

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

На правах рукописи  
УДК 621.315.592

**РАХИМОВА ЯЙРА МАХМУДОВНА**

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ  
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ  
НИКЕЛЯ**

**01.04.07–физика конденсированного состояния**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам

**Научный руководитель:** Абдурахманов У.  
д.ф.м.н., проф.

Ташкент – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
I. КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ.....	16
§1.1. Электрофизические свойства композиционных керамических материалов.....	18
§1.1.1. Электропроводность композиционных керамических материалов.....	20
§1.1.2. Диэлектрические свойства композиционных керамических материалов.....	23
§1.1.3. Некоторые физические свойства композиционных керамических материалов.....	29
§1.2. Керамические материалы содержащие наночастицы.....	35
§1.2.1. Технология получения керамических материалов содержащих наночастицы.....	40
§1.2.2. Электрические свойства керамических материалов, содержащих наночастицы.....	44
§1.3. Анализ литературных данных, постановка цели и задач исследования.....	50
II. ОБЪЕКТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ.....	54
§2.1. Получение объектов исследования.....	54
§2.2. Методы исследования.....	55
III. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СОДЕРЖАЩИХ МИКРО И НАНОЧАСТИЦЫ НИКЕЛЯ.....	59
§3.1. Электропроводность композиционных керамических материалов, содержащих микро и наночастицы никеля.....	59
§3.2. Диэлектрическая проницаемость композиционных керамических материалов, содержащих микро и наночастицы никеля.....	66
§3.3. Топология бесконечного кластера в композиционных керамических материалах, содержащих микро и наночастицы	

никеля в рамках теории протекания.....	69
§3.4. Термо-ЭДС и теплопроводность разработанных композитов..	75
IV. ПРИРОДА МЕХАНИЗМА ПРОВОДИМОСТИ В	
КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ,	
СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ НИКЕЛЯ.....	81
§4.1. Температурная зависимость проводимости	
композиционных керамических материалов, содержащих	
наночастицы никеля.....	81
§4.2. О природе механизма проводимости в керамических	
материалах, содержащих наночастицы никеля. ....	89
§4.3. Разработка преобразователей тепловую энергию в	
электрическую на основе керамических материалов,	
содержащих наночастицы никеля.....	92
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	95
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	98

## **СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ**

$V_c$  -критическая концентрация (порог протекания), при которой впервые образуется бесконечный кластер из частиц наполнителя;

$V_{cd}$ -дополнительный перколяционный порог

БК-бесконечный кластер;

КМК-керамоматричный композит;

КК-конструкционная керамика;

XRD-дифракция рентгеновских лучей;

СЭМ-сканирующий электронный микроскоп;

$Q_f$ -коэффициент добротности;

МФТ-морфотропная фазовая граница;

ПЭМ- просвечивающий электронный микроскоп;

СВС- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

ДФП-диффузный фазовый переход;

ЭМ-электромагнитные волны;

РС-коэффициент отражения;

ПП-порог протекания;

ИК-изолированный кластер;

EXAFS- Extended X-Ray Absorption Fine Structure Синонимы СПТСРП  
(спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского  
поглощения);

VRH-Variable range hopping.

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии(PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В настоящее время во всем мире количество экспериментальных и теоретических исследований в области создания материалов со специальными и практически важными электрофизическими свойствами на основе неоднородных материалов, содержащих наночастицы металлов, значительно расширилось, в основном, из-за уникальных физических характеристик этих соединений, существенно отличающихся от свойств соответствующих компактных материалов. Неоднородные системы, среди которых перспективны электропроводящие керамические материалы, содержащие микро - и наночастицы металлов, имеют большой прикладной потенциал. В таких системах при определенной критической концентрации частиц металлов (порог протекания) резко изменяются электрические, теплофизические, магнитные и другие свойства.

На сегодняшний день, несмотря на достигнутые успехи в области исследования керамических материалов, содержащих наночастицы металлов, область их практического применения ограничивается. Это связано с тем, что до настоящего времени многие физические явления, происходящие в них, остаются невыясненными. Электропроводность и диэлектрическая проницаемость неоднородных материалов, содержащих микрочастицы металлов, хорошо объясняется классической перколяционной теорией. Однако, применение классической перколяционной теории для описания электрических свойств материалов, содержащих металлические наночастицы, распределенные случайным образом в диэлектрической матрице ниже перколяционного порога, сталкивается с некоторыми проблемами, т.е. проводимость отличается от проводимости, рассчитанной в рамках этой теории. Изучение этого несоответствия является одной из основных задач исследований в этой области. Выяснение закономерности изменения электрофизических свойств и механизма электропереноса

носителей заряда в окрестности порога протекания однозначно не установлено. Не ясна энергетическая модель структуры, объясняющая поведение проводимости носителей заряда, а также не изучена топология бесконечного кластера в таких системах. Решение этих вопросов дает возможность получать более ясное представление о структуре и механизме переноса носителей заряда неоднородных систем, содержащих микро - и наночастицы металлов, а также для определения возможной области их практического использования.

В нашей республике уделяется большое внимание ускорению научно-технического прогресса, созданию нового поколения материалов. Среди этих материалов важнейшее место занимают новые разновидности керамики. Формирование нанокристаллов в матрице исследуемых материалов позволит изготавливать на их основе различные изделия для энергетики, машиностроения, а также проводить фундаментальные исследования в этом направлении на мировом уровне. Полученные фундаментальные результаты по исследованию электрофизических свойств керамических композиционных материалов, содержащих наночастицы никеля, имеют большое значение и могут стать базой для развития науки в нашей стране и её применения, отраженных в Стратегии<sup>1</sup> действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 гг.

Исследования, проведенные в данной диссертационной работе, соответствуют задачам, предусмотренным в Указах Президента Республики Узбекистан № УП-4512 от 1 марта 2013 года «О мерах по дальнейшему развитию альтернативных источников энергии», № УП-4947 от 2 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017–2021 годы», Постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП-2789 от 17 февраля 2017 года «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 07 февраля 2017 г.

и финансирования научно-исследовательской деятельности», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной области.

**Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии в Республике.** Диссертационное исследование проведено в соответствии с приоритетным направлением науки и технологии Республики Узбекистан VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

**Степень изученности проблемы.** Экспериментальные и теоретические исследования по изучению электрофизических свойств и получению композиционных материалов, содержащих наночастицы металлов, проводятся известными отечественными и зарубежными учеными, в том числе китайскими (Gui Zhilun, Qi.Jianquan, Li.Longtu,), корейскими (J.Y.Lu, S.H.Hong, J.H.Lu, J.Y.Choi), индийскими (A.Jana, S.K.Prahan, D.Charravarty, R.N.Choudhary), российскими (В.Н.Гульбин, А.А.Афанасьев, Н.И.Борисенко, Н.В.Назарова, В.А.Попов, С.Н.Кульков, С.П.Буякова, С.П.Губин), узбекскими (М.Каримов, И.Нуриддинов, А.А.Холмўминов, Д.Тулаганов, С.С.Нигматов, Б.Э.Умурзаков, З.М.Хакимов, М.У. Каланов, Э.М. Ибрагимов, С. Курбонов) и другими специалистами.

В последние годы в литературе появились работы зарубежных ученых, где показано, что ниже перколяционного порога поведение проводимости неоднородных материалов (матрицами являются керамика, полимеры, стекло), содержащих наночастицы металлов (Fe: Ni), не может быть объяснено в рамках перколяционной теории. Эта проблема детально обсуждена в обзорной статье Balberg и др. [Balberg I., Azulay D., Toker D., Millo O. Percolation and Tunneling in Composite Materials // Int. J.Mod. Phys. B. – 2004.- vol.18.-pp. 2091-121]. В этой статье проанализированы результаты последних 30 лет исследований проводимости неоднородных материалов, содержащих микро - и нанопроводящие частицы. Поведение проводимости композитов, содержащих наночастицы металлов, обсуждается в понятиях пространственно-структурной иерархической модели.

Однако, для образцов одного и того же состава, но с разными размерами частиц металлов недостаточно экспериментальных результатов, подтверждающих вышеуказанное предположение И.Балберга. Также отсутствуют результаты о поведении статической диэлектрической проницаемости от размера частиц в области порога протекания в таких системах. Не установлены закономерности поведения электрофизических свойств в композитах, содержащих наночастицы металлов от содержания нанодисперсного наполнителя.

**Связь темы диссертационного исследования с тематическими планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.** Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательских проектов Национального университета Узбекистана ОТ-Ф2-050 «Особенности электрофизических свойств композитных материалов, содержащих наночастицы металлов в окрестности порога протекания» (2007-2011); А-12-101 «Разработка опытных образцов преобразователей тепловой энергии в электрическую на основе керамических материалов, содержащих наночастицы металлов; подготовка и организация их мелкосерийного производства» (2006-2008).

**Целью исследования** является установление закономерностей поведения электрофизических свойств композиционных керамических материалов, содержащих микро и наночастицы никеля в области порога протекания, выяснение механизма электропереноса носителей заряда в них.

**Задачи исследования:**

получение композиционных керамических материалов, содержащих микро и наночастицы никеля;

определение концентрационной зависимости электропроводности, диэлектрической проницаемости, теплопроводности и термо э.д.с. разработанных композитов от содержания микро и наночастиц никеля и концентрационно–температурной зависимости проводимости



композиционных керамических материалов, содержащих наночастицы никеля;

изучение топологии бесконечного кластера в зависимости от объема содержания частиц металла;

определение возможной области практического использования разработанных композитов.

**Объектом исследования** являются композиционные керамические материалы, содержащие микро и наночастицы никеля.

**Предметом исследования** являются электрофизические свойства композиционных керамических материалов, содержащих микро и наночастицы никеля.

**Методы исследований:** малоугловая рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия, методы измерения электрического сопротивления, диэлектрической проницаемости и теплопроводности.

**Научная новизна исследования заключается в следующем:**

разработаны методы получения керамических композитов, содержащих наночастицы и микродисперсные частицы никеля;

установлен прыжковой механизм электропереноса носителей заряда в композиционных керамических материалах, содержащих наночастицы никеля;

установлены закономерности поведения электропроводности, диэлектрической проницаемости и термоЭДС в композиционных материалах на основе керамических материалов, содержащих микро и наночастицы никеля, обусловленных их критическими характеристиками в окрестности перколяционного порога протекания;

впервые выявлено два типа перколяционных порогов в композиционных керамических материалах в зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости от содержания наночастиц никеля. Один из них наблюдается при значениях  $V_c$ , что диктует классическая теория

протекания, другой перколяционный порог ( $V_{cd}$ ) наблюдается при  $V_{cd} < V_c$ , что инициирует первый бесконечный кластер из туннельно-связанных проводников;

определены плотность, извилистость, объемная доля скелета и мертвых концов бесконечного кластера в зависимости от объема содержания частиц никеля в керамических материалах.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

выявлено высокое значение диэлектрической проницаемости и относительно высокое значение термоЭДС в области ниже перколяционного порога в нанокompозитах;

предложена энергетическая модель структуры, объясняющая физические свойства керамических материалов, содержащих наночастицы металлов.

**Достоверность результатов исследований** обосновывается использованием современных физических методов и обработкой результатов с помощью теории протекания, а также математического анализа; подтверждением полученных результатов служат экспертные оценки специалистов и практическое применение полученных результатов.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что полученные результаты расширяют представления о механизме проводимости носителей заряда и позволяют объяснить физические свойства и структуры неоднородных материалов, содержащих наночастицы металлов.

