

Эффективные электродинамические параметры нанокompозитных сред и теория гомогенизации

Л.А. АПРЕСЯН

Институт Общей Физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

E-mail: leon_apresyan@mail.ru

Аннотация

При создании новых светотехнических и оптоэлектронных устройств в последние годы большое внимание уделяется использованию нанокompозитных сред, т.е. сред, содержащих вкрапления нанометровых масштабов, таких как наночастицы благородных металлов, квантовые точки, углеродные трубки, графены и т.д., что позволяет получить среды с новыми, ранее недостижимыми характеристиками. Исходным пунктом при описании свойств таких сред обычно является оценка их эффективных параметров (диэлектрической проницаемости, проводимости, теплопроводности и других аналогичных коэффициентов переноса) в модели макроскопически-гетерогенной среды, т.е. среды, содержащей макроскопические вкрапления с известными или определяемыми из экспериментов характеристиками. Основными приближениями, используемыми при этом, являются известные приближения Максвелла – Гарнетта и Бруггемана. В данном обзоре обсуждаются методические вопросы, связанные с различными подходами к получению этих приближений и их обобщений. Приводятся также некоторые новые результаты, связанные с оценками порогов протекания в рамках обобщённых приближений Бруггемана в случае многокомпонентных сред.

Ключевые слова: Нанокompозитные среды, эффективные параметры, квазистатическое приближение, приближение Максвелла – Гарнетта, приближение Бруггемана, порог протекания, многокомпонентные композиты.

1. Введение

Постоянное совершенствование светотехнических устройств, связанных с развитием современных технических приложений, таких как фото-

вольтаика [1, 2] и оптоэлектроника [3–6], выдвигает на первый план задачу создание новых оптических материалов с недостижимыми ранее свойствами. Эта задача решается, в частности, получением новых композитных материалов. Если говорить о чисто оптической стороне задачи, отвлекаясь от многочисленных применений композитов как силовых механических, теплопроводных и др. структур, то речь идёт прежде всего о нанокompозитах, т.е. композитах с размерами неоднородностей порядка десятков нанометров. В качестве таких включений могут служить различные углеродные структуры (нанотрубки, графены, фуллерены), квантовые точки, а также исторически давно используемые металлические наночастицы. Исследование таких объектов привело к созданию нового направления науки, объединённого под названием нанопhotоники, или иначе, наноптики [5, 6], как подраздела общей фотоники – науки о преобразовании и распространении фотонов в диапазоне от ИК до УФ.

Нанопhotоника изучает поведение света, «сжатого» до нанометровых масштабов, а также его взаимодействие с нанометровыми объектами. Оба этих направления взаимосвязаны. Первая часть ориентирована на преодоление рэлеевского предела (т.е. невозможности в обычных условиях локализации фотонов на масштабах, меньших длины волны) за счёт плазмонных эффектов в металлических наночастицах, наноразмерных апертур или острей, используемых в ближне-полевой сканирующей микроскопии. Вторая охватывает исследование как чисто квантовых особенностей взаимодействия света с одиночными нанообъектами, так и свойств ансамблей с большим числом $N \gg 1$ частиц, что характерно для случая композитных сред. Область перспективных применений нанопhotоники чрезвычайно

широка и включает как уже цитированные приложения в солнечной фотовольтаике и оптоэлектронике, так и множество других областей (светотехнику, электротехнику, биофизику и биохимию, медицину и т.д., обширные списки литературы имеются в монографиях [2–6]).

Наноразмерные частицы часто с хорошим приближением можно рассматривать как чисто классические макрообъекты, обладающие своими макро-характеристиками (диэлектрической и магнитной проницаемостью, проводимостью, теплопроводностью и т.д.), которые при необходимости «подправляются» для учёта микро-эффектов (как, например, учёт ограничения длины свободного пробега электрона размером частицы [7]). Если такие включения распределены в композите пространственно однородно, то в качестве первого шага композит можно характеризовать некоторыми усреднёнными «эффективными параметрами», которые близко связаны с конкретными измерениями и часто бывают достаточными для описания композитов, отвечающих практическим приложениям. При этом считается, что рассматриваемый объём композита при вычислении можно заменить таким же объёмом однородной среды, описываемой эффективными параметрами. Построение моделей и вычисление таких параметров называют гомогенизацией (в материаловедении вместо этого термина широко используют название «формулы смешения», «*mixing rules*» [8, 9]).

Данный обзор посвящён изложению методических вопросов построения основных моделей, используемых при гомогенизации, а также некоторых новых результатов, связанных с оценкой порогов протекания. Изложение ориентировано прежде всего на студентов и аспирантов, интересующихся получением эффективных параметров и практическим использованием методов гомогенизации. Список литературы весьма ограничен и содержит ссылки главным образом на последние монографии и обзоры, а также на некоторые поучительные классические работы, ставшие доступными в Интернете (отметим ещё полезное обсуждение аналогичных вопросов в обзорах [10, 11]). Задачи, связанные с описанием одиночных рассеивателей, с плазмоникой, квантовыми эффектами, а также с оптикой метама-

териалов [12, 13] и метаповерхностей [14], получаемых искусственным упорядочением наночастиц, ниже не рассматриваются (сошлёмся в этой связи на недавно вышедшие монографии [14–19], описывающие электродинамику наночастиц и достаточные для более глубокого изучения указанных проблем).

В разделе 2 обсуждаются методические вопросы, связанные с возможностью введения эффективных параметров (где, когда, зачем). В разделе 3 описаны подходы, используемые для получения наиболее распространённых приближений гомогенизации, а именно, приближения Максвелла – Гарнетта (*MG*) и эффективной среды Бруггемана (*Effective Medium Approximation, EMA*) в простейшей модели сферических «эффективных ячеек». Обобщения этих приближений на случай эллиптических ячеек описаны в разделах 4 и 5. В разделе 6 рассмотрены выражения для порогов протекания в обобщённых приближениях Бруггемана. В разделе 7 кратко формулируются основные выводы.

2. Общие соображения

На первый взгляд понятие «оптика композитов» обычно сразу вызывает ассоциацию с необходимостью привлечения теории многократного рассеяния, поскольку композиты по определению содержат большое число случайно распределённых рассеивающих неоднородностей. Это действительно так, если говорить о полном волновом описании задачи.

