ЖЭТФ, 2016, том 150, вып. 2 (8), стр. 401–410

ПРОВОДИМОСТЬ ТРЕХМЕРНОЙ МОДЕЛИ КОМПОЗИТА СО СТРУКТУРНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

Б. Я. Балагуров*

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук
119334, Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 января 2016 г.

Аналитическими методами исследуется электропроводность модели структурно анизотропного композита, представляющей собой изотропную матрицу с включениями дискообразной формы (сплюснутые сфероиды). Диски одинаково ориентированы, а их центры хаотически распределены в объеме композита. Рассмотрены случаи диэлектрических и идеально проводящих включений. Для описания проводимости модели в широком диапазоне изменения концентрации используется приближенный метод эффективной среды. Проводимость в критической области (окрестности точки фазового перехода металл–диэлектрик) исследуется в рамках гипотезы подобия.

DOI: 10.7868/S0044451016080198

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение эффективной проводимости бинарных композитов является одной из основных задач теории протекания [1, 2], в которой основное внимание уделяется изотропным системам. В то же время в ряде случаев неоднородная среда может быть резко анизотропной и ее свойства могут значительно отличаться от свойств изотропных композитов. Сильной анизотропией естественного происхождения обладают, например, слоистые кристаллы типа графита или нитевидные типа TCNQ. Проводимость композитов на основе подобных кристаллов во всем диапазоне изменения концентрации (в том числе и в окрестности порога протекания) рассмотрена, например, в книге [3]. В [3] показано, в частности, что, в отличие от изотропного случая, проводимость анизотропных композитов существенно меняется уже при сравнительно малых концентрациях включений. В то же время при приближении к точке фазового перехода металл–диэлектрик даже исходно сильно анизотропный композит становится практически изотропным.

К другому классу анизотропных композитов относятся неоднородные среды, анизотропия которых создается искусственно — путем введения в изотропную матрицу одинаково ориентированных включений вытянутой (анизометрической) формы. Изучению свойств таких структурно анизотропных композитов уделялось значительно меньше внимания, причем рассматривались в основном двумерные системы. Здесь следует отметить, прежде всего, модельные эксперименты [4, 5] по изучению проводимости тонких пленок с пробитыми отверстиями (прорезями) вытянутой формы. Кроме того, в работах [6, 7] компьютерными методами исследовалось влияние формы включений на величину порога протекания в двумерных моделях композитов.

В данной работе предложена теория проводимости трехмерного композита, состоящего из изотропной матрицы и одинаково ориентированных диэлектрических или идеально проводящих включений в виде сплюснутых сфероидов радиуса a и с малой полуосью $b < a$. Подобная система является структурно анизотропной и характеризуется тензором эффективной проводимости $\hat{\sigma}_e$. В линейном по концентрации включений N приближении для поправки к $\hat{\sigma}_e$ может быть найдено точное выражение через тензор дипольной поляризуемости соответствующего включения.

Для описания проводимости рассматриваемого композита в широкой области изменения концентрации в работе использовано приближение эффективной среды, обобщающее стандартный «изотропный» метод [8] на анизотропный случай. Хотя этот метод, как и всякая теория типа самосогласованного поля, неприменим в окрестности точки фазового перехо-

* E-mail: balagurov@deom.chph.ras.ru, byabalagurov@mail.ru

да металл–диэлектрик, в целом он является довольно удачной аппроксимацией при описании свойств неоднородных изотропных сред. Следует ожидать, что и для рассмотренной в настоящей работе модели композита со структурной анизотропией обобщенный метод эффективной среды даст удовлетворительные результаты.

Так, например, в промежуточной области концентраций $1/a^3 \ll N \ll 1/(a^2b)$ приближение эффективной среды фактически дает тот же результат, что и качественный метод, основанный на так называемой диффузионной аналогии [9]. И даже в критической области, где это приближение в принципе неприменимо, теория эффективной среды дает правильную по порядку величины оценку для порога протекания рассматриваемой модели.

Проводимость модели вблизи порога протекания (точки фазового перехода металл–диэлектрик) рассмотрена с помощью гипотезы подобия. Определено поведение составляющих тензора эффективной проводимости $\hat{\sigma}_e$ при приближении к критической точке. Для самого порога протекания изучаемой модели найдено точное выражение, дающее его зависимость от входящих в задачу геометрических характеристик включений. Отметим, что у того класса композитов, к которому относится рассмотренная в работе модель, анизотропия проводимости с ростом концентрации включений увеличивается, достигая максимума в точке фазового перехода.

2. МОДЕЛЬ

Рассматриваемая модель представляет собой изотропную матрицу проводимости σ_1 с системой включений (проводимости σ_2) в виде сплюснутых сфероидов — эллипсоидов вращения с полуосями $a_x = a_y = a$ и $a_z = b < a$. Все эти дискообразные включения (далее — диски) параллельны плоскости (x, y), а их центры случайным образом (по Пуассону) распределены в объеме образца. Такая модель структурно анизотропна и ее электропроводность описывается тензором эффективной проводимости $\hat{\sigma}_e$. Далее будет рассматриваться в основном модель с диэлектрическими ($\sigma_2 = 0$) или идеально проводящими ($\sigma_2 = \infty$) включениями и, как правило, случай достаточно тонких дисков ($b \ll a$).

