених на рис. 3.4 за формулою (2.18а).

(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

### 3.1.2.2. Аналіз екстремальної поведінки провідності

Значення провідностей компонентів, що були використані в розглядуваних симуляціях (див. Таблицю 3.1) є характерними для деяких типів композитних

електролітів та підкоряються умові  $\sigma_1 \ll \sigma_0 \ll \sigma_2$ , яка дозволяє істотно спростити (2.18a), переходячи до межі  $\sigma_1 \rightarrow 0$ :

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

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

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

Для серій експериментів [135] (рис. 3.4) графіки залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  від  $c$ , розраховані за (2.18a) та (3.5), не відрізняються.

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

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

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 (3.6) умов на положення максимуму  $c_{\text{max}}$  набирає вигляд:

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

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 набирає 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 [135] для залежностей  $c_{\text{max}}$  та  $\sigma_{\text{max}} = \sigma_{\text{eff}}|_{c=c_{\text{max}}}$  від  $c$  за співвідношеннями (3.7) та (3.5), відповідно.

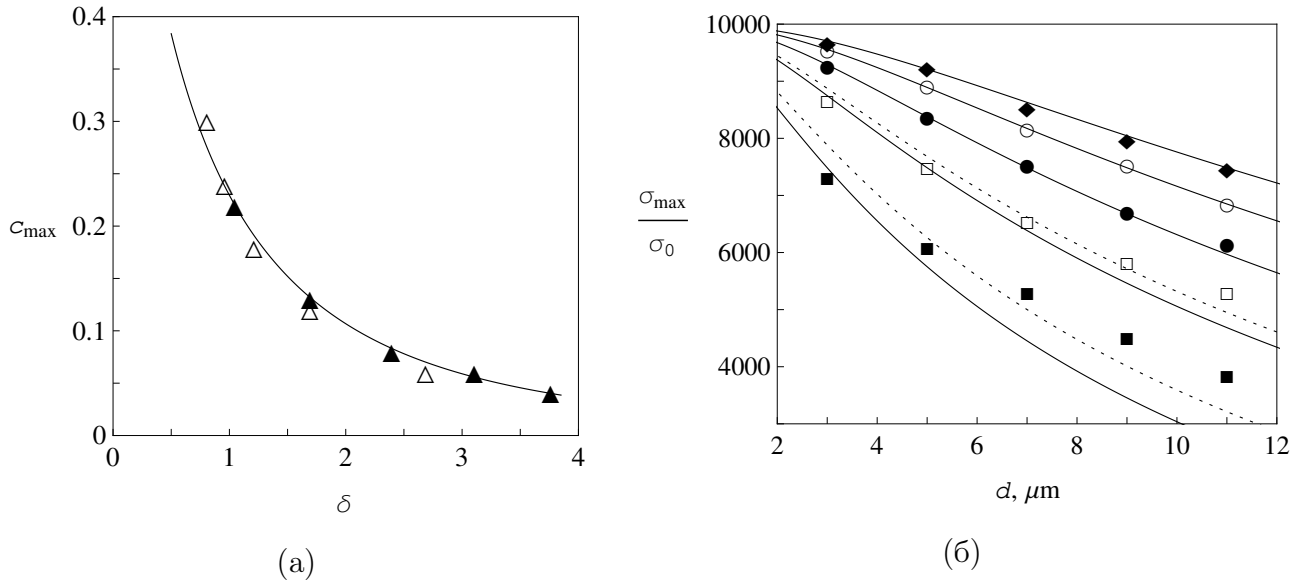


Рис. 3.5. Залежності [135] (а) положення максимуму провідності  $c_{\max}$  від  $\delta$ , взяті з даних на рис. 3.4а ( $\Delta$ ) та 3.4б ( $\blacktriangle$ ), та (б) значення  $\sigma_{\text{eff}}|_{c_c}$  в цій точці від  $d$  при фіксованих  $\sigma_2$  та  $h = 3$  ( $\blacksquare$ ), 5 ( $\square$ ), 7 ( $\bullet$ ), 9 ( $\circ$ ) та 11 ( $\blacklozenge$ ) мкм (див. рис. 3.4); неперервні лінії – їх обробки за (3.7), (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)

Отримані теоретичні результати дуже добре узгоджуються з даними симуляцій, що відображає внутрішню послідовність приведеної процедури обробки даних.

### 3.1.2.3. Випадок неоднорідних оболонок

На рис. 3.6 представлено обробки даних симуляцій [136] 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 (2.24), (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, рів-



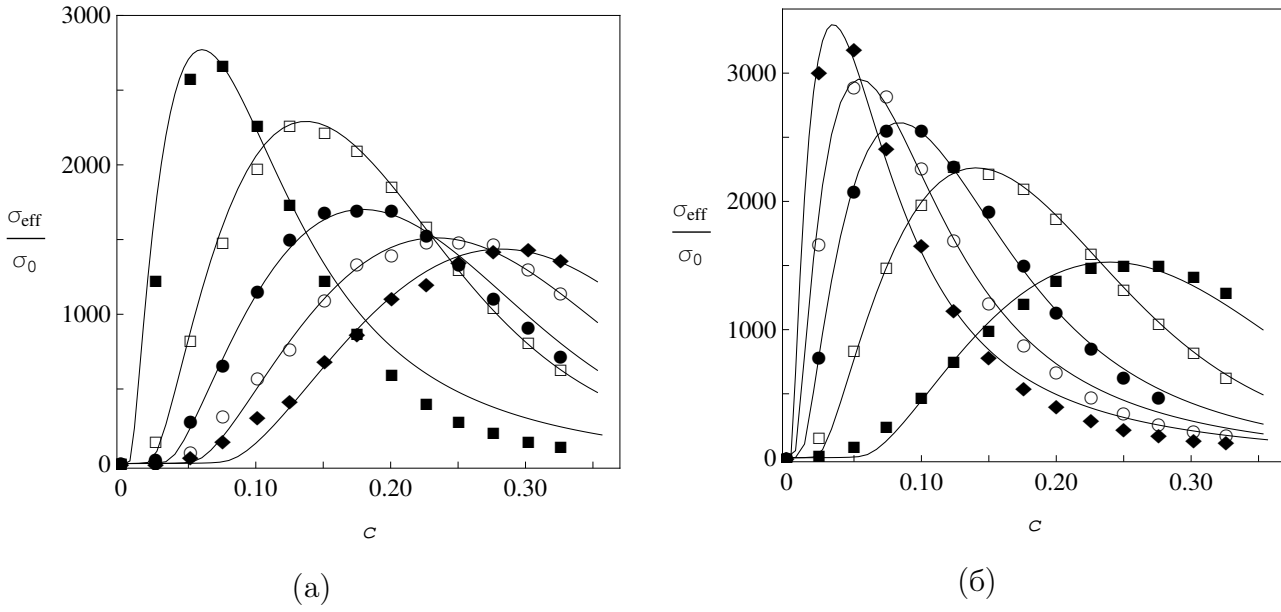


Рис. 3.6. Залежності ефективної статичної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  від концентрації  $c$ , отримані в рамках симуляцій [136] для частинок з профілем провідності оболонок гаусового типу при (а)  $h = 5$  мкм та  $d = 3$  (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм; (б)  $d = 5$  мкм та  $h = 3$  (■), 5 (□), 7 (●), 9 (○) та 11 (◆) мкм. Неперервні лінії – їх обробка в рамках профілю (3.3) та (2.24), (2.15), (3.1), (3.4). Використані параметри наведені в Таблиці 3.2

няння (3.4) дає, відповідно,  $\log_{10}(\sigma_{\text{max}}/\sigma_{\text{min}}) = 2(n - 2)/n \approx 1.78$  та 1.82 ( $\sigma'_{\text{max}}/\sigma'_{\text{min}} = 100$ ). 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 до перевірки застосовності теорії для аналізу експериментальних даних для реальних систем.

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

Спочатку розглянемо експериментальні дані для ефективної квазістатичної провідності ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  отримані Ліангом [138], який одним з перших продемонстрував можливість отримання немонотонного характеру  $\sigma_{\text{eff}}$  в таких системах. Для виготовлення експериментальних зразків ТКЕ

**Використані параметри для обробки даних симуляцій, зображених на рис. 3.6, за формулою (2.24) 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

LiI – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, спершу, суміші різних співвідношень 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, перемішувались, запікались при 550°C приблизно 17 годин, гасились до кімнатної температури та дробились. Все це виконувалось в сухій ємності, заповненій гелієм (вміст H<sub>2</sub>O та O<sub>2</sub> складав менше ніж 15 г/м<sup>3</sup>). Далі, зважена кількість порошку LiI – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 проводились при 1 кГц.

### 3.2.1. Процедура обробки експериментальних даних

На першому етапі, обробка експериментальних даних виконується в рамках рівняння (2.24) зі ступінчатим профілем провідності (що відповідає моделі багат шарової оболонки; див. рис. 2.1), кількість ділянок в якому поступово збільшується доки не будуть отримані достатньо добрі результати. Зокрема, для обробки даних ТКЕ LiI – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> були використані профілі  $z_2(u) = \sigma_2(u)/\sigma_0$  одношарової (однорідної) та двошарової оболонок, які у

безрозмірних змінних  $z_{2,i} = \sigma_{2,i}/\sigma_0$ ,  $z_1 = \sigma_1/\sigma_0$ ,  $z_0 = 1$  можуть бути записані наступним чином, використовуючи ступінчасту функцію Хевісайда  $\theta$ :

а) для однорідної оболонки:

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

що відповідає рішенню (3.5) у термінах введених безрозмірних змінних при  $z_{2,1} = z_2$ ;

б) для ступінчатого профілю двошарової оболонки (рис. 3.7):

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

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

Ступінчатий профіль (3.9) 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  $\delta_i$  (див. розділ 4.1.1), та має максимальний

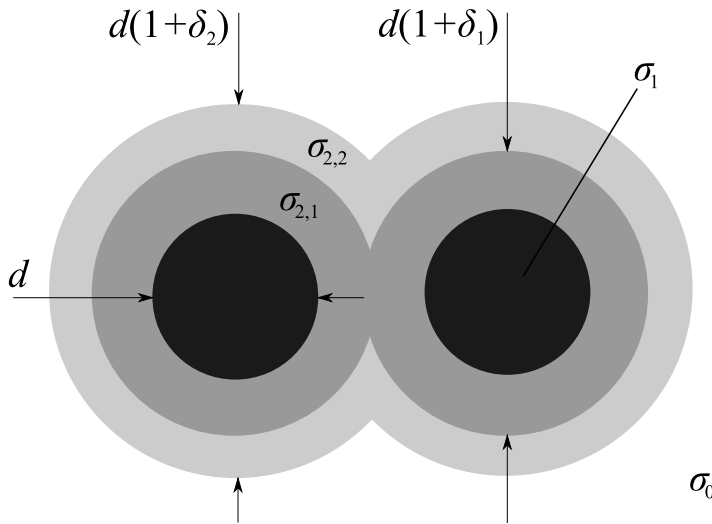


Рис. 3.7. Модель системи частинок, що складаються з ядер (чорні області) радіусом  $R_1 = d/2$  та провідністю  $\sigma_1$  та двох концентричних шарів (сірі області), що мають провідності  $\sigma_{2,1}$ ,  $\sigma_{2,2}$  та товщини  $h_1 = R_1\delta_1$ ,  $h_2 = R_1(\delta_2 - \delta_1)$ , відповідно

об'ємний внесок при концентрації  $c = c_{m,i}$ , яка визначається з рівняння

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

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. Для найбільш далекої від ядра оболонки ( $i = M$ ) поведінка  $z_{\text{eff}}$  на проміжку  $(c_{c,M}; c_{m,M})$  визначається співвідношенням між  $z_{2,M}$  та  $z_0 = 1$ . На проміжку  $(c_{m,i}; c_{c,i-1})$  ефективна відносна провідність  $z_{\text{eff}}$  зростає, якщо  $z_{2,i} < z_{2,i-1}$ , та спадає у протилежному випадку. Для найбільш близької до ядра оболонки ( $i = 1$ ) поведінка  $z_{\text{eff}}$  визначається відношенням між  $z_{2,1}$  та  $z_1$  на проміжку  $(c_{m,1}; c'_c)$ , де  $c'_c = 1/3$  – поріг перколяції для твердих ядер частинок в рамках МКГ (див. розділ 4.1.3). Використовуючи ці твердження за індукцією для кожної оболонки, концентраційний інтервал  $(c_{c,M}, 1/3)$  для ступінчатого  $M$ -шарового профілю можна розбити на  $M$  проміжків:

$$(c_{c,M}, 1/3) \simeq \bigcup_{i=1}^M (c_{c,i}, c_{c,i-1}), \quad c_{c,0} = c'_c = 1/3,$$

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  $z_{2,i+1}, z_{2,i-1} < z_{2,i}$  ( $z_{2,M+1} = z_0$ ;  $z_{2,0} = z_1$ ), 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 така екстремальна поведінка  $z_{\text{eff}}$  помітна лише для достатньо товстих оболонок з істотною різницею 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, в дисертаційній роботі вважається, що якщо різниця між провідностями сусідніх оболонок істотна, ці оболонки відображають різні ефекти.