К счастью, оказывается, что во многих случаях для композитов с мелкомасштабными относительно длины волны неоднородностями достаточно хорошо работают простые эвристические модели, пригодные как для описания экспериментов, так и для создания композитов с требуемыми свойствами. Хорошие результаты могут получаться при использовании даже весьма грубых характеристик реальных композитов, таких как объёмные соотношения компонент. Однако, поскольку внутренняя структура у разных композитов при заданном объёме компонент может отличаться существенным образом, нельзя рассчитывать на получение «универсальных» зависимостей эффективных параметров от ограниченного числа характеристик композита,

одинаково пригодных для широкого круга задач. При изменении (обычно трудно контролируемых) внутренних параметров композита или же способа измерений (например, длины волны используемого излучения) могут оказаться востребованы разные модели эффективных параметров. Это объясняет широкое использование в приложениях самых разнообразных моделей гомогенизации, так что выбор модели во многом зависит от интуиции экспериментатора и качества результатов, получаемых при подгонке свободных параметров.

Возможность введения эффективных параметров не очевидна, может осуществляться далеко не во всех случаях, и зависит не только от структуры композита, но и от способа измерений (см., напр., давний обзор [20], где обсуждаются ранние и зачастую неудачные попытки заменить островные плёнки эквивалентным однородным слоем). Широкий класс, задач, для которых эффективные параметры особенно полезны, охватывается квазистатическим приближением, когда длина волны используемого излучения велика по сравнению с размерами неоднородностей композита, а измеряются не точные характеристики поля, а лишь усреднённые по пространственным масштабам, много большим размеров неоднородностей. Можно сказать, что при этом ни волна, ни наблюдатель «не замечают» мелкомасштабных флуктуаций, всегда присутствующих на масштабах порядка размеров неоднородностей среды. Строгое описание таких флуктуаций лежит за пределами теории эффективных параметров.

Для мелкомасштабных композитов имеется близкая аналогия гомогенизации с классической фундаментальной задачей статистического обоснования макроскопической электродинамики, т.е. о переходе от микро- к макро-описанию наблюдаемых величин. Действительно, этот переход подразумевает возможность использования макроскопических, т.е. усреднённых по физически бесконечно малому объёму характеристик среды для построения электродинамики макроскопических тел любой формы. Отличие состоит в том, что если в статистической физике в качестве первичных микрообъектов фигурируют атомы и молекулы, которые (за исключением случая макромолекул) не слишком сильно отли-

чаются друг от друга, то в случае композитов их заменяют макроскопические неоднородности, форма которых может случайным образом меняться в достаточно широких пределах. Другими словами, для композитов разнообразие внутренних структур гораздо шире, чем для макроскопически однородных тел, рассматриваемых обычно в статистической физике. Поэтому в определённом смысле (если отвлечься от квантовых эффектов и от различия в числе степеней свободы) строгое вычисление эффективных параметров даёт гораздо более многогранную задачу, чем вычисление макро-характеристик молекулярных объектов.

Простейший вариант композита представляет собой двухкомпонентную смесь с объёмными долями компонент f_0 и f_1 (так что $f_0 + f_1 = 1$). Для определённости будем говорить сначала о смеси двух диэлектриков с диэлектрическими проницаемостями ϵ_0 и ϵ_1 , хотя аналогичные рассуждения применимы и для многих других кинетических коэффициентов – электропроводности, теплопроводности, коэффициента диффузии и т.д. [8]. По определению в каждой точке композита индукция $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ выражается через диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\mathbf{r})$ и напряжённость электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ как $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})$, причём эффективная проницаемость ϵ^* определяется соотношением

$$\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle_V = \epsilon^* \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle_V, \quad (1)$$

где угловые скобки означают усреднение по объёму V ,

$$\langle \rangle_V = \frac{1}{V} \int \dots dr, \quad (2)$$

а вместо точек может стоять произвольная функция \mathbf{r} . В качестве V выбирается «физически бесконечно малый объём», содержащий большое число $N \gg 1$ неоднородностей, но малый по сравнению с размерами композита. При этом предполагается, что статистическая однородность композита, а также выбор источника электромагнитного поля позволяют считать усреднённые значения $\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle_V$ и $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle_V$ постоянными, т.е. не зависящими от выбора точки \mathbf{r} .

Эффективная диэлектрическая проницаемость композита как функция

объёмных долей (для наглядности запишем её в виде $\varepsilon^*(f_0, f_1)$) должна удовлетворять очевидным «граничным условиям»

$$\varepsilon^*(1, 0) = \varepsilon_0, \quad \varepsilon^*(0, 1) = \varepsilon_1, \quad (3)$$

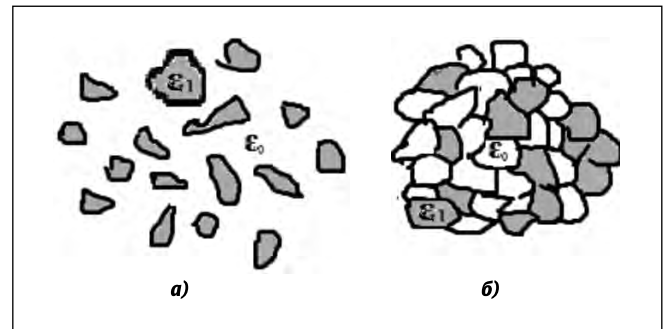
отвечающим полному заполнению среды одной из компонент. В действительности, условия (3) не являются, строго говоря, необходимыми для практической применимости различных моделей ε^* , поскольку пригодность большинства из них даже для узких классов композитов обычно ограничивается лишь некоторой областью значений f_0 и f_1 . Тем не менее, (3) выполняются во многих эмпирических и модельных приближениях для ε^* , известных в литературе (что, конечно, не должно вводить в заблуждение об их применимости при любых соотношениях f_0 и f_1). В общем случае выполнение условий (3) можно рассматривать лишь как смелую экстраполяцию рассматриваемой модели на весь диапазон концентраций f_0 и f_1 . Например, теория возмущений по концентрации одной из компонент, скажем f_1 , требует малости этой концентрации по сравнению с единицей, и естественно, непригодна при $f_1 \sim 1$, хотя вычисленная по этой теории эффективное значение ε^* иногда может применяться и при не слишком малых концентрациях f_1 .