Обозначим размерную концентрацию включений (их число в единице объема) через N. Величина $\ell \sim N^{-1/3}$ дает оценку для среднего расстояния между центрами включений. Кроме ℓ, радиуса диска a и его малой полуоси b для рассматриваемой модели имеются еще две геометрические характеристики — средние расстояния L_z и $L_x = L_y$ по прямой между включениями соответственно вдоль и поперек оси z. Для оценки величины L_z проведем, следуя [3], вдоль оси z прямую линию длины $\mathcal{L} \to \infty$. На своем пути эта линия пересечет $\mathcal{N}$ включений по хордам длины l_{zi}. При случайном распределении центров включений согласно [10] имеем

$$c = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} l_{zi} = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{L}} \langle l_z \rangle . \quad (1)$$

Здесь c — безразмерная концентрация (доля занимаемого объема) включений, $\langle l_z \rangle$ — среднее значение длин хорд, по которым рассекаются сфероиды вдоль оси z. С другой стороны, имеем очевидное равенство

$$\frac{\mathcal{L}}{\mathcal{N}} = L_z + \langle l_z \rangle , \quad (2)$$

где L_z — искомое среднее расстояние между включениями в направлении оси z. Из равенств (1) и (2) находим

$$L_z = \frac{1-c}{c} \langle l_z \rangle . \quad (3)$$

Для включения выпуклой формы среднее значение длины хорды вдоль оси z равно его объему v, деленному на площадь s проекции на плоскость (x, y) [10]. Для сфероида $v = 4\pi a^2 b/3$ и $s = \pi a^2$, так что $\langle l_z \rangle = 4b/3$. В результате из соотношения (3) при $c \ll 1$ получаем

$$L_z = \frac{1}{\pi N a^2}. \quad (4)$$

Этот же результат справедлив для модели с бесконечно тонкими ($b \to 0$) дисками.

Аналогичным образом находим

$$L_x = L_y = \frac{1}{\pi N a b}, \quad (5)$$

так что

$$\frac{L_x}{L_z} = \gamma, \quad \gamma = \frac{a}{b}. \quad (6)$$

Здесь $\gamma > 1$ — параметр, задающий анизотропию модели. Отметим, что из формул (4)–(6) следует, что в среднем рассматриваемая система разделена на ячейки размера $L_x \times L_y \times L_z$.

3. ЛИНЕЙНОЕ ПО КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИБЛИЖЕНИЕ

При малой концентрации ($Na^3 \ll 1$) включений при вычислении тензора эффективной проводимости композита можно ограничиться линейной по N

поправкой в выражении для $\hat{\sigma}_e$. С учетом этой поправки выражение для тензора $\hat{\sigma}_e$ в случае структурно анизотропного композита имеет вид [3]

$$\hat{\sigma}_e = \sigma_1 \left(\hat{1} + 4\pi N \hat{\Lambda}\right). \qquad (7)$$

Здесь $\hat{1}$ — единичный тензор $(\hat{1})_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$; $\hat{\Lambda}$ — тензор дипольной поляризуемости включения, имеющий размерность объема. Величина $\hat{\Lambda}$ определяется с помощью соотношения

$$\mathbf{p} = \hat{\Lambda}\,\mathbf{E}_0, \qquad (8)$$

где $\mathbf{p}$ — дипольный момент включения, помещенного во внешнее однородное электрическое поле напряженности $\mathbf{E}_0$.

В главных осях для безразмерных составляющих тензора эффективной проводимости

$$f_\nu = \frac{\sigma_{e\nu}}{\sigma_1} \qquad (9)$$

имеем

$$f_\nu = 1 + 4\pi N \Lambda_\nu, \quad \nu = x, y, z. \qquad (10)$$

Здесь и ниже используются сокращенные обозначения: $\sigma_{xx} = \sigma_x, \ldots$; $\Lambda_{xx} = \Lambda_x, \ldots$

Для трехосного эллипсоида с полуосями a_x, a_y, a_z и проводимостью σ_2, помещенного в среду проводимости σ_1, согласно [11] (см. § 8) имеем

$$\Lambda_\nu = -\frac{a_x a_y a_z}{3}\,\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 - (\sigma_1 - \sigma_2)\,n^{(\nu)}} \qquad (11)$$

с соответствующими коэффициентами деполяризации $n^{(\nu)}$. В частности, для включений сферической формы имеем $n^{(\nu)} = 1/3$, так что дипольная поляризуемость скалярна:

$$\Lambda = -R^3 \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2\sigma_1 + \sigma_2}, \qquad (12)$$

где R — радиус сферы. В этом случае эффективная проводимость также скалярна и из (10) следует, что

$$f = 1 - 4\pi N R^3 \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2\sigma_1 + \sigma_2}. \qquad (13)$$

При введении безразмерной концентрации $c = Nv = 4\pi R^3 N/3$ выражение (11) принимает вид

$$f = 1 - 3c \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2\sigma_1 + \sigma_2}, \qquad (14)$$

что отличается от соответствующей формулы для диэлектрической проницаемости смеси [11] (см. § 9) только обозначениями.

При $\sigma_2 = 0$ для композита с непроводящими (d) сферическими включениями из (13) следует

$$f_d = 1 - 2\pi N R^3. \qquad (15)$$

Соответственно при $\sigma_2 = \infty$ для композита с идеально проводящими (s) включениями сферической формы имеем

$$f_s = 1 + 4\pi N R^3. \qquad (16)$$

Для сплюснутого эллипсоида вращения ($a_x = a_y = a > a_z = b$) [11]:

$$\begin{aligned} n^{(z)} &= \frac{1 + e^2}{e^3}\,(e - \operatorname{arctg} e), \\ n^{(x)} &= n^{(y)} = \frac{1}{2}\left(1 - n^{(z)}\right), \end{aligned} \qquad (17)$$

где

$$e = \sqrt{\frac{a^2}{b^2} - 1}. \qquad (18)$$

При $b \ll a$ из (17), (18) имеем

$$n^{(z)} \simeq 1 - \frac{\pi b}{2a}, \quad n^{(x)} = n^{(y)} \simeq \frac{\pi b}{4a}. \qquad (19)$$

Для диэлектрического ($\sigma_2 = 0$) эллипсоида из (11) следует выражение

$$\Lambda_\nu^{(d)} = -\frac{a_x a_y a_z}{3}\,\frac{1}{1 - n^{(\nu)}}. \qquad (20)$$

