

二元无规混合系统的有效介质理论

马余强 李振亚

苏州大学物理系, 苏州, 215006

1989 年 4 月 5 日收到

本文从二元无规混合物的两种不同拓扑结构出发, 在 Maxwell-Garnett 理论的基础上, 提出一种自洽的方法以改进类平均场的 Bruggeman 有效介质理论. 导出了二元无规混合物有效电导率的普适式, 研究了一些实际材料的电导率和热导率问题, 理论计算结果与实验数据符合甚好.

PACC: 7210; 7220D; 7720; 0560

一、引 言

非均匀介质的输运性质的研究一直受到广泛的注意^[1-3]. 借助于有效介质的概念, 用唯象的方法描述非均匀介质的输运现象已被广泛采用. 介质的输运特性通常是混合物组份浓度的函数, 而且不同混合物组份的形状和构形也对材料的输运特性有很大的影响. 在连续介质的情形, 介质的构形大致可分为二类: 一类是对称介质, 它是由球形颗粒无规混合并充满整个空间(拓扑等价), 处理这类介质比较好的近似方法是 Bruggeman 的有效介质理论^[4], 理论预言在渗流阈值处发生导体—绝缘体转变; 另一类是反对称介质, 这是一种组份被另一种组份所包围的结构, 相应的理论是 Maxwell-Garnett 理论^[5], 但不能预言导体—绝缘体转变. 简单的有效介质理论实际上是一种平均场理论(类似于铁磁系统的分子场近似、合金相变的 Bragg-Williams 近似和无序合金的相干势近似), 在渗流阈值附近, 由于没有考虑近场效应, 理论难以在整个浓度范围成立. 近来, 为了使理论更好地与实验结果相一致, 许多作者^[6-9]对简单的有效介质理论作了改进. 但是, 几乎没有人把上述二种理论结合起来, 既考虑由于介质组份变化而引起的拓扑构形变化, 又考虑到在渗流阈值附近应计及近场效应. 本文鉴于两类拓扑构形的不同, 借助于 Maxwell-Garnett 理论, 提出一种新的边界条件以改进简单的有效介质理论, 得出一个二元无规混合系统的普适电导方程, 并讨论一些实际材料的渗流和电(热)导问题, 结果与实验数据相一致, 预计也可用它解释介质的介电常数、磁化率等问题.

二、有效介质理论

应用对称形式的 Bruggeman 理论研究一个电导率为 σ_1 和 σ_2 , 体积分数为 P 和

(1 - P) 的球体颗粒无规混合系统. 应用介质球在给定电场中的极化率公式, 借助于有效介质条件, 体系有效电导率 σ_m 所满足的方程为^[6]

$$\frac{\sigma_m - \sigma_1}{\sigma_1 + \left(\frac{1}{P_c} - 1\right)\sigma_m} P + \frac{\sigma_m - \sigma_2}{\sigma_2 + \left(\frac{1}{P_c} - 1\right)\sigma_m} (1 - P) = 0. \quad (1)$$

这里 P_c 为导电相体积分数的渗流阈值, 对于配位数为 z 的规则网络, P_c 为 $2/z$. 可将其中的一相(如电导率为 σ_2) 作为主体相, 另一相(电导率为 σ_1) 作为分散相. 随着嵌入物浓度的增加, 必需考虑两相颗粒元之间的近场效应. 为此, 引入一组 $\sigma_i^a (i = 1, 2)$ 代替实际电导率 $\sigma_i (i = 1, 2)$, 既考虑了介质本身的导电特性, 又考虑了周围介质的影响. 由于这种近场效应是一种几何效应, 作为边界约束的 σ_i^a (或 σ_i^b) 与实际电导率 σ_i (σ_1) 无关. 为了研究分散相(或主体相)对主体相(或分散相)的影响, 可模拟为具有同样体积分数和颗粒大小的绝缘成份(电导率为零)对主体相(或分散相)的影响. 鉴于反对称介质是对称介质的一种极限情形, 应用 Maxwell-Garnett 理论来确定上(下)边界 $\sigma_i^a (i = 1, 2)$ 为如下形式^[5,9,10]:

$$\sigma_1^a = \frac{2P}{3 - P} \sigma_1, \quad (2)$$

$$\sigma_2^a = \frac{2(1 - P)}{2 + P} \sigma_2. \quad (3)$$

因此, 二元无规混合系统的有效电导率 σ_m 所满足的方程为

$$\frac{\sigma_m - \sigma_1^a}{\sigma_1^a + \left(\frac{1}{P_c} - 1\right)\sigma_m} P + \frac{\sigma_m - \sigma_2^a}{\sigma_2^a + \left(\frac{1}{P_c} - 1\right)\sigma_m} (1 - P) = 0. \quad (4)$$

此式具有普适性, 可用它计算一些实际材料的输运特性.

三、结 果

应用上节提出的改进的有效介质理论到具体的二元无规混合系统.

1. 含分散第二相的离子导体有效电导率

实验表明, 在离子导体(如 LiX, X 为卤族元素)的导电相中加入绝缘颗粒(如 Al_2O_3) 的第二相后, 离子电导率反而大大增加^[11,12], 这个现象被认为是由于绝缘颗粒周围形成的高缺陷层或吸附水层、一种高离子导电相引起的. 应用有效介质理论讨论多相混合物的显微特性对其宏观离子电导的影响, 与实验结果符合得较好^[12], 可期望解释绝缘第二相的加入使普通离子导体电导率增加这一普遍现象.

含分散第二相的离子导体体系可认为是由主体导电材料(电导率为 σ_0)和具有高电导覆盖层的绝缘第二相(电导率为 σ_c) 组成, 如图 1 所示^[13,14]. 由于绝缘相的嵌入, 在离子导体基质材料中产生了某种高离子电导的部分相(电导率为 σ_1), 这时的离子电导可认为由具有不同迁移率的两部分组成: 一部分在基质材料中; 另一部分在高电导覆盖层中. 随

着绝缘颗粒相体积分散(用 V_2 表示)的增加,具有主体电导的导电部分逐渐减少,当绝缘颗粒体积分数达到某一临界值 V_2^c 时系统变成由绝缘第二相颗粒和高离子电导覆盖层组成(这时认为离子导体导电部分都进入高电导覆盖层),体系电导率将由覆盖层决定,其电导率达到最大. 随着绝缘颗粒的不断增加,覆盖层之间出现相互重叠,第二相绝缘颗粒之间有可能会直接接触,致使覆盖层部分逐渐减少或消失,因而使电导率下降,直至系统的电导率为零. 把体系电导率随着绝缘颗粒体积分数 V_2 的变化分二部分计算.

系统由主体相变成具有高电导覆盖层第二相(这时的体系电导率达到最大),相应的绝缘颗粒相体积分数 V_2 从零变化到 V_2^c , V_2^c 可由下式给出:

$$V_2^c = 1/(1 + 2t/d)^3. \tag{5}$$

这里 d 为绝缘颗粒球直径, t 为高电导覆盖层厚度. 应用 Maxwell-Garnett 理论^[10] 可得到覆盖层第二相的电导率 σ_c 为

$$\sigma_c = \sigma_1 \frac{2\sigma_1 + \sigma_2 + 2K_1^3(\sigma_2 - \sigma_1)}{2\sigma_1 + \sigma_2 - K_1^3(\sigma_2 - \sigma_1)} = \frac{\sigma_1}{K}. \tag{6}$$

这里 $K = \frac{2 + K_1^3}{2 - 2K_1^3}$, $K_1 = \frac{1}{(1 + 2t/d)}$.

联立(4),(5)式得出体系归一电导率 σ_m^a/σ_0 为

$$\begin{aligned} & \frac{\frac{2(1 - K_2^3 V_2)}{2 + K_2^3 V_2} - \frac{\sigma_m^a}{\sigma_0}}{\frac{2(1 - K_2^3 V_2)}{2 + K_2^3 V_2} + \left(\frac{1}{P_c} - 1\right) \frac{\sigma_m^a}{\sigma_0}} (1 - K_2^3 V_2) \\ & + \frac{\frac{1}{gK} \frac{2K_2^3 V_2}{3 - K_2^3 V_2} - \frac{\sigma_m^a}{\sigma_0}}{\frac{1}{gK} \frac{2K_2^3 V_2}{3 - K_2^3 V_2} + \left(\frac{1}{P_c} - 1\right) \frac{\sigma_m^a}{\sigma_0}} K_2^3 V_2 = 0. \end{aligned} \tag{7}$$

这里 $g = \sigma_0/\sigma_1$, $K_2 = 1/K_1$.

