

Аналіз перколяційної поведінки електропровідності систем на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок

Е.А. Лисенков^{1,*}, В.В. Клепко²

¹ Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського вул. Нікольська 24, 54030 Миколаїв, Україна

² Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України Харківське шосе 48, 02160 Київ, Україна

(Одержано 28.10.2015, у відредагованій формі – 02.03.2016, опубліковано online 15.03.2016)

Використовуючи методи математичного моделювання проаналізовано основні теоретичні моделі електропровідності полімерних нанокомпозитів та їх відповідність експериментальним результатам для систем поліетер-вуглецеві нанотрубки. Встановлено, що моделі, які ґрунтуються на теорії ефективного середовища, не враховують існування порогу перколяції і не можуть використовуватися для точного опису експериментальних даних. Виявлено, що модель Фур'є демонструє гарну відповідність експерименту, проте застосовна лише для систем у яких спостерігається великий стрибок електропровідності при досягненні порогу перколяції, тобто систем з низькою власною електропровідністю. Показано, що найкращу відповідність експериментальним даним показали моделі Кіркпатріка та узагальнена модель МакЛахлана, які, окрім порогу перколяції, враховують структурні характеристики кластерів, які формуються з вуглецевих нанотрубок.

Ключові слова: Перколяційна поведінка, Полімерні нанокомпозити, Електропровідність, Вуглецеві нанотрубки, Теоретичні моделі електропровідності.

PACS numbers: 73.63.Fg, 74.50. + r

1. ВСТУП

Полімерні композити, що містять електропровідні нанорозмірні частинки наповнювача, є предметом інтенсивних досліджень протягом останнього десятиліття завдяки своїм унікальним властивостям та широкій області застосувань [1]. Одним з найбільш перспективних матеріалів, які використовуються як наповнювачі для полімерних нанокомпозитів є вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [2, 3]. Численні дослідження були присвячені використанню нанотрубок як наповнювачів для виготовлення різноманітних полімерних нанокомпозитів цільового застосування. ВНТ як підсилюючі компоненти у композитах модифікують полімерну матрицю та породжують нові властивості, завдяки своїй надзвичайній механічній міцності, електричній та тепловій провідності, тепловій стабільності [4, 5]. Використання ВНТ як наповнювача створює великі можливості для розробки нових багатофункціональних матеріалів з широким спектром застосувань у промисловості [6, 7].

Утворення електропровідної сітки у непровідній матриці залежить як від характеристик провідного наповнювача (вміст, рівномірність розподілу, форма, розмір, аспектно відношення, обробка поверхні та орієнтованість), так і від властивостей полімерної матриці (в'язкість, кристалічність, полярність та метод змішування). Всі ці характеристики і полімерної матриці, і електропровідних наповнювачів значно впливають на формування неперервної провідної сітки з частинок наповнювача, поріг перколяції та величину електропровідності системи. Встановлено, що нерівномірний розподіл наповнювача приводить до високих значень порогів перколяції у системі, тоді як покращення рівня дисперсії наповнювача значно знижує його [8]. Також важливо відзначити, що утворення електропровідної

сітки, яка утворена агрегатами частинок наповнювача, не завжди відбувається через прямі контакти між частинками. Тому, у деяких випадках, взаємодію двох частинок, які знаходяться на відстані, меншій ніж 10 нм, можна вважати еквівалентною до прямого контакту між ними, оскільки цю досить маленьку відстань можуть легко подолати носії заряду (електрони) завдяки стрибковому механізму або механізму тунелювання [9, 10]. Контактний опір між частинками – це головний чинник, який визначає електропровідність композиту.

Отже, прогнозування електропровідності полімерних нанокомпозитів, наповнених ВНТ є дуже складним процесом. Існує багато теоретичних моделей за допомогою яких можна описати концентраційну залежність електропровідності системи, проте можна з них враховує окремі характеристики матриці або наповнювача. Підбір оптимальної моделі дозволить прогнозувати функціональні властивості полімерних нанокомпозитних матеріалів, наповнених ВНТ. Тому метою даної роботи був аналіз основних теоретичних моделей електропровідності полімерних нанокомпозитів та їх застосування для опису експериментальних даних на прикладі модельних систем на основі поліетерів та ВНТ.

2. ОСНОВНІ МОДЕЛІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ.