Поэтому при $b \ll a$ для непроницаемого сфероида из (20) с учетом (19) получаем

$$\Lambda_x^{(d)} = \Lambda_y^{(d)} = -\frac{1}{3}\,a^2 b, \quad \Lambda_z^{(d)} = -\frac{2}{3\pi}\,a^3. \qquad (21)$$

Подстановка выражений (21) в формулу (10) дает

$$f_{xd} = f_{yd} = 1 - \frac{4\pi}{3}\,N a^2 b, \qquad (22)$$

$$f_{zd} = 1 - \frac{8}{3}\,N a^3. \qquad (23)$$

В пределе $b = 0$ (бесконечно тонкие диски) имеем $f_{xd} = f_{yd} = 1$. Этот результат отвечает тому очевидному факту, что при течении вдоль плоскости такого непроводящего диска ток не испытывает сопротивления, так что $\sigma_{ex}^{(d)}$ и $\sigma_{ey}^{(d)}$ совпадают с проводимостью матрицы σ_1. Это утверждение для композита с системой параллельных диэлектрических бесконечно тонких дисков справедливо при любой их концентрации.

В то же время выражение для z-составляющей безразмерной эффективной проводимости в пределе

$b = 0$ сохраняет вид (23). Сравнение с (15) показывает, что в этом случае непроницаемый диск нулевого объема вносит в сопротивление такой же вклад, что и диэлектрическая сфера радиуса

$$R = \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{1/3} a \simeq 0.75a. \tag{24}$$

Объясняется это тем, что при течении тока поперек такого диска около него образуется область возмущенного потока размером приблизительно a, играющая роль объемного непроводящего включения.

Для идеально проводящего ($\sigma_2 = \infty$) эллипсоида из (11) следует выражение

$$\Lambda_\nu^{(s)} = \frac{a_x a_y a_z}{3} \frac{1}{n^{(\nu)}}, \tag{25}$$

так что при $a_z = b \ll a$ имеем

$$\Lambda_x^{(s)} = \Lambda_y^{(s)} = \frac{4}{3\pi} a^3, \quad \Lambda_z^{(s)} = \frac{1}{3} a^2 b. \tag{26}$$

Для безразмерных проводимостей в этом случае получаем

$$f_{xs} = f_{ys} = 1 + \frac{16}{3} N a^3, \tag{27}$$

$$f_{zs} = 1 + \frac{4\pi}{3} N a^2 b. \tag{28}$$

Выражения (27) справедливы и при $b = 0$. Сравнение с (16) показывает, что подобные бесконечно тонкие диски вносят в проводимость композита такой же вклад, что и идеально проводящие сферы радиуса (24). В этом пределе для z-составляющей безразмерной эффективной проводимости из (28) следует, что $f_{zs} = 1$. Этот результат также очевиден: при токе, направленном вдоль оси z, идеально проводящий бесконечно тонкий диск не вносит вклада в проводимость, так что $\sigma_{ez}^{(s)} = \sigma_1$ при любой концентрации таких включений.

Линейное по N приближение дает первый член вириального ряда — разложения по степеням концентрации включений. Условием применимости такого приближения является малость вычисленной поправки по сравнению с единицей. Поэтому формулы (22) и (28) применимы при $N \ll 1/(a^2 b)$, а (23) и (27) — при $N \ll 1/a^3$. С другой стороны, при выводе формул линейного по N приближения существенным образом используется «одночастичность» задачи, т. е. независимость вклада в сопротивление (или в проводимость) любого включения от всех остальных. Для этого области возмущенного потока от разных включений не должны перекрываться. Размер такой возмущенной области при течении тока поперек непроницаемого диска — порядка его радиуса a. Требование малости величины a по сравнению со средним расстоянием (вдоль оси z) до соседнего диска $L_z \sim 1/(Na^2)$ приводит к той же, что и выше, оценке условия применимости выражения (23): $Na^3 \ll 1$.

4. ПРИБЛИЖЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ СРЕДЫ

Для описания проводимости рассматриваемой модели при произвольных концентрациях воспользуемся приближением эффективной среды — методом EMA (Effective Medium Approximation) [8]. Как отмечалось во Введении, это приближение неплохо зарекомендовало себя при изучении изотропных неупорядоченных композитов в широком диапазоне изменения входящих в соответствующую задачу параметров.

Для вывода основных уравнений метода EMA в задаче о проводимости n-компонентного анизотропного композита усредним вектор $\mathbf{J} = \mathbf{j} - \hat{\sigma}_e \mathbf{E}$ по объему образца V. По определению тензора эффективной проводимости имеем $\langle \mathbf{j} \rangle = \hat{\sigma}_e \langle \mathbf{E} \rangle$, поэтому среднее значение вектора $\mathbf{J}$ равно нулю. С другой стороны,

$$\langle \mathbf{j} - \hat{\sigma}_e \mathbf{E} \rangle = -\sum_{i=1}^{n} (\hat{\sigma}_e - \hat{\sigma}_i) \frac{1}{V} \int_{V_i} \mathbf{E}\, dV, \tag{29}$$

где $\hat{\sigma}_i$ — тензор проводимости i-й компоненты, а интеграл берется по ее объему V_i. С учетом равенства нулю левой части тождество (29) принимает вид

$$\sum_{i=1}^{n} N_i (\hat{\sigma}_e - \hat{\sigma}_i) \overline{\left\{ \int_v \mathbf{E}\, dV \right\}}_i = 0. \tag{30}$$

Здесь N_i — число включений i-й компоненты в единице объема, интегрирование в (30) ведется по объемам включений этой компоненты. Под $\overline{\{\ldots\}}_i$ понимается усреднение по разным включениям i-й компоненты.