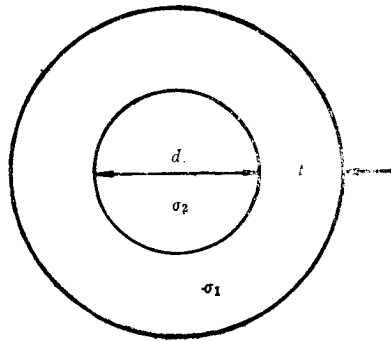


图1 高电导覆盖层的绝缘第二相颗粒

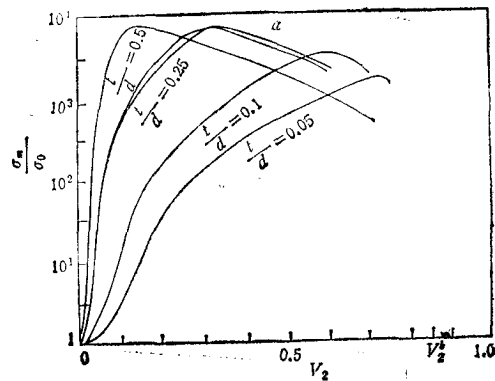


图2 体系归一电导率 $\sigma_m^{a(b)}/\sigma_0$ 与绝缘颗粒相体积分数 V_2 的关系 $\sigma_0/\sigma_1 = 10^{-4}$, $P_c = 0.15$, 曲线 a 为实验结果

系统由高电导覆盖层第二相开始不断嵌入绝缘颗粒成分,直至发生导体—绝缘体转变^[15,16].相应地绝缘颗粒相体积分数 V_2 由 V_2^a 变成 $V_2^b = 1 - P_c$.这时系统可看成由高电导相(电导率 σ_1)和绝缘颗粒相(包括原先覆盖层内绝缘颗粒和不断嵌入的绝缘颗粒)组成.由(4)式可得到体系的有效电导率 σ_m^b/σ_0 为

$$\sigma_m^b/\sigma_0 = \frac{1}{g} \frac{2(1-V_2)}{2+V_2} \left(1 - \frac{V_2}{1-P_c}\right). \quad (8)$$

在 P_c , g 为 σ_0/σ_1 , z/d 取一定值时, (7), (8) 式决定体系归一电导率 $\sigma_m^{(b)}/\sigma_0$ 与绝缘颗粒相体积分数 V_2 的关系. 图 2 表示当具有覆盖层的第二相体积分数 $(1+2z/d)^2 V_2$ 等于 0.15 时的理论结果与实验曲线是符合的.

二元混合物离子导体的表观导电激活能 E_m 可由下列关系确定:

$$\sigma_m(V_2, T) = \frac{\sigma_{0m}(V_2)}{T} \exp\left(-\frac{E_m(V_2)}{k_B T}\right), \quad (9)$$

$$E_m(V_2) = -\partial \left[\ln \left(\frac{\sigma_m}{\beta} \right) \right] / \partial \beta, \quad (10)$$

$$\beta = 1/k_B T.$$

这里 k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温标. 图 3 给出激活能与绝缘相体积分数 V_2 的依赖关系, 它与实验结果符合得很好^[12]. 应用(4)式可统一地讨论含分散第二相离子导体的显微特性对宏观导电性能的影响, 无需引入经验假设和假设绝缘颗粒集团作为密堆积来处理^[17].