2.1 Модифікована модель Бруггемана

Для опису концентраційної залежності електропровідності наповнених гетерогенних композитних систем можна використовувати основні підходи теорії ефективного середовища та симетричну формулу Бруггемана [11]:

* ealisenkov@mail.ru

$$(1-p) \frac{(\sigma_{DC} - \sigma_m)}{2\sigma_{DC} + \sigma_m} + p \frac{(\sigma_{DC} - \sigma_f)}{2\sigma_{DC} + \sigma_f} = 0, \quad (1)$$

де σ_f , σ_m та σ_{DC} – електропровідності наповнювача, полімерної матриці та композита, відповідно.

Це рівняння можна розв'язати, визначивши σ_{DC} , тоді [12]

$$\sigma_{DC} = \frac{1}{4} \left[\delta + (\delta^2 + 8\sigma_m \sigma_f)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (2)$$

де $\delta = (3p-1)\sigma_m + (2-3p)\sigma_f$.

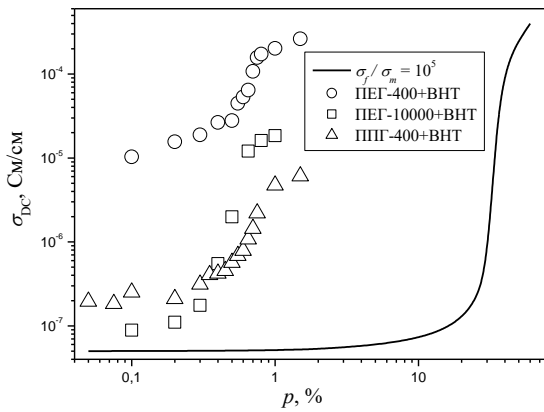


Рис. 1 – Залежність електропровідності систем поліетер-ВНТ від вмісту нанотрубок. Суцільна лінія – модель Бруггемана

Фактично, завдяки ненульовій ймовірності квантово-механічного тунелювання електронів через непровідне середовище між частинками наповнювача [9], система переходить із непровідного стану у провідний навіть за умови коли частинки наповнювача не мають прямих фізичних контактів між собою. Це означає, що існування квантово-механічного тунелювання збільшує ефективний об'ємний вміст частинок наповнювача. Ксу [13] припустив існування двох видів об'ємного вмісту частинок наповнювача: дійсний (p_0) та ефективний (p). Співвідношення між p_0 та p записується як:

$$p = \alpha p_0 \quad (3)$$

де α – збільшувачий коефіцієнт, при чому ($\alpha > 1$). Цей коефіцієнт залежить від природи полімеру та наповнювача, від форми і розмірів частинок, від об'ємного вмісту та їх просторового розподілу.

Взявши за основу рівняння Бруггемана, Ксу припустив, що електропровідності наповнювача та матриці залежать від вмісту наповнювача. Вважаючи, що всі частинки в композиті мають сферичну форму, взявши за основу теорію Максвелла-Гарнетта та відношення між двома чіткими топологічними структурами (симетричними та асиметричними) [14], електропровідності наповнювача та матриці можна представити як [13]:

$$\sigma_f^b = \frac{2p}{3-p} \sigma_f \quad \sigma_m^b = \frac{2(1-p)}{2+p} \sigma_m \quad (4)$$

Підставляючи рівн. (3) та (4) у рівн. (1), Ксу отримав рівняння для розрахунку ефективної електропровідності композитних систем:

$$(1 - \alpha p_0) \frac{(\sigma_{DC} - \sigma_m^b)}{2\sigma_{DC} + \sigma_m^b} + \alpha p_0 \frac{(\sigma_{DC} - \sigma_f^b)}{2\sigma_{DC} + \sigma_f^b} = 0 \quad (5)$$

Рівн. (5) дозволяє описати перколяційні властивості композитів типу провідник-діелектрик, такі як електропровідність, теплопровідність, діелектричну проникність тощо.