Приближение метода EMA состоит в замене величины $\overline{\{\ldots\}}_i$ из (30) на интеграл от напряженности электрического поля $\mathbf{E}_i$ внутри некоторого среднего i-го включения, помещенного в матрицу («эффективную среду») с тензором проводимости $\hat{\sigma}_e$. Таким образом, основное уравнение метода EMA принимает следующий вид:

$$\sum_{i=1}^{n} c_i (\hat{\sigma}_e - \hat{\sigma}_i) \langle \mathbf{E} \rangle_i = 0. \tag{31}$$

Здесь c_i — безразмерная концентрация (доля занимаемого объема) i-й компоненты ($\sum_i c_i = 1$), $\langle \mathbf{E} \rangle_i$ — среднее значение напряженности электрического поля, вычисленное по объему усредненного i-го включения.

Для рассматриваемой модели форму «включения» первой компоненты выбираем, учитывая, что она, согласно формулам (4)–(6), в среднем поделена на ячейки размера L_z вдоль оси z и L_x в поперечных направлениях. Поэтому в качестве такого усредненного включения возьмем эллипсоид вращения с отношением полуосей

$$\frac{a_x}{a_z} = \frac{L_x}{L_z} = \frac{a}{b} = \gamma. \tag{32}$$

Этот выбор продиктован также тем, что внутри эллипсоида напряженность электрического поля может быть найдена в явном виде.

Рассмотрим включение в виде эллипсоида (с полуосями a_ν и изотропной проводимостью σ_1), окруженное анизотропной средой с тензором проводимости $\hat{\sigma}_e$. Если главные оси тензора $\hat{\sigma}_e$ совпадают как с осями симметрии эллипсоида, так и с осями декартовых координат, то для составляющих напряженности электрического поля $\mathbf{E}_1$ внутри такого включения имеем (см., например, [3])

$$E_{1\nu} = \frac{\sigma_{e\nu}}{\sigma_{e\nu} - (\sigma_{e\nu} - \sigma_1)\,\bar{n}^{(\nu)}}\,E_{0\nu}, \quad \nu = x, y, z. \tag{33}$$

Здесь $\mathbf{E}_0$ — напряженность внешнего однородного электрического поля, приложенного к рассматриваемой системе; $\sigma_{e\nu}$ — главные значения тензора $\hat{\sigma}_e$; $\bar{n}^{(\nu)}$ — коэффициенты деполяризации эллипсоида с полуосями

$$\bar{a}_\nu = \frac{a_\nu}{\sqrt{\sigma_{e\nu}}}. \tag{34}$$

Для сфероида с отношением полуосей (32) имеем

$$\frac{\bar{a}_x}{\bar{a}_z} = \frac{\gamma}{\gamma_e} \tag{35}$$

с γ из (32). В (35)

$$\gamma_e = \sqrt{\frac{\sigma_{ex}}{\sigma_{ez}}} \tag{36}$$

— параметр, характеризующий анизотропию проводимости композита.

Включения второй компоненты имеют заданную форму эллипсоида вращения радиусом a и полуосью $b < a$, т. е. с тем же, что и усредненное включение первой компоненты, отношением полуосей (32). Поэтому для напряженности электрического поля $\mathbf{E}_2$ внутри включения второй компоненты также имеем выражение (33) с заменой σ_1 на σ_2.

Электрическое поле внутри выбранных включений однородно, так что $\langle \mathbf{E} \rangle_i = \mathbf{E}_i$. Подстановка в (31) напряженности (33) и аналогичного выражения для $\mathbf{E}_2$ дает систему уравнений метода EMA для рассматриваемой задачи ($\nu = x, z$)

$$p\,\frac{\sigma_{e\nu} - \sigma_1}{\sigma_{e\nu} - (\sigma_{e\nu} - \sigma_1)\,\bar{n}^{(\nu)}} + {} + c\,\frac{\sigma_{e\nu} - \sigma_2}{\sigma_{e\nu} - (\sigma_{e\nu} - \sigma_2)\,\bar{n}^{(\nu)}} = 0. \tag{37}$$

Здесь p — доля объема, занятого первой компонентой, $c = vN$ — то же для включений второй компоненты, причем $p + c = 1$.

Параметр анизотропии γ_e с увеличением концентрации N возрастает, достигая величины γ в точке фазового перехода металл–диэлектрик, так что $\gamma_e \leqslant \gamma$. Поэтому в уравнениях (37) коэффициенты деполяризации $\bar{n}^{(\nu)} = n^{(\nu)}(\bar{e})$ имеют вид (17) с

$$\bar{e} = \sqrt{\left(\frac{\bar{a}_x}{\bar{a}_z}\right)^2 - 1} = \sqrt{\left(\frac{\gamma}{\gamma_e}\right)^2 - 1}\,. \tag{38}$$

В то же время параметр γ_e входит в уравнения (37) как неизвестная величина. Для его определения перепишем равенство (36) в виде

$$\gamma_e^2 = \frac{\sigma_{ex}(\gamma_e)}{\sigma_{ez}(\gamma_e)} = \frac{f_x(\gamma_e)}{f_z(\gamma_e)}. \tag{39}$$

Найдя из системы (37) формальные решения для величин $\sigma_{e\nu} = \sigma_1 f_\nu$ как функций γ_e и подставив их в соотношение (39), получим уравнение для определения параметра γ_e. Таким образом, равенства (37) и (39) образуют для рассматриваемой задачи замкнутую систему уравнений метода EMA.