2. 二元键无规混合系统电导率计算

在键渗流网络中, 具有不同交换能 $h_n (n = A, B)$ 的键无规混合构成一类键无序系统, 与交换能为 h_A, h_B (相应地电导率为 σ_1, σ_2) 相关的键分别以几率 P 和 $(1-P)$ 无

规分布. 交换能 h_n 的几率分布函数可以写为^[18,19]

$$P(h_n) = P\delta(h_n - h_A) + (1-P)\delta(h_n - h_B), \quad (11)$$

参数 $R = h_B/h_A$ 和 P 可作为描述这个键无规混合系统的参量. 对于键稀疏无规系统, 上式可简写成

$$P(h_n) = P\delta(h_n - 1) + (1-P)\delta(h_n). \quad (12)$$

借助于有效介质理论, 可直接获得这类键混合系统的有效电导率 $\sigma_m \cdot (P)^{[3,20]}$. 应用(4)式讨论键无规混合系统电导问题, 计算了归一电导率与键浓度 P 的关系, 其结果如图

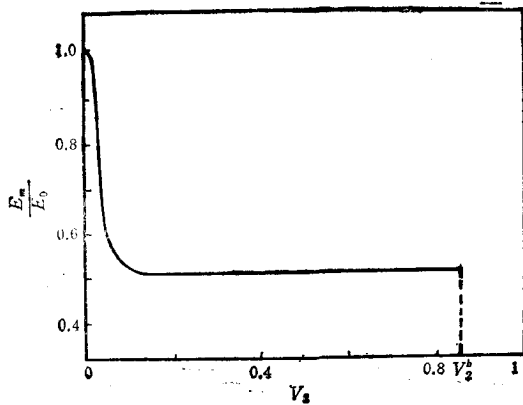


图 3 激活能 E_m 同绝缘颗粒相体积分数 V_2 的关系(取 $E_1/E_0 = 1/2$).

4 所示. 这样, 用改进的有效介质理论给出了键无规混合系统的有效电导率随键浓度 P 的

变化曲线,其结果与其它近似方法^[19]基本一致。作为特例的键稀疏情形,其结果与其他作者的工作完全符合^[6]。

3. 多孔煤质的热导率计算

由固相-流(体)相组成的多孔材料可看成是一种二元无规混合系统。系统的热导率

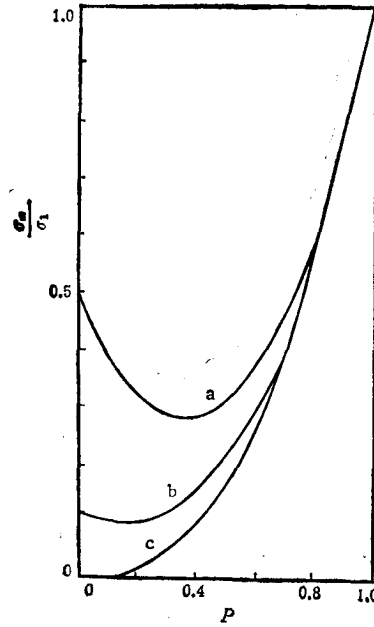
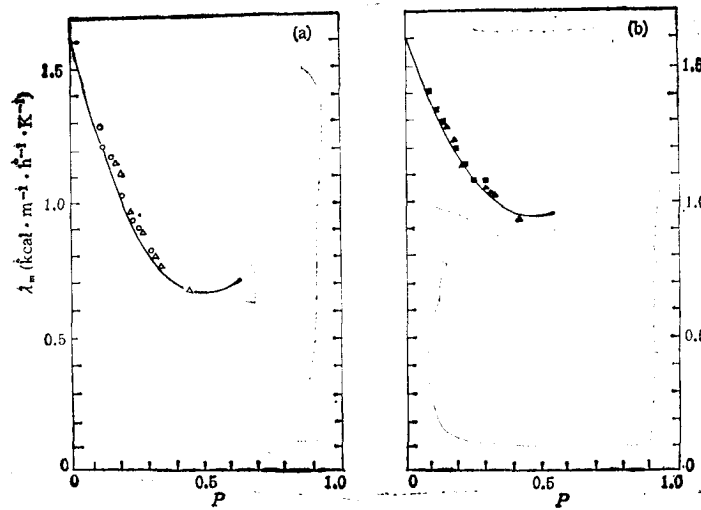