Практическая значимость результатов исследований определяется возможностью использования разработанных керамических материалов, содержащих наночастицы никеля, в качестве элементов с относительно высоким и регулируемым значением диэлектрической проницаемости, необходимых для электротехники и в качестве преобразователей тепловой энергии в электрическую. -

**Внедрение результатов исследования.** На основе полученных результатов по изучению электрофизических свойств композиционных керамических материалов, содержащих микро и наночастицы никеля:

разработанные методы получения керамических композитов, содержащие наночастицы и микродисперсные частицы никеля, установленный механизм электропереноса носителей заряда, определенные значения плотности, извилистости, объемной доли скелета и мертвых концов бесконечного кластера в зависимости от объема содержания частиц никеля в таких системах использованы в рамках фундаментального проекта ОТ-Ф2-050 «Особенности электрофизических свойств композитных материалов, содержащих наночастицы металлов в окрестности порога протекания» (письмо Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан № 89-03-5162 от 26 декабря 2019 года). Использование научных результатов позволило разработать условия подключения преобразователей для получения достаточного для питания радиоприемников напряжения, равного 6 В;

установленные закономерности поведения электропроводности, диэлектрической проницаемости, теплопроводности и термо э.д.с в окрестности перколяционного порога протекания в композиционных материалах на основе керамических материалов, содержащих микро и наночастицы никеля использованы зарубежными исследователями (ссылки в международных научных журналах Journal of the American Ceramic Society, 2010; Journal of the European Ceramic Society, 2018; Metallurgical and Materials Transactions A, 2014; [http://digitalcommons.wayne.edu/oa\\_dissertations](http://digitalcommons.wayne.edu/oa_dissertations), 2014; MRS Advances, 2019; DOE Hydrogen Program, 2009; Computer modeling in engineering and sciences, 2008) для объяснения механизмов электропроводности носителей зарядов и свойств композитов с наноразмерными частицами. Использование научных результатов позволило получить нанокompозитные материалы с уникальными свойствами

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 3 международных и 7 Республиканских конференциях.

**Опубликованность результатов.** По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 7 научных статей в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD), 2 из них в зарубежных научных журналах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и использованной литературы. Текст диссертации изложен на 110 страницах.

#### **Список опубликованных работ**

1. Рахимова Я., Байджанов М., Абдурахманов У. Электропроводность и структура композиционных керамических материалов, содержащих наночастицы никеля // Вестник НУУз. – Ташкент, 2005.- №3. - С. 83-84 (01.00.00. №8)
2. Рахимова Я.М., Юсупов Б.Д., Карабаева М.А., Абдурахманов У. Электропроводность керамических материалов, содержащих частицы органических и неорганических проводящих наполнителей // Композиционные материалы. – Ташкент, 2005. - № 2. - С. 37-39 (02.00.00. №4)
3. Abdurakhmanov U., Rakhimova Ya., Karabaeva M., Baydjanov M., Sharipov Sh. Conductivity and permittivity of nickel-nanoparticle-containing ceramic materials in the vicinity of percolation threshold // Journal of the American Ceramic Society. – Malden (USA), 2006. - vol. 89, No 9. -pp. 2946-2948. (№3. Scopus, IF=3.094)
4. Рахимова Я., Карабаева М., Шарипов Ш., Абдурахманов У. Особенности диэлектрической проницаемости композиционных

- керамических материалов, содержащих наночастицы никеля // Доклады Академии наук РУз. – Ташкент, 2006. - №2. - С. 33-35 (01.00.00. №7).
5. Abdurakhmanov U., Rakhimova Y.M., Gafurjan M., Balberg I. Temperature Dependence of the Conductivity in Ceramic Materials Containing Nickel Nanoparticles // Journal of the American Ceramic Society. – Malden (USA), 2009. - vol.92, No 3. - pp. 661-664. (№3. Scopus, IF=3.094)
  6. Рахимова Я.М., Даминов А.Г., Абдурахманов У., Мухамедов Г.И. Преобразователи тепловой энергии в электрическую на основе керамических материалов, содержащих наночастицы металлов // Вестник. НУУз. – Ташкент, 2009. - №2. - С. 121-125. (01.00.00. №8)
  7. Abdurakhmanov U., Rakhimova Ya., Balberg I. Topology of infinite cluster in ceramic materials containing micro- and nano-particles of nickel. Uzbek Journal of Physics. –Tashkent, 2019. – vol. 21, No 4. - pp. 208-219. (01.00.00. №5).
  8. Рахимова Я.М., Саимбетов А.К., Карабаева М.А. Концентрационная зависимость электропроводности и диэлектрической проницаемости керамических материалов, содержащие частицы органических и неорганических проводящих наполнителей // Фундаментальные и прикладные вопросы физики: Тез.докл. Межд. науч. конф. - Ташкент, 2004. - С.436-438.
  9. Рахимова Я.М., Байджанов М.И., Абдурахманов У. Электрофизические свойства полупроводниковых материалов на основе керамики, содержащих наночастицы металлов // Фундаментальные и прикладные проблемы физики полупроводников: Тез.докл. Межд. науч. конф. – Андижан, 2005. - С.81-82.
  10. Рахимова Я., Юнусов А.Х, Абдурахманов У. О природе механизма проводимости в керамических материалов, содержащих наночастицы никеля // Фундаментальные и прикладные проблемы современной

физики: Тез. докл. науч. конф. 18-19 мая 2007. - Ташкент, 2007. – С. 204-205

11. Рахимова Я.М., Карабаева М.А, Юнусов А.Х., Абдурахманов У. Разработка преобразователей тепловой энергии в электрическую на основе керамических полупроводниковых материалов, содержащих наночастицы металлов // Неравновесные процессы в полупроводниках и в полупроводниковых структурах: Тез. докл. Межд. конф. – Ташкент, 2007. – С. 183-184.
12. Рахимова Я.М. Термо-ЭДС и теплопроводность керамических материалов, содержащих наночастицы металлов // Роль ученых женщин в развитии науки и техники: Сб. труд. науч. пр. конф. 14-15 февраля 2008. – Ташкент, 2008. – С. 137-139.
13. Даминов А.Г., Рахимова Я.М., Абдурахманов У., Юнусов А.Х. Топология бесконечного кластера в керамических материалах, содержащих наночастицы никеля // Тез. докл. Респ. науч. конф., посвященной 50-летию физического факультета Национального Университета Узбекистана, 12-13 ноября 2009. - Ташкент, 2009. – С. 217-220.
14. Рахимова Я., Даминов А.Г., Абдурахманов У., Мухамедов Г.И. Термоэлектрические свойства керамических материалов, содержащих наночастицы никеля //Фундаментальные и прикладные вопросы физики: Тез. докл. науч. конф. 24-25 ноября 2010. - Ташкент, 2010. – С. 141-143.
15. Рахимова Я., Гаффорий З.А., Умаров А.В., Абдурахманов У. Композиционные керамические материалы, содержащие наночастицы металлов и теплообразователей тепловой энергии в электрическую на их основе// Яримўтказгичлар физикасининг ва қайта тикланувчи энергия манбаларини ривожланишининг замонавий муаммолари: Материалы Респ. науч. пр.конф. 20-21 апреля 2018. –Андижан, 2018. - С. 97-98.

16. Рахимова Я. Композиционные керамические материалы содержащие наночастицы металлов // Ёш олимлар тадқиқотларида инновацион ғоялар ва технологияларнинг ўрни: Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги миқёсида ўтказилган илмий-амалий анжуман материаллари, 27 апрель 2018 йил. – Тошкент: ЎзМУ, 2018. - Б. 111-112.

## I. КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Композиционные материалы сочетают в себе свойства металлов и неметаллов и представляют собой новый класс инженерных материалов электротехнического назначения, которые применяются в машиностроении, радиотехнической и электронной отраслях промышленности и т.д. Свойства материалов-композитов зависят от природы матрицы (металлическая, неметаллическая), химического состояния частиц наполнителя, способа введения наполнителя и равномерности его распределения в матрице. Керамика – поликристаллический материал, получаемый спеканием природных глин и их смесей с минеральными добавками, а также окислов металлов и других тугоплавких соединений. Большинство керамических материалов являются кислородсодержащими соединениями. К последним относятся силикатные керамические материалы (на основе глин и других силикатов) и керамические материалы из чистых тугоплавких окислов металлов (окислов бериллия, магния, алюминия, циркония, гафния и т.п.). Основными параметрами керамических композитов, определяющими их электрофизические характеристики, являются электропроводность  $\sigma$  и диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ . Эти параметры зависят от температуры материала, типа и концентрации наполнителей, размера зерна керамики.

Стратегическая для нашего государства задача ускорения научно-технического прогресса не может быть решена, если не будут созданы новые поколения материалов [1; с.8-11]. В настоящее время не вызывает сомнений, что среди этих материалов важнейшее место займут новые разновидности керамики, обеспечивающие или обещающие обеспечить революционные изменения в энергетике, машиностроении и строительстве, вычислительной технике, химии и медицине. Важное преимущество керамики состоит в доступности сырья для ее получения, в том числе и для бескислородной



керамики, такой как карбиды и нитриды кремния, циркония или алюминия, заменяющие дефицитные металлы.

Можно смело утверждать, что все приоритетные направления развития науки (автоматизация, атомная энергетика, биотехнология, новые материалы, роботизация) не могут успешно развиваться без применения новой керамики [2; с.128, 3; с.900-908, 4; с.416-421]. Поскольку к керамике относятся все поликристаллические материалы, которые получают методом спекания неметаллических порошков, то существует огромное множество керамических материалов, различающихся по составу, структуре, свойствам и областям применения. Керамике принадлежит заметная роль в мире современных материалов, которая обусловлена широким диапазоном ее физических и химических свойств. По сравнению с металлами керамика не окисляется и устойчива в более высокотемпературной области, например, температура плавления карбида гафния ( $3690^{\circ}\text{C}$ ) на  $250^{\circ}\text{C}$  выше, чем у вольфрама. Что касается широко распространенных керамик (оксидов алюминия, магния, тория), то большинство их сплавов термически устойчивы. Модуль упругости керамических волокон и усов на порядок выше, чем у металлов. Решение вышеизложенных сложных многочисленных проблем возможно лишь с учетом научно-технического прогресса в области создания новых керамических материалов, учитывающих энерго- и ресурсосбережение, вопросы обеспечения экологического равновесия, а также развития фундаментальных исследований. Получение керамических материалов на основе нового нетрадиционного сырья и изучение их основных свойств, механизмов образования и процессов спекания позволяет получить новые данные по расширению разновидностей композиционных керамических изделий и их сырьевой базы.

Одним из важнейших направлений является научная разработка и применение в производстве электроизоляторов керамических масс нового состава, обладающих высокими качественными показателями и определенной экологической эффективностью [5; с.35-38]. В работе [6; с.4-7]

определен круг проблем и перспективные направления создания нано-композитов, на основе различающихся по природе, структуре и свойствам ингредиентов и связующих из местных сырьевых материалов и промышленных отходов в зависимости от агрегатного состояния, реологических характеристик, взаимного влияния компонентов композиции и различных внешних воздействий. Современное состояние, а также перспективы развития производства конструкционной керамики (КК) и композиционных керамических материалов (ККМ) характеризуются современными достижениями технологии КК и ККМ, в том числе в области производства керамических порошков, процессов формования и спекания. Автором описаны результаты исследований в области технологии производства КК, проводимых в Институте материаловедения на большой солнечной печи. Перспективы развития данного направления материаловедения в республике обсуждаются в работе [7; с.152-161]. В работах [8; с.495-500, 9; с.543-548] представлены новые достижения, подходы и задачи в данной области исследований, в частности рассматривается повреждение инородными телами, прогнозируется срок службы, проводится моделирование на основе вероятностных подходов и т.п., что демонстрирует растущий интерес к керамоматричным композитам (КМК) для разных областей их применения, таких как транспорт, аэрокосмическая техника, энергетика, в том числе ядерная, а также защита окружающей среды. КМК считаются ключевым материалом для технологий создания улучшенных аэрокосмических двигателей, транспорта и конструкций, для космической и атомной энергетики, а также для химической промышленности.