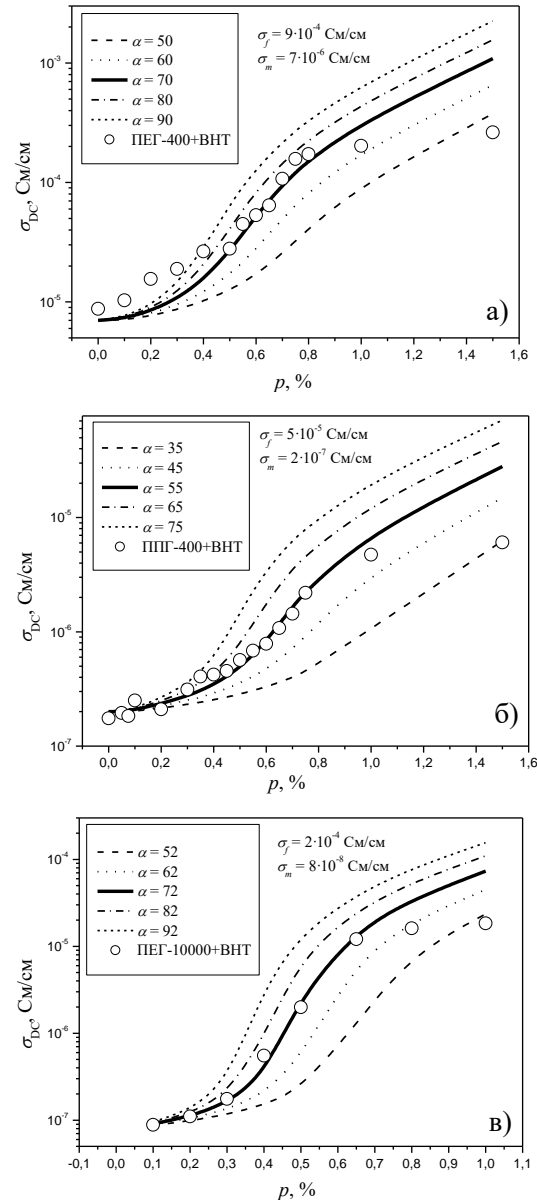


Рис. 2 – Промодельовані за допомогою рівн. (5) експериментальні дані для нанонаповнених систем на основі ПЕГ-400 (а), ППГ-400 (б), ПЕГ-10000 (в). Суцільні лінії – модифікована модель Бруггемана

2.2 Модель Фур'є

У роботі [15] Фур'є та ін. запропонували аналітичну модель, яка ґрунтується на розподілі Фермі-

Дірака та описує перехід діелектрик-провідник. Основне рівнянням даної моделі записується як:

$$\log(\sigma_{DC}) = \log(\sigma_f) + \frac{\log(\sigma_m) - \log(\sigma_f)}{1 + \exp[b(p - p_c)]}, \quad (6)$$

де σ_{DC} , σ_f , σ_m – електропровідність композиту, наповнювача і полімерної матриці, відповідно, p – вміст наповнювача, b – емпіричний параметр, який приводить до зміни електропровідності системи при досягненні порогу перколяції p_c .

Загалом, модель Фур'є є дуже подібною до сигмоїдальної моделі [16] і за „S”-подібною формою, яка якісно відповідає типовій перколяційній кривій, і за впливом більшості параметрів на значення загальної електропровідності системи. Основним варіативним параметром моделі Фур'є є параметр b , який змінює форму кривої.