Гладкий профіль є більш послідовним, з фізичної точки зору, ніж ступін-

чатий, тому далі профіль (3.9) згладжувався суперпозицією сигмоїд:

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

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 (3.10) набирає вигляд (3.9).

Всі параметри оболонок вважаються підгінними.

### 3.2.2. Результати обробки

Результати обробки даних [138] представлені на рис. 3.8 та у Таблиці 3.4. Добре відновити дані (з середньоквадратичною відносною похибкою  $\approx 0.15$ ) вдається використовуючи моделі зі ступінчатою (3.9) та неперервною (3.10) оболонками (штрихована та неперервна лінії, відповідно). Модель з електри-

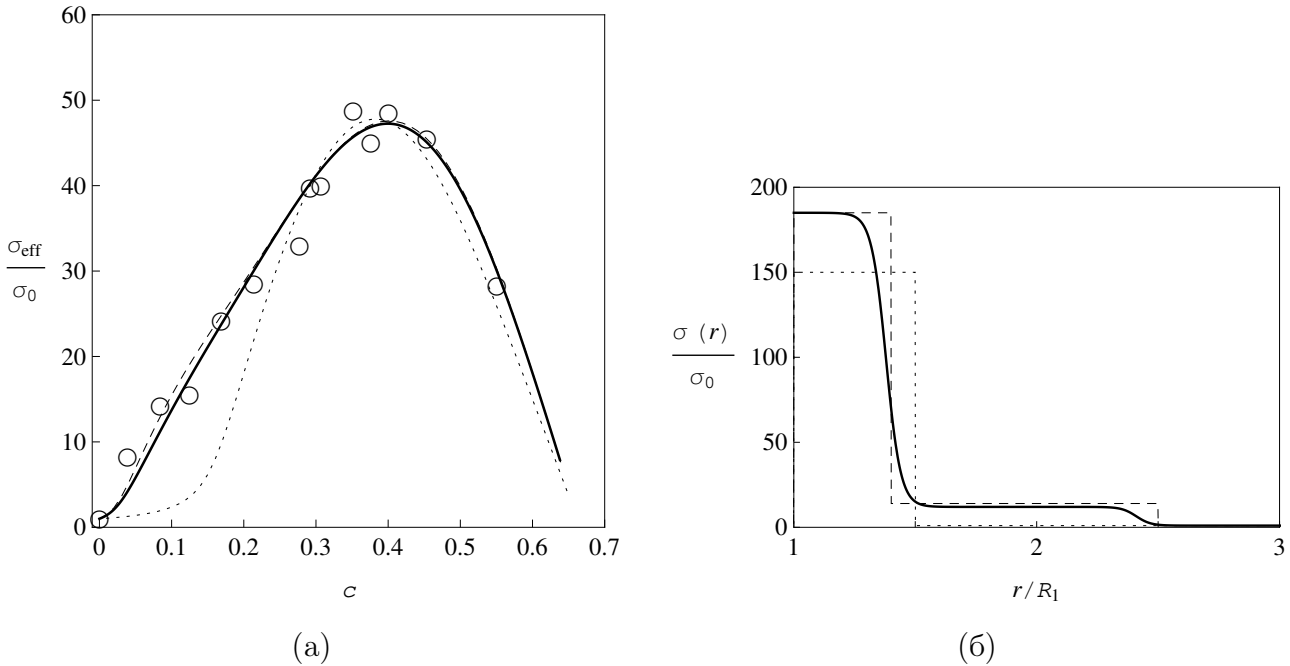


Рис. 3.8. (а) Залежність  $z_{\text{eff}}$  від  $c$  для ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [138] та (б) використані для її обробки одночастинкові профілі провідності частинок: точкові лінії – однорідний профіль (3.8); штриховані лінії – ступінчатий профіль (3.9); неперервні лінії – суперпозиція сигмоїд (3.10). Використані параметри приведені в Таблиці 3.4

Параметри, що використовувались для обробки даних [138] з  $\sigma_{\text{eff}}$  для ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  в рамках однорідної (3.8), ступінчатої (3.9), та сигмийної (3.10) моделей профілю  $z_2(u)$  при  $z_1 = 0$  та

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

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

чно однорідною оболонкою (3.8) 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  $c_{c,2} \approx 0.025$ . Тобто вже при досить малих концентраціях ядер майже весь матеріал матриці витісняється фазою дальньої частини оболонки. Це можна інтерпретувати наступним чином. Формально рівняння (2.24) для  $\sigma_{\text{eff}}$  цієї системи з отриманим профілем (3.9) можна представити у вигляді системи двох рівнянь у введених безрозмірних змінних:

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

Можна вважати, що перше рівняння описує модельну систему з однорідним профілем (3.8) оболонки, яка має провідність  $z_{2,1}$  та відносну товщину  $\delta_1$ , та матрицею з провідністю  $z_0^*$ , що залежить від концентрації за законом, визначеним другим рівнянням. Ця залежність для параметрів отриманих для ТКЕ  $\text{LiCl} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [138] показана на рис. 3.9. При відносно низьких концентраціях

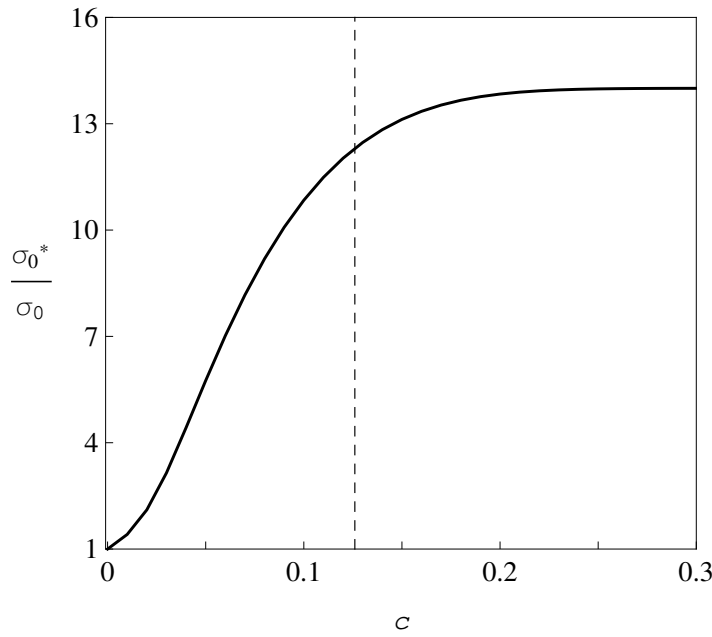


Рис. 3.9. Залежність провідності матриці  $z_0^*$  від  $c$  (неперервна лінія), згідно рівняння (3.11) для ступінчатого профілю на рис. 3.8б (див. Таблицю 3.4); штрихована лінія – положення порогу перколяції  $c_{c,1} \approx 0.126$  для внутрішньої оболонки

( $c \lesssim c_{c,1} \approx 0.126$ ) 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 (3.9); внутрішня частина останнього починає грати роль лише поблизу  $c_{c,1}$ . Тобто, можна вважати, що дальня від ядра частина отриманого двошарового 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 [88]; розвинення високопровідної мережі зв'язаних дислокацій, утворених механічним або термальним шляхом [5, 90, 91]; швидкий іонний транспорт уздовж поверхні розділу матриця-частинки та/або дислокацій [92, 93]; однорідне допування матриці за рахунок розчинення неоднорідностей та малих частинок [94–96] тощо.

Висока провідність найближчої до ядра ділянки може бути викликана формуванням області просторового заряду (великої концентрації точкових

дефектів) за рахунок адсорбції (десорбції) [140]; швидким іонний транспорт уздовж границь частинка - матриця за рахунок пошкодження структури матриці [92, 141]; стабілізацією провідних нерівноважних станів за рахунок прилеглих частинок [106, 142]; формуванням нової “суперструктури” за рахунок хімічних реакцій у міжфазній області [143] тощо. Зокрема, для ТКЕ  $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$  отримані оцінки ( $\delta_1 = 0.4$  та  $x_{2,1} = 185$ ) задовольняють результатам [144, 145] ( $\delta = 0.4$ ,  $x_2 = 324$ ), 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. 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  $60^\circ\text{C}$ . РААМ отримувався полімеризацією акриламіда в ацетонітрильному розчині використовуючи пероксид бензолу, після чого він 48 годин висушувався при  $100^\circ\text{C}$ . Всі етапи проходили у наповненій аргоном сухій ємності.

Провідність зразків вимірювалась методами імпедансної спектроскопії у частотному проміжку від 5 Гц до 13 МГц. Мікроструктура зразків вивчалася методом рентгенівської дифрактометрії. 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:

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



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

### 3.3.1. Результати обробки концентраційних залежностей

Результати обробки даних [7, 8] для ПКЕ на основі РЕО з частинками NASICON та  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлені на рис. 3.10а; використані параметри та відповідні значення  $R^2$  подано у таблиці 3.5. Для отримання достатньо добрих результатів (мінімальне значення  $R^2$  дорівнює 95%) необхідно використовувати ступінчасту (3.9) або неперервну (3.10) моделі двошарових оболонок (лінії 1с, 1d, 2b, 2с, 2d); модель (3.8) однорідної оболонки (лінії 1а, 1b, 2а) не

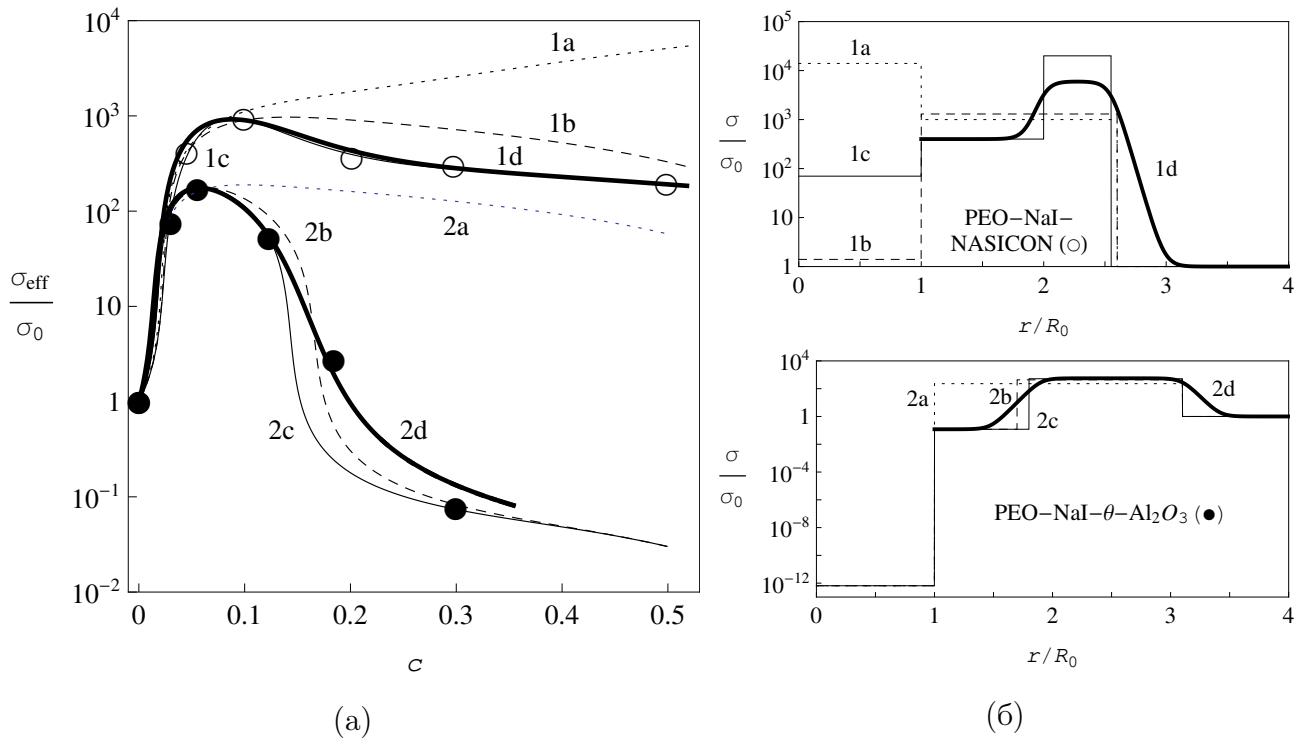


Рис. 3.10. (а) Залежності відносної ефективної провідності  $z_{\text{eff}}$  від об'ємної концентрації включень  $c$  для ПКЕ РЕО-NaI-NASICON (○) [7] та (РЕО)<sub>10</sub>-NaI- $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●) [8], та їх підгонки в рамках моделей однорідної (3.8), двошарової (3.9) та неперервної (3.10) оболонок. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності. Позначення вказують на використані з таблиці 3.5 параметри

Параметри, що були використані для обробки даних [7, 8] з концентраційних залежностей для ПКЕ при  $t = 25^\circ\text{C}$  в рамках моделей однорідної (3.8), двошарової (3.9) та неперервних (3.10) 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 ( $\sigma_0 \approx 9.86 \times 10^{-9}$ СМ/СМ)							
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> ( $\sigma_0 \approx 1.54 \times 10^{-8}$ СМ/СМ)							
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.