Чтобы получить выражение, для эффективной проницаемости ε^* автоматически удовлетворяющее условиям (3), часто используют формальный трюк, идущий ещё от классических работ Максвелла [21]: подбирают из тех или иных теоретических соображений, либо чисто эмпирически функцию $F(\varepsilon(\mathbf{r}))$ таким образом, чтобы ε^* определялось из уравнения

$$F(\varepsilon^*) = \langle F(\varepsilon(\mathbf{r})) \rangle_v \equiv f_0 F(\varepsilon_0) + f_1 F(\varepsilon_1)$$

(в [22] это свойство называется аддитивностью $F(\varepsilon(\mathbf{r}))$). В этом случае при однородном заполнении композита диэлектриком с ε_0 или ε_1 флуктуации исчезают, и можно опустить символ усреднения, что сразу даёт $\varepsilon^* = \varepsilon$, если только F – однозначно обратимая функция. В литературе для разных задач рассматривались и до сих пор широко используются самые разные выборы функции $F(x)$, а именно:

Рис.1 Топология композитов: а – керметы: дискретные вкрапления в выделенную матрицу; б – агрегаты: симметричное заполнение композита без выделенной матрицы [23]



$F = x, 1/x, x^{1/3}, \log x, 1/2(x+1/x)$ и т.д. (см., напр., сводку различных приближений в [23]), отметим, что рассматриваемое ниже приближение MG также можно отнести к этому классу, если считать F зависящей от диэлектрической проницаемости матрицы).

По характеру (или точнее, топологии) пространственного строения композиты обычно разделяют на агрегаты (статистически-симметричные, типа смесей порошков), и керметы (несимметричные), в которых статистика пространственного распределения матрицы отлична от статистики наполнителей, как в случае сред со случайными вкраплениями (Рис. 1, [24]). В первом случае рассматривая лишь топологические аспекты, т.е. связность компонент композита, нельзя формально выделить матрицу и включения. Ниже мы будем описывать в основном случай керметов, или иначе, сред со случайными вкраплениями, когда статистические свойства компонент различны и из них можно выделить матрицу (для определённости первую компоненту, f_0) и вкрапления (вторую компоненту, f_1).

Наиболее распространёнными приближениями, отвечающими этим двум топологиям, являются приближения Максвелла – Гарнетта [25]¹, которое в простейшей форме часто записывается в виде уравнения

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_0}{\varepsilon^* + 2\varepsilon_0} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0}, \quad (4)$$

и симметричное приближение эффективной среды Бруггемана [27]

$$f_0 \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon^*}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon^*} + f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon^*}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon^*} = 0, \quad (5)$$

(известно также другое, несимметричное приближение Бруггемана, которое мы здесь не рассматриваем).

Приближения (4) и (5) основаны на использовании модели сферической частицы. При обобщении этих соотношений на случай несферических частиц исходной обычно является модель эллипсоидов, которая также широко используется в литературе. В простейшем случае одинаковых и одинаково ориентированных (монопольных) эллипсоидов среда становится анизотропной, а соотношение (5) переходит в

$$f_0 \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon^*}{\varepsilon^* + L_i(\varepsilon_0 - \varepsilon^*)} + f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon^*}{\varepsilon^* + L_i(\varepsilon_1 - \varepsilon^*)} = 0, \quad (6)$$

где L_i – фактор деполяризации вдоль рассматриваемой оси (см. ниже). Соотношение (6) справедливо для трёх ортогональных осей $i = x, y, z$, совпадающих с главными осями эллипсоида. Если в качестве L_i использовать обычные факторы деполяризации, определённые для изотропной среды, то (6) даёт три независимых уравнения для каждой из осей. Это приближение известно под названием «традиционного» [28, 29] и широко использовалось в приложениях. При более последовательном подходе [30] в качестве L_i факторы деполяризации

¹ Соотношение (4) часто называют «формулой Максвелла Гарнетта», связывая её тем самым с Дж. К.М. Гарнеттом [25], одним из имён которого было «Максвелл». Более правильным является написание «формула Максвелла — Гарнетта», учитывая тем самым основополагающий вклад Дж.К. Максвелла, получившего эквивалентный результат для проводимости задолго до Гарнетта [21] (добавление сюда имени Рэлея, также до Гарнетта получившего эту формулу вместе с поправочными членами [26], сделало бы её написание несколько громоздким, хотя и более информативным).

Рис.2. Сфера Лорентца

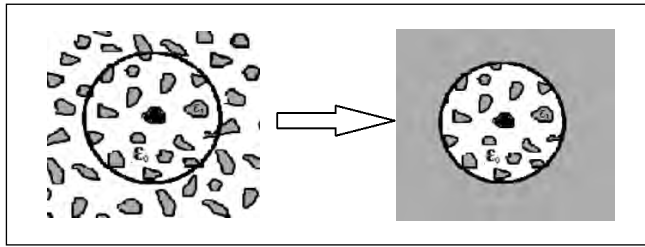
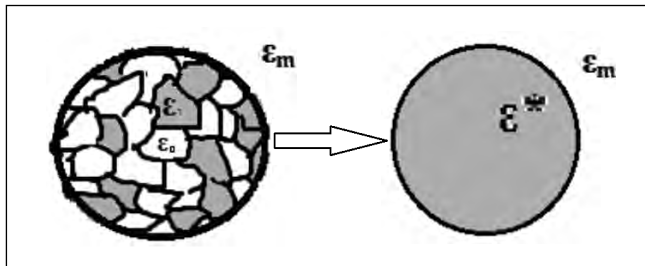


Рис.3. Метод эквивалентного рассеивателя



в анизотропной среде, которые отличаются от обычных факторов деполяризации [31], и тогда (6) оказывается более сложной системой из трёх связанных уравнений (сравнение этих подходов имеется в [29]). Успешное использование в некоторых приложениях уравнения (6) с «неправильными» факторами деполяризации не должно вызывать удивления, если учесть, что все рассматриваемые модели являются следствием сильного огрубления с использованием L_i в качестве подгоночных параметров. Заметим, что в модели хаотически ориентированных эллипсоидов среда снова становится статистически изотропной, так что даже формальная необходимость в использовании факторов деполяризации в анизотропной среде в этом случае пропадает.