### **§ 1.1. Электрофизические свойства керамических композитов**

Керамические композиты, применяющиеся, главным образом, для изготовления установочных деталей (установочная керамика) и высокочастотных конденсаторов малой емкости, должны обладать

небольшой относительной диэлектрической проницаемостью. Большинство керамических материалов - электроизоляционные материалы, некоторые из них являются полупроводниковыми материалами (например, керамика из окислов металлов с переменной валентностью, ферриты). Удельное сопротивление при температуре ниже 100°C определяется преимущественно поверхностным сопротивлением, мало зависящим от состава керамических материалов, а при высоких температурах объемное сопротивление, в значительной степени, зависит от концентрации примесных и нестехиометрических дефектов, концентрация которых определяется парциальным давлением кислорода над образцом в момент измерения. Керамические материалы, за исключением керамики из окислов щелочноземельных и некоторых редкоземельных металлов, являются стойкими к воде и нейтральным растворам кислот. Силикатные керамические материалы стойки к кислотам, кроме фтористоводородной кислоты и кислых фторидов, а также (при повышенных температурах) концентрационных растворов фосфорных кислот и кислых фосфатов.

Плотность керамических материалов из силикатов  $2,25 \div 2,30$  г/см<sup>3</sup>, из алюмосиликатов  $3,0 \div 4,5$ , из окислов тяжелых металлов  $4,5 \div 9,0$  г/см<sup>3</sup> и выше. Большая часть строительных керамических материалов, таких как фаянс, огнеупорные и теплоизоляционные материалы, имеют открытую пористость 15-20, а некоторые ультралегковесные теплоизоляционные материалы до 90%. Закрытой пористостью отличаются фарфор, кислотостойкие и другие материалы. Близка к нулю истинная пористость специальных керамических материалов (например, прозрачной керамики). Размер открытых пор составляет в среднем  $1/3$  от размера зерна; закрытые поры значительно меньше размера зерна и располагаются внутри зерен, по границам зерен или внутри связующей фазы. Уже при формировании образуется открытая пористость, которая при значительном спекании переходит в закрытую.

Если количество пор, вакансий и междоузельных атомов трудно контролировать в процессе изготовления электрокерамики, то число границ

раздела фаз можно задать, “разбавляя” стекло кристаллофазой в различных пропорциях.

Пористость оказывает существенное влияние на диэлектрическую проницаемость, электропроводность, электрокинетические и фотоэлектрические характеристики твердых тел [2; с.128]. Были проведены исследования физико-химических, механических и эксплуатационных свойств перечисленных керамических насадок [10; с. 11-22]. Обнаружено, что отжиг катализатора при температуре 800°C в течение 10 часов не меняет структуры образца по сравнению с исходным. Термообработка катализатора при температуре 1200°C в течение 4 часов привела к тому, что на дифрактограммах присутствовали 4 кристаллические формы оксида алюминия:  $\delta - Al_2O_3$ ,  $\theta - Al_2O_3$ ,  $\kappa - Al_2O_3$ ,  $\alpha - Al_2O_3$ . Отжиг катализатора Клауса при температуре 1300°C в течение 2 часов показал полную перекристаллизацию катализатора до  $\alpha - Al_2O_3$  (корунд).

### **§ 1.1.1. Электропроводность керамических композитов**

Керамические композиты широко используются в электронике. Поэтому исследование их электрических свойств является актуальной задачей. В основном, исследуются электрофизические параметры, такие как электропроводность, удельное сопротивление, диэлектрическая проницаемость и их зависимости от температуры, состава добавок и метода получения керамики [8; с. 495-500, 5; с. 416-421, 11; с.422-425]. Электрические свойства керамики  $BaTiO_3$ , легированной фтором, показали, что данный материал обладает полупроводниковыми свойствами и имеет эффект положительного температурного коэффициента электросопротивления. Удельное сопротивление в керамиках  $BaTiO_3$  зависит от температуры и напряженности поля [4; с.416-421, 13; с.174-176, 14; с.183-186]. При высоких температурах сопротивление керамики сильно зависит от напряженности поля, что связано, как утверждают авторы, с двойным барьером Шотки на границах зерен. При комнатной температуре удельное

сопротивление этой керамики составляет  $\rho = 6,76 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . При увеличении концентрации Si или Ti/Ba  $\rho$  сначала понижается, а потом возрастает, тогда как  $\alpha$  всегда уменьшается с ростом концентрации Si и возрастает, а затем уменьшается с увеличением отношения Ti/Ba. Удельное сопротивление керамики  $\text{BaTiO}_3$ , легированной  $\text{La}^{3+}$ , уменьшается в пределах  $4,0\cdot 10^{12}$ - $3,0\cdot 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и достигает минимума при содержании  $\text{La}^{3+}$  0,003 моль. Удельное сопротивление керамики  $\text{BaTiO}_3$  при проникновении  $\text{La}^{3+}$  также уменьшается и показывает наименьшее значение ( $8,2\cdot 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) при содержании  $\text{La}^{3+}$  в растворе 0,02, температуре проникновения  $920^\circ\text{C}$  и времени проникновения 4 ч. [15; с.184-187]. При добавлении Nd в керамике  $\text{BaTiO}_3$  также наблюдается уменьшение сопротивления. С увеличением температуры проводимость возрастала, а электропроводность улучшалась. Это объясняется изменением валентности Nd, Ba и Ti в керамике  $\text{BaTiO}_3$ , и в результате улучшается проводимость керамики. В работе [16; с.1057-1064] варисторы на основе керамики  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{Co}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$ , были изготовлены с использованием обычного твердотельного метода, и было исследовано влияние содержания  $\text{SiO}_2$  на фазовое превращение, микроструктуру и электрические свойства керамики. Результаты показали, что этот варистор можно спекать при низкой температуре  $880^\circ\text{C}$  с высокой плотностью спекания выше 0,95 от теоретической плотности  $\text{ZnO}$ . В этих компонентах  $\text{SiO}_2$  действует как регулятор роста зерна  $\text{ZnO}$ , уменьшая размер зерна  $\text{ZnO}$  с 3,67 до 1,92 мкм, что, в свою очередь, приводит к увеличению напряжения пробоя  $E$  1мА с 358,11 до 1080 В/мм. С другой стороны,  $\text{SiO}_2$  оказывает существенное влияние на структуру дефектов и распределение компонентов в границах зерен. Когда содержание  $\text{SiO}_2$  увеличивается от 0 до 4 вт, значение плотности состояния границы резко возрастает. В то же время электрические свойства постепенно улучшаются и достигают оптимизированного значения с нелинейным коэффициентом ( $\alpha$ ) до 54,18, высотой барьера до 2,90 эВ и током утечки ( $I_L$ ) до 0,193 мкА/см<sup>2</sup>. В работе [8; с.305-309] изучено, что плотная керамика (>96% от теоретической плотности) из гексагонального

титанита бария с добавками Mn, Fe, Co, Ni, спеченная при 1450°C в потоке O<sub>2</sub>, была получена из смеси порошков оксидов. Все образцы были однофазны, и их объемная проводимость сильно зависела от вида добавки. При 300°C электропроводность образцов с добавками Mn, Fe, Co, Ni составила 10<sup>-7</sup>, 10<sup>-5.5</sup>, 10<sup>-5.5</sup> и 10<sup>-4</sup> Ом·см, при ~5 ГГц. Корреляция  $\sigma$  и  $Q_f$  обусловлена кислородными вакансиями и/или смешанной валентностью легирующих ионов. Рентгеноструктурный анализ показал, что новый тип керамического проводника Bi<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>9-δ</sub> (x=0-0,4) после кальцинирования при температуре 750°C в течение 2 ч кристаллизуется в ромбическую фазу [18; с.197-200]. Измерения импеданса на переменном токе показывают, что полная электропроводность достигает максимума при x=0,2 (Bi<sub>1,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>9-δ</sub>) и составляет 0,08 и 0,28 Ом/см при 700-800°C, соответственно. В работе [19; с. 781-789] при 20-400°C методом импедансной спектроскопии исследовали электрические свойства монолитной аморфной керамики SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub>, полученной пиролизом 1.3.5-триметил-1.3.5-тривинилциклотрисилазана. В зависимости от температуры пиролиза проводимость на постоянном токе изменялась на 8 порядков. Температурная зависимость проводимости образцов, пиролизованных при температурах 700-1200°C, подчинялась закону Мотта, тогда как температурная зависимость проводимости образцов, пиролизованных при высокой температуре (1400°C), имела вид уравнений Аррениуса. В работе [20; С. 29-32] приведены результаты экспериментального исследования электропроводности и диэлектрических свойств нанокompозитов на основе наночастиц железа и матрицы из полиэтилена высокого давления. Показано, что изменение удельной проводимости и диэлектрической константы от разностной массовой доли наночастиц железа в композите, находящемся в “полупроводниковой” фазе, описывается степенными функциями со средними значениями критических индексов t=s=1.5±0.3. Определены области соответствия теории протекания экспериментально полученным закономерностям удельной проводимости и диэлектрической константы от разностной доли железа в нанокompозите.

### § 1.1.2. Диэлектрические свойства керамических композитов

Диэлектрические свойства керамических композитов определяются диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  среды, содержащей хаотически и редко расположенные внутренние поры, а также соотношением [3; -908 с]

$$\varepsilon'' = \varepsilon \cdot \left( 1 - \frac{2C}{C + (2\varepsilon + 1)/(\varepsilon - 1)} \right) \quad (1.1)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная компактного материала [4].

В работах [21; с.233- 236, 22; с.623-627, 33; с.5388-5391] изучена температурная стабильность диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и резонансной частоты  $f^*$  продольных колебаний керамики  $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_{3+x}$  мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Добавки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в составе керамики, лежащей на морфотропной границе ( $y=0.53$ ), ведут к уменьшению температурных изменений и  $f^*$ . С увеличением  $x$  температурный коэффициент меняет знак с положительного на отрицательный. Термическое старение керамики сдвигает точку нулевого температурного коэффициента  $f^*$  в сторону больших значений  $x$ . При замещении в керамике Ba и  $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{Ta}_6\text{O}_{30}$  на La/Sn температурный коэффициент значительно улучшается (почти до 0), диэлектрическая постоянная снижается, диэлектрические потери увеличиваются. Авторами наблюдалось заметное влияние отжига на диэлектрические свойства, после которого диэлектрическая постоянная значительно возросла, а температурный коэффициент изменялся в сторону более отрицательных значений. Введение  $\text{V}_2\text{O}_5$  в керамику  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  понижает температуру спекания, что связано с образованием вторичных фаз  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  и  $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Увеличение температуры спекания приводит к возрастанию диэлектрической постоянной и  $Q$ , а также плотности. В керамике, содержащей 2%  $\text{V}_2\text{O}_5$  и спечённой при  $930^\circ\text{C}$ ,  $\varepsilon_r = 27,5$ ,  $\tau_f = 27,0 \cdot 10^{-60} \text{C}^{-1}$  и  $Q_{xf} = 5500$  ГГц.