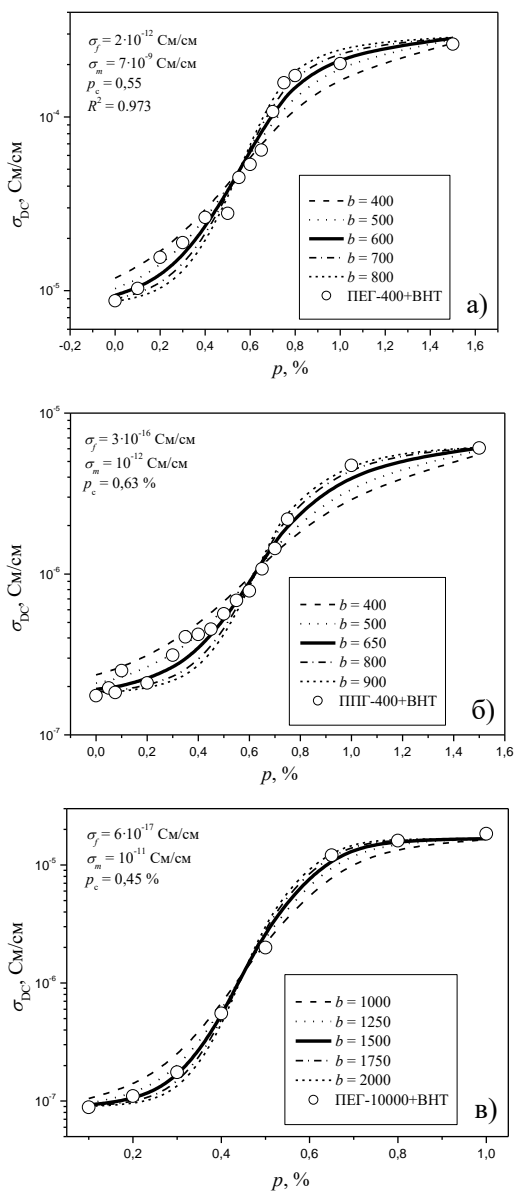


Рис. 3 – Промодельовані за допомогою рівн. (6) експериментальні дані для нанонаповнених систем на основі ПЕГ-400 (а), ППГ-400 (б), ПЕГ-10000 (в). Суцільні лінії – модель Фур'є

2.3 Модель Кіркпатріка (скейлінговий підхід)

Модель Кіркпатріка передбачає, що виникнення високої електропровідності пояснюється ймовірністю утворення контакту між частинками наповнювача у межах композиту [17, 18]. Основним рівнянням цієї моделі є степеневий закон, який записується як:

$$\sigma_{DC} \propto (p - p_c)^t, \quad (7)$$

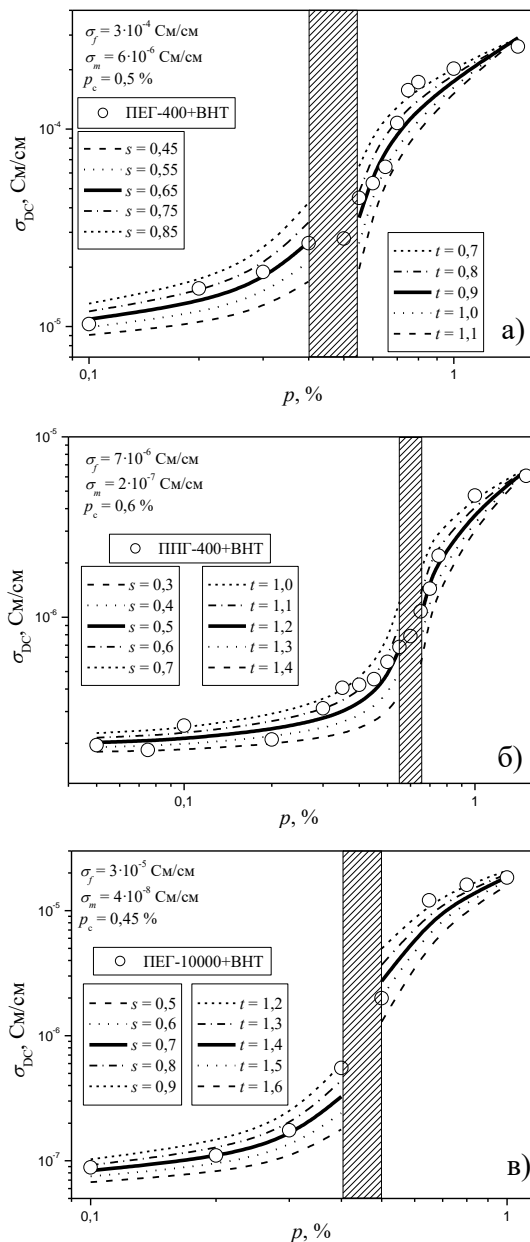


Рис. 4 – Промодельовані за допомогою рівн. (6) експериментальні дані для нанонаповнених систем на основі ПЕГ-400 (а), ППГ-400 (б), ПЕГ-10000 (в). Заштрихована область – область перколяційного переходу, лінії – модель Кіркпатріка

де σ_{DC} – електропровідність нанокompозиту, p – об'ємна частка наповнювача, p_c – поріг перколяції, тобто найменший вміст наповнювача, при якому утворюється неперервний кластер із частинок, t – показник степеня, критичний індекс електропровід-

ності, який в основному залежить від топологічної розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери та від їх взаємодії (для тривимірної системи теоретичне значення t лежить у межах від 1,6 до 2,06 [19, 20]).