Макроскопический композит является частным случаем неоднородного диэлектрика с диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\mathbf{r})$, представляющей собой сложную функцию пространственной координаты \mathbf{r} . Поскольку в практических ситуациях распределение $\epsilon(\mathbf{r})$ в каждой точке не измеряется, а фиксируются лишь некоторые внешние параметры (типа соотношения компонент) $\epsilon(\mathbf{r})$ и, как следствие, $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ можно рассматривать как некоторые случайные поля [32]. При этом если их пространственные корреляции достаточно быстро спадают (имеется пространственная эргодичность), то усреднение по объёму можно заменить на статистическое усреднение [32]. Замена объёмного усреднения средними по статистическому ансамблю будет использована ниже.

Уравнения (4)–(6) можно легко решить, получив явные зависимости $\epsilon^*(f_0, f_1, \epsilon_1, \epsilon_2)$, однако общепринятые формы записи (4)–(6) удобны, во-первых, для сравнения с другими вариантами этих теорий, и, во-вторых, поскольку из них с очевидностью следует выполнение в обоих приближениях граничных условий (3). Хотя формально приближение (4) выводится для случая топологии керметов, а (5) и (6) – агрегатов, оба эти приближения часто используют независимо от ожидаемой топологии композита. Рассмотрим основные подходы к получению этих приближений.

3. Способы гомогенизации

В литературе описано множество различных подходов к получению приближений (4)–(6) и их обобщений. Приведём кратко наиболее распространённые из них. Поскольку эти подходы многократно повторяются в литературе, мы не станем давать многочисленных ссылок на литературные источники (см., напр., [8–11]).

Метод сферы Лоренца наиболее распространён при получении рассматриваемых приближений. Каждый рассеиватель мысленно окружается большой сферой (рис. 2), и считается, что эффективное поле E_L вблизи него складывается из усреднённого $\langle E \rangle$ плюс поле Лоренца $\langle P \rangle / 3\epsilon_0$ (в системе СГС,

$4\pi \langle P \rangle / 3$) от лежащих вне сферы рассеивателей, которые рассматриваются как точечные диполи с поляризуемостью α_i , «размазанные» в сплошную

среду $E_L = \langle E \rangle + \langle P \rangle / 3\epsilon_0$, где $\langle P \rangle$ – средняя поляризация. При этом поле от частиц, находящихся внутри сферы, считается в центре сферы в среднем равным нулю, что верно, конечно, далеко не во всех случаях (см., напр., обсуждение в классическом учебнике

[33]). Полагая $\langle P \rangle = n\alpha_i E_L$, где $n = N/V$ – среднее число частиц в единице объёма, отсюда легко получить известную формулу Клаузиуса – Моссотти (называемую также формулой Лоренц – Лорентца, если её записать для коэффициента преломления $\sqrt{\epsilon^*}$ для частиц в вакууме)

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_0}{\epsilon^* + 2\epsilon_0} = \frac{n\alpha_i}{3\epsilon_0}. \quad (7)$$

Замена поляризуемости точечных диполей α_i на хорошо известную поляризуемость шара объёма v_1 с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 (см., напр., [9])²,

$$\alpha_i = 3v_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + 2\epsilon_0} \epsilon_0 \quad (8)$$

переводит (7) в формулу MG (4). Это же соотношение (7) часто используется для обобщения приближения MG на более сложные комплексы частиц, для чего достаточно подставить в (7) вместо $n\alpha_i$ сумму соответствующих поляризуемостей. Так, например, для набора из n_i сферических частиц с разными диэлектрическими проницаемостями ϵ_i , $i = 1, 2, \dots$, из (7) имеем

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_0}{\epsilon^* + 2\epsilon_0} = \sum_{i \geq 1} \frac{n_i \alpha_i}{3\epsilon_0}. \quad (9)$$

Метод эквивалентного рассеивателя берёт начало от классических исследований Максвелла [21]. Выбирается шаровой объём V композита с неоднородностями, которые трактуются как шаровые вкрапления с диэлектрической проницаемостью ϵ_i в ма-

² Заметим, что разные авторы определяют поляризуемость частицы в диэлектрической среде с ϵ_0 -разному, либо как в (6): $\alpha = P/E$ [9], либо как $P/(\epsilon_0 E)$ [7], где P – дипольный момент частицы, что не должно привести к недоразумениям.

трице ε_m , где ε_m – эвристически подобранный свободный параметр (Рис. 3). Эффективная проницаемость ε^* выбирается из требования, чтобы рассеянное поле вдали от V совпадало с рассеянным полем при однородном заполнении объема V средой с диэлектрической проницаемостью ε^* , при условии, что частицы достаточно разрежены и рассеивают независимо друг от друга. Для этого достаточно приравнять поляризуемость однородного шара сумме поляризуемостей входящих в композитный шар частиц, что даёт

$$V \frac{\varepsilon^* - \varepsilon_m}{\varepsilon^* + 2\varepsilon_m} = v_0 \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_m}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon_m} + v_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m},$$

или, поскольку $f_i = v_i/V$,

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_m}{\varepsilon^* + 2\varepsilon_m} = f_0 \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_m}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon_m} + f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m}. \quad (10)$$

Полагая здесь $\varepsilon_m = \varepsilon_0$, получаем приближение *MG* (4), а при $\varepsilon_m = \varepsilon^*$ – приближение Бруггемана (5). Отметим, что в работе [34] рассматриваемое условие было распространено на общий случай как требование отсутствия в эффективной среде рассеяния в направлении «вперёд». Заменяя всюду сферические объекты на эллипсоиды, нетрудно получить этим же методом обобщения этих приближений на случай анизотропных частиц, а также (если такие частицы частично или полностью упорядочены) на случай анизотропных композитов.

Метод макроскопического усреднения. В этом методе производится прямое усреднение $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ по объёму с использованием определения ε^* (1). Преимуществом этого подхода является более явное описание принимаемых приближений, что позволяет оценить, по крайней мере качественно, условия применимости окончательных результатов. Остановимся на нём подробнее, основываясь на нашей работе [35].

Рассмотрим общий случай среды со случайными (вообще говоря, неоднородными) вкраплениями (кермет), ра-

зобъём весь рассматриваемый объём V на две части, $V = V_0 + V_1$, так, что V_0

отвечает точкам \mathbf{r} матрицы, а $V_1 = \sum_{i=1}^N v_i$

точкам частиц, с объёмами v_i .