В работе [23; с.054105/1-054105/5] исследовано старение поляризации в керамике  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}Ti_{0,97}Zr_{0,03}O$  с размытым фазовым переходом при различных температурах. Старение системы объясняется в предположении существования двух различных режимов релаксации, один из которых связан с быстрорелаксирующими микрообластями. С учетом этих соображений получено выражение, описывающее процесс старения и дающее хорошую аппроксимацию экспериментальных данных, измерены петли гистерезиса диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь образцов.

В работе [24; с.064107/1-064107/5] исследованы диэлектрические свойства композитной керамики  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3Mg_2SiO_4/MgO$ . Результаты показали, что по сравнению с другими керамическими композитами эта керамика может не только спекаться при более низкой температуре, но также поддерживать более высокую перестраиваемость при уменьшении диэлектрической проницаемости. Типичный состав  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  - 39%  $Mg_2SiO_4$  - 17 %  $MgO$  имеет диэлектрическую проницаемость  $\sim 80,21$ , диэлектрические потери  $\sim 0,003$  и перестраиваемость  $\sim 12\%$  в поле смещения постоянного тока 2 кВ / мм.

Стандартным керамическим методом и с помощью импедансного анализатора исследованы фазовый состав и диэлектрические свойства композитной керамики  $(0,5BaO-0,5SrO) [(1-y)TiO_{2y}Nb_2O_5]$  в работе [25; с. 1054-1059]. Полученные результаты показали, что перовскитная фаза и фаза вольфрамовой бронзы могут стабильно сосуществовать при  $y=0,1-0,7$ . Кроме того в отмеченной работе установлено, что диэлектрические свойства керамики зависят от относительного содержания двух фаз, твердофазной растворимости  $Nb_2O_5$  в перовскитной фазе и  $TiO_2$  в фазе вольфрамовой бронзы. Диэлектрическая постоянная максимальна при  $y=0,7$ . При фиксированном значении  $y$  диэлектрическая постоянная и диэлектрические потери уменьшаются с увеличением приложенной частоты.

В работе [26; с. 48-50] авторы получали керамику  $Sr_5LaTi_3Nb_7O_{30}$  обычным высокотемпературным твердофазовым спеканием. Спеченные



образцы исследовали методами рентгенографии, растровой электронной микроскопии, дифференциально-термической калориметрии и диэлектрическими измерениями. Авторами установлено, что синтезированная керамика является параэлектрической фазой, имеет тетрагональную структуру типа вольфрамовой бронзы при комнатной температуре и претерпевает в интервале 54-34°С размытый фазовый переход. Предварительный рентгеноструктурный анализ поликристаллической керамики  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Mo}_{1/2})\text{O}_3$ , полученной твердофазовой реакцией, показал наличие при ~20°С чистой фазы с ромбической структурой [27; с. 323-329]. Детальное исследование диэлектрических характеристик материала как функции температуры выявило резкий фазовый переход при температуре  $T_c=49^\circ\text{C}$ , подчиняющийся закону Кюри-Вейсса. Сканирующая электронная микроскопия показала однородный характер распределения зерен в образцах. В керамике на основе  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  изучены изменения диэлектрических свойств при замене Sr на двухвалентные (Ba, Ca) и трехвалентные (La, Y) ионы [28; с.6094-6098, 29; с.6027-6032]. Авторами выявлено, что замещение приводит к уменьшению температурного коэффициента резонансной частоты и релаксации аномалии упругости. С помощью двухстадийного спекания изготовлены образцы керамики  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Z}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{1-x/4}\text{O}_3$ . Приведены результаты изучения структуры образцов и их диэлектрических свойств. В образцах наблюдаются большие значения постоянного электромеханического взаимодействия  $k=0,35-0,5$  и небольшая добротность  $Q=8-25$ .

С помощью рентгеновской дифракции изучена сегнетоэлектрическая система  $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_{0,2}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{Ti}_{0,2}]\text{O}_3$  с замещением атомов Zn атомами Mg в работах [30; с.1957-1964, 31; с.1559-1564] и при температурах от комнатной до 450°С изучена керамика  $(\text{NaO}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{TiO}_3$ . Диэлектрические свойства керамики  $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_{0,2}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{Ti}_{0,2}]\text{O}_3$  изучены в условиях слабых полей и низких частот. Максимальная диэлектрическая постоянная 38000 наблюдалась, когда 3/4 атомов Zn

замещены атомами Mg. Исследованы сегнетоэлектрические свойства системы путем измерения при различных температурах зависимости отклика поляризации от поля, с помощью РЭМ изучена микроструктура образцов. В керамике  $(\text{NaO}_{0,5}\text{Vi}_{0,5})_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{TiO}_3$  наблюдалось резкое увеличение электрической проницаемости и диэлектрических потерь при температурах, близких к  $200^\circ\text{C}$ , которое указывает на переход от нормального к релаксорному состоянию.

В работе [32; с. 5-9] изучены диэлектрические и пьезоэлектрические свойства не содержащей свинец керамики. С помощью рентгеновской дифракции определена фазовая структура не содержащей свинец керамики  $[\text{Na}_{0,5(1+x)}\text{Vi}_{0,5(1-x)}](\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  ( $x=0-0,08$ ). Анализ диэлектрических свойств показал, что легирование  $(\text{Na}_{0,5}\text{Vi}_{0,5})\text{TiO}_3$  соединением  $\text{NaNbO}_3$  приводит к ярко выраженному релаксорному поведению. Образцы в диапазоне составов от  $x=0,01-0,02$  показали очень хорошие электрические свойства, пьезомодуль  $d_{33}= 80-88$  В м/Н и коэффициент электромеханического взаимодействия 17,92%. Полученные результаты показали, что керамика  $[\text{Na}_{0,5(1+x)}\text{Vi}_{0,5(1-x)}](\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  может быть успешно использована в ультразвуковых преобразователях.

Часто добавление  $\text{ViMO}_3$  к  $\text{BaTiO}_3$  (BT) приводит к улучшению удельного сопротивления с одновременным переходом на проводимость n-типа от p-типа для BT. При рассмотрении одного конкретного состава  $\text{ViMO}_3$ , то есть  $\text{Vi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  (BZT), было рассмотрено несколько возможных вариантов происхождения этого поведения n-типа в BT-BZT: потеря летучих катионов, кислородных вакансий, присутствие висмута во множественных валентных состояниях и осаждение вторичных фаз. На основе экспериментально определенных термодинамических параметров для BT и откосов графиков Крёгера-Винка в работе [34; с. 2376-2390] было высказано предположение, что в этой керамике преобладает механизм ионной компенсации, а не электронной. Эти ионные дефекты приводят к сдвигу минимума проводимости на графиках Крёгера-Винка в сторону более

высоких значений парциального давления кислорода в керамике ВТ-BZТ по сравнению с ВТ, что приводит к значительно более высоким значениям удельного сопротивления в атмосфере воздуха и к поведению *n*-типа. Это может быть использовано как важный инструмент настройки транспортных свойств и дефектов в керамике ВТ-ВіМО<sub>3</sub> для ее лучшего применения в качестве диэлектрика и других применений.

Фазовый состав при комнатной температуре, микроструктурные характеристики и микроволновые диэлектрические свойства эквивалентно замещенной керамики LaTiNbO<sub>6</sub> были исследованы с помощью структурного уточнения Ритвельда, сканирующей электронной микроскопии и сетевого анализатора [35; с.5249-5258]. Особый интерес был сфокусирован на влиянии изменения длины связи и октаэдрического искажения на структурную стабильность фазы. Моноклинная (М) эсхинитовая фаза была получена в ионах В-сайтов (Ta<sup>5+</sup> and [W<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>]<sup>5+</sup>), замещенных керамикой LaTiNbO<sub>6</sub>, в то время как орторомбическая (О) структура эсхинитов появилась в ионах В-сайтов (Zr<sup>4+</sup>) или А- ионы (Ce<sup>3+</sup> и Sm<sup>3+</sup>) замещают керамику LaTiNbO<sub>6</sub>, которая обладает типичной полигональной и короткой палочковидной морфологией зерен, соответственно. По сравнению с длиной октаэдрической связи была установлена прямая связь между структурной стабильностью фазы и октаэдрическим искажением, в которой уменьшенное октаэдрическое искажение напрямую коррелировало с дестабилизацией фаз О или М или наоборот, независимо от ионного радиуса замещения. Считалось, что экспериментально наблюдаемая гигантская разница в диэлектрических характеристиках керамики на основе LaTiNbO<sub>6</sub> обусловлена, главным образом, их четкой фазовой структурой и морфологией зерна.

Четыре керамики MgO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с мольным отношением MgO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  $x=1, 2, 3$  и  $4$  были получены традиционным методом твердофазной реакции авторами работы [36; с.3026-3031]. Фазовый состав, микроструктура и диэлектрические свойства (диэлектрик), постоянная  $\epsilon_r$ , температурный коэффициент резонансной частоты  $\tau_f$  и добротность  $Q_f$  материалов были

исследованы с использованием XRD, СЭМ и т. д. Результаты показали, что керамика состояла из двух кристаллических фаз  $\text{MgO-Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  в изученном диапазоне состава, и что диэлектрические параметры  $\ln \epsilon$ ,  $1/Q_f$  и  $\tau_f$  изменяются пропорционально доле основных кристаллических фаз, что идеально соответствует модели смешивания, предложенной в этом исследовании. Очевидно, что пропорция двух кристаллических фаз может точно контролироваться  $x$ , и, таким образом, диэлектрические свойства могут быть удобно и точно определены. Наши исследования позволили получить новую микроволновую диэлектрическую керамику с составом  $2\text{MgO-Ta}_2\text{O}_5$ , которая имеет сверхвысокое значение  $Q_f$  (211 000 ГГц), низкую диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_r$  (19,9) и близкий к нулю температурный коэффициент резонансной частоты  $\tau_f$  (8 ppm/°C). В работе [37; с.3505-3513] проведено исследование того, как замена  $\text{Yb+Nb}$  на  $\text{Ti}$  влияет на микроструктуру, кристаллическую структуру и диэлектрические свойства керамики  $(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0.01 \leq x \leq 0.1$ ). Результаты показывают, что предел растворимости твердого вещества в керамике  $(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  составляет  $x = 0.07$ , а средние размеры зерен значительно уменьшаются с 12 мкм до 6 мкм при их увеличении с 0.01 до 0.1. Наблюдаются три типа диэлектрической релаксации в температурных диапазонах 10-30 К, 80-180 К и 260-300 К, вызванных электронно закрепленными дефектными диполями, скачками поляронов и межфазной поляризацией, соответственно. Механизм прыжковой проводимости через ближайших соседей меняется на механизм скачка полярона, что подтверждается измерениями проводимости переменного тока. Настоящая работа идентифицирует корреляцию между колоссальной диэлектрической проницаемостью и процессом скачкообразного изменения полярона в названном соединении.