Однак, модель Кіркпатріка дозволяє визначити електропровідність лише після порогу перколяції. Для розширення області застосування даної моделі, Ефрос та Шкловський запропонували використовувати не одне рівняння Кіркпатріка, а систему рівнянь типу [21]:

$$\sigma_{DC} = \begin{cases} \sigma_m(p - p_c)^t & \text{при } p > p_c \\ \sigma_f(p_c - p)^{-s} & \text{при } p < p_c \end{cases}, \quad (8)$$

де σ_{DC} , σ_m , σ_f – електропровідності композиту, матриці та наповнювача, відповідно, s – критичний індекс електропровідності, який характеризує кількість частинок, які утворюють перколяційний кластер (для тривимірної системи теоретичне значення $s \approx 0,73$ [20]). Дана система рівнянь є універсальною і дозволяє описувати електропровідність наповнених полімерних систем в околі перколяційного переходу з високою ступінню точності.

2.4 Узагальнена модель МакЛахлана

За допомогою теорії ефективного середовища, яка описана вище, можна описати електропровідність систем для всієї області концентрацій наповнювача, але вона не враховує імовірнісні ефекти, такі як, наприклад, утворення перколяційної мікросруктури. Перколяційні моделі з високою точністю описують зміну електропровідності лише в околі перколяційного переходу. Подальші спроби в моделюванні електропровідності наноккомпозитів, направлені на об'єднання обох цих підходів.

Для більш повного і коректного опису перколяційного переходу у нанонаповнених полімерних системах використовують рівняння МакЛахлана [22]:

$$(1 - p) \frac{\sigma_m^{1/s} - \sigma_{DC}^{1/s}}{\sigma_m^{1/s} + A \sigma_{DC}^{1/s}} + p \frac{\sigma_f^{1/t} - \sigma_{DC}^{1/t}}{\sigma_f^{1/t} + A \sigma_{DC}^{1/t}} = 0 \quad (9)$$

Це рівняння є феноменологічним співвідношенням між σ_f , σ_m та σ_{DC} які є провідностями нанонаповнювача, полімерної матриці та наноккомпозиту відповідно. Слід відмітити, що у рівн. (9) можуть входити як комплексні величини σ_{DC} , σ_f та σ_m , так і їх дійсні частини. Значення об'ємної частки p лежить в межах від 0 до 1, при $p=0$ середовище є непровідним ($\sigma_{DC} = \sigma_m$), а при $p=1$ середовище стає провідним ($\sigma_{DC} = \sigma_f$). Критична об'ємна частка p_c або поріг перколяції характеризує перехід від непровідного у провідний стан і визначає коефіцієнт $A = (1 - p_c) / p_c$. При $s = t = 1$ дане рівняння перетворюється у рівняння Бруггемана (1) для симетричного середовища. Рівняння (9) має два розв'язки:

$$|\sigma_f| \rightarrow \infty : \sigma_{DC} = \sigma_m \left(\frac{p_c}{p_c - p} \right)^s, \quad p < p_c, \quad (10)$$

$$|\sigma_m| \rightarrow 0 : \sigma_{DC} = \sigma_f \left(\frac{p - p_c}{1 - p_c} \right)^t, \quad p > p_c, \quad (11)$$

де s і t – критичні індекси. Рівняння (10) та (11) є приведеними перколяційними рівняннями.