Разбивая при усреднении по объёму V полный интеграл на сумму интегралов по парциальным объёмам v_i , в соответствии с (1) нетрудно получить

$$\varepsilon^* = \frac{\langle \mathbf{D}(\mathbf{r}) \rangle_v}{\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle_v} = \frac{f_0 \langle \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle_{v_0} + f_1 \langle \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle_p}{f_0 \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle_{v_0} + f_1 \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle_p}. \quad (11)$$

Здесь $f_i = V_i/V$ – объёмная доля материала матрицы ($i = 0$) или частиц ($i = 1$), $f_0 + f_1 = 1$, (обоснование входящей в (9) формальной операции деления на вектор можно найти в [35]). Скобки с индексом p означают усреднение по ансамблю частиц вида

$$\langle \dots \rangle_p \equiv \sum_{i=1}^N P_i \langle \dots \rangle_{v_i}, \quad (12)$$

причём $P_i = v_i/V_1$ – доля i -ой частицы в объёме всех частиц, которую можно трактовать как условную вероятность «встретить» эту частицу среди всех

частиц, так что $\sum_{i=1}^N P_i = 1$.

Соотношение (11) формально является точным, если считать известным распределение $\varepsilon(\mathbf{r})$ и поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ в композите. Хотя в настоящее время вычислительные возможности позволяют проводить компьютерное моделирование, оценивая тем самым $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ и применимость той или иной модели [36], в большинстве практических ситуаций эти распределения можно рассматривать как случайные функции, точные значения которых не фиксируются в экспериментах. При этом для получения приближений (4)-(6), а также их обобщений достаточно использовать простые статистические гипотезы о характерной форме частиц и «характерных значениях» поля внутри и вне них. Тем самым усреднение по объёмам среды и частиц эвристически заменяется статистическим усреднением по объёмам некоторых «эффективных ячеек». Выбирая такие ячейки разной структуры и задавая распределение поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ вне и внутри

них, можно получить разные приближения для ε^* .

4. Приближение Максвелла-Гарнетта

Основное допущение, необходимое для получения из (11) приближения *MG*, состоит в том, что частицы в среднем можно рассматривать, как находящиеся в однородном внешнем поле. Для получения приближения *MG* (4) из (11) достаточно считать, что все частицы однородны, имеют одинаковую диэлектрическую проницаемость ε_1 и одинаковую сферическую форму, причём поле вне частиц принимается равным однородному полю \mathbf{E}_0 в отсутствие частиц. Вместо этого рассмотрим сразу обобщение (4) на случай хаотически ориентированных эллиптических частиц со случайным распределением факторов деполяризации L_i . Поле внутри такой частицы в однородном внешнем поле \mathbf{E}_0 оказывается также однородным и даётся известным соотношением

$$\mathbf{E}_{in} = \Lambda \mathbf{E}_0, \quad (13)$$

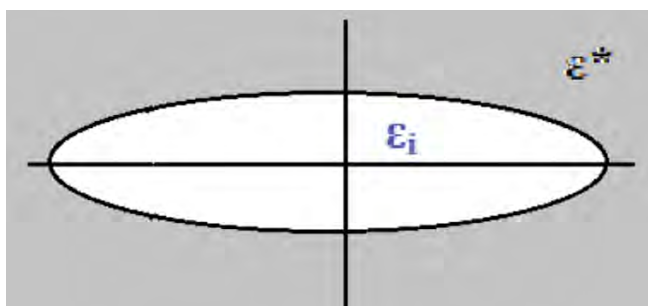
где тензор Λ выражается через диагональный в главных осях эллипсоида тензор деполяризации $L = \text{diag}(L_1, L_2, L_3)$ как

$$\Lambda = \frac{1}{1 + L \begin{pmatrix} \varepsilon_1 - 1 \\ \varepsilon_0 \end{pmatrix}}, \quad (14)$$

(здесь и ниже мы не вводим специальных обозначений для тензорных величин, считая, что их характер ясен из контекста). В (14) деление понимается в смысле обращения матрицы, а явные выражения для факторов деполяризации L_i хорошо известны³ и не выписываются (см. напр., [22], § 4; при этом в (14) 1- символы единичных матриц). С учётом (13), (11) приводится к виду

³ Тем не менее, в литературе имеются разночтения: так например, в известной монографии [7] при определении факторов деполяризации эллипсоида рассматривается поляризуемость относительно вакуума, а не относительно среды, что вынуждает помимо обычных факторов деполяризации (названных в [7] «геометрическими факторами») вводить новые факторы деполяризации, зависящие от диэлектрических проницаемостей среды и эллипсоида.

Рис. 4. «Эффективная ячейка в приближении самосогласованного поля Бруггемана: эллипсоид в эффективной среде с ε^*



$$\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{f_1 \langle \alpha \rangle}{1 - f_1 \langle L \alpha \rangle}, \quad (15)$$

где

$$\alpha = \frac{\alpha_1}{\varepsilon_0 v_1} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \Lambda \quad (16)$$

тензор удельной поляризуемости эллипсоида, а символ полного статистического усреднения $\langle \dots \rangle$ включает как

усреднение по ориентациям, которое сводится к вычислению 1/3 от следа тензора, так и усреднение по случайному распределению факторов деполаризации, связанных с формой частиц. Таким образом

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{3} \text{Sp} \Lambda \langle \dots \rangle_L \quad (17)$$

где

$$\text{Sp} \Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2 + \Lambda_3, \quad \Lambda_i = (1 + L_i \left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_0} - 1 \right))^{-1}.$$

Для выполнения усреднения по L нужно задать модель случайного распределения для факторов деполаризации L_i . Для частиц одинаковой формы с заданными L_i усреднение по L в (17) можно опустить. Мы не станем здесь останавливаться на этом подробней (см., напр., [7], разд. 12.2.5). Аналогичное (15) выражение можно получить и в случае частично упорядоченных ориентаций эллипсоидов, когда композит становится анизотропным, а ε^* тензорном.

Если частицы имеют разную природу, обладая к тому же случайными диэлектрическими проницаемостями ε_i , то усреднение по L в (17) нужно дополнить статистическим усреднением

по ε_i , что расширяет класс допустимых композитов с многокомпонентными наполнителями.