В работе [38; с.4362-4365] керамика  $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{TiNbO}_{6-x/2}(\text{LZT}_{\text{N-x}})$  была приготовлена с использованием обычного твердофазного способа реакции. Было проведено систематическое изучение фазы, микроструктуры,

характеристик спекания и микроволновых диэлектрических свойств. Было обнаружено, что замена небольшого количества  $Zn^{2+}$  на  $La^{3+}$  эффективно способствует процессу спекания керамики LTN. Авторами на основе сравнительных исследований керамики LTN с дефицитом La и керамики LTN с добавлением 0.5 мол% ZnO (LTN + 0.005ZnO) выдвинуто предположение, что соответствующий механизм спекания обусловлен образованием искажений решетки и появлением кислородных вакансий. Полученные СВЧ-диэлектрические свойства керамики LTN были тесно связаны с плотностью образца, составом и особенно с фазовой структурой при комнатной температуре, которая зависела от температуры фазового перехода от орторомбической модификации к моноклинной и температуры спекания. Одиночная ромбическая керамика LZTN-0.03, спеченная при  $1200^{\circ}C$ , была получена с хорошими микроволновыми диэлектрическими свойствами  $\epsilon_r \sim 63$ ,  $Q \times f \sim 9600$  ГГц ( $4,77$  ГГц) и  $\tau_f \sim 105$  ppm/ $^{\circ}C$ . Для сравнения, в моноклинной керамике LTN+0,005ZnO, спеченной при  $1350^{\circ}C$ , были получены относительно высокие значения  $Q \times f \sim 80995$  ГГц ( $7,40$  ГГц) вместе с  $\epsilon_r \sim 23$  и  $\tau_f \sim -56$  ppm/ $^{\circ}C$ .

### **§1.1.3. Некоторые физические свойства керамических композитов**

Созданные материалы нового поколения очень перспективны для изготовления конструкций на их основе для авиационной техники, которые способны работать в окислительных средах при высоких температурах [49; с.8]. В работе [49; с.8] рассмотрены основные направления создания новых высокотемпературных композиционных материалов со сверхвысокотемпературной керамической матрицей. Спеканием перовскитных нанокристаллов, полученных механической активацией составляющих оксидов, синтезированы релаксорные сегнетоэлектрические фазы  $PB (Ni_{1/2}W_{1/2})O_3-PbTiO_3$  с составом, близким к морфотропной границе [39; с.1361-1364]. Материалы после спекания при  $970^{\circ}C$  показали уникальную температурную стабильность диэлектрических характеристик в

широком интервале температур от 80 до 60°C. Их диэлектрические характеристики сильно зависели от режима спекания и последующего отжига при относительно низких температурах вследствие сегрегации фаз и развития композиционной неоднородности. На дисках из сегнетопъезокерамики измерены зависимости электрической долговечности  $\tau$  (времени от момента приложения постоянного напряжения до пробоя) от напряженности электрического поля  $E$  и зависимости пробивной напряженности поля  $E$  от скорости подъема напряженности поля  $E'$  [40; с.54-56]. Сделано заключение о кинетической природе разрушения сегнетопъезокерамики. Исследовали электрические свойства бессвинцовой пьезоэлектрической керамики со структурой типа перовскита  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  [41; с.2115-2121]. Приведены сведения о пьезоэлектрических свойствах керамики состава  $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-}x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  (при  $x=0,02; 0,04; 0,06; 0,08$  и  $0,1$ ).

С помощью нагрева микроволновым облучением и горячего прессования изготовлены керамические композиционные материалы  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  из кристаллических зерен и порошка материала релаксорного типа [42; с.6055-6058]. В такой керамике под действием постоянного электрического поля возникает напряжение примерно в 4 раза большее, чем в керамике, спеченной обычным способом в присутствии постоянного электрического поля. Керамику никельниобата свинца-цирконата-титаната свинца приготовили спеканием при сравнительно невысокой температуре лития [43; с.1037-1039]. Полученные образцы имели плотность 97% по сравнению с теоретическим значением и характеризовались коэффициентом электромеханической связи от 20 до 60%, соответственно.

В работе [44; с.9271-9274] было показано, что перовскитный твердый раствор  $(1-x)\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ , обладающий электромеханическими свойствами превосходящими свойства керамики  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  (PZT) имеет морфотропную фазовую границу (МФТ) между сегнетоэлектрической

ромбоэдрической ( $R$ ) и тетрагональной ( $T$ ) симметриями. Для изучения изменений в доменной структуре и симметрии в зависимости от  $x$  был использован электронно-микроскопический анализ. Наблюдались отражения сверхрешетки. Эти отражения отсутствовали в  $R$ -фазе, близкой к МФТ ( $x = 0,64$ ), и в  $T$ -фазе ( $x = 0,75$ ). Исходя из этих результатов, низкотемпературная фазовая диаграмма для  $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$  была модифицирована.

Керамика системы  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$  с электронной проводимостью была синтезирована из исходных окислов с использованием мощного лазера  $\text{CO}_2$  [45; с.2443-2448]. Полученные материалы имеют перспективы для применения в термисторах. В температурном интервале  $\approx 200^\circ\text{C}$  материал обладает линейными свойствами (отклонение от линейности менее 2%). Постоянная термистора  $B < 103$ . Температурный коэффициент лежит в интервале 0,2-0,8% градусов. Контроль указанных параметров осуществлялся путем вариации состава материала и режима лазерного синтеза. При работе в окислительной среде требуются защитные покрытия. В работе [46; с.979-981] исследованы коэффициенты теплопроводности и теплового расширения сегнетопьезокерамики на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$  в области температур 300-900 К. Обнаружено аномальное поведение теплопроводности и теплового расширения в области сегнетоэлектрической фазы. А в работе [47; с.044311/1-044311/6] химическим способом с помощью поливинилового спирта были синтезированы легированные ионами железа наночастицы  $\text{BaTiO}_3$ . Концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  изменялась в пределах 0-2 моль %. Полученные рентгенограммы ПЭМ-изображения показали, что диаметры наночастиц лежат в пределах 29-49 нм. Температура фазового перехода диэлектрик-параэлектрик зависит от состава образцов. Так в работе [48; с.3553-3559] с помощью дилатометрии и рентгеноструктурного анализа исследовано спекание порошков  $\text{PbTiO}_3$ , полученных механическим сплавлением  $\text{TiO}_2$  и  $\text{PbO}$ . Свежеполученные порошки являются нанокристаллическими со средним размером частиц 20 нм. Спекание без давления при  $500-1050^\circ\text{C}$

привело к получению однофазной керамики с плотностью 85-90% и размером кристаллитов 80-400 нм. В образцах, полученных спеканием при температурах ниже 700°C, не наблюдалось трещин, вызванных фазовым переходом параэлектрик-сегнетоэлектрик, что объясняется малым размером кристаллитов, тогда как в образцах, полученных спеканием выше 700°C, образуются макроскопические трещины.

Исследования электрических свойств сегнетокерамических материалов и условий формирования их пьезоэлектрической активности показали, что для образцов, полученных взрывным прессованием, в сравнении с образцами, полученными статическим прессованием, величина электрической прочности увеличивается в 1,4-1,7 раза, трещиностойкости до 5 раз, а электрическая долговечность на один-два порядка [50; с.246-248]. Это позволяет повысить напряжение поляризации элементов после взрывного прессования и ударно-волновой активации, следствием чего является создание благоприятных условий для формирования их пьезоэлектрической активности. Авторами работы [51; с.791-793] измерены скорости распространения и затухания продольных акустических волн частотой 9,5 МГц в керамике  $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  при температурах от 100 до 300 К. Выявлены слабые аномалии акустических параметров при 205 К. Показано, что облучение протонами с энергией 18 МэВ до флюенса  $6 \cdot 10^{14}$  р/см<sup>2</sup> приводит к атмосферной деградации сверхпроводящей иттриевой керамики при длительном хранении в нормальных (температура 300 К, влажность 50%) условиях, текстурирование дополнительно пассивирует деградационные свойства керамики [52; с.162-167].

В работе [53; с. 1-7] созданием термоупругих напряжений в образце определенного размера с помощью быстрого нагрева была синтезирована однородная перовскитовая фаза иттриевой керамики. Размеры элементарной ячейки –  $a_c = 0,4504$  нм. Данную фазу иттриевой керамики можно представить в форме перовскита  $[(\text{YBa})\text{CuO}_{3-\delta/3}]_3$ , не имеющего порядка в расположении атомов бария и иттрия в металлической подрешетке, имеющей



нестехиометрический кислород. В нормальных условиях новая фаза обладает диэлектрической проводимостью и является метастабильной.

Рентгеновская дифракция высокого разрешения с применением электрического поля была использована для изучения индуцированного полем отклика легированной Mn ( $K_{0,48}Na_{0,48}Li_{0,04}$ ) $NbO_3$ (KNN-L) керамики, изготовленной традиционным смешанным путем переработки оксида [54; с.45-52]. Сегнетоэлектрические домены с признаками нано сегрегации Mn наблюдались с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Также наблюдалось сосуществование двух фаз в приложенных полях между 1,2 кВ/мм и 1,3 кВ/мм с возможными последствиями значения  $E_c$  коэрцитивного поля образца. Лучшее понимание структурного поведения этого типа бессвинцовой керамики приведет к улучшению ее пьезоэлектрических и электромеханических свойств. В работе [55; с.101-112.] были изучены возможности синтеза и спекания алюмосиликатной керамики, требующей меньшего количества энергии в режиме СВС в атмосфере воздуха. Результаты показывают, что сильно экзотермические реакции при температуре выше 900°C, связанные, главным образом, с окислением алюминия, могут вызвать реакцию СВС в атмосфере воздуха. После инициализации, реакция протекала самоподдерживающимся образом через целые образцы, что приводило к образованию  $Al_2O_3$ -структуры фазы Si. Термодинамические расчеты показали, что общий энергетический баланс для образования муллита из смесей алюминия и каолинита является высоко экзотермическим по своей природе только при наличии достаточного количества кислорода для завершения реакции. Были исследованы [56; с.5601-5609] индуцированный фазовый переход и улучшенные электрические свойства в бессвинцовой керамике  $\{[Bi_{0,5}(Na_{0,82-x}K_{0,18}Li_x)_{0,5}]_{1-y}Sr_y\}TiO_3$ (BNKLST- $x/y$ ,  $x=0-0.175$  and  $y=0-0.125$ ). В частности, поведение без усталости после 106 циклов переключения поляризации было показано в керамике BNKLST-0.10/0.05 из-за обратимого фазового перехода, вызванного полем, и также было показано небольшое уменьшение  $d_{33}$

(~4.5%). Что является еще более важным, общая модель электрического поля, температуры и фазового перехода, вызванного композицией, была использована для объяснения улучшения пьезоэлектрических и усталостных свойств. Исследовано влияние процесса закалки на диэлектрические, сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики  $0.71\text{BiFeO}_3-0.29\text{BaTiO}_3$  с модификацией Mn (BF – BT – x мол% Mn) [57; с.5573-5583]. Показано, что керамика системы BF-BT-x мол% Mn подчиняется закону Рэлея в соответствующих полевых областях. Было показано, что согласно закону Рэлея, внешний вклад в диэлектрический и пьезоэлектрический отклики закаленной керамики BF-BT-x мол% Mn был больше, чем у керамики без закалки. Эти результаты дают основания утверждать, что закаленная керамика BF-BT-x мол% Mn является многообещающим кандидатом для высокотемпературных пьезоэлектрических устройств.

В работе [58; 5620-5628] было проведено систематическое исследование кристаллической структуры, фотолюминесценции, термической стабильности, диэлектрического, сегнетоэлектрического и пьезоэлектрического свойства матрицы  $\text{Sr}_{1.90}\text{Ca}_{0.15}\text{Na}_{0.9}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , легированной  $\text{Eu}^{3+}$ . Результаты XRD показали, что введение  $\text{Eu}^{3+}$  в вольфрамовую бронзу может вызывать фазовый переход из ромбической структуры в тетрагональную. Показано, что люминесцентные сегнетоэлектрические материалы, легированные  $\text{Eu}^{3+}$ , обладают многообещающим потенциалом для передовых многофункциональных оптоэлектронных приложений.