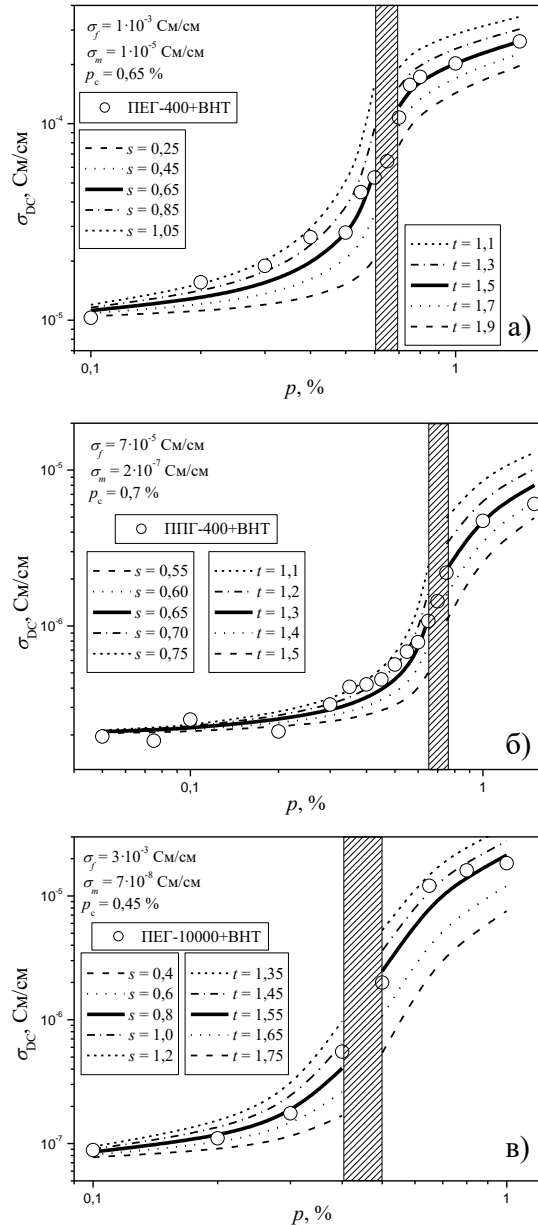


Рис. 5 – Промодельовані за допомогою рівн. (9) експериментальні дані для нанонаповнених систем на основі ПЕГ-400 (а), ППГ-400 (б), ПЕГ-10000 (в). Заштрихована область – область перколяційного переходу, лінії – узагальнена модель МакЛахлана

3. РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ

Для встановлення відповідності теоретичних моделей та експерименту, використовували експериментальні результати концентраційної залежності

електропровідності для систем ПЕГ-400–ВНТ [10], ППГ-400–ВНТ [23] та ПЕГ-10000–ВНТ [24].

На рис. 1 приведений загальний вигляд функції моделі Бруггемана, яка за своїм зовнішнім виглядом дуже подібна до типової перколяційної кривої. З аналізу моделі Бруггемана та рис. 1 видно, що наближення самоузгодженого поля хоч і описує майже весь діапазон концентрацій наповнювача, забезпечуючи гарне співпадіння чисельних розрахунків та експерименту при дуже великих концентраціях наповнювача, проте зовсім не описує зміну електропровідності поблизу перколяційного переходу у системах поліетер-ВНТ. Модель Бруггемана передбачає різку зміну електропровідності при досягненні певного вмісту наповнювача, однак значення цієї концентрації є фіксованим і становить $1/3$ об'ємної частки. Для переходів такого типу дана модель дає лише якісний опис поведінки електропровідності.

Основні недоліки моделі Бруггемана, були усунені у роботі Ксу, який запропонував модифіковану модель Бруггемана. З аналізу результатів моделювання електропровідності систем поліетер-ВНТ за допомогою модифікованої моделі Бруггемана, приведених на рис. 2 видно, що модифікована модель Бруггемана забезпечує гарне співпадіння чисельних розрахунків та експерименту при малих концентраціях наповнювача. Введення до моделі збільшуючого коефіцієнту α дає можливість зміщувати область різкої зміни електропровідності в область нижчих концентрацій (набагато нижчих за $1/3$ для оригінальної моделі Бруггемана). Це фактично, дає можливість компенсувати відсутність у даній моделі порогу перколяції. Проте, модифікована модель Бруггемана дуже погано описує зміну електропровідності при концентраціях, більших за поріг перколяції.

На рис. 3 приведено моделювання експериментальних даних для системи поліетер-ВНТ за допомогою моделі Фур'є. Форма кривої моделі Фур'є значно залежить від її параметрів. Так, змінюючи поступово поріг перколяції спочатку змінюються електропровідність при нижчих концентраціях наповнювача, а максимальне значення електропровідності системи може бути досягнуте для будь-якого значення p_c . Тому, значення p_c значно впливає на максимальну електропровідність нанокомпозиту. На максимальну електропровідність системи значно впливає і величина електропровідності наповнювача. Зі збільшенням провідності наповнювача зростає і провідність системи.

Дана модель досить добре описує експериментальні дані електропровідності систем поліетер-ВНТ (рис. 3). Проте, для підгонки функції (6) значення параметрів σ_f та σ_m були значно нижчими у порівнянні з власними електропровідностями ВНТ та поліетерної матриці. Це значно знижує точність моделі і обмежує її застосування. Така невідповідність пояснюється невеликим стрибком електропровідності при проходженні порогу перколяції у системах поліетер-ВНТ. Автори даної моделі описували результати електропровідності, для систем, у яких спостерігався стрибок електропровідності рівний 10-11 порядкам [15].