Для модели с непроводящими включениями из уравнения (37) находим ($f_{\nu d} = \sigma_{e\nu}^{(d)}/\sigma_1$)

$$f_{\nu d} = \frac{p - \bar{n}^{(\nu)}}{1 - \bar{n}^{(\nu)}}, \quad \nu = x, z. \tag{40}$$

В области концентраций, отвечающей случаю $\gamma_e \ll \gamma$ (при этом $c \ll 1$), имеем

$$\bar{n}^{(z)} \simeq 1 - \frac{\pi}{2}\,\frac{\gamma_e}{\gamma}, \quad \bar{n}^{(x)} \simeq \frac{\pi}{4}\,\frac{\gamma_e}{\gamma}, \tag{41}$$

так что из (40), (41) получаем

$$f_{xd} = 1 - c = 1 - \frac{4\pi}{3} N a^2 b, \tag{42}$$

$$f_{zd} = 1 - c\,\frac{2}{\pi}\,\frac{\gamma}{\gamma_e} = 1 - \frac{8}{3}\,N a^3\,\frac{1}{\gamma_e}. \tag{43}$$

Выражение (42), справедливое при $c \ll 1$ или

$$N \ll \frac{1}{a^2 b}, \tag{44}$$

совпадает с (22). В пренебрежении малой поправкой порядка c имеем $\gamma_e = (f_{zd})^{-1/2}$. В этом случае равенство (43) становится уравнением для величины $\sqrt{f_{zd}}$, из которого находим

$$f_{zd} = \left[\sqrt{\left(4Na^3/3\right)^2 + 1} - 4Na^3/3\right]^2. \tag{45}$$

При $N \ll 1/a^3$ из (45) следует результат линейного по N приближения (23). В противоположном случае

$$f_{zd} \simeq \frac{9}{64} \frac{1}{\left(Na^3\right)^2}, \quad \frac{1}{a^3} \ll N \ll \frac{1}{a^2 b}, \tag{46}$$

где учтено также условие (44). Согласно (46), в этом пределе для параметра анизотропии имеем оценку $\gamma_e \sim Na^3 \gg 1$, однако по-прежнему $\gamma_e \ll \gamma$.

Для модели с идеально проводящими включениями из (37) следует

$$f_{\nu s} = \frac{\bar{n}^{(\nu)}}{\bar{n}^{(\nu)} - c}, \quad \nu = x, z. \tag{47}$$

При $\gamma_e \ll \gamma$ из (47) и (41) получаем

$$f_{xs} = \left[1 - \frac{16}{3} Na^3 \frac{1}{\gamma_e}\right]^{-1}, \tag{48}$$

$$f_{zs} = 1 + \frac{4\pi}{3} Na^2 b. \tag{49}$$

Выражение (49), справедливое в области концентраций (44), совпадает с результатом линейного по N приближения (28). Положив $f_{zs} = 1$, из (48) получим уравнение для величины $\sqrt{f_{xs}}$, из которого находим

$$f_{xs} = \left[\sqrt{\left(8Na^3/3\right)^2 + 1} + 8Na^3/3\right]^2. \tag{50}$$

При $N \ll 1/a^3$ из (50) следует результат (27), а в противоположном случае

$$f_{xs} \simeq \frac{256}{9} \left(Na^3\right)^2, \quad \frac{1}{a^3} \ll N \ll \frac{1}{a^2 b}. \tag{51}$$

Для параметра анизотропии в этом случае имеем $1 \ll \gamma_e \ll \gamma$.

5. КАЧЕСТВЕННЫЕ ОЦЕНКИ

Результатам предыдущего раздела можно дать интерпретацию на качественном уровне с помощью так называемой диффузионной аналогии [9] (см. также [3]).

Суть этой аналогии состоит в том, что уравнения постоянного тока и уравнения стационарной диффузии фактически совпадают. При этом переход от первых ко вторым происходит заменой проводимости на коэффициент диффузии и электрического потенциала на плотность диффундирующих частиц. В то же время явление диффузии более наглядно, так как его можно рассматривать, следя за поведением отдельной частицы. Кроме того, для эффективного коэффициента диффузии может быть дана порядковая оценка с помощью рассмотрения временно́й картины, если использовать известную формулу:

$$\overline{\xi_\nu^2} \sim D_\nu t. \tag{52}$$

Здесь $\overline{\xi_\nu^2}$ — средний квадрат смещения частицы вдоль координаты ν за время t, D_ν — соответствующее главное значение тензора диффузии. Переход к задаче о проводимости проводится заменой $D_\nu \to \sigma_\nu$ в конечных формулах. Ниже для сокращения записи эту замену будем проводить и в промежуточных выкладках.

В качестве примера применения диффузионной аналогии оценим размер области возмущенного потока при обтекании непроводящего диска в направлении оси z. Для того чтобы поток обогнул препятствие шириной порядка a, диффундирующая частица должна сдвинуться поперек диска, т. е. в плоскости (x, y), на такое же расстояние. Для этого потребуется затратить время $t_\perp \sim a^2/\sigma_1$. При этом продольная диффузия частицы должна начаться на расстоянии $z \sim \sqrt{\sigma_1 t_\perp}$ от диска, откуда для размера области возмущенного потока вдоль оси z получаем следующую оценку

$$z \sim \sqrt{\sigma_1 t_\perp} \sim a, \tag{53}$$

использованную в предыдущем разделе.

Рассмотрим теперь диффузию частицы при промежуточной концентрации $1/a^3 \ll N \ll 1/(a^2 b)$ (или $1/\gamma \ll c \ll 1$) непроводящих дисков. В этом случае величина L_z из (4) заключена в пределах $b \ll L_z \ll a$, так что расстояние между дисками мало́ по сравнению с их радиусом. Поэтому движение частицы в направлении координаты z происходит следующим образом. Сначала частица, «запертая» между двумя соседними включениями, относительно долго диффундирует вдоль плоскости диска на расстояние порядка a. На это ей требуется затратить время

$$t_\perp \sim \frac{a^2}{\sigma_1}. \quad (54)$$

При достижении края диска частица сравнительно быстро (за время $t_\parallel \sim L_z^2/\sigma_1 \ll t_\perp$) сместится вдоль оси z на расстояние порядка L_z и затем запрется в следующей области между близко расположенными дисками. После этого подобный процесс будет повторяться.