спроможна навіть якісно відновити шукані залежності. Для ПКЕ з включеннями РААМ [7, 8] (див. рис. 3.11) потрібно використовувати ступінчатий профіль щонайменш тришарової оболонки (3.12) для отримання адекватних результатів (найменше значення  $R^2 \approx 92.3\%$ ).

Використання моделі неперервної оболонки дає змогу отримати форму профілю провідності оболонки (див. рис. 3.10б, 3.11б, неперервні лінії) дуже схожу на використаний в розділі 3.2 гаусів профіль (3.3). Однак, для розгля-

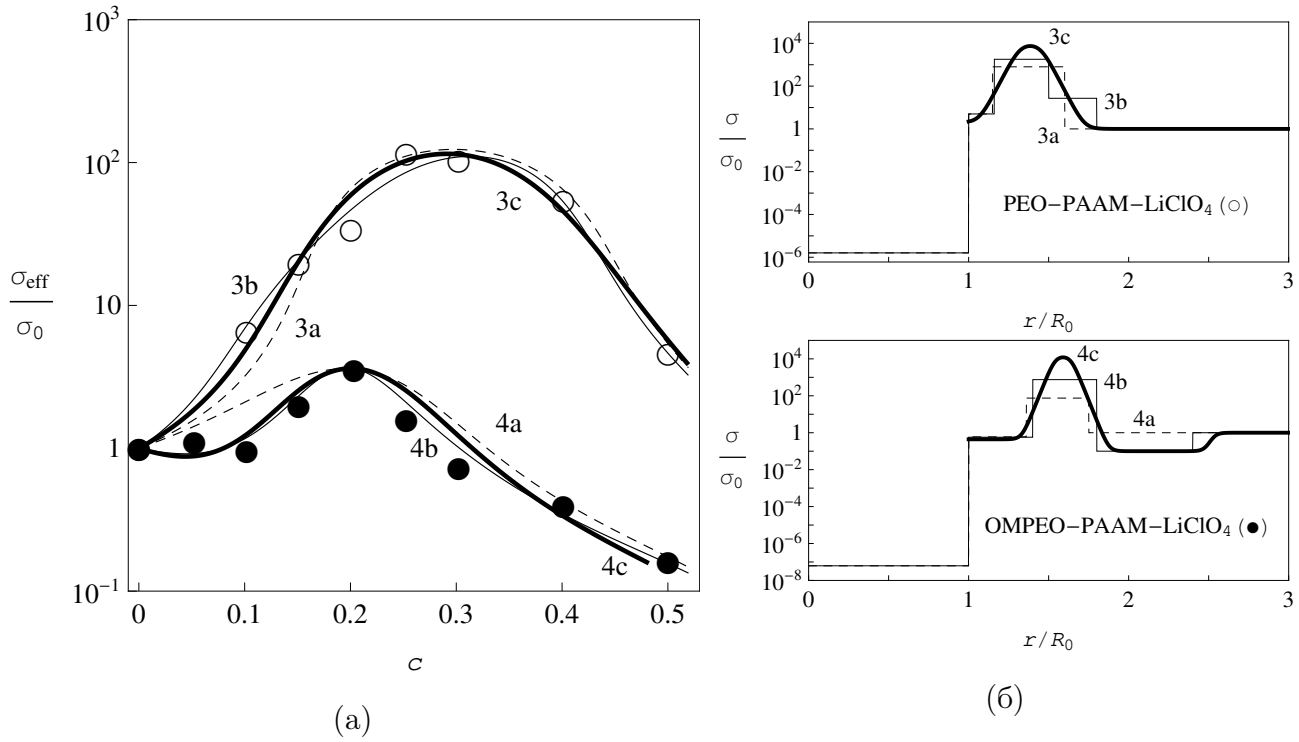


Рис. 3.11. (а) Залежності відносної ефективної провідності  $z_{\text{eff}}$  від об'ємної концентрації включень  $c$  для ПКЕ PEO-LiClO<sub>4</sub>-РААМ (○) [7, 8] та OMPEO-LiClO<sub>4</sub>-РААМ (●) [8], та їх підгонки в рамках моделей двошарової (3.9), тришарової (3.12) та неперервної (3.13) оболонки. (б) Відповідні одночастинкові профілі провідності. Позначення вказують на використані з таблиці 3.6 параметри

нутих ПКЕ такі профілі не призводять до значного покращення результатів для  $z_{\text{eff}}$  у порівнянні зі ступінчастим профілем (див. значення  $R^2$  в таблицях 3.5, 3.6).

Отримані ступінчасті 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 провідність матриці. Цей результат узгоджується з експериментально перевіреним фактом [84] 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

Параметри, що були використані для обробки даних [7, 8] з концентраційних залежностей для ПКЕ при  $t = 25^\circ\text{C}$  в рамках моделей двошарової (3.9), тришарової (3.12) та неперервної (3.13) 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 ( $\sigma_0 \approx 6.12 \times 10^{-7}$ СМ/см)									
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 ( $\sigma_0 \approx 1.61 \times 10^{-5}$ СМ/см)									
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.

розчиненої солі в цих областях.

Найближча до ядер ділянка  $z_2(u)$  описує сумарний ефект кількох можливих процесів: затруднення руху сегментів полімерних ланцюгів в безпосередньому околі поверхні твердих частинок (так званий “stiffening effect” – ефект затвердіння [8, 84]), що веде до зниження локальної провідності; залежність цього значення від провідних властивостей частинок, а отже і природи міжфазної поверхні; нерегулярність форми частинок. Крім цього, отримане на основі наших обробок значення провідності  $\sigma_1 \approx 0.690$  мкСМ/см для частинок NASICON в ПКЕ суттєво відрізняється від їх провідності  $\sigma_1 \approx 138$  мкСМ/см

до диспергування в ПКЕ. Цей результат вказує на формування на поверхні частинок тонкої слабопровідної оболонки, що підтверджується експериментальними дослідженнями [142]. Аналогічний ефект спостерігається й для глобул РААМ: за рахунок формування комплексів катіонів  $\text{Li}^+$  з ланцюгами РААМ, ядра РААМ- $\text{LiClO}_4$  непровідні, та мають при кімнатній температурі провідність  $\sigma_1 \sim 1 \times 10^{-12} \text{ См/см}$  [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  $s$ . 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 молекулами 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 ділянка  $z_2(u)$  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  $z_{\text{eff}}$  від  $s$  для ПКЕ.

У силу різної фізичної природи задіяних механізмів, параметри різних ділянок  $z_2(u)$  повинні по-різному залежати від температури. Це припущення відкриває додаткові можливості для подальшого тестування та розширення теорії та досліджується на прикладі температурної залежності  $z_{\text{eff}}$  для ПКЕ ОМРЕО –  $\text{LiClO}_4$  – РААМ (після отжигу) [8].

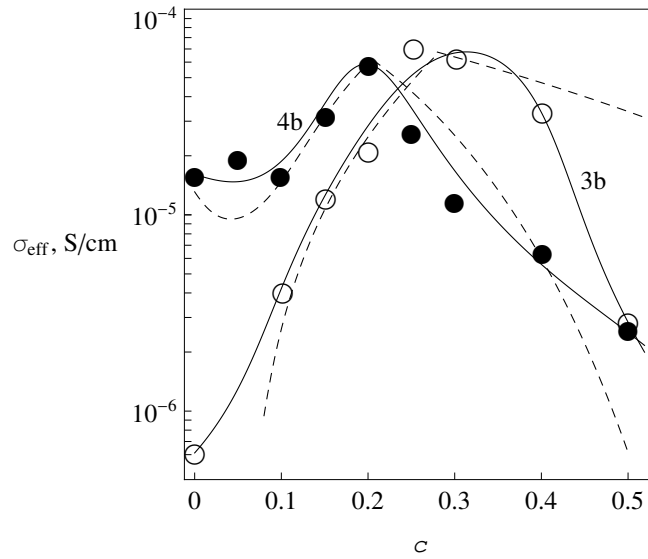


Рис. 3.12. Порівняння результатів моделі тришарової оболонки (неперервні лінії 3b та 4b, див. таблицю 3.6) з модифікованою для ПКЕ теорією Накамури Нана Вічорека [8] (штрихована лінія, див. таблицю 7 та рис. 10 у [8]) на прикладі обробки даних [8] для PEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (○) та OMPEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (після отжигу) (●) при 25°C

### 3.3.2. Аналіз температурних залежностей

Оскільки три ділянки профілю  $z_2(u)$  для ПКЕ OMPEO – LiClO<sub>4</sub> – РААМ (після отжигу) [8] та фаза матриці формуються процесами в областях з різними ступенями аморфності, температурну залежність кожного з параметрів  $z_{2,m}$  та  $z_0$  цих ділянок можна незалежно моделювати за допомогою трипараметричного емпіричного закону Фогеля-Таммана-Фульхера (ФТФ), який зазвичай застосовується для моделювання температурної залежності провідності аморфізованих систем [89]:

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

де  $T$  – температура середовища;  $A$ ,  $B$ ,  $T_0$  – підгінні параметри закону ФТФ. Вважається, що  $A$  пов'язаний з концентрацією носіїв струму та слабо залежить від температури [146],  $B$  пов'язаний з енергією сегментарної рухливості полімерних ланцюгів [147],  $T_0$  – зазвичай на 50–100 градусів відрізняється від температури скловання полімеру [8]. Ці параметри для провідно-

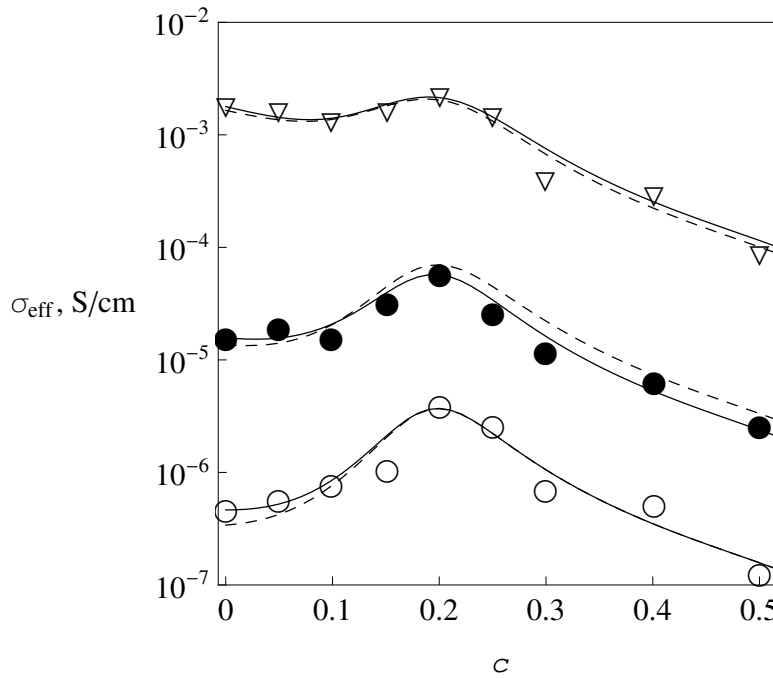


Рис. 3.13. Ізотермічні залежності ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  від  $c$  для ПKE OMPEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (з молярною концентрацією LiClO<sub>4</sub> 10 %, після отжигу) [8] при  $T = 273$  К (○), 298 К (●) та 373 К (▽) та їх обробка в рамках закону ФТФ (3.14) (штриховані лінії) з параметрами, вказаними в таблиці 5 в роботі [8], та моделі (2.24) з тришаровим ступінчастим профілем (3.12) з параметрами, вказаними в таблиці 3.7 (неперервні лінії)

стей розглядуваних ділянок  $z_{2,m}(T)$  та матриці  $z_0(T)$  знаходяться шляхом обробки трьох ізотерм  $z_{\text{eff}}(c, T)$  в рамках моделі з тришаровим ступінчастим профілем (3.12) при фіксованих значеннях інших параметрів моделі (див. таблицю 3.6). На рис. 3.13 представлені результати обробки ізотерм ПKE OMPEO – LiClO<sub>4</sub> – РААМ [8] (використані параметри представлені в таблиці 3.7). З рисунку видно, що 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 (3.14) для  $z_{\text{eff}}$  на всьому проміжку температур (штрихована лінія), що було запропоновано в [8].