Рассматриваемый способ получения MG позволяет – по крайней мере, качественно – оценить условия применимости этого приближения. Действительно, каждая частица рассматривается (в среднем) как достаточно удалённая от соседних, что требует малости эффектов, связанных с рассеянными частицами полями, а также со «слипанием» частиц. Это ограничивает сверху относительный объём частиц f_1 (так, в [37] в качестве такого ограничения рассматривается условие $f_1 < 0.4$).

Применения приближения MG чрезвычайно широки. Отметим лишь в качестве примеров интересные оценки возможности получения композитов как с высоким [38], так и с близким к нулю [39] показателем преломления, а также антибликовых оптических композитных покрытий [40].

Поскольку в случае диэлектрической матрицы в приближении MG каждая частица считается окружённой непроводящим диэлектриком, для металлических (хорошо проводящих) частиц это приближение позволяет описать так называемый резонанс проводимости, связанный с ограниченностью движения электронов объёмом частицы [41]. Более подробное обсуждение этого вопроса можно найти, например в [37]. С другой стороны, по той же причине приближение MG не описывает возникновения порога протекания (или иначе, явления перколяции [42]), т.к. оно исключает возможность соприкосновения частиц. Это явление состоит в возникновении в указанном композите перехода диэлектрик-металл с ростом концентрации проводящей фазы f_1 не начиная от $f_1 = 0$, а лишь при достижении некоторого порогового значения f_{1c} [42]. Этот недостаток удаётся устранить в самосогласованном приближении Бругге-

мана, которое даже в простейшей форме (5) позволяет качественно описать возникновение порога протекания.

5. Приближение Бруггемана в моделях эллиптических ячеек

Для получения этого приближения из (11) достаточно принять следующую модель «эффективных ячеек»: будем считать, что как для точек среды так и для точек среды «эффективные ячейки» представляют собой эллипсоиды, заполненные соответствующим материалом (с ε_0 для точек среды и с ε_1 для частиц). Условие самосогласованности состоит в том, что каждая такая ячейка рассматривается помещённой в «эффективную среду» с диэлектрической проницаемостью ε^* , поле в которой считается однородным и равным среднему

полно $\langle \mathbf{E} \rangle$ (Рис.4). В простейшей моде-

ли, приводящей к (5), вместо эллипсоидов берётся сфера, для которой $L_1 = L_2 = L_3 = 1/3$.

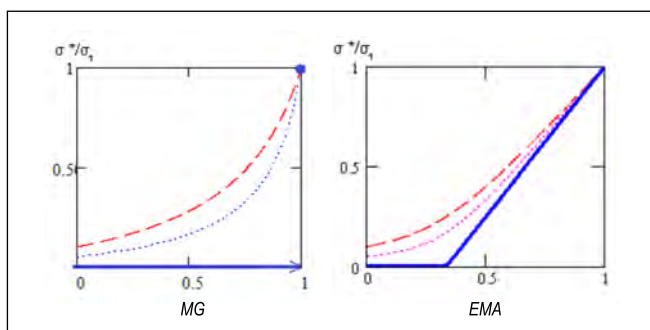
Рассмотрим более общую модель хаотически ориентированных эллипсоидов, для которой среда является статистически изотропной со скалярной эффективной диэлектрической проницаемостью ε^* . В этом приближении поле как внутри точек среды, так и внутри частиц, выражается соотношением (13), где в качестве внешнего поля \mathbf{E}_0 фигурирует сред-

нее поле $\langle \mathbf{E} \rangle$, а отвечающий эллип-

соидам тензор Λ даётся выражением (14) с разными тензорами деполаризации $L^{(0)}$ для точек среды и $L^{(1)}$ для частиц (обозначим эти тензоры как $L^{(i)}$). В этой модели «эффективных ячеек» форма эллипсоидов для точек частиц и среды могут быть различны ($L^{(0)} \neq L^{(1)}$) для точек среды и, вообще говоря, случайны.

Учёт этого различия, во-первых, позволяет ввести в модель дополнительные свободные параметры, и, во-вторых, отвечает физической интуиции. Действительно, структура «ячеек частиц» определяется выбором их характерной формы, тогда как форма «ячейки среды» связана с взаимным расположением частиц. Учитывая сказанное и используя (11), после простых преобразований получаем

Рис.5. Зависимость эффективной проводимости от фактора заполнения f_1 в приближении *MG* (4) и *EMA* (5); — $\sigma_2/\sigma_1 = 0,1$; - - $\sigma_2/\sigma_1 = 0,05$; — $\sigma_2/\sigma_1 \rightarrow 0$



$$f_0 < \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon^*} - 1 \right) \frac{1 - L^{(0)}}{1 + L^{(0)} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon^*} - 1 \right)} > +$$

$$+ f_1 < \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon^*} - 1 \right) \frac{1 - L^{(1)}}{1 + L^{(1)} \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon^*} - 1 \right)} > = 0. \quad (18)$$

Здесь статистическое усреднение по-прежнему понимается в виде (17), и при необходимости может быть дополнено усреднением по случайным диэлектрическим проницаемостям, обеспечивая описание многокомпонентных наполнителей.

Если в качестве исходного приближения взять (6), задав разные факторы деполяризации для среды и для частиц, то после усреднения имеем

$$f_0 < \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon^*} - 1 \right) \frac{1}{1 + L^{(0)} \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon^*} - 1 \right)} > +$$

$$+ f_1 < \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon^*} - 1 \right) \frac{1}{1 + L^{(1)} \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon^*} - 1 \right)} > = 0. \quad (19)$$

Такая форма EMA широко использовалась в литературе (см., напр., [43,44])

Уравнение (18) отличается от (19) наличием в числителе у каждого слагаемого множителей $1 - L^{(i)}$. Для одинаковых и мононаправленных эллипсоидов эти общие множители можно опустить, так что (18) и (19) переходят в (6), однако в общем случае такого упрощения не происходит, так что (18) и (19) отвечают разным моделям эффективной среды.