图4 系统归一电导率 σ/σ_0 与键浓度 P 的关系 曲线 $a(R=0.5)$, 曲线 $b(R=0.1)$, 曲线 $c(R=0.0)$, 取 $P_c=0.15$



(a) 流相为饱和空气的情形

(b) 流相为饱和水的情形

图5 砂石的热导率 λ_m 与孔隙率 P 的关系 $\blacktriangle, \blacksquare, \triangle, \circ$ 为实验数据;实线为理论计算结果

λ_m 将是材料孔积率(即组成流相的体积分数)的函数。可近似地把流相微孔作球体处理。应用(4)式,计算了砂石的有效热导率,砂石的热导率与孔积率 P (空气或水的体积分数)的关系计算结果如图 5 的实线所示,它与实验数据^[21]是一致的。与其他作者结果^[8]比较,避免了采用较多的经验参数,却更满意地解释了砂石的流相为饱和水和空气的实验结果。

四、结 论

本文中提出一种自洽的方法以改进简单有效介质理论,导出了二元无规混合系统的一个普适电导方程。这个方法,物理图象清楚,避免了更多数学上的复杂性,对一般的二元无规混合系统可以作统一的描述。对一些材料的理论计算表明与实验数据是一致的,而与其它同类比较,更有理论的完整性和简明性的特点。

感谢王振林、海涛在数值计算上的帮助。

- [1] R. Landauer, *J. Appl. Phys.*, **23**(1952), 779.
- [2] R. Landauer, in *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, edited by J. C. Garland and D. B. Tanner, AIP New York, (1978), p. 2.
- [3] S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.*, **45**(1973), 574.
- [4] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **24**(1935), 636.
- [5] J. C. Maxwell-Garnett, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **203**(1904), 385.
- [6] M. Nakamura, *J. Phys. C*, **15**(1982), L749; *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 3691.
- [7] D. S. McLachlan, *Solid State Commun.*, **60**(1986), 821.
- [8] K. Yoshida, *J. Phys. C*, **15**(1982), L87; *Phil. Mag. B*, **53**(1986), 55.
- [9] F. Brouers, *J. Phys. C*, **19**(1986), 7183.
- [10] W. Lamb, D. M. Wood and N. W. Ashcroft, in *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, edited by J. C. Garland and D. B. Tanner, AIP New York, (1978), p. 240.
- [11] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **120**(1973), 1289.
- [12] 陈立泉、赵宗源、王超英、李子荣, *物理学报*, **34**(1985), 1027.
- [13] T. Jow and J. B. Wagner, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **126**(1979), 163.
- [14] Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **88**(1984), 1057.
- [15] H. E. Roman, A. Bunde and W. Dieterich, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 3439; A. G. Rojo and H. E. Roman, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 3696.
- [16] R. Blender and W. Dieterich, *J. Phys. C*, **20**(1987), 6113.
- [17] 南策文, *物理学报*, **36**(1987), 191.
- [18] R. B. Stinchcombe, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. **7**, edited by C. Domb and T. L. Lebowity, Academic Press, New York, (1983), p. 156.
- [19] K. Hoshino and M. Watabe, *J. Phys. C*, **11**(1978), 1381.
- [20] R. B. Stinchcombe, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. **7**, edited by C. Domb and T. L. Lebowity Academic Press, New York, (1983), p. 215.
- [21] A. Sugawara and Y. Yoshizawa, *J. Appl. Phys.*, **33**(1962), 3135.

EFFECTIVE-MEDIUM THEORY FOR TWO-PHASE RANDOM COMPOSITE/SYSTEM

MA YU-QIANG LI ZHEN-YA

Department of Physics, Suzhou University, Suzhou, 215006

(Received 5 April 1989)

ABSTRACT

In this paper, starting from the relation between two distinct topological structure, we propose a simple self-consistent method based on the Maxwell-Garnett theory, in order to improve the Bruggeman's effective medium theory (mean-field-type approximation). We derive a general expression for the effective conductivity of a two-phase random composite system. The theoretical results on electric and thermal conductivity for some real materials are in good agreement with experimental data.

PACC: 7210; 7220D; 7720; 0560