Значення параметрів ФТФ для  $\sigma_0$  та  $\sigma_{2,m}$  (таблиця 3.8), розраховані за отриманими з обробки ізотерм даними (таблиця 3.7), дозволяють відновити температурні залежності  $z_{\text{eff}}$  з різними фіксованими концентраціями РААМ

**Значення провідностей, що були використані для підгонок ізотерм  
концентраційних залежностей  $\sigma_{\text{eff}}$  для ПКЕ  
ОМРЕО–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (рис. 3.13).**

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

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

в усьому дослідженому температурному інтервалі (рис. 3.14). Всі отримані значення параметрів ФТФ лягають у допустимі границі, вказані у [8] для всіх зразків ОМРЕО–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 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). Це може свідчити про прояв поблизу цих концентрації більш тонких ефектів, які теорія не бере до уваги. Для відновлення цих же даних  $z_{\text{eff}}$  тільки в рамках формули ФТФ (3.14), 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 ОМРЕО ( $B = 1200 \text{ K}$  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 наслідком залежності електричних властивостей матриці від концентрації РААМ.



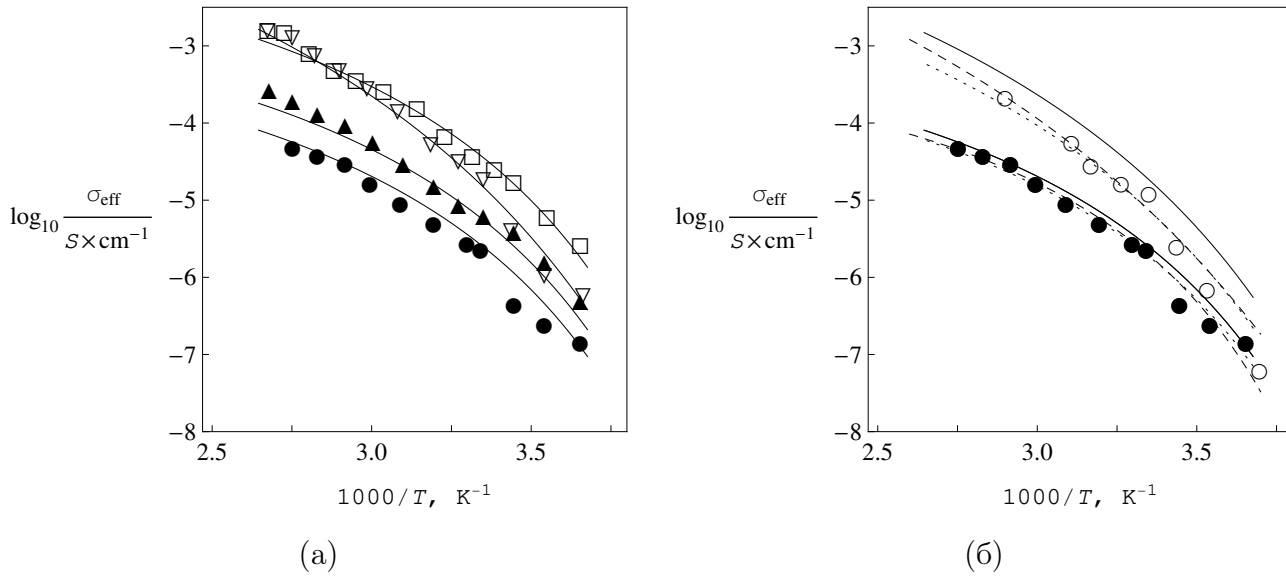


Рис. 3.14. Ізохоричні залежності ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$  від  $T$  для ПКЕ ОМРЕО–LiClO<sub>4</sub>–РААМ (з молярною концентрацією LiClO<sub>4</sub> 10 %, після отжигу) [8] при  $c = 0.05$  ( $\nabla$ ), 0.10 ( $\circ$ ), 0.25 ( $\square$ ), 0.40 ( $\blacktriangle$ ) та 0.50 ( $\bullet$ ) та їх обробка в рамках тришарової моделі порфілю (3.12) (неперервні лінії), вважаючи, що провідності складових підкоряються закону ФТФ (3.14) з параметрами, представленими у таблиці 3.8. Точкові лінії на рис. (б): те ж саме, але з використанням сталого множника для  $\sigma_{\text{eff}}$ : 0.40 та 0.75 при  $c = 0.10$  та 0.50, відповідно; штриховані лінії, на рис. (б): підгонки за формулою ФТФ (3.14), використовуючи параметри з таблиці 5 в [8]

Таблиця 3.8

### Параметри ФТФ, отримані для ПКЕ ОМРЕО–LiClO<sub>4</sub>–РААМ

Складова	$A$ , $\text{См} \cdot \text{К}^{1/2} / \text{см}$	$B$ , К	$T_0$ , К
Матриця, $\sigma_0$ <sup>a</sup>	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 %.

### 3.4. Висновки

Показано, що отримані співвідношення (2.18а), (2.24) для статичної ефективної провідності спроможні повністю відтворити дані симуляцій в рамках

алгоритму RRN, беручи до уваги особливості використаного в симуляціях алгоритму та пов'язані з цим проблеми відображення результатів моделі на дані симуляцій. Це свідчить про послідовність досліджуваної моделі та можливість застосовувати її для аналізу ефективної провідності реальних систем.

Продемонстровано застосовність теорії для обробки експериментальних даних з ефективної квазістатичної провідності ТКЕ LiI – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [138] та ПКЕ PEO–NaI–NASICON, (PEO)<sub>10</sub>–NaI– $\theta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PEO–LiClO<sub>4</sub>–РААМ та ОМРЕО–LiClO<sub>4</sub>–РААМ [7, 8]. Зроблено і аргументовано припущення, що отримані за результатами такої обробки профілі провідності оболонок можуть бути використані для аналізу ролі різних фізико-хімічних механізмів у формуванні ефективної провідності  $\sigma_{\text{eff}}$ .

Зокрема, для ТКЕ LiI – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> профіль електричної провідності оболонки має дві ділянки. Дальня ділянка 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 [144, 145].

Для досліджуваних ПКЕ результати обробки показують наявність двох трьох чітко виражених ділянок в отриманих профілях провідності. Центральна ділянка (дальня, у випадку тільки 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 значення локальної провідності від провідних властивостей частинок, а отже і природи міжфазної поверхні; нерегулярність форми частинок. Найвіддаленіша ділянка для ПКЕ ОМРЕО – LiClO<sub>4</sub> – РААМ ефективно відображає залежність провідності матриці від  $c$ , що може бути викликана зв'язуваннями іонами солі поодино-

ких молекул РААМ, розподілених в матриці поза межами глобул РААМ [8].

Області, що відповідають різним ділянкам профілю для ПКЕ ОМРЕО –  $\text{LiClO}_4$  – РААМ, мають 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 [134, 148].

## 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 проникними оболонками, для яких виконується умова  $\sigma_0 \ll \sigma_2 \leq \sigma_1$ . Зокрема, аналізуються залежності порогу перколяції та перколяційних 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 подальшого аналізу перейдемо до безрозмірних змінних  $x = \sigma_{\text{eff}}/\sigma_1$ ,  $x_i = \sigma_i/\sigma_1$  ( $i = 0, 1, 2$ ) та розглянемо спочатку ефективну провідність для випадку електрично однорідних оболонок (2.18a):

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

##### 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

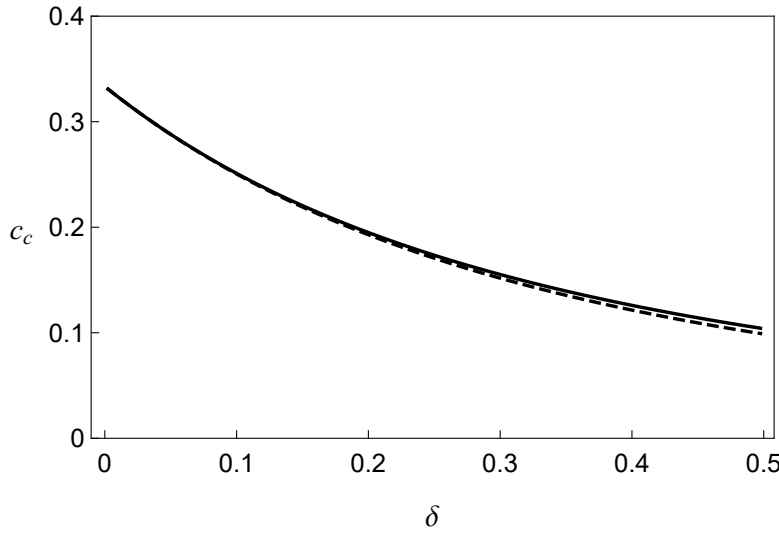


Рис. 4.1. Залежність положення порогу перколяції  $c_c$  від  $\delta$  в рамках співвідношення (4.3) для функції  $\phi$  (2.15) для системи з проникними оболонками (неперервна лінія) та (1.12) для системи з твердими оболонками (штрихована лінія)

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 системи твердих ядер  $c'_c = 1/3$ , що збігається зі значенням порогу для СМБ (див. розділ 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 знаходження  $c_c$

може бути використана функція  $\phi_t$  (1.12) 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  $\delta$ , розв'язок (4.2) для  $x$  набуває 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 наступний розв'язок 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

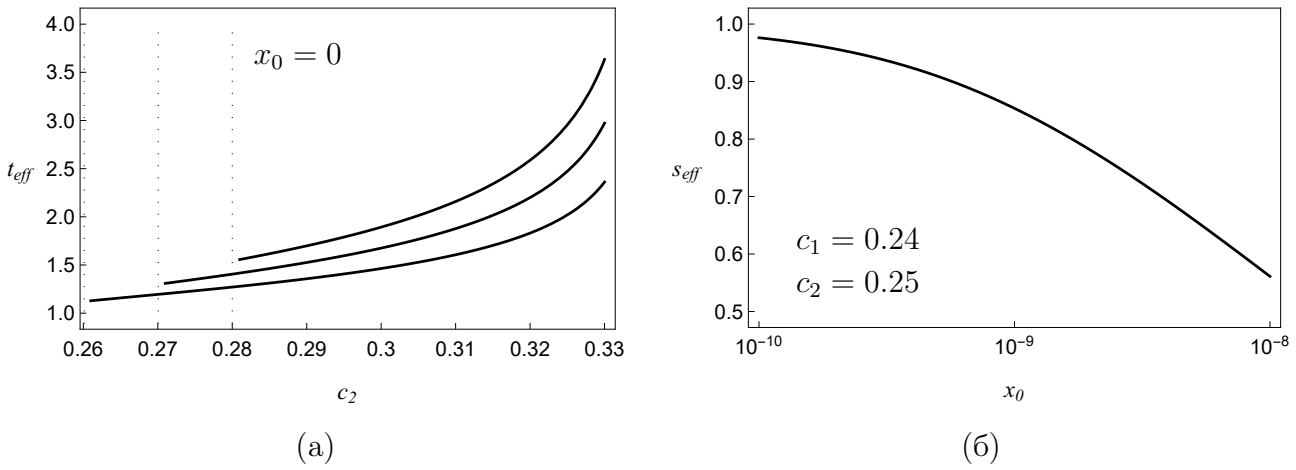


Рис. 4.2. Залежності ефективних критичних індексів: (а)  $t_{\text{eff}}$  від  $c_2$  при фіксованому  $c_1$  та непровідній матриці ( $x_0 = 0$ ); (б)  $s_{\text{eff}}$  від  $x_0$  з фіксованими  $c_1$  та  $c_2$ . Вертикальні точкові лінії відповідають значенням  $c_1$ ;  $\delta = 0.1$  ( $c_c \approx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

концентрацій, на якому вони вимірюються (рис. 4.2):

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

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

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 для цього індексу та індексу  $s_{\text{eff}}$  за (4.6а) та (4.1) (рис. 4.2б) узгоджуються з їх типовими значеннями (див. розділ 1.3). Зазначимо, що поріг перколяцій  $c_c$ , знайдений згідно такої процедури, може перевищувати його дійсне значення.