6. Обобщённое приближение Бруггемана и порог протекания

Уравнения (18) и (19) в общем случае достаточно сложны и могут решаться численно (отметим в этой свя-

зи известную проблему выбора «правильной» ветви решения уравнения EMA, которое в общем случае оказывается многозначным [45]). Однако из них, не решая этих уравнений, можно сразу найти выражения для соответствующих порогов протекания. С этой целью перейдём от рассмотрения диэлектрической проницаемости ϵ к проводимости σ , для которой, как указано выше, в квазистатическом приближении все соотношения сохраняются. Для нахождения порога протекания рассмотрим случай диэлектрической матрицы $\sigma_0 = 0$ с проводящими частицами $\sigma_1 \neq 0$. Заменяя всюду ϵ на σ и полагая в (18) и (19) сначала $\sigma_0 = 0$, и затем $\sigma^* = 0$ (порядок этих подстановок важен!) нетрудно получить следующие выражения для порогового значения объёмной доли частиц: в случае (18)

$$f_{lc} = 1 / \left\langle \frac{1}{L^{(1)}} \right\rangle, \quad (18)$$

а в случае (19)

$$f_{lc}^* = \frac{1}{1 + \frac{\langle 1/L^{(1)} \rangle}{\langle 1/(1 - L^{(0)}) \rangle}}. \quad (19)$$

Мы не станем далее обсуждать эти выражения, которые для модели сферических ячеек оба сводятся к хорошо известной оценке для приближений Бруггемана (5) $f_{lc} = 1/3$. Для иллюстрации ограничимся сравнением приближений *MG* и *EMA* в простейших моделях (4) и (5). На Рис. 5 показаны зависимости эффективной проводимости σ^* в этих моделях от объёмной доли проводящей компоненты при разных отношениях σ_0/σ_1 . Из этих рисунков видно, что приближение *MG* (4) даёт зависимость σ^* , сходящуюся в пределе $\sigma_0/\sigma_1 \rightarrow 0$ к разрывной функ-

ции $\sigma^* = 0$ при $0 \leq f_1 < 1$ и $\sigma^* = 1$ при $f_1 = 1$, что отвечает отсутствию порога протекания, тогда как для *EMA* в этом пределе получаются два отрезка прямых с пороговым значением $f_{lc} = 1/3$ (Рис. 5).

7. Выводы

В данном обзоре мы кратко рассмотрели различные методические подходы к получению *MGA* и *EMA* как наиболее распространённых приближений гомогенизации, т.е. замены сильно неоднородного композита на однородную среду таким образом, чтобы сохранить неизменными измеряемые усреднённые электродинамические характеристики композита. Такая процедура даже в случае композитов с малыми в масштабе длины волны неоднородностями выполняема далеко не всегда и фактически ведёт к пренебрежению возможными сильными мелкомасштабными флуктуациями поля в композите. В силу большого разнообразия внутренних структур композитов нельзя ожидать построения формул для эффективных параметров среды, пригодных во всех случаях, что объясняет наличие в литературе большого числа разнообразных моделей. Тем не менее, *MGA* и *EMA* и их обобщения остаются базовыми приближениями при описании многих нанокompозитных сред. Мы не затрагивали в этом обзоре многих вопросов, связанных с учётом в *MGA* и *EMA* разнообразных осложняющих факторов, описание которых можно найти в цитированной литературе.

В настоящее время нанофотоника продолжает своё бурное развитие, и теория гомогенизации занимает в этом развитии полезную нишу, позволяя зачастую простыми средствами получать нетривиальные результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милчико В.А., Шалин А.С., Мухин И.С., Ковров А.Э., Красилин А.А., Виноградов А.В., Белов П.А., Симовский К.Р. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития // Успехи физических наук. – 2016. – Т.186. – С. 801–852. DOI:10.3367/UFN.2016.02.037703
2. Valenta J., Mirabella S. (Eds.) Nanotechnology and Photovoltaic Devices: Light Energy Harvesting with Group IV Nanostructures. – Taylor & Francis Group, 2015. – 441p.
3. Lourtioz J.-M. et al., eds. Nanosciences and Nanotechnology: Evolution or Revolution? –

Springer, 2016.– 438p. DOI:10.1007/978-3-319-19360-1

4. *Di Bartolo B., Collins J., Silvestri L.* (eds.) Nano-Structures for Optics and Photonics: Optical Strategies for Enhancing Sensing, Imaging, Communication and Energy Conversion. – Springer, 2015.– 586p.

5. *Новотный Л., Хехт Б.* Основы нанооптики – М.: Физматлит, 2009.– 484 с.

6. *Quinten M.* Optical properties of nanoparticle systems: Mie and beyond. – Weinheim: Wiley-VCH, 2011. – 488p. DOI:10.1016/j.jqsrt.2011.10.001

7. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986. 660с.

8. *Milton G.W.* The Theory of Composites. Cambridge Univ. Press, 2004. – 749p.

9. *Sihvola A.* Electromagnetic Mixing Formulas and Applications, Electromagnetic Wave Series 47, London: IEE Publishing, 1999.– 284p.

10. *Markel V.A.* Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial // J. Opt.Soc. Amer.– 2016. – A 33. – No.7. – P. 1244–1256. DOI:1084-7529/16/071244-13

11. *Markel V.A.* Maxwell Garnett approximation (advanced topics): tutorial // J. Opt.Soc. Amer.– 2016. – A 33.– № 11. – P. 2237–2255. DOI:1084-7529/16/112237-19

12. *Сарычев А.К., Шалаев В.М.* Электродинамика метаматериалов. – М.: Научный мир, 2011. – 224с.

13. *Cai W., Shalaei V.* Optical Metamaterials. Springer, 2009.– 200p. DOI: 10.1007/978-1-4419-1151-3

14. *Ремнев М.А., Климов В.В.* Металлоповерхности: новый взгляд на уравнения Максвелла и новые методы управления светом // Успехи физических наук. 2018. – Т. 188. – С. 169–205.

15. *Андреанов Е.С. и др.* Квантовая наноплазмоника. Долгопродный: Изд.дом «Интеллект», 2015.– 368 с.

16. *Pal R.* Electromagnetic, Mechanical, and Transport Properties of Composite Materials, 2015 – CRC Press.– 400p.

17. *Aliofkhae M., ed.,* Handbook of Nanoparticles. Springer, 2015.– 1439 p. DOI 10.1007/978-3-319-15338-4

18. *Kong E. S.W. K., ed.* Nanomaterials, polymers, and devices. Wiley, 2015.– 584p.