Таким образом, движение частицы представляет собой случайные блуждания (в среднем вдоль оси z) с шагом порядка L_z и временем перескока порядка $t_\perp$ из (54). Эффективный коэффициент диффузии, отвечающий такому случайному блужданию, может быть оценен с помощью формулы, аналогичной (52):

$$\sigma_{ez}^{(d)} \sim \frac{L_z^2}{t_\perp}. \quad (55)$$

Подстановка в (55) выражений (4) и (54) приводит к следующей порядковой оценке для z-составляющей безразмерного тензора эффективной проводимости композита:

$$f_{zd} \sim \frac{1}{\left(Na^3\right)^2}. \quad (56)$$

Формула (56) с точностью до численного множителя совпадает с выражением (46).

Для системы с идеально проводящими дисками при увеличении концентрации возрастает проводимость в направлении, перпендикулярном оси z. В этом случае при $1/a^3 \ll N \ll 1/(a^2 b)$ диффузионная аналогия приводит к следующей картине движения частицы. Находящаяся между двумя дисками частица должна продиффундировать вдоль оси z на расстояние порядка L_z. На это будет затрачено время

$$t_\parallel \sim \frac{L_z^2}{\sigma_1}. \quad (57)$$

Достигнув диска, она мгновенно (при $\sigma_2 = \infty$) смещается в поперечном к оси z направлении на расстояние порядка a, после чего этот процесс повторяется. Таким образом, в этом случае частица совершает случайные блуждания с шагом порядка a и временем перескока $t_\parallel$ из (57). Эффективный коэффициент соответствующей диффузии может быть определен с помощью соотношения, аналогичного (52):

$$\sigma_{ex}^{(s)} = \sigma_{ey}^{(s)} \sim \frac{a^2}{t_\parallel}. \quad (58)$$

Отсюда для безразмерных проводимостей получаем следующее выражение:

$$f_{xs} = f_{ys} \sim \left(Na^3\right)^2, \quad (59)$$

также имеющее смысл порядковой оценки и с точностью до численного коэффициента совпадающее с формулой (51).

6. КРИТИЧЕСКАЯ ОБЛАСТЬ

Для системы с диэлектрическими включениями при некоторой критической концентрации (пороге протекания) N_{cd} (или p_{cd}) эффективная проводимость обращается в нуль, т. е. происходит фазовый переход металл–диэлектрик. Как следует из выражения (40), в методе EMA величины f_{xd} и f_{zd} линейно зависят от $N - N_{cd}$ при $N \to N_{cd} + 0$. Однако в действительности эти зависимости являются, по-видимому, степенны́ми (с соответствующими критическими индексами) и их следует рассматривать, привлекая представления гипотезы подобия [1, 2]. Для этого поступим следующим образом.

Проведем преобразование координат, составляющих напряженности электрического поля и плотности тока, не меняющих уравнений постоянного тока:

$$x = x', \quad y = y', \quad z = \gamma^{-1} z'; \quad (60)$$

$$E_x = E'_x, \quad E_y = E'_y, \quad E_z = \gamma E'_z; \quad (61)$$

$$j_x = j'_x, \quad j_y = j'_y, \quad j_z = \gamma^{-1} j'_z. \quad (62)$$

При $\gamma = a/b$ включения в штрихованной системе приобретают вид сфер радиуса a. Обе компоненты становятся анизотропными с тензорами проводимости $\hat\sigma_1$ и $\hat\sigma_2$. Для главных значений этих тензоров имеем

$$\sigma'_{ix} = \sigma'_{iy} = \sigma_i, \quad \sigma'_{iz} = \sigma_i \gamma^2, \quad i = 1, 2. \quad (63)$$

Заметим, что при преобразовании (60) безразмерные концентрации компонент (доли занимаемых объемов) остаются неизменными, а для размерных концентраций включений в штрихованной N' и исходной N системах получаем следующее соотношение:

$$N' = \frac{1}{\gamma} N. \quad (64)$$

Отметим также, что в штрихованной системе

$$L'_x = L'_y = L'_z = \frac{1}{\pi N a^2 b}, \quad (65)$$

так что распределение сфер геометрически изотропно.

В преобразованной системе также может быть поставлена и решена задача о вычислении эффективной проводимости. Главные значения тензоров эффективной проводимости штрихованной $\hat{\sigma}'_e$ и исходной $\hat{\sigma}_e$ систем связаны соотношениями

$$\sigma'_{ex} = \sigma'_{ey} = \sigma_{ex}, \quad \sigma'_{ez} = \sigma_{ez}\,\gamma^2, \tag{66}$$

аналогичными равенствам (63).

Пороги протекания в системах с распределенными по Пуассону шарами изучались компьютерными методами в ряде работ — см., например, Приложение J в книге [3], где приведены соответствующие результаты. Так, в случае «мягких» (пересекающихся) непроводящих сфер радиуса a для размерного порога протекания согласно [12] имеем (в штрихованной системе)

$$N'_{cd} \simeq \frac{10.5}{4\pi a^3}. \tag{67}$$

При случайном (пуассоновском) распределении центров шаров доля проводящей компоненты p' связана с размерной концентрацией диэлектрических включений N' соотношением [6]

$$p' = e^{-v'N'}, \tag{68}$$

где в данном случае $v' = \gamma v$ — объем преобразованного включения (шара). Таким же соотношением связаны величины p, v и N в исходной системе. Из формул (67), (68) и (64) следует, что безразмерный порог протекания для проводящей (первой) компоненты весьма мал: $p_c \simeq 0.03$, и одинаков для исходной и штрихованной систем. В то же время для размерной концентрации непроводящих дисков из (64) и (67) находим

$$N_{cd} \simeq \frac{10.5}{4\pi}\,\frac{1}{a^2 b}. \tag{69}$$

В системе с идеально проводящими включениями эффективная проводимость при критической концентрации N_{cs} обращается в бесконечность. Для «мягких» шаров (штрихованная система) согласно [13] $N'_{cs} \simeq 1.03/(4\pi a^3)$, так что для дисков в этом случае получаем

$$N_{cs} \simeq \frac{1.03}{4\pi}\,\frac{1}{a^2 b}. \tag{70}$$

Для доли объема, занятого включениями (второй компонентой) имеем $c = 1-p$, где p связано с их размерной концентрацией N соотношением типа (68). Величине (70) соответствует безразмерная критическая концентрация идеально проводящей компоненты $c_{cs} \simeq 0.29$.