#### 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 рід-

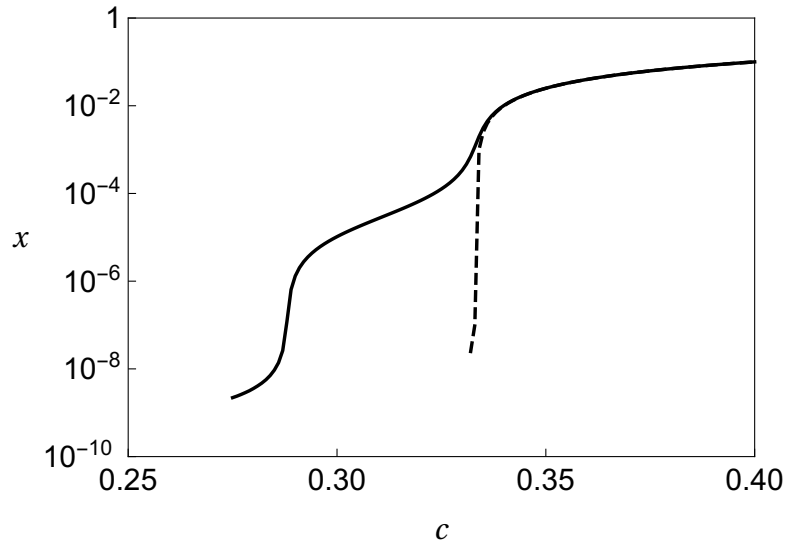


Рис. 4.3. Ефекти перколяції (штрихована лінія,  $\delta = 0$ ) та “подвійної” перколяції (неперервна лінія,  $\delta = 0.05$ );  $x_0 = 1 \times 10^{-10}$ ,  $x_2 = 5 \times 10^{-5}$

кокристалічних систем з диспергованими багатостінними нанотрубками [67] або при використанні двокомпонентної матриці [149, 150].

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 розклавши в ряд розв’язок (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 (2.24) у зазначених безроз-



мірних 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 непервідною 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  $t_{\text{eff}}$  (див. рис. 4.4а) 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  $\sigma_2(\delta) = \sigma_0 = 0$ , до профілю додавалось  $(-\sigma_{\min})$ . Індекс

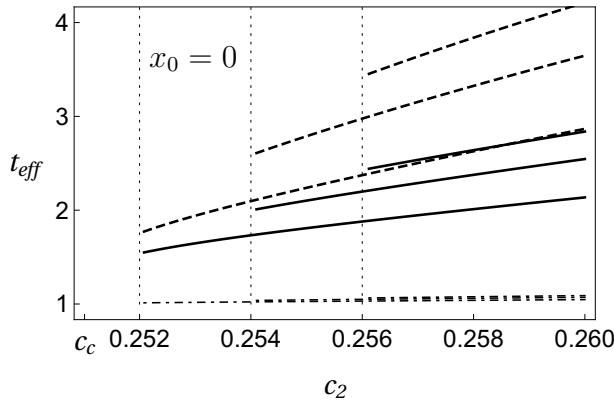
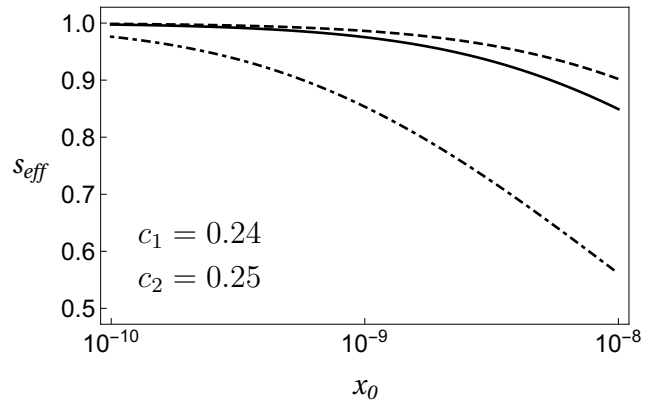
(a)  $\sigma_{\min} = 10^{-10}\sigma_1$ (б)  $\sigma_{\min} = 5 \times 10^{-5}\sigma_1$ 

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) при, відповідно,  $p = 1$  та  $p = 2$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$ . Вертикальні точкові лінії відповідають значенням  $c_1$ ;  $\delta = 0.1$  ( $c_c \approx 0.251$ )

$s_{\text{eff}}$ , за визначенням, вводиться для систем з  $x_0 \ll x_2$  та  $x_0 \ll 1$ , 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.

## 4.2. Поведінка ефективної квазістатичної проникності

Згідно з рівнянням (2.18б) 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 можливі наступні чотири 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 ( $c > c_c$ ) 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 наведеному у [151] 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 характеристиками структури системи (див. рівняння (4.3)), положення максимуму  $y$  не буде залежати від електричних

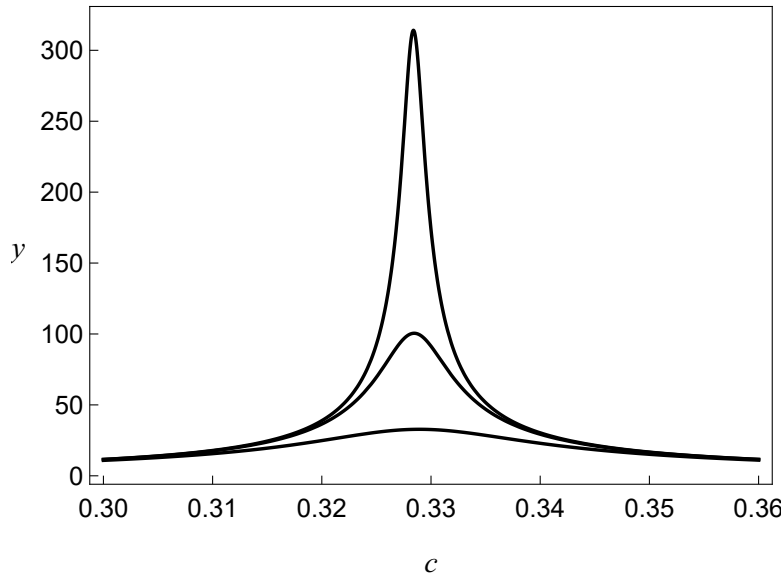


Рис. 4.5. Вплив провідності матриці на ефективну провідність. Згори донизу,  $x_0 = 1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ , та  $1 \times 10^{-4}$ . Інші параметри:  $y_1 = 1.5$ ,  $y_2 = 1$ ,  $x_2 = 0.05$ ,  $\delta = 0.005$

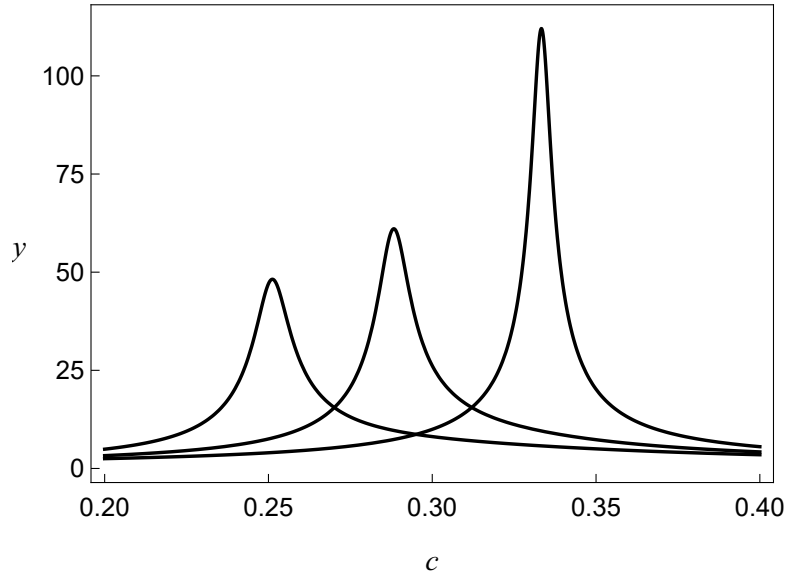


Рис. 4.6. Вплив товщини оболонки на ефективну провідність. Справа наліво,  $\delta = 0, 0.05$  та  $0.10$ . Інші параметри:  $y_1 = 1.5$ ,  $y_2 = 1$ ,  $x_0 = 1 \times 10^{-5}$ ,  $x_2 = 0.05$

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 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  $y$

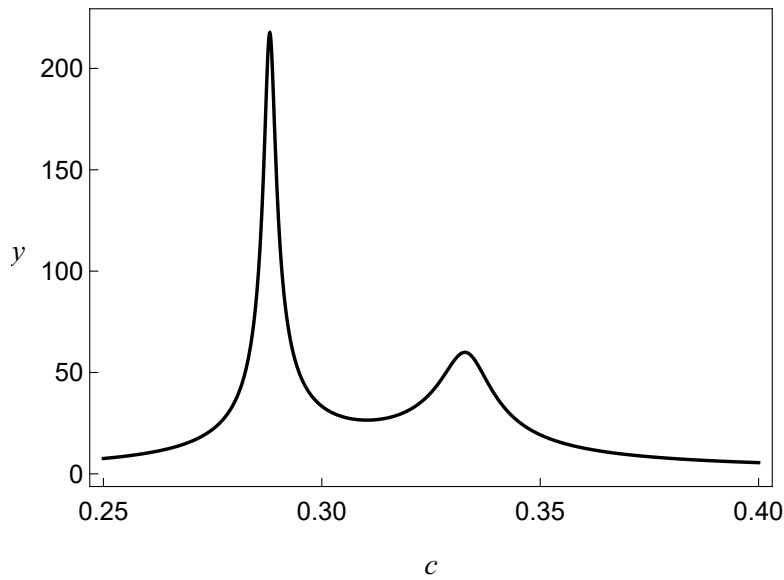


Рис. 4.7. Ефективна проникність при подвійній перколяції;  $x_0 = 1 \times 10^{-8}$ ,  $x_2 = 5 \times 10^{-4}$ ,  $y_1 = 1.5$ ,  $y_2 = 1$ ,  $\delta = 0.05$

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).

Якщо порогів перколяції декілька (рис. 4.3), то така поведінка проникності виникає поблизу кожного з них (рис. 4.7).