На рис. 4 приведено моделювання експериментальних даних для системи поліетер-ВНТ за допомогою моделі Кіркпатріка. З аналізу функцій (8) (рис. 4) видно, що зі зменшенням критичного індексу t електропровідність системи зростає, зменшення ж критичного індексу s приводить до зниження електропровідності системи. Проаналізувавши систему рівнянь (8) можна сказати, що зміна значення критичного індексу t не приводить до зміни максимальної електропровідності полімерного композиту, яка задається лише електропровідністю наповнювача. Зміна порогу перколяції наповнювача у композиті не приводить до зміни електропровідності системи.

Модель Кіркпатріка демонструє гарну відповідність експериментальним даним електропровідності для систем поліетер-ВНТ (рис. 4). Дана модель припускає, що критичні індекси електропровідності є універсальними для систем з однаковою розмірністю. Однак для досліджуваних систем поліетер-ВНТ критичні індекси відрізняються від теоретичних значень. Цей факт не вказує на зменшення розмірності системи, а, ймовірно, є наслідком великої ступені агрегації нанотрубок у системі [8].

На рис. 5 приведено моделювання експериментальних даних для системи поліетер-ВНТ за допомогою узагальненої моделі МакЛахлана. З аналізу функції (9) (рис. 5) видно, що зі збільшенням критичного індексу t електропровідність системи зменшується, зменшення ж критичного індексу s приводить до зниження електропровідності системи. Проаналізувавши функцію (9) можна сказати, що зміна значення критичного індексу t приводить до зміни максимальної електропровідності полімерного композиту. Значення порогу перколяції також впливає на максимальну електропровідність системи, зі збільшенням p_c максимальна електропровідність знижується.

Загалом, модель МакЛахлана досить добре описує експериментальні дані. Значення критичних індексів t та s , визначені у рамках підходу МакЛахлана виявилися вищими ніж у рамках скейлінгового підходу і ближчими до теоретичних значень. Оскільки модель МакЛахлана поєднує в собі елементи теорії ефективного середовища та теорії перколяції вона є більш універсальною і може використовуватися для опису експериментальних результатів електропровідності нанокомпозитів на основі полімерних матриць з різною власною електропровідністю.

4. ВИСНОВКИ

В результаті проведеної роботи було проаналізовано основні теоретичні моделі електропровідності полімерних нанокомпозитів та їх застосування для опису експериментальних даних на прикладі модельних систем на основі поліетерів та ВНТ. Встановлено, що моделі, які базуються на положеннях теорії ефективного середовища, погано описують експериментальні дані. Це пояснюється тим, що такі моделі (Бруггемана та Ксу) не враховують наявності порогу перколяції. Виявлено, що модель Фур'є, графіком якої є класична логістична сигмоїдальна функція, досить добре описує експериментальні дані електропровідності систем поліетер-ВНТ. Проте, дана модель не підходить для опи-

су систем на основі полімерних матриць з високою власною електропровідністю через низький (1-2 порядки) стрибок електропровідності при перколяційному переході. Показано, що гарну відповідність експериментальним результатам показує модель Кіркпатріка, яка базується на скейлінговому підході опису властивостей структурно неоднорідних систем. Дана модель враховує наявність порогу перколяції, при якому функції зазнають розриву на

нескінченності. Перевагою цієї моделі є врахування структурних особливостей формування перколяційного кластеру, які виражаються через універсальні критичні індекси t та s . Однак, критичні індекси, визначені за допомогою моделі Кіркпатріка для систем поліетер-ВНТ виявилися нижчими від теоретичних, що пов'язано з високим ступенем агрегації ВНТ.

Анализ перколяционного поведения электропроводимости систем на основе простых полиэфиров и углеродных нанотрубок

Э.А. Лысенков¹, В.В. Клепко²

¹ Николаевский национальный университет им. В.А.Сухомлинского ул. Никольская 24, 54030 Николаев, Украина

² Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины Харьковское шоссе 48, 02160 Киев, Украина

Используя методы математического моделирования проанализированы основные теоретические модели электропроводимости полимерных нанокомпозитов и их соответствие экспериментальным результатам для систем простой полиэфир-углеродные нанотрубки. Установлено, что модели, которые основываются на теории эффективной среды, не учитывают существования порога перколяции и не могут использоваться для точного описания экспериментальных данных. Обнаружено, что модель Фурье демонстрирует хорошее соответствие с экспериментом, однако применима лишь для систем в которых наблюдается большой прыжок электропроводимости при достижении порога перколяции, то есть систем с низкой собственной электропроводимостью. Показано, что наилучшее соответствие экспериментальным данным показали модели Киркпатрика и обобщена модель Маклахлана, которые, кроме порога перколяции, учитывают структурные характеристики кластеров, которые формируются из углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: Перколяционное поведение, Полимерные нанокомпозиты, Электропроводимость, Углеродные нанотрубки, Теоретические модели электропроводимости.