В работе [59; с.2408-2416], используя макроскопическую и феноменологическую статистическую модель и керамику  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  в качестве примера, рассмотрена температурная зависимость диэлектрической проницаемости и проанализировали ее поведение в виде ДФП и релаксоров во всем температурном диапазоне. Показано, что может быть достигнуто хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными результатами. Чтобы лучше понять, как керамика  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  изменяется

отДФП к релаксору с увеличением  $x$ , также обсуждено связь между параметрами подгонки, составом и структурой  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ , что позволит сделать предположение, что параметры статистической модели отражают размер коррелированных ионов  $\text{Ti}$  (небольшие кластеры или полярные нанорегионы), которые, в значительной степени, определяют поведение керамики  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ .

В работе [60; с.5202-5210] систематически исследовалось влияние фазовой эволюции на изменение поляризации и электрокалорический отклик в бессвинцовой  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  керамике (BCTZ). С увеличением отношения  $\text{Zr}/\text{Ti}$  фазовая структура и поведение фазовых переходов претерпевали изменения, что привело к различной зависимости электрокалорических характеристик от температуры и электрического поля. Для  $x = 0,05$  пиковое изменение электрокалорической температуры  $1,64 \text{ K}$  (при  $130^\circ\text{C}$ ) и соответствующее изменение энтропии  $1,78 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\text{K}^{-1}$  были получены для электрического поля  $0-7 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1}$ . Отрицательное электрокалорическое изменение температуры ( $-0,1 \text{ K}$ ) было получено ниже температуры Кюри ( $T_c$ ), что может быть вызвано сегнетоэлектрическим фазовым переходом из орторомбической формы в тетрагональную. С увеличением  $x$  пиковое значение электрокалорического отклика уменьшалось, но наблюдалась гораздо лучшая температурная стабильность. Одновременно, отрицательный электрокалорический отклик постепенно исчезал с исчезновением низкотемпературного сегнетоэлектрического фазового перехода. Для  $x=0,2$  электрокалорический отклик показал хорошую температурную стабильность в диапазоне от комнатной температуры до  $130^\circ\text{C}$ , приписывая релаксорную сегнетоэлектрическую характеристику

## **§ 1.2. Керамические материалы, содержащие наночастицы**

В последние годы существенно возрос интерес к изучению наноразмерных частиц. Это связано с тем, что открылись новые перспективные возможности использования наноматериалов во многих

областях науки и техники. Для регулирования и изменения параметров керамических композитов вводятся наполнители в виде ультрадисперсных порошков и наночастиц металлов. В связи с возрастающим интересом многих ученых, исследующих электрофизические свойства керамических композиционных материалов, к физике наночастиц и к материалам, состоящим из наноструктурных соединений, появилась необходимость развития методов получения и исследования физических характеристик таких керамических материалов, которые состоят или имеют наноструктурные соединения атомов в виде наполнителей разного рода металлов или оксидов. Так, было исследовано поведение при динамическом спекании нанокристаллической керамики из  $ZrO_2$ , стабилизированной 12 моль  $Y_2O_3$  [61; с.-204]. Нанокристаллический порошок получали химическим синтезом из паровой фазы и спрессовывали в полуфабрикаты. Образцы нагревали в печи НТФ-1 до 1000-1200°C со скоростью нагрева >200 к/мин, достигая за ~ 4 минуты конечной температуры, при которой образцы выдерживали 3 ч. Было исследовано влияние времени спекания на распределение зерен и пор по размерам, а также были рассмотрены недостатки использованной методики.

Методом золь-гель из прекурсоров гидроксида бария  $Ba(OH)_2 \cdot nH_2O$  и буюксида титана  $(Ti(OC_4H_9)_4)$  с использованием стеариновой кислоты в качестве растворителя были получены порошки  $BaTiO_3$ , которые являются аморфными и кристаллизуются в тетрагональную фазу после отжига при 750°C [62; с.27-30]. Размер зерен составлял 40 нм. Керамические образцы, полученные из порошков под давлением 8 МПа и температуре спекания 1300°C, показали при комнатной температуре петли сегнетоэлектрического гистерезиса с очень высоким насыщением. Значения спонтанной поляризации и коэрцитивного поля керамики составляли 5,512; 12,285 мк Кл/см<sup>2</sup> и 3342 В/см, соответственно. Диэлектрическая постоянная керамики на частотах 200-150000 Гц составляла 2713.

Авторами работы [63; с.30-33] при температурах ниже 150°C с помощью высокочастотного распыления были получены плёнки Si со средним размером кристаллов, внедренных в аморфную матрицу, равным 10 нм. При комнатной температуре были исследованы I-V плёнки в темноте и при освещении, обнаружена кулоновская блокада. В работе [64; с.1292-1296] представлены результаты исследований нелинейного поглощения в наночастицах меди, содержащихся в стеклянных матрицах, методом Z-сканирования на длине волны излучения Nd:YAG-лазера ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) в поле пикосекундных импульсов. Впервые на основе анализа экспериментальных данных, полученных на образцах с наночастицами меди, синтезированными ионной имплантацией, авторами этой работы показано, что в условиях лазерного облучения вне области плазменного резонанса нелинейное поглощение в металлических частицах может быть обусловлено двухфотонным эффектом. Обсужден характер протекания процесса оптического ограничения в образцах с медными частицами при участии двухфотонного поглощения. В работе [65; с. 297] в качестве армирующих керамических наночастиц использовали карбид кремния, карбид бора и нитрид бора в виде порошка. В качестве металлической матрицы использовали алюминий и его сплавы. Выявлено, что улучшение характеристик износостойкости (коэффициент трения, интенсивность износа и величина локального разогрева) зависит от высокой твердости и прочности на сжатие этих композитов. При компактировании образцов из композитов Al+SiC, Al+BN и Al+B<sub>4</sub>C экспериментально установлено, что с увеличением давления динамического компактирования прочностные характеристики возрастают. Дальнейшее увеличение давления приводит к разрушению образцов. В работе [66; с.298] спекание топливных таблеток из диоксида урана производилось в восстановительной атмосфере и не наблюдался эффект самозалечивания трещин керамики, предназначенной для работы в окислительной среде. Показано, что достаточный запас пластической прочности, обусловленный наличием ультрадисперсной,

скрытокристаллической фазы корунда в связке, позволяет уверенно применять упомянутый материал для изготовления изделий, используемых при температуре 1600-1800°C в восстановительной атмосфере.

В работе [67; с.296] была получена керамика медицинского назначения из нанокристаллического порошка диоксида циркония и композиционных материалов с добавкой биологически активного компонента – гидроксилпатита и проанализированы ее свойства. Установлено, что прочность материалов даже с небольшим количеством диоксида циркония существенно превосходит прочность чистого гидроксилпатита. Предел прочности при сжатии материалов с содержанием 50 вес.% гидроксилпатита и 50 вес.% диоксида циркония составляет 800-850 МПа.

Возможность получения порошка тантала с нанокристаллической структурой и получение из него высокочастотных порошков конденсаторного класса рассмотрены в работе [68; с.280-281]. Показано, что из первичных нанокристаллических порошков тантала, меняя режимы агломерации и деоксидирования, можно получать порошки тантала конденсаторного класса с зарядом от 12 до 100000 мкКл/г и выше. Были получены опытные партии порошков с зарядом до 150000 мкКл/г. Синтезирован новый композитный материал на основе диамагнитной матрицы фторида магния, содержащий металлические наночастицы никеля, и исследованы его структурные и магнитные свойства [69; с.49]. Как следует из электронно-микроскопических данных, сформированные наночастицы никеля являются сферическими по форме, а их размеры характеризуются узкой функцией распределения при среднем значении 3.2 нм. Анализ регистрируемых резонансных спектров указывает на сильное взаимодействие между наночастицами никеля в композиционном материале, что вызывает магнитную анизотропию в образце и указывает на формирование гранулярной магнитной пленки. Определены структура и механические свойства полученных объемных наноматериалов на основе нанопорошков никеля и железа [70; с.161]. Наибольший предел текучести 288 МПа и твердости (НВ = 98) имеют

образцы из нанопорошков железа, спеченного в водороде. Наибольшую ударную вязкость ( $319 \text{ кДж/м}^2$ ) имеет образец с наименьшей пористостью (8,4%), спеченный в водороде. Ударная вязкость образцов, спеченных в ампулах, даже при меньшей пористости, ниже, чем ударная вязкость образцов, спеченных в водороде. Ударная вязкость образца из НП низкая ( $9,9 \text{ кДж/м}^2$ ).

Установлено, что активирующее действие на синтез и спекание оксидных соединений систем  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (кордиерит, шпинель) и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  за счет высокой химической активности образующегося при окислении оксида алюминия оказывает добавка нанодисперсного алюминия, при этом энергия активации процессов синтеза снижается на  $75\text{-}250 \text{ кДж/моль}$  [71; с. 185]. Применение нанодисперсного алюминия и продуктов его сжигания на воздухе в качестве компонента исходного материала уменьшает усадку спекаемой керамики за счет компенсации ее объемно-структурными преобразованиями окисляющихся компонентов, что делает возможным получение керамики систем  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  с пониженным и нулевым значением усадки. При этом для получения плотной керамики скорость подъема температуры не должна превышать  $1 \text{ град/мин}$ , это обеспечивает протекание процесса окисления без образования расплава металла.

В работе [72; с. 110] было установлено, что высокопористые ячеистые керамические материалы, модифицированные наночастицами палладия, обладают высокой каталитической активностью и селективностью в реакции метилирования анилина, что позволяет понизить температуру процесса метилирования до  $55\text{-}600^\circ\text{C}$  вместо  $2500^\circ\text{C}$  и увеличить селективность реакции по отношению к монометиланилину  $\sim$  в 8 раз.

Данные электронно-микроскопического анализа приготовленной путем разложения водного раствора с металлическими комплексами поликристаллической керамики  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$  с  $x=0\text{-}0,09$  [73; с.937-943] свидетельствуют, что керамика состоит из сферических зерен нанометровых

размеров. Измерения температурных зависимостей диэлектрических свойств керамики на частотах 10, 50 и 100 кГц показывают, что с увеличением содержания Sr температура возрастает.

Методом термического распада диацетата меди получены композиционные материалы, содержащие наночастицы меди в матрице полиэтилена высокого давления. С помощью метода рентгеновского фазового анализа проведено исследование фазового состава порошка, синтезированного нанокompозита [74; с.89]. Показано, что состав наночастиц зависит от их концентрации в матрице. По характерному уширению дифракционных пиков определены размеры наночастиц, которые находятся в интервале 10-25 нм.

### **§ 1.2.1. Технология получения керамических материалов, содержащих наночастицы**

Метод диспергирования в мельницах различной конструкции весьма привлекателен для получения дисперсных систем в зависимости от требований, предъявляемых к продукту измельчения, и в зависимости от его свойств диспергирование может проводиться различными способами механического воздействия. Чаще всего устройства [75; с.329], применяемые для измельчения, одновременно сочетают различные виды механического воздействия: раздавливание, раскалывание, свободный и стесненный удар, истирание, разрыв и др. Однако, существует предел механического измельчения твердых тел [76; с.1-184], который зачастую препятствует устойчивому достижению измельчения до наноразмеров с узким распределением; к тому же высокие энергетические нагрузки на измельчаемый материал приводят к интенсивному взаимодействию образующихся наночастиц со средой диспергирования. Метод электроэрозии может быть успешно применен для получения наночастиц сложных по составу постоянных магнитов [77; с.254-255]. Однако, и в этом методе наблюдается значительное взаимодействие образующихся



наночастиц со средой диспергирования; типичные примеры – науглероживание продукта (при использовании органических растворителей в качестве диэлектрика) или образование сульфидов (если диэлектрик – расплавленная сера) [78; -с.203].