### 4.3. Порівняння з експериментальними даними

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

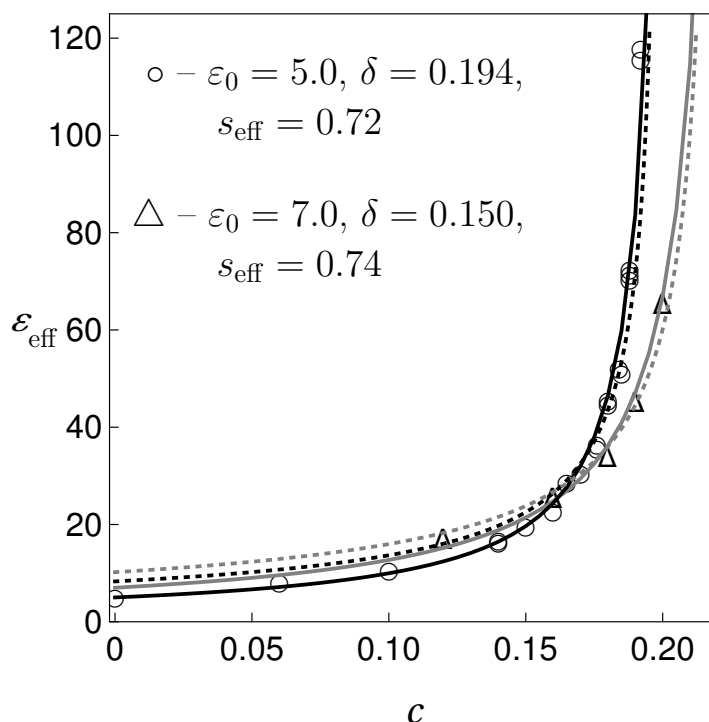


Рис. 4.8. Залежності ефективної діелектричної проникності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  наноконпози-  
тів KCl—Ag від концентрації частинок Ag [9] та їх обробки за скейлінговими  
законами [9] для даних при  $c > 0.11$  (точкові лінії), та за співвідношенням  
(2.186) при  $\sigma_0 \approx 3.13 \times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

вимірювань ефективної діелектричної проникності розглядуваних систем при частоті тестуючого поля 1 кГц. Дані були отримані для інтервалу  $c < c_c$ , на якому внутрішня структура оболонки не проявляється, тому для обробки цих даних достатньо використовувати модель з однорідною оболонкою (2.186), яка дає кращі результати ніж скейлінгові закони (точкові лінії).

Дані для електричної провідності [10] були отримані в околі порогу перколяції, 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 (2.18а) (штрих-пунктирна лінія) та неоднорідною оболонкою (2.24) (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 величини значенню провідності суміші порошків AgO та Ag<sub>2</sub>O [152].

Електрично неоднорідна структура профілю може відображати ефект ту-

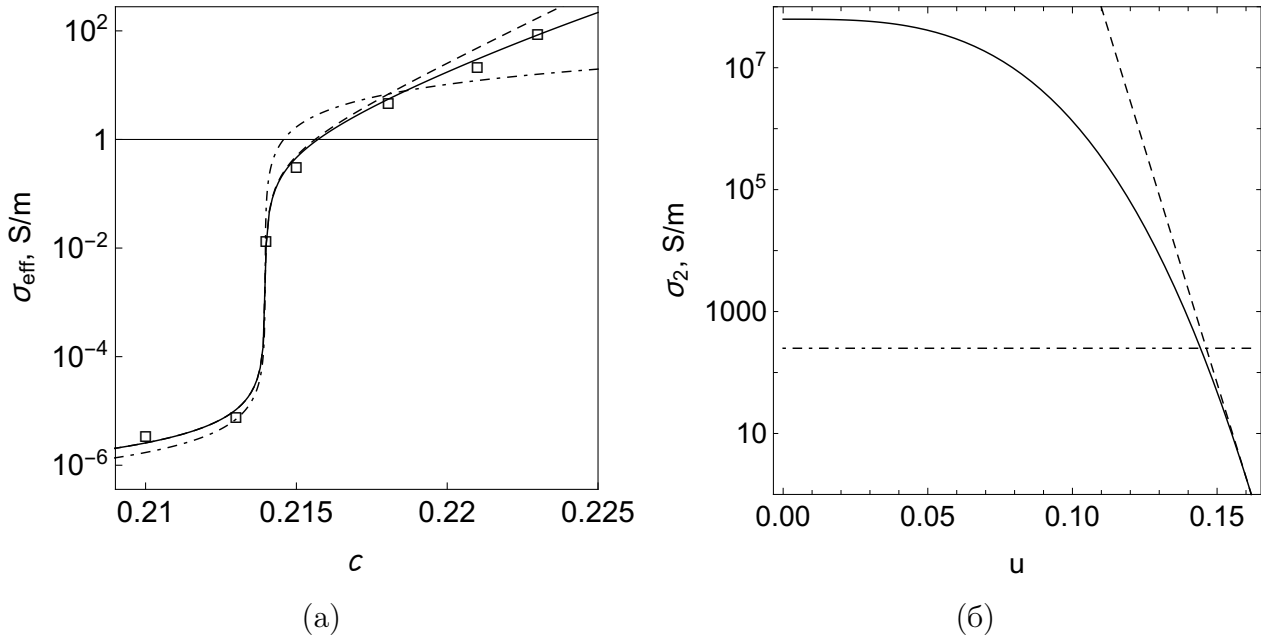


Рис. 4.9. а) Залежність ефективної провідності систем KCl-Ag [10] від концентрації частинок Ag в околі порогу перколяції та результати її обробки, використовуючи однорідний профіль при  $x_2 = 4 \times 10^{-6}$ ,  $x_0 = 5 \times 10^{-16}$  (штрих-пунктирна лінія, рис. б) та неоднорідні профілі (4.9) 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,  $\delta \approx 0.162$  ( $c_c \approx 0.214$ )

нелювання електронів, для якого залежність провідності від відстані між двома частинками виражається у вигляді експоненціального закону [86]:

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

де  $\sigma_{\text{cont}}$  – контактна провідність між частинками;  $\delta_h = \xi/R_1$  – відношення характерної довжини тунелювання  $\xi$ , що має величину порядку кількох нанометрів, до 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 [153] з характерною товщиною шару spill-out електронів порядку сотих нано-

метра, що відповідає найближчій до ядра області профілю. Як було показано в розділі 3.2, різні області профілю мають домінуючу роль на різних інтервалах концентрацій. Зокрема, інтервал, що відповідає найближчій до ядра області, виходить за рамки досліджуваного на експерименті, тож прояв spill-out ефекту в даному випадку не може бути зафіксований за результатами обробки цих експериментальних даних розвинутою 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 в термінах 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.



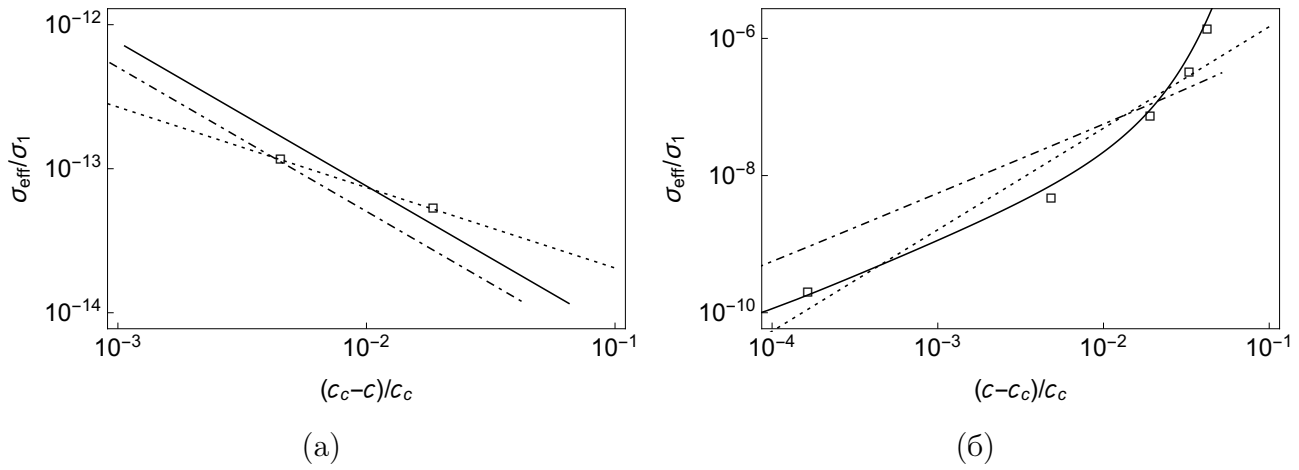


Рис. 4.10. Залежність (у логарифмічних масштабах) відносної ефективної провідності систем KCl-Ag [10] від відстані до порогу перколяції в областях а)  $c < c_c$  та б)  $c > c_c$ . Неперервні ( $s_{\text{eff}} \approx 0.99$ ,  $t_{\text{eff}} \approx 1.09 \div 1.60$ ) та штрихпунктирні ( $s_{\text{eff}}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

#### 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 [86, 100] та їх залежність від області, на якій вони вимірюються, та характеру неоднорідності профілю оболонок. Модель передбачає виникнення ефекту подвійної перколяції у системах з проміжним значенням провідності оболонок ( $\sigma_0 \ll \sigma_2 \ll \sigma_1$ ).

Продемонстровано, 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 підтверджу-

ється виявленою формою профілю провідності оболонки та оцінками характерної довжини тунелювання. Внески в профіль ефектів, які грають роль при достатньо високих концентраціях (наприклад, spill-out ефект), за цими даними виявити не можливо внаслідок відсутності експериментальних даних для цих концентрацій.

Результати розділу представлено в публікаціях [133, 154].

## РОЗДІЛ 5

### КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО ПІДХОДУ В РАМКАХ МКГ

В даному розділі МКГ застосовується для критичного аналізу диференціальних схем обчислення ефективної комплексної діелектричної проникності невідпорядкованих 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, ця форма використовується 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 на весь концентраційний інтервал.

#### 5.1. Побудова диференціальної схеми в рамках МКГ

Для того, щоб розвинути диференціальну схему в рамках МКГ, переформулюємо його у більш зручній еквівалентній формі. Для початку, перейдемо до квазістатичного наближення ( $k_0 \rightarrow 0$ ) у виразі для пропагатора (1.17):

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

та підставимо його до інтегрального рівняння (1.15) для напруженості електричного поля  $\mathbf{E}$ :

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

Переносючи 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 (1.13)

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

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 співвідношення (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 розв'язки МКГ (1.29).

Підставляючи отримане рівняння (5.3) для  $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$  у праву частину рівняння (5.6) для  $\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle$ , 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 розділу гомогенізованого середовища  $\mathcal{D}$  та матриці  $\mathcal{M}$ :

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

що, з урахуванням (5.5), 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 рівнянь (5.7) та (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 збігаються із зазначеними у розділі 2.3. Тож беручи до уваги другий розв'язок, 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 збігається з результатом (1.34), 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  $\Delta c = \langle \Delta \Pi_1(\mathbf{r}) \rangle$  ( $\Delta \Pi_1(\mathbf{r})$  – характеристична функція порції нових частинок;  $\Pi_1 \cdot \Delta \Pi_1 = 0$ ) до системи (виділена область на рис. 5.1(а)) проникність системи зміниться на  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$  (рис. 5.1(б)). До та після додавання розподіл всіх включень в системі є рівноважним. Вважається, що наявне ефективне середовище слугує однорідною матрицею для цієї порції частинок та займає область, вільну від всіх доданих частинок, тобто її характеристична функція дорівнює  $(1 - \Pi_1(\mathbf{r}) - \Delta \Pi_1(\mathbf{r}))$ . Тоді  $\delta\varepsilon$  після додавання можна записати у вигляді:

$$\delta\varepsilon_{\text{ABM}}^{(l)}(\mathbf{r}) = (\varepsilon - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))[1 - \Pi_1(\mathbf{r}) - \Delta \Pi_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - (\varepsilon + \Delta\varepsilon))\Delta \Pi_1(\mathbf{r}) \approx$$

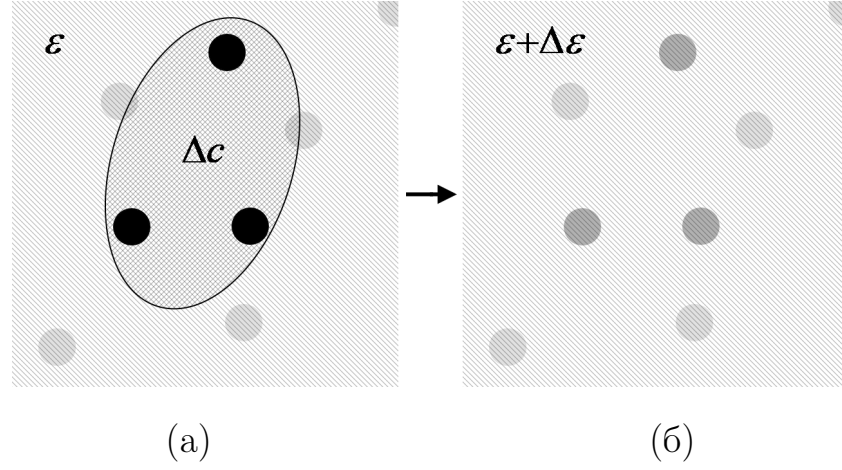


Рис. 5.1. Схематичне представлення диференціального алгоритму АМБ: (а) додавання порції нових частинок з концентрацією  $\Delta c/(1 - c)$  у вільній від частинок області в дане ефективне середовище з проникністю  $\varepsilon$  (світліша область) призводить до (б) формування нового ефективного середовища 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)

$$\approx -\Delta \varepsilon [1 - \Pi_1(\mathbf{r})] + (\varepsilon_1 - \varepsilon) \Delta \Pi_1(\mathbf{r}), \quad (5.10)$$

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

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

та ергодичну гіпотезу, статистичне усереднення в (5.11) може бути розбито на усереднення по областям, що займають матриця та нові частинки:

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

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

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

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

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, аналізуючи при цьому окремі внески АМБ.