Оценки (70) и (69) различаются только численными множителями. Однако эти множители существенно, на порядок, различаются. Это связано с тем, что прервать протекание по проводящей компоненте (матрице) с помощью диэлектрических шаров значительно труднее, чем организовать по ним «протекание». Поэтому непроводящие сферы должны сблизиться на гораздо меньшее расстояние, чем идеально проводящие.

Для идеально проводящих «твердых» (непересекающихся) сфер согласно [14] имеем $N'_{cs} \simeq \simeq 1.92/(4\pi a^3)$, так что для твердых дисков получаем

$$N_{cs} \simeq \frac{1.92}{4\pi}\,\frac{1}{a^2 b}. \tag{71}$$

Для твердых включений связь концентраций c и N линейна: $c = vN$, так что величине (71) отвечает $c_{cs} \simeq 0.64$. В то же время запереть протекание по проводящей матрице твердыми диэлектрическими шарами (как и рассматриваемыми дисками) невозможно.

В методе EMA не делается различия между мягкими и твердыми включениями. В случае диэлектрических сфер $p_{cd}^{EMA} = 1/3$, что на порядок превосходит результат компьютерного эксперимента [12]. Соответственно для размерной концентрации дисков получаем $N_{cd}^{EMA} = 1/(2\pi a^2 b)$, что также заметно отличается от (69). Однако порядковую («буквенную») оценку $N_{cd} \sim 1/(a^2 b)$ метод EMA дает правильную.

Как отмечено выше, преобразованная система представляет собой модель композита с естественной анизотропией (нитевидного типа при $\gamma > 1$) и с геометрически изотропным распределением включений сферической формы. Согласно [3] электропроводность такого композита в окрестности порога протекания в определенной мере сходна с проводимостью модели той же структуры, но с изотропными компонентами.

Рассмотрим сначала изотропную модель, включения которой для общности имеют малую, но отличную от нуля проводимость: $\sigma_2 \ll \sigma_1$. В критической области эффективная проводимость σ_e такой модели со случайным распределением включений (например, сферической формы) в рамках гипотезы подобия имеет вид [1–3]

$$\tau > 0, \quad \Delta_0 \ll \tau \ll 1: \quad \sigma_e = A\sigma_1\tau^t, \tag{72}$$

$$|\tau| \ll \Delta_0: \quad \sigma_e = a_0\sigma_1\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^s, \tag{73}$$

$$\tau < 0, \quad \Delta_0 \ll |\tau| \ll 1: \quad \sigma_e = B\frac{\sigma_2}{(-\tau)^q}. \tag{74}$$

Здесь A, a_0 и B — численные коэффициенты, имеющие порядок единицы,

$$\tau = \frac{p - p_c}{p_c} \tag{75}$$

— параметр близости к точке фазового перехода металл–диэлектрик. В формулах (72)–(74) t, s и q — критические индексы, связанные соотношением

$$q = t\frac{1-s}{s}, \tag{76}$$

а

$$\Delta_0 = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^{s/t} \tag{77}$$

— размер так называемой области размазки.

Для штрихованной системы с такой же структурой, но с сильной анизотропией проводимости, $\sigma'_{2x} \ll \sigma'_{2z} \ll \sigma'_{1x} \ll \sigma'_{1z}$, можно ожидать следующее поведение проводимости в критической области:

$$\begin{gathered} \tau > 0, \quad \Delta' \ll \tau \ll 1: \\ \sigma'_{ex} \simeq \sigma'_{ez} \simeq (3/2)A\sigma'_{1x}\,\tau^t, \end{gathered} \tag{78}$$

$$|\tau| \ll \Delta': \quad \sigma'_{ex} \simeq \sigma'_{ez} \simeq \widetilde{a}_0\,\sigma'_{1x}\left(\frac{\sigma'_{2z}}{\sigma'_{1x}}\right)^s, \tag{79}$$

$$\begin{gathered} \tau < 0, \quad \Delta' \ll |\tau| \ll 1: \\ \sigma'_{ex} \simeq \sigma'_{ez} \simeq \frac{1}{3}\,B\,\frac{\sigma'_{2z}}{(-\tau)^q}, \end{gathered} \tag{80}$$

$$\Delta' = \left(\frac{\sigma'_{2z}}{\sigma'_{1x}}\right)^{s/t}. \tag{81}$$

Здесь коэффициенты A, B, критические индексы t, s, q и параметр τ — те же, что и в формулах (72)–(74), а Δ' — размер области размазки в штрихованной системе. При выводе выражений (78)–(81) приняты во внимание следующие соображения.

Зависимость эффективной проводимости σ_e от концентрации в формуле (72), где вторая компонента считается непроводящей, определяется в основном геометрическим фактором — топологией бесконечного кластера (БК), который по предположению изотропен. Структура БК (как и порог протекания) не зависит от типа проводимости композита — изотропного или анизотропного. Пути протекания, составляющие скелет БК, представляют собой узкие и сильно извилистые образования, так что ток многократно проходит вдоль осей x, y, z. В результате течение тока в анизотропной среде происходит практически так же, как и в изотропной, но с некоторой усредненной проводимостью. Следовательно, зависимость σ'_{ex} и σ'_{ez} в (78) от концентрации будет такой же, как и в (72) с тем же критическим индексом t. Размерный множитель в σ'_{ex} и σ'_{ez} при сильной анизотропии ($\sigma'_{1z} \gg \sigma'_{1x}$) определяется наименьшей из проводимостей, т. е. величиной σ'_{1x}. Из-за изотропии БК проводимость такой системы не должна зависеть от направления приложенной разности потенциалов, так что $\sigma'_{ex} \simeq \sigma'_{ez}$. Появление численного коэффициента $3/2$ в выражении (78) связано со следующим обстоятельством. На путях протекания элементы с проводимостями σ'_{1x}, σ'_{1y} $(= \sigma'_{1x})$ и σ'_{1z} встречаются одинаково часто и соединены в основном последовательно. Поэтому при сильной анизотропии $\sigma'_{1z} \gg \sigma'_{1x}$ одна треть элементов (с проводимостью σ'_{1z}) играет роль идеально проводящих включений и вклада в сопротивление не дает.