Термолиз исходных металлсодержащих соединений (МСС) – солей неорганических и органических кислот, металлоорганических соединений – успешно используется для получения наночастиц металлов, оксидов в индивидуальном состоянии и в виде основы для композиционных наноматериалов [79; -с.23, 80; с.766–774, 81; с.244-247]. В работах [82; с.845–852, 83; с.1382.] для получения наночастиц Со использовали разложение раствора  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в толуоле под действием ультразвука; для сохранения монодисперсности и воспрепятствования агрегации образующихся наночастиц, в раствор добавляли натриевую соль бис-(2-этилгексил)сульфоянтарной кислоты. «Аморфные» кобальтсодержащие наночастицы были получены также действием ультразвука на раствор  $\text{Co}_2(\text{CO})_3(\text{NO})$  в декане в присутствии олеиновой кислоты. Среди общих «физических» методов получения следует упомянуть аэрозольный метод, пригодный для синтеза наночастиц различного состава. В работах [84; с.2174-2179, 85; с.1] предложен простой и удобный метод получения наночастиц CdS: толуольный раствор купфероната Cd аккуратно наливается на поверхность водного раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ ; на границе раздела фаз образуются наночастицы, размеры которых в определенных пределах можно регулировать, изменяя концентрацию реагентов, температуру, время реакции, выбор реагентов. Авторы работы считают, что их механохимический метод синтеза наночастиц (4,3-8,2 нм) CdS с использованием  $\text{Na}_2\text{S}$  не уступает другим методам.

Методы получения наночастиц нельзя рассматривать отдельно от методов их стабилизации. Не существует инертной среды [79; с.23] для частиц с наноразмерами 1-30 нм благодаря их высокой поверхностной энергии. На поверхности отдельно взятой наночастицы, находящейся в

любой среде, всегда имеются продукты ее взаимодействия с окружением, оказывающие значительное влияние на свойства наночастиц. Этот момент особенно существенен для магнитных и полупроводниковых наночастиц, так как продукты поверхностного окисления могут иметь магнитные и спектральные характеристики, отличные от характеристик ядра частицы. В работе [87; с.2331–2341] нагревание  $\text{CdC}_{12}\text{S}$ , Se, Te проводили в течение 24 часов в автоклаве, на 80% заполненном этилендиамином для получения наностержней CdS, CdSe или CdTe. Если же реакцию проводить дольше, в течение 3-7 дней, то удастся получить бесцветные ромбические монокристаллы состава CdSe; их строение определялось методом рентгеноструктурного анализа. Было показано, что в этой структуре сетки состава CdSe разделены связками этилендиамина.

В водный раствор гидроксида бария, нагретого до  $T=45-70^\circ\text{C}$ , добавляли спиртовой раствор тетрабутилтитаната и перемешивали [87; с. P.551-556]. Наблюдали мгновенное образование белого осадка. После окончания реакции осадок фильтровали и сушили при  $60^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. В результате, получили нанопорошок титаната бария с квазистабильной псевдокубической решеткой (комнатная температура). Средний размер наночастиц полученного порошка зависел от значения  $T$ : при повышении  $T$  от  $45$  до  $70^\circ\text{C}$  величина  $d$  уменьшается с  $50$  до  $20$  нм.

В работе [88; с.7098-7107] новые наночастицы  $\text{Fe}_3\text{Si} @ \text{C} / \text{SiC} / \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2$  со структурой ядро-оболочка были изготовлены с использованием керамического подхода на основе полимера, начиная с инкапсулированных в поликарбосилан солей наночастиц карбонильного железа и со смолой в качестве изолятора, чтобы избежать агрегации во время превращения полимера в керамику. Результаты показывают, что размер полученных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{Si} @ \text{C} / \text{SiC} / \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2$  находится в диапазоне  $2-200$  нм, а уникальная структура ядро-оболочка с гетероинтерфейсом в сочетании с одновременными диэлектрическими и магнитными потерями придает наночастицам  $\text{Fe}_3\text{Si} @ \text{C} / \text{SiC} / \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2$  выдающуюся способность

поглощать электромагнитные (ЭМ) волны. При толщине образца 4,5 мм минимальный коэффициент отражения (RC) композитов  $\text{Fe}_3\text{Si} @ \text{C} / \text{SiC} / \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2$ , смешанных с парафиновым воском, достигает -44,7 дБ, что указывает на то, что композиты могут ослаблять ЭМ-волны более 99,99%. Регулируя толщину выборки, эффективная ширина полосы (ширина полосы значений RC ниже -10 дБ) составляет 9,5 ГГц (от 2,5 до 12,0 ГГц), охватывая все полосы С и Х.

В работе [89; с.3573-3580] приводятся этапы обработки наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1–5 об.%) ( $d_{v,50} = 13$  нм) стеклокерамической матрицы LZS ( $19.58\text{Li}_2\text{O} \cdot 11.10\text{ZrO}_2 \cdot 69.32\text{SiO}_2$ , мол.%,  $d_{v,50} = 3,5$  мкм) для производства многослойных материалов с градиентами теплового расширения, получаемых методом литья ленты. Были получены плотные и гомогенные ламинаты с постепенным составом с повышением концентрации оксида алюминия.

В работе [90; с.20-25] освещено состояние проблемы получения кремниевых наночастиц и стабилизации их люминесцентных свойств, а также представлен достигнутый уровень понимания природы люминесцентных и других свойств наночастиц. Разработаны технологический процесс получения наночастиц кремния из монооксида кремния, позволяющий управлять размерами частиц в диапазоне 2-10 нм, а также методы нанесения покрытий из нанокремния на солнечные элементы [91; с.316-324]. Исследовано влияние таких покрытий на эффективность солнечных элементов. Показано, что пленки из нанокремния характеризуются хорошими просветляющими и пассивирующими свойствами и могут успешно использоваться в технологии изготовления солнечных элементов.

В работе [92; с.4-6.] приведено обсуждение важных аспектов, как порошка исходного сырья, так и процесса распыления для достижения улучшения свойств износа наноструктурных покрытий. Представлены сравнения с обычными покрытиями из того же материала, и приведены

некоторые примеры текущих и потенциальных применений. Как будет видно, существует ряд применений в военной, горнодобывающей, ядерной и медицинской областях, где наноструктурные покрытия могут обеспечивать защиту от таких режимов износа, как коррозионное истирание, коррозионная эрозия и высокотемпературная эрозия распылением.

### § 1.2.2. Электрические свойства керамических материалов, содержащих наночастицы

Согласно анализу литературных данных, электрофизические свойства гетерогенных двухкомпонентных систем с относительно близкими свойствами компонентов  $\nu = \Lambda_2/\Lambda_1 \geq 10^{-2}$ , где  $\Lambda_1$  и  $\Lambda_2$  - обобщенная проводимость ( $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $\lambda$  и  $\mu$ ) наполнителя и связующего, соответственно, могут быть описаны многими известными расчетными формулами для обобщенной проводимости смесей:

Лихтеннекера [93; с.320]:

$$\lg \Lambda = V_1 \lg \Lambda_1 + V_2 \lg \Lambda_2 \quad (1.2)$$

Оделевского [94; с.667-677]:

$$\Lambda = \Lambda_2 \left( 1 + \frac{V_1}{(1 - V_1)/3 + \Lambda_2/(\Lambda_1 - \Lambda_2)} \right) \quad (1.3)$$

$$\Lambda = \frac{(3V_1 - 1)\Lambda_1 + (3V_2 + 1)\Lambda_2}{4} + \sqrt{\frac{[(3V_1 - 1)\Lambda_1 + 3(V_2 - 1)\Lambda_2]^2}{16} + \frac{\Lambda_1\Lambda_2}{2}} \quad (1.4)$$

Брюгмена [95; с.128]:

$$\frac{\Lambda_1 - \Lambda}{\Lambda_1 - \Lambda_2} \left( \frac{\Lambda_2}{\Lambda} \right)^{1/3} = 1 - V_1 \quad (1.5)$$

Векслера [96; с.12-18]:

$$\Lambda = \Lambda_2 \left( 1 + \frac{V_1}{\Lambda_1/(\Lambda_1 + \Lambda_2) - V_1^{1/3}} \right) \quad (1.6)$$

$$\text{Буевича [97; с.633-644]} \quad \Lambda = \Lambda_2 \left( 1 + \frac{3V_1}{(1 - V_1)(1 - V_2)} \right) \quad \text{при } V_1 < 0,5 \quad (1.7)$$

$$\Lambda = \Lambda_1 V_1 \frac{3(2V_1 - 1)}{2(1 - V_1^2)} \quad \text{при } V_1 > 0,5 \quad (1.8)$$

а также десятками других формул [95; с.128-98; с.268], выведенных в рамках теории эффективной среды.

В основе этой теории лежит предположение, что «зерна» наполнителя и диэлектрика погружены в однородную «эффективную среду» с удельной проводимостью, совпадающей с ее истинной величиной для композиции в целом. Обобщение расчетных формул (1.2-1.8) основывается на формальном совпадении дифференциальных уравнений скалярных и векторных полей для стационарных потоков носителей заряда, тепла, электрической и магнитной инъекции в уравнении

$$A = \Lambda B \quad (1.9)$$

где  $A$ ,  $B$  - некоторые векторные величины,  $\Lambda$  - коэффициент переноса или другое физическое свойство материала.

Для определения коэффициента теплопроводности и магнитной проницаемости систем имеется много расчетных формул [99; с.239, 100; с.264, 101; с.199], основанных на различных моделях гетерогенных материалов.

Анализ литературных данных показывает, что теплопроводность композиции совпадает с расчетной в довольно узких интервалах значений объемных долей наполнителя. Причина несовпадения экспериментальных значений с расчетными во всем диапазоне концентраций связана с тем, что расчетные формулы выведены для конкретной структурной модели.

Структура гетерогенных материалов может быть разделена на две большие группы: с изолированными включениями одного из компонентов

(матричная структура) и с взаимопроникающими компонентами [102; с.901-909]. Технология получения гетерогенных материалов расширяет диапазон возможных структур, не учет которых при определении их проводимости может привести к значительным ошибкам. Если с помощью технологических способов можно достичь постоянства указанных типов структуры в широком интервале объемных долей вплоть до предельных случаев, тогда во всем диапазоне изменения концентраций без ограничения применимо большинство расчетных зависимостей. Однако, очень трудно добиться постоянства одного типа структуры во всем интервале объемной концентрации. Поэтому при малой концентрации более вероятна матричная структура, а при большой концентрации - взаимопроникающая.

Для расчета концентрационной зависимости магнитной проницаемости неоднородных систем часто используются известные формулы [99; с.239]

$$\text{Олпендорфа:} \quad \mu = \frac{3 + (\mu_1 - 1)(1 + 2V_1)}{3 + (\mu_1 - 1)(1 - V_1)} \quad (1.10)$$

и Кондорского-Оделевского:

$$\mu = \alpha + \sqrt{\alpha^2 + \frac{1}{2}\mu_1} \quad \alpha = \frac{1}{4}[2 - 3V_1 + (3V_1 - 1)\mu_1], \quad (1.11)$$

выведенные в рамках теории эффективной среды.