В системі діелектричних куль в діелектричній матриці локальні відхилення діелектричної проникності за рахунок компактної групи в околі точки  $\mathbf{r}$  визначаються розподілом (1.32):

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

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 кількості 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).

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



знехтувати, якщо розглядати область достатньо малих концентрацій частинок  $c$ . Дійсно, якщо значення  $c$  на стільки мале, що  $c\Delta\epsilon$  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).

## 5.2. Модифікації підходу АМБ та їх 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 співвідношення 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  $\varepsilon_{\text{eff}} \sim \varepsilon_1$  (при  $|\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_1| \sim \varepsilon_1$ ):

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

Таким чином,  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_1$  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  $\varepsilon_0$  області концентрацій, в яких порушуються межі Хашина-Штрікмана, залежать від відношення  $\varepsilon_1/\varepsilon_0$ . Рисунок 5.2 демонструє випадок коли  $\varepsilon_1/\varepsilon_0 = 10^2$ . Помітимо, що оригінальні співвідношення АМБ (1.7) та (1.9) задовільняють цим межам. Згідно з вище приведеними аргументами, цей факт ще не означає, що вони кращі ніж їх модифікації

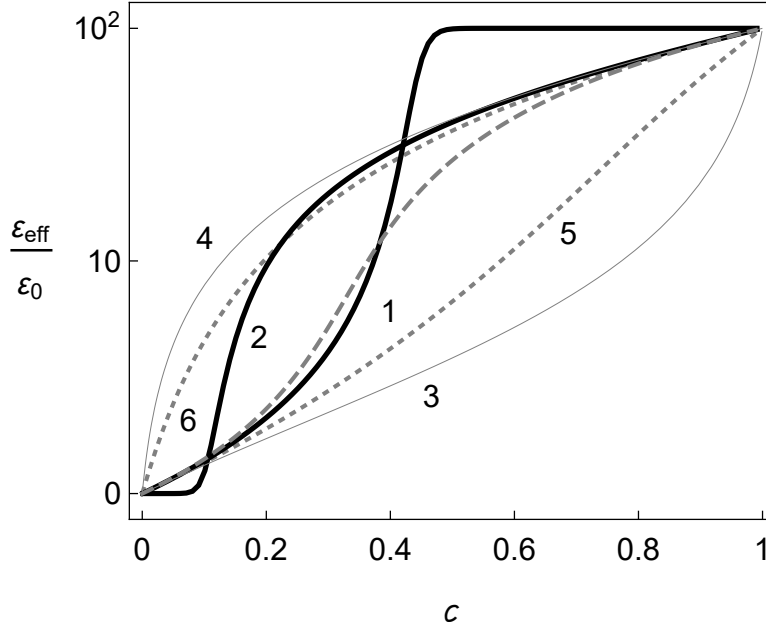


Рис. 5.2. Концентраційні залежності  $\varepsilon_{\text{eff}}$  згідно з: новими низько- (5.21) та високо- (5.22) концентраційними законами (лінії 1 та 2, відповідно); нижня (5.24) та верхня (5.23) межі Хашина-Штрікмана (лінії 3, 4); МКГ (1.4) (штрихована лінія); класичні низько- (1.7) та високо- (1.9)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

(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 [43, 155] 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 [156, 157]. Також вони задовольняють результатам методу кінцевих елементів [158], який показує, що при малих концентраціях зміни ефективної проникності, викликані додаванням нових порцій частинок, більші ніж ті, що передбачають диференціальні методи.

### 5.3. Висновки

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

1. Класичні диференціальні підходи АМБ можуть бути отримані в рамках МКГ тільки за умови, якщо електродинамічна взаємодія нової порції частинок з вже присутніми 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 певних 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 [159].

## 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. 17–26.
- [13] Dielectric Properties of Heterogeneous Materials: Progress in Electromagnetics Research / Ed. by A. Priou. — Amsterdam: Elsevier, 1992.
- [14] H. Gladstone J. Researches on the refraction, dispersion, and sensitiveness of liquids / Gladstone J. H., Dale J. T. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* — 1863. — Vol. 153. — P. 317–343.
- [15] Lichtenecker K. Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper / K. Lichtenecker // *Phys. Zeitschr.* — 1926. — Vol. 27. — P. 115–158.
- [16] Goncharenko A. V. Lichtenecker's equation: applicability and limitations / A. V. Goncharenko, V. Z. Lozovski, E. F. Venger // *Optics Communications*. — 2000. — Vol. 174. — P. 19–32.
- [17] Simpkin R. Derivation of Lichtenecker's Logarithmic Mixture Formula From Maxwell's Equations / R. Simpkin // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. — 2010. — Vol. 58. — P. 545–550.
- [18] Sheng P. Homogenization and Effective Moduli of Materials and Media / P. Sheng; Ed. by J. L. Ericksen, et al. — Berlin: Springer, 1986.
- [19] Bergman D. J. Solid State Physics: Advances in Research and Applications / D. J. Bergman, D. Stroud; Ed. by H. Ehrenreich, D. Turnbull. — San Diego, CA: Academic, 1992. — Vol. 46.
- [20] Sihvola A. Electromagnetic Mixing Formulas and Applications / A. Sihvola. — The Institution of Engineering and Technology, 1999.

- [21] Brosseau C. Computational electromagnetics and the rational design of new dielectric heterostructures / C. Brosseau, A. Beroual // Prog. Mater. Sci. — 2003. — Vol. 48. — P. 373–456.
- [22] Brosseau C. Modelling and simulation of dielectric heterostructures: a physical survey from an historical perspective / C. Brosseau // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2006. — Vol. 39. — P. 1277–1294.
- [23] Maxwell J. C. Treatise on electricity and magnetism / J. C. Maxwell. — Oxford, 1873. — Vol. 1.
- [24] Rayleigh Sec. R. S. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium / R. S. Rayleigh Sec. // Phil. Mag. — 1892. — Vol. 34. — P. 481–502.
- [25] Maxwell-Garnett J. Colours in metal glasses and metallic films / J. Maxwell-Garnett // Trans. R. Soc. Lond. — 1904. — Vol. 203. — P. 385–420.
- [26] Lorentz H. A. Theory of electrons (reprint) / H. A. Lorentz. — Dover, New York (1952), 1870.
- [27] Choy T. C. Effective medium theory. Principles and applications / T. C. Choy; Ed. by J. Birman, S. F. Edwards, R. Friend et al. — 2 edition. — Oxford University Press, 2016.
- [28] Markel V.A. Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial / V.A. Markel // Journal of the Optical Society of America A. — 2016. — Vol. 33. — P. 1244–1256.
- [29] Wagner K. W. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen / K. W. Wagner // Arch. Elektrotech. — 1914. — Vol. 2. — P. 371–387.
- [30] Sillars R. W. The properties of a dielectric containing semi-conducting particles of various shapes / R. W. Sillars // J. Inst. Electr. Eng. — 1937. — Vol. 80. — P. 378–394.
- [31] Sihvola A. Mixing rules with complex dielectric coefficients / A. Sihvola // Subsurface Sensing Technologies and Applications. — 2000. — Vol. 1. —

P. 393–415.

- [32] Biot J. B. Mémoire sur les affinités des corps pour la lumière et particulièrement sur les forces réfringentes des différents gaz / J. B. Biot, D. F. Arago // *Mém. Inst.* — 1806. — Vol. 7. — P. 301–385.
- [33] Bruggeman D. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen / D. Bruggeman // *Ann. Phys.* — 1935. — Vol. 416. — P. 636–664.
- [34] Ross B. M. Bruggeman approach for isotropic chiral mixtures revised / B. M. Ross, A. Lakhtakia // *Microwave and optical technology letters.* — 2004. — Vol. 44. — P. 524–527.
- [35] Landauer R. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures / R. Landauer // *J. Appl. Phys.* — 1952. — Vol. 23. — P. 779–784.
- [36] Torquato S. Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties / S. Torquato. — Springer, New York, 2002.
- [37] Mackay T. G. Homogenization of linear and nonlinear composite materials, Introduction to complex mediums for optics and electromagnetics / T. G. Mackay. — SPIE Press, Bellingham, WA, 2003.
- [38] Stroud D. The effective medium approximations: some recent developments / D. Stroud // *Superlattices and Microstructures.* — 1998. — Vol. 23. — P. 567–573.
- [39] Milton G. W. The theory of composites / G. W. Milton; Ed. by P. G. Ciarlet, A. Iserles, R. V. Kohn, M. H. Wright. — Cambridge University Press, 2004.
- [40] Bánhegyi G. Comparison of electrical mixture rules for composites / G. Bánhegyi // *Colloid Polym. Sci.* — 1986. — Vol. 264. — P. 1030–1050.
- [41] Zhou W. Applicability of the Bruggeman Equation for Analyzing Dielectric Slurries Containing Ceramic Powders with High Permittivity / W. Zhou, B. B. Hinojosa, J. C. Nino // *Journal of the American Ceramic Society.* — 2012. — Vol. 95. — P. 457–460.

- [42] McLachlan D. Electrical Resistivity of Composites / D. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham // J. Am. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73. — P. 2187–2203.
- [43] Челидзе Т. Л. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем / Т. Л. Челидзе, А. И. Деревянко, О. Д. Куриленко. — Наукова думка, Київ, 1977.
- [44] Brouers F. Percolation threshold and conductivity in metal-insulator composite mean-field theories / F. Brouers // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1986. — Vol. 19. — P. 7183–7193.
- [45] Kirkpatrick S. Classical transport in disordered media: scaling and effective-medium theories / S. Kirkpatrick // Phys. Rev. Lett. — 1971. — Vol. 27. — P. 1722–1725.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] Lakhtakia A. Incremental Maxwell Garnett formalism for homogenizing particulate composite media / A. Lakhtakia // Microw. Opt. Technol. Lett. — 1998. — Vol. 17. — P. 276–279.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] Looyenga H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures / H. Looyenga // Physica. — 1965. — Vol. 31. — P. 401–406.
- [54] Jikov V. V. Homogenization of differential operators and integral functionals / V. V. Jikov, S. M. Kozlov, O. A. Oleinik. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] Torquato S. Random heterogeneous media: Hicrosttucture and improwed bounds on effective properties / S. Torquato // Appl. Mech. Rev. — 1991. — Vol. 44. — P. 37–76.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] 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.
  - [63] Bergman D. J. Physical properties of macroscopically inhomogeneous media / D. J. Bergman, D. Stroud // *Solid State Physics.* — 1992. — Vol. 46. — P. 147–269.
  - [64] Cioranescu D. Introduction to homogenization / D. Cioranescu, P. Donato. — Oxford university press, 1999.
  - [65] 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.
  - [66] Tartar L. H-measures, a new approach for studying homogenization, oscillations and concentration effects in partial differential equations / L. Tartar // *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh: Section A Mathematics.* — 1990. — Vol. 115. — P. 193–230.
  - [67] 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.
  - [68] Lebovka N. Two-step percolation in aggregating systems / N. Lebovka, L. Bulavin, V. Kovalchuk et al. // *Cond. Matter Phys.* — 2017. — Vol. 20. — P. 13602, 10pp.
  - [69] Lebovka N. I. Phase behaviour, microstructure, and percolation of poly(ethylene glycol) filled by multiwalled carbon nanotubes and organophilic montmorillonite / N. I. Lebovka, E. A. Lysenkov, A. I. Goncharuk et al. // *Journal of Composite Materials.* — 2011. — Vol. 45. — P. 2555–2566.
  - [70] Lysenkov E. A. Percolation behaviour of polypropylene glycol filled with multiwalled carbon nanotubes and Laponite / E. A. Lysenkov,