При $\tau < 0$ первая (высокопроводящая) компонента представляет собой совокупность конечных кластеров, которые вне области размазки можно считать идеально проводящими. Сопротивление образца в целом определяется прослойками между ними, образованными включениями второй компоненты с проводимостью σ_2 — см. формулу (74). В анизотропном случае структура системы и зависимость эффективной проводимости от концентрации те же, что и в изотропном. При $\sigma'_{2x} \ll \sigma'_{2z}$ преодолевать прослойку между соседними конечными кластерами току «выгодно» вдоль оси z, с чем и связано появление в формуле (80) величины σ'_{2z}. Направление по оси z является одним из возможных трех, поэтому в (80), в отличие от (74), возникает численный коэффициент $1/3$.

Внутри области размазки сосуществуют оба обсуждавшихся выше механизма течения тока, так что сравнимую роль играют проводимости обеих компонент — σ_1 и σ_2 в формуле (73) для изотропного случая. Для сильно анизотропного композита нитевидного типа — это соответственно σ'_{1x} и σ'_{2z}, что и учтено в формуле (79). Коэффициент $\widetilde{a}_0$ отличается от a_0 из (73) численным множителем порядка единицы, величину которого оценить не удается. Размер области размазки Δ' определяется из «сшивки» выражений (78) и (79) при $\tau \sim \Delta'$. После этого «сшивка» формул (79) и (80) при $|\tau| \sim \Delta'$ приводит к соотношению вида (76) для критических индексов. Как следует из рассуждений, приводящих к выражениям (78) и (80), индексы t и q — те же, что и в изотропном случае. Так как связь между t, s и q та же, что и в изотропной теории протекания, то и критический индекс s в (79) имеет соответствующее «изотропное» значение.

Возвращаясь к исходной модели с дисками, из формул (78)–(80) с учетом соотношений (63) и (66) находим

$\tau > 0, \quad \Delta \ll \tau \ll 1:$
$$\sigma_{ex} \simeq \frac{3}{2} A \sigma_1 \tau^t, \quad \sigma_{ez} \simeq \frac{3}{2} A \frac{\sigma_1}{\gamma^2} \tau^t; \quad (82)$$

$$|\tau| \ll \Delta: \quad \sigma_{ex} \simeq \widetilde{a}_0 \sigma_1 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \gamma^2 \right)^s,$$
$$\sigma_{ez} \simeq \widetilde{a}_0 \frac{\sigma_1}{\gamma^2} \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \gamma^2 \right)^s; \quad (83)$$

$\tau < 0, \quad \Delta \ll |\tau| \ll 1:$
$$\sigma_{ex} \simeq \frac{1}{3} B \frac{\sigma_2 \gamma^2}{(-\tau)^q}, \quad \sigma_{ez} \simeq \frac{1}{3} B \frac{\sigma_2}{(-\tau)^q}; \quad (84)$$

$$\Delta = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \gamma^2 \right)^{s/t}. \quad (85)$$

Выражения (82)–(84) справедливы при $\Delta \ll 1$, что накладывает на величину $\gamma \gg 1$ дополнительное ограничение:
$$\gamma \ll \sqrt{\frac{\sigma_1}{\sigma_2}}. \quad (86)$$

Отметим, что во всей критической области параметр анизотропии $\gamma_e = \gamma$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, УФН **117**, 401 (1975) [B. I. Shklovskii and A. L. Efros, Sov. Phys. Usp. **118**, 845 (1975)].

2. A. L. Efros and B. I. Shklovskii, Phys. Stat. Sol. (b) **76**, 475 (1976).

3. Б. Я. Балагуров, *Электрофизические свойства композитов. Макроскопическая теория*, URSS–Ленанд, Москва (2015).

4. J. Tobochnik, M. A. Dubson, M. L. Wilson, and M. F. Thorpe, Phys. Rev. A **40**, 5370 (1989).

5. K. H. Han, J. O. Lee, and Lee Sung-Ik, Phys. Rev. B **44**, 6791 (1991).

6. W. Xia and M. F. Thorpe, Phys. Rev. A **38**, 2650 (1988).

7. E. J. Garboczi, M. F. Thorpe, M. S. De Vries, and A. R. Day, Phys. Rev. A **43**, 6473 (1991).

8. R. J. Landauer, J. Appl. Phys. **23**, 779 (1952).

9. Ю. А. Дрейзин, А. М. Дыхне, ЖЭТФ **63**, 242 (1972) [Yu. A. Dreizin and A. M. Dykhne, Sov. Phys. JETP **36**, 127 (1972)].

10. М. Кендалл, П. Моран, *Геометрические вероятности*, Наука, Москва (1972) [M. G. Kendall and P. A. P. Moran, *Geometrical Probability*, Griffin, London (1963)].

11. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982) [L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Butterworth–Heinemann, Oxford (1993)].

12. Y. B. Yi and R. Esmail, J. Appl. Phys. **111**, 124903 (2012).

13. C. D. Lorenz and R. M. Ziff, J. Chem. Phys. **114**, 3659 (2001).

14. J. G. Berryman, Phys. Rev. A **27**, 1053 (1983).