19. *Stenzel O.* The physics of thin films. Optical spectra. An Introduction. 2-nd Edition. Springer, 2016.– 352 p. DOI: 10.1007/978-3-319-21602-7

20. *Розенберг Г.В.* Современное состояние теории оптических свойств полупрозрачных металлических покрытий // Успехи физических наук.– 1956. –Т.58. – С. 487–518. DOI:10.3367/UFN.0058.195603d.0487

21. *Максвелл Дж.К.* Трактат об электричестве и магнетизме. Т. 1. –М.: Наука, 1989.– 415 с.

22. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. – Издание 4-е, стереотипное. – М.: Физматлит, 2003.– 656с.

23. *Taherian R.* Experimental and analytical model for the electrical conductivity of polymer-based nanocomposites // Composites Science and Technology.– 2015. DOI: 10.1016/j.compscitech.2015.11.029

24. *Lamb W., Wood D.M., Ashcroft N.W.* Long-wavelength electromagnetic propagation in heterogeneous media // Phys. Rev.– 1980. – B21.– № 6. – P. 2248–2266. DOI: 10.1103/PhysRevB.21.2248

25. *Maxwell Garnet J.C.* Colours in metal glasses and in metallic films // Phil. Trans.R.Soc. London. –1904. – A203. – P. 385–420; Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions, II., *ibid.*– 1906. – A 205. – P. 237–288.

26. *Strutt J.* (Lord Rayleigh). On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium // Phil. Mag.– 1892. – V. 34. – P. 481. DOI:10.1080/14786449208620364

27. *Bruggeman D.A.G.* Calculation of various physics constants in heterogeneous substances. I. Dielectric constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances // Ann. Phys.–1935.–V.23.–P.636–664. DOI:10.1002/andp.19354160705

28. *Smith G.B.* Effective medium theory and angular dispersion of optical constants in films with oblique columnar structure // Opt. Commun.– 1989. – V.71.– № 5. – P. 279–284. DOI:10.1016/0030-4018(89)90008-4

29. *Schmidt D., Schubert M.* Anisotropic Bruggeman effective medium approaches for slanted columnar thin films // J. of Applied Physics.– 2013. – V.114.– № 8.– 083510. DOI: 10.1063/1.4819240

30. *Mackay T.G., and A. Lakhtakia A.* Bruggeman formalism versus «Bruggeman formalism»: particulate composite materials comprising oriented ellipsoidal particles // J. of Nanophotonics.– 2012. – V.6.– № 1.– 0695012. DOI:10.1117/1.JNP.6.069501

31. *Апресян Л.А., Власов Д.В.* О факторах деполяризации анизотропных эллипсоидов // Журнал технической физики.– 2014. – Т. 84.– № 12. – С. 23–28.

32. *Рытов С.М., Кравцов Ю.А., Татарский В.И.* Введение в статистическую радиофизику. Т. 1,2. –М.: Наука, 1978.

33. *Тамм И.Е.* Основы теории электричества: Учеб. пособие для вузов.– 11-е изд., испр. и доп. – М.: Физматлит, 2003.– 616 с. –ISBN5-9221-0313-X.

34. *Stroud D., Pan F.P.* Self-consistent approach to electromagnetic wave propagation in composite media: Application to model granular metals // Phys.Rev.– 1988. – B37.– № 15. – P. 8719–8724.

35. *Л.А. Апресян, Д.В. Власов, Д.А. Задорин, В.И. Красовский.* О модели эффективной среды для частиц со сложной структурой // Журнал технической физики.– 2017.–Т.87.–№ 1.–С.10–17. DOI: 10.21883/JTF.2017.01.44011.1841

36. *Brosseau C.* Modelling and simulation of dielectric heterostructures: a physical survey from an historical perspective // J. Phys. D: Appl. Phys.– 2006. – V. 39. – P. 1277–1294. DOI:10.1088/0022-3727/39/7/S02

37. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. – М.: Наука, 1982.– 359 с.

38. *Ораевский А.Н., Проценко И.Е.* Высокий показатель преломления и другие особенности оптических свойств гетерогенных сред // Письма в ЖЭТФ.– 2000.–Т.72. – С. 641–646.

39. *Лизнев Е.О., Дорофеев А.В., Виноградов А.П.* Создание сред, имеющих близкую к нулю диэлектрическую проницаемость в широком диапазоне частот // Оптический журнал. 2010. – Т. 77. – С. 11–12.

40. *Moiseev S.G.* Composite medium with silver nanoparticles as an anti-reflection optical coating // Applied Physics A. 2011. – V.103. – P. 619–622.

41. *Marton J.P., Lemon J.R.* Optical properties of aggregated metal systems. 1. Theory // Phys.Rev.– 1971. – V.B4.– № 2. – P. 271–280.

42. *Bergman D.J., Stroud D.* Physical properties of macroscopically inhomogeneous media // Solid State Physics Phys.– 1992. – V. 46. – P. 148–269. (см. также обширный список литературы в статье «Percolation» в Wikipedia)

43. *Wang Y. and Weng G.J.* Electrical conductivity of carbon nanotube and graphen -based nanocomposites, Ch. 4 in: S.A. Meguid, G.J. Weng (eds.), Micromechanics and Nanomechanics of Composite Solids, Springer International Publishing AG 2018. DOI 10.1007/978-3-319-52794-9_4123

44. *Liang D., Schmid D., Wang H. et al.* Generalized ellipsometry effective medium approximation analysis approach for porous slanted columnar thin films infiltrated with polymer // Applied Physics Letters.– 2013. – V. 103.– № 11.– 111906 (1). DOI: 10.1063/1.4821159

45. *Виноградов А.П., Дорофеев А.В., Зухди С.* К вопросу об эффективных параметрах метаматериалов // Успехи физических наук.– 2008. – Т. 178.– № 5. – С. 511–518.



Апресян Леон Арсенович, кандидат физ.-мат. наук. Старший научный сотрудник Института Общей Физики им. А.М. Прохорова РАН. Окончил МФТИ в 1972 г., защитил кандидатскую диссертацию в 1978. Круг интересов: статистическая радиофизика, электродинамика случайно-неоднородных сред

Круг интересов: статистическая радиофизика, электродинамика случайно-неоднородных сред