- N. I. Lebovka, Y. V. Yakovlev et al. // Composite Science and Technology. — 2012. — Vol. 72. — P. 1191–1195.
- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] Kirkpatrick S. Percolation and Conduction / S. Kirkpatrick // Rev. Mod. Phys. — 1973. — Vol. 45. — P. 574–588.
- [74] Stauffer D. Introduction to percolation theory / D. Stauffer, A. Aharony. — 2nd edition. — Taylor & Francis, 2003.
- [75] Bollobás B. Percolation / B. Bollobás, O. Riordan. — Cambridge university press, 2006.
- [76] Meester R. Continuum percolation / R. Meester, R. Roy. — Cambridge university press, 1996.
- [77] Sahimi M. Heterogeneous materials I: Linear transport and optical properties / M. Sahimi. — Springer-Verlag, 2003.
- [78] Hunt A. Percolation Theory for Flow in Porous Media / A. Hunt, R. Ewing. — Springer-Verlag, 2009.
- [79] Sahimi M. Applications of percolation theory / M. Sahimi. — CRC Press, 1994.
- [80] McLachlan D. Equations for the conductivity of macroscopic mixtures / D. McLachlan // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1986. — Vol. 19. — P. 1339–1354.
- [81] Powel M. J. Site percolation in randomly packed spheres / M. J. Powel // Phys. Rev. B. — 1979. — Vol. 20. — P. 4194–4198.
- [82] 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.

- [83] 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.
- [84] Wiecek W. Nanocomposites: Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies / W. Wiecek, M. Siekierski; Ed. by Ph. Knauth, J. Schoonman. — Springer Science+Business Media, 2008.
- [85] Nan C.-W. Physics of inhomogeneous inorganic materials / C.-W. Nan // *Prog. Mater. Sci.* — 1993. — Vol. 37. — P. 1–116.
- [86] Balberg I. Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials / I. Balberg // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — Vol. 59. — P. 1305–1308.
- [87] Lysenkov E. A. Influence of various preparation methods on percolation behavior of systems based on cross-linked polyurethanes and carbon nanotubes / E. A. Lysenkov // *Functional Materials.* — 2018. — Vol. 25. — P. 075–081.
- [88] Maier J. On conductivity of polycrystalline materials / J. Maier // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* — 1986. — Vol. 90. — P. 26–33.
- [89] Polymer electrolytes. Fundamentals and applications / Ed. by C. Sequeira, D. Santos. — Woodhead publishing, 2010.
- [90] 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.
- [91] 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.
- [92] 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.
- [93] Atkinson A. Surface and Interface Mass Transport in Ionic Materials / A. Atkinson // *Solid State Ionics.* — 1988. — Vol. 28/30. — P. 1377–1387.



- [94] Wen T. L. On the co-ionic conductivity in  $\text{CaF}_2$  / T. L. Wen, R. A. Huggins, A. Rabenau, W. Weppner // *Revue de Chimie Minérale*. — 1983. — Vol. 20. — P. 643.
- [95] 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.
- [96] 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.
- [97] 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.
- [98] Lyklema J. Fundamentals of interface and colloid science / J. Lyklema. — Academic Press, 1995. — Vol. 2.
- [99] 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.
- [100] 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.
- [101] 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.
- [102] Nan C.-W. Conduction theory of ionic conductor containing dispersed second phase / C.-W. Nan // *Acta Physica Sinica*. — 1987. — Vol. 36. — P. 191–198.
- [103] 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.

- [104] 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.
- [105] Chettiar U. Internal homogenization: Effective permittivity of a coated sphere / U. Chettiar, N. Engheta // Optics Express. — 2012. — Vol. 20. — P. 22976–22986.
- [106] 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.
- [107] Лифшиц И. М. Ученые записки Харьковского государственного университета / И. М. Лифшиц, М. И. Каганов, В. М. Цукерник // Труды физич. отделения физ.-мат. факультета. — 1950. — Т. 2. — С. 41.
- [108] 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.
- [109] Ryzhov Yu. A. Spacial dispersion of inhomogeneous media / Yu. A. Ryzhov, V. V. Tamoïkin, V. I. Tatarskii // Sov. Phys. JETP. — 1965. — Vol. 21. — P. 433–438.
- [110] Ryzhov Yu. A. Radiation and propagation of electromagnetic waves in randomly inhomogeneous media / Yu. A. Ryzhov, Tamoikin // Radiophys. Quantum Electron. — 1970. — Vol. 13. — P. 273–300.
- [111] 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.
- [112] 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.
- [113] Michel B. Strong-property-fluctuation theory for homogenizing chiral particulate composites / B. Michel, A. Lakhtakia // Phys. Rev. E. — 1995. —

Vol. 51. — P. 5701–5707.

- [114] 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.
- [115] 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.
- [116] Weiglhofer W. Delta function identities and electromagnetic field singularities / W. Weiglhofer // Am. J. Phys. — 1989. — Vol. 57. — P. 455–456.
- [117] Weiglhofer W. On Singularities of Dyadic Green Functions and Long Wavelength Scattering / W. Weiglhofer, A. Lakhtakia // Electromagnetics. — 1995. — Vol. 15. — P. 209–222.
- [118] Сушко М. Я. О молекулярном рассеянии света кратности 1.5 / М. Я. Сушко // ЖЭТФ. — 2004. — Т. 126. — С. 1355–1361.
- [119] Dence D. Probabilistic methods in applied mathematics / D. Dence, J. E. Spence; Ed. by A.T. Bharucha-Reid. — Academic Press, 1973. — Vol. 2.
- [120] Sushko M. Ya. A homogenization theory for systems of penetrable dielectric particles / M. Ya. Sushko, A. V. Dorosh // arXiv:1811.01414 [cond-mat.soft]. — 2018. — P. 1–18.
- [121] Sushko M. Ya. Finding the effective structure parameters for suspensions of nano-sized insulating particles from low-frequency impedance measurements / M. Ya. Sushko, V. Ya. Gotsulskiy, M. V. Stiranets // Journal of Molecular Liquids. — 2016. — Vol. 222. — P. 1051–1060.
- [122] Sushko M. Ya. Fine structure of critical opalescence spectra / M. Ya. Sushko // Fizika Nizkikh Temperatur. — 2007. — Vol. 33. — P. 1055–1058.
- [123] Sushko M. Ya. Asymmetry of the vapor–liquid coexistence curve: The asymptotic behavior of the "diameter" / M. Ya. Sushko, O. M. Babiychuk //

- J. Mol. Liq. — 2011. — Vol. 158. — P. 68–74.
- [124] Sushko M. Ya. Experimental observation of triple correlations in fluids / M. Ya. Sushko // Cond. Matter Phys. — 2013. — Vol. 16. — P. 13003, 12pp.
- [125] Ландау Л. Д. Теоретическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — ФИЗМАТЛИТ, 2005.
- [126] Broadband Dielectric Spectroscopy / Ed. by F. Kremer, A. Schönhals. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003.
- [127] 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.
- [128] 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.
- [129] 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.
- [130] Reiss H. Statistical Mechanics of Rigid Spheres / H. Reiss, H. L. Frisch, J. L. Lebowitz // J. Chem. Phys. — 1959. — Vol. 31. — P. 369–380.
- [131] 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.
- [132] Rotterreau M. 3d Monte Carlo simulation of site-bond continuum percolation of spheres / M. Rotterreau, J. Gimel, T. Nicolai, D. Durand // Eur. Phys. J. E. — 2003. — Vol. 11. — P. 61–64.
- [133] 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.

- [134] 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.
- [135] Siekierski M. Modeling of conductivity in composites with random resistor networks / M. Siekierski, K. Nadara // *Electrochimica Acta.* — 2005. — Vol. 50. — P. 3796–3804.
- [136] 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.
- [137] Siekierski M. Mesoscale models of ac conductivity in composite polymeric electrolytes / M. Siekierski, K. Nadara // *J. Pow. Sour.* — 2007. — Vol. 173. — P. 748–754.
- [138] 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.
- [139] 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.
- [140] Jow T. The effect of dispersed alumina particles on the electrical conductivity of cuprous chloride / T. Jow, J. B. Jr. Wagner // *J. Electrochem. Soc.* — 1979. — Vol. 126. — P. 1963–1972.
- [141] 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.
- [142] Plocharski J. PEO Based Composite Solid Electrolyte Containing NASICON / J. Plocharski, W. Wieczorek // *Solid State Ionics.* — 1988. — Vol. 28-30. — P. 979–982.
- [143] 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.

- [144] 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.
- [145] 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.
- [146] Ferry A. Ionic Interactions and Transport Properties in Methyl Terminated Poly(propylene glycol)(4000) Complexed with  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  / A. Ferry // J. Phys. Chem. B. — 1997. — Vol. 101. — P. 150–157.
- [147] 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.
- [148] 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.
- [149] 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.
- [150] Konishi Y. Nanoparticle induced network self-assembly in polymer-carbon black composites / Y. Konishi, M. Cakmak // Polymer. — 2006. — Vol. 47. — P. 5371–5391.
- [151] 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.
- [152] Tvarusko A. The electric resistivity of AgO / A. Tvarusko // J. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 115. — P. 1105–1110.
- [153] 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.

- [154] Семенов А. К. Вплив неоднорідності міжфазного шару на перколяційну поведінку провідності дисперсних систем типу ізолятор-провідник / А. К. Семенов // Фізика аеродисперсних систем. — 2020. — Т. 58. — С. 112–120.
- [155] 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.
- [156] Davis B. W. Encyclopedia of Emulsion Technology: Basic Theory, Measurement, Applications / B. W. Davis; Ed. by P. Becher. — Marcel Dekker Inc., 1987. — Vol. 3.
- [157] 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.
- [158] 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.
- [159] Semenov A. K. On applicability of differential mixing rules for statistically homogeneous and isotropic dispersions / A. K. Semenov // J. Phys. Commun. — 2018. — Vol. 2. — P. 035045, 9pp.

## Додаток А

### Список публікацій здобувача та апробація результатів дисертації

#### *Публікації в наукових журналах:*

- [1\*] Sushko M. Ya. Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Cond. Matter Phys. — 2013. — Vol. 16. — No. 1. — 13401. — P. 1-10. (SJR Q3)  
doi: 10.5488/CMP.16.13401
- [2\*] Semenov A. K. On applicability of differential mixing rules for statistically homogeneous and isotropic dispersions / A. K. Semenov // J. Phys. Commun. — 2018. — Vol. 2. — No. 3. — 035045. — P. 1-8. (SJR Q3)  
doi: 10.1088/2399-6528/aab060
- [3\*] Sushko M. Ya. A mesoscopic model for the effective electrical conductivity of composite polymeric electrolytes / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // J. Mol. Liq. — 2019. — Vol. 279. — P. 677-686. (SJR Q1)  
doi: 10.1016/j.molliq.2019.02.009
- [4\*] Sushko M. Ya. Rigorously solvable model for the electrical conductivity of dispersions of hard-core-penetrable-shell particles and its applications / M. Ya. Sushko, A. K. Semenov // Phys. Rev. E. — 2019. — Vol. 100. — 052601. — P. 1-14. (SJR Q1)  
doi: 10.1103/PhysRevE.100.052601
- [5\*] Семенов А. К. Вплив неоднорідності міжфазного шару на перколяційну поведінку провідності дисперсних систем типу ізолятор-провідник / А. К. Семенов // Фізика аеродисперсних систем. — 2020. — Т. 58. — С. 112-120.  
doi: 10.18524/0367-1631.2020.58.206222

#### *Тези доповідей на наукових конференціях:*

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



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

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