Analysis of Percolation Behavior of Electrical Conductivity of the Systems Based on Polyethers and Carbon Nanotubes

E.A. Lysenkov¹, V.V. Klepko²

¹ Mykolayiv National University named after V.O.Sukhomlynskiy, 24, Nikolska St., 54030 Mykolayiv, Ukraine

² Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Ave., 02160 Kyiv, Ukraine

The basic theoretical models of electrical conductivity of polymer nanocomposites and their accordance to experimental results are analysed for the systems based on polyethers and carbon nanotubes using the methods of mathematical simulation. It is set that models which are based on the effective medium approximation do not take into account existence of percolation threshold and can't be using for exact definition of experimental data. It is discovered that the Fourier model demonstrates a good accordance with an experiment, however it is applicable only for the systems in which a large increase of conductivity under reaching the percolation threshold is observed, that systems with low own conductivity. It is set that the best accordance to experimental data was shown by the Kirkpatrick model and the generalized McLachlan model, which, except for the percolation threshold, structural descriptions of clusters which are formed from carbon nanotubes take into account.

Keywords: Percolation behavior, Polymer nanocomposites, Electrical conductivity, Carbon nanotubes, Theoretical models of conductivity

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. D.R. Paul, L.M. Robeson, *Polymer* **49**, 3187 (2008).
2. Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, *Prog. Polym. Sci.* **35**, 357 (2010).
3. W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, *Compos. Sci. Technol.* **69**, 1486 (2009).
4. S.K. Swain, I. Jena, *Asian J. Chem.* **22** No 1, 1 (2010).
5. E.A. Lysenkov, V.V. Klepko, *J. Engin. Phys. Thermophys.* **88** No 4, 1008 (2015).
6. T. McNally, P. Pötschke, *Polymer-Carbon Nanotube Composites: Preparation, Properties and Applications* (Cambridge: Woodhead Publishing: 2011).
7. J.M. Bell, R.G.S. Goh, E.R. Waclawik, M. Giulianini,

- N. Motta, *Mater. Forum.* **32**, 144 (2008).
8. N. Hu, Z. Masuda, C. Yan, G. Yamamoto, H. Fukunaga, T. Hashida, *Nanotechnology* **19**, 215701 (2008).
9. G.R. Ruschau, R.E. Newnham, *J. Compos. Mater.* **26**, 2727 (1992).
10. E.A. Lysenkov, V.V. Klepko, *J. Nano- Electron. Phys.* **5**, No 3, 03052 (2013).
11. D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys.* **24**, 636 (1935).
12. A.A. Snarskii, *Phys.-Usp.* **50**, 1239 (2007).
13. Q. Xue, *Physica B* **325**, 195 (2003).
14. Y.Q. Ma, Z.Y. Li, *Acta Phys. Sinica.* **39**, 457 (1990).
15. J. Fourier, G. Boiteax, G. Seytre, G. Marichy, *Synth. Met.* **84**, 839 (1997).
16. R. Taherian, *ECS J. Solid State Sci. Tech.* **3** No 6, M26 (2014).
17. S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1722 (1971).
18. M. Sahimi, *Applications of Percolation Theory* (Boca Raton: Taylor and Francis: 1994).
19. C.D. Mitescu, M.J. Musolf, *J. Physique - Lett.* **44**, L-683 (1983).
20. J.P. Clerc, G. Giraud, J.M. Laugier, J.M. Luck, *Adv. Phys.* **39**, No 3, 191 (1990).
21. A.L. Efros, B.I. Shklovskii, *phys. status solidi B* **76**, No 2, 475 (1976).
22. D.S. McLachlan, C. Chiteme, W.D. Heiss, J. Wu, *Physica B* **338**, 256 (2003).
23. E.A. Lysenkov, Y.V. Yakovlev, V.V. Klepko, *Ukr. J. Phys.* **58** No 4, 378 (2013).
24. Е.А. Лисенков, В.В. Клепко, Ю.В. Яковлев, *Наноструктурне матеріалознавство* № 3-4, 46 (2013) (E.A. Lysenko, V.F. Klepko, L.V. Yakovlev, *Nanostrukturne materialoznavstvo* No 3-4, 46 (2013).).