Развитие теории протекания [103; с.401-435, 104; с.475-486, 105; с.249-293, 106; с.287-295] позволило объяснить многие свойства сильно неоднородных сред. С помощью аналогового моделирования и расчетов на ЭВМ установлено [103; с.401-435], что в двухфазных системах, состоящих из компонентов с резко различающимися проводимостями, вблизи порога протекания описываются степенными формулами:

$$\sigma(V_1) = \sigma_2 \left( \frac{V_c - V_1}{V_c} \right)^{-q} \quad V_1 < V_c \quad (1.12)$$

$$\sigma(V_1) = \sigma_1 \left( \frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)^t \quad V_1 > V_c \quad (1.13)$$

$$\sigma(V_1) = h^s \sigma_1 \quad V_1 > V_c \quad (1.14)$$

где  $\sigma_1$  - проводимость наполнителя,  $\sigma_2$  - проводимость связующего,  $h = \sigma_2 / \sigma_1$ ,  $V_c$  - критическая концентрация (порог протекания).

Показатели степени  $t, q, S$  в формулах (1.12), (1.13) и (1.14), как и в теории фазовых переходов, названы критическими индексами, значения их для трехмерных систем равны 1,7; 0,98 и 0,62, соответственно. Между критическими индексами существует соотношение:

$$q = t(1/s - 1) \quad (1.15)$$

аналогичное соотношениям теории подобия и фазовых переходов.

Характер зависимости  $\sigma$  керамических композитов от концентрации электропроводящего наполнителя [107; с. 2314-2317] также хорошо описывается формулами, полученными в рамках теории протекания.

В работе [108; с.713-724] методом сочетания теории протекания и эффективной среды сделано обобщение теории на случай  $\nu \neq 0$ ; для трех интервалов концентраций рекомендованы формулы:

$$\sigma = \sigma_2 (1 - 5V_1)^{-1} \quad V_1 < V_c = 0,15 \quad (1.16)$$

$$\sigma = 1,6\sigma_1 (V_1 - V_c)^{1,6} \quad V_1 > V_c \leq 0,5 \quad (1.17)$$

При  $V_1 \geq 0,5$  расчеты предлагается производить по формуле Оделевского [94; с.667-677]. Формулы (1.16)-(1.17) получены для гетерогенных систем, состоящих из двух сортов одинаковых изомерных частиц с хаотическим распределением компонентов, и они не учитывают контактного сопротивления между соприкасающимися элементами проводящих частиц,

т.е. БК в интервале  $V_c < V_1 \leq 1$  считается постоянным. Такого рода протекание названо «узельным протеканием».

Сочетая теорию протекания с методом приведения к элементарной ячейке, авторы [109; с.64, 102; с.901-909] вывели формулы

$$\Lambda = \Lambda_2 \left[ \frac{V_1^{2/3}}{1 - (1 - \nu)V_1^{1/3}} + (1 - V_1)^{2/3} \right] \quad \text{при} \quad V_1 < V_c \quad (1.18)$$

$$\Lambda = \Lambda_1 \left( \frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)^t \quad \text{при} \quad V_1 > V_c \quad (1.19)$$

При  $\nu \geq 10^{-2}$  во всем диапазоне изменения концентраций предлагается использовать выражение

$$\Lambda = \Lambda_1 \left[ c^2 + \nu(1 - c)^2 + 2\nu c(1 - c)(\nu c + 1 - c)^{-1} \right]^t \quad (1.20)$$

где  $c$  - положительный корень кубического уравнения  $2c^3 - 3c^2 + 1 = 1 - V_1$ .

Формулы (1.18–1.20) получены из следующих представлений: с увеличением  $V_1$  в композите сначала образуются изолированные кластеры (ИК) из частиц наполнителя, которые при некоторой критической концентрации  $V_1 = V_c$  сливаются в один БК. При этом относительные размеры ИК моделируются в форме куба, длина ребра которого равна  $l_2 = 1/L\sqrt{V_1}$  при  $0 \leq V_1 \leq V_c$  и  $l_2 = \sqrt[3]{V_c}$  при  $V_c < V_1 < 0,6$ . При достижении порога протекания  $V_1 = V_c$  между изолированными кластерами появляются мостики, моделируемые в форме брусков с квадратным сечением ( $l_1^2$ ) и длиной ( $L - l_2$ ). Среднее поперечное сечение брусков можно определить по формуле

$$\vec{S} = l_1^2 = \left( \frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)^{1,6} \quad (1.21)$$

При  $V_1 \approx 0,6$  структура превращается в систему с взаимопроникающими компонентами, а выше 0,6 приводит к модели с равномерным увеличением



размеров брусков первого компонента и уменьшению второго, вплоть до случая, когда  $V_1 = 1$ .

Близость значений  $V_c$  (значение  $V$ , при котором зависимость  $I_g$  имеет максимум) и  $V_e$  (порог протекания, определяемый по характеристикам межфазного слоя) для композиций, содержащих порошки металлов, указывает на то, что в этих системах величину  $\lambda$  можно считать равной нулю. Поэтому обработку зависимостей  $\sigma(V)$  в металлсодержащих композитах проводили на основе результатов теории протекания.

### **§1.3. Анализ литературных данных, постановка цели и задач исследования**

Анализ литературных данных, посвященный обсуждению методов разработки композиционных керамических материалов, содержащих наночастицы металлов, а также исследованию их электрофизических свойств показывает, что интерес к разработкам и исследованию методов синтеза наноматериалов, а также изучению структуры и свойств последних обусловлен особыми характеристиками, присущими наноразмерному состоянию. Системы данного типа находят все большее применение в электронике, химической промышленности и других отраслях. На основе анализа можно утверждать, что изучение таких веществ является одним из ключевых направлений развития науки в настоящее время.

Несмотря на достигнутые успехи в области исследования керамических материалов, содержащих наночастицы металлов, остаётся вопрос об ограниченности области их практического применения. Поскольку до настоящего времени многие физические явления, происходящие в них, остаются невыясненными. Такие параметры, как электропроводность и диэлектрическая проницаемость в неоднородных материалах, содержащих микрочастицы металлов, можно объяснить классической перколяционной теорией. Однако в материалах, содержащих наночастицы металлов,

распределенных случайным образом в диэлектрической матрице, ниже перколяционного порога описать электрические свойства классической перколяционной теорией невозможно, поскольку проводимость в данном случае отличается от проводимости, рассчитанной в рамках этой теории.

Изучение этого несоответствия является одной из основных задач исследований в этой области. Не установлена закономерность изменения электрофизических (электропроводность, диэлектрическая проницаемость, теплопроводность, магнитные и другие) свойств и механизма электропереноса носителей заряда в окрестности порога протекания. Остается не ясной энергетическая модель структуры, объясняющая поведение проводимости носителей заряда. Не изучена топология бесконечного кластера в керамических материалах, содержащих наночастицы металлов. Решение этих вопросов предоставит возможности для получения более ясных представлений о структуре и механизме переноса носителей заряда неоднородных систем, содержащих микро- и наночастицы металлов, а также для определения возможной области их практического применения.

В связи с этим, целью диссертационной работы являлось установление закономерностей поведения электрофизических свойств композиционных керамических материалов, содержащих микро и наночастицы никеля в области порога протекания, выяснение механизма электропереноса носителей заряда в них.

Для достижения этой цели требовалось решение следующих задач:

получение композиционных керамических материалов, содержащих микро и наночастицы никеля;

определение концентрационной зависимости электропроводности, диэлектрической проницаемости, теплопроводности и термо э.д.с. разработанных композитов от содержания микро и наночастиц никеля и концентрационно–температурной зависимости проводимости

композиционных керамических материалов, содержащих наночастицы никеля;

изучение топологии бесконечного кластера в зависимости от объема содержания частиц металла;

определение возможной области практического использования разработанных композитов.

## II. ОБЪЕКТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### §2.1. Получение объектов исследования

В качестве объектов исследования использовались два типа композитов. Одним из них является керамический композит, содержащий наночастицы никеля. Другим является керамический композит, содержащий высокодисперсные частицы никеля. Керамические материалы, содержащие наночастицы никеля, были получены термическим разложением формиата никеля, предварительно смешанного с керамикой. Процесс смешивания проводился при помощи шаровой агатовой мельницы в течение 7 часов. Термическое разложение было выполнено в вакууме при температуре 400°C в течение 5 часов. Керамические материалы, содержащие высокодисперсные частицы никеля (1-3 мкм), были получены смешиванием никелевого порошка с керамикой в агатовой шаровой мельнице в течение 7 часов.

В обоих случаях керамика имела следующий состав в процентах: SiO<sub>2</sub> - 61.72, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3.87, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 12.52, CaO - 13.48, MgO - 0.94, Na<sub>2</sub>O - 1.78, K<sub>2</sub>O - 0.72, MnO - 0.07, примеси - 4.9. Объемная доля никеля в композиции варьировалась от 0,02 до 0,6. Электрические свойства были измерены на образцах в форме таблеток, имеющих диаметр 15 мм и толщину 2 мм. Образцы были изготовлены прессованием порошка керамического материала при давлении 200 МПа и спеканием полученных таблеток в вакууме при температуре 1000°C. В этом порошке частицы металла имели диаметр от 1 до 3 мкм. Это было установлено с помощью микроскопа BS242E (Тесла) методом просвечивающей электронной микроскопии. Для обоих случаев концентрация металлов ( $V_1$ ) рассчитывалась исходя из концентрации металла в исходном металлсодержащем соединении.

Размер никелевых наночастиц не был определен, т.к. метод (малоугловой рентгеновской дифракции), является неприменимым из-за

того, что плотности Si, Fe, Al и других компонент керамики и плотность никелевых наночастиц близки.

Метод мало-углового рентгеновского рассеяния позволяет изучать неоднородности вещества, размеры которых превышают межатомные расстояния и составляют от 5-10 до  $10^4$  Å. Размеры частиц металла в композитах определялись с помощью рентгеновской малоугловой камеры типа КРМ-1. Зависимость интенсивности рентгеновского луча ( $J$ ) от угла рассеяния ( $Q$ ) в координатах  $\lg J - (2Q)^2$  была построена при помощи нижеследующей формулы:

$$b = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{5 \frac{d \lg J}{d(2Q)^2}}, \quad \text{где} \quad \lambda = 1,54 \text{ \AA} \quad (2.1)$$

Был вычислен радиус наночастиц металла в композитах, диаметр которых не превышал 30 нм.

## §2.2. Методы исследования

Проводимость была определена при помощи измерения электрического сопротивления образцов. Для этого на поверхности изучаемых образцов путем вакуумного напыления были сформированы металлические электроды диаметром 13 мм. Использовались два измерительных прибора: омметр для измерения сопротивления в диапазоне  $10^1$ - $10^{13}$  Ом (Е6-13А, Россия) и омметр для измерения сопротивления в диапазоне  $10^3$ - $10^{17}$  Ом (В7-30, Россия). Ошибка измерения проводимости составляла 1-7%.

Статическая диэлектрическая проницаемость была получена из данных частотной зависимости диэлектрической проницаемости в области 20-200 Гц путем экстраполяции этой зависимости к нулевой частоте. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости определялась измерением емкости исследуемых образцов в указанной области частот. Значения диэлектрической проницаемости были рассчитаны при помощи следующего выражения:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{c(\omega)h}{\varepsilon_0 S}, \quad (2.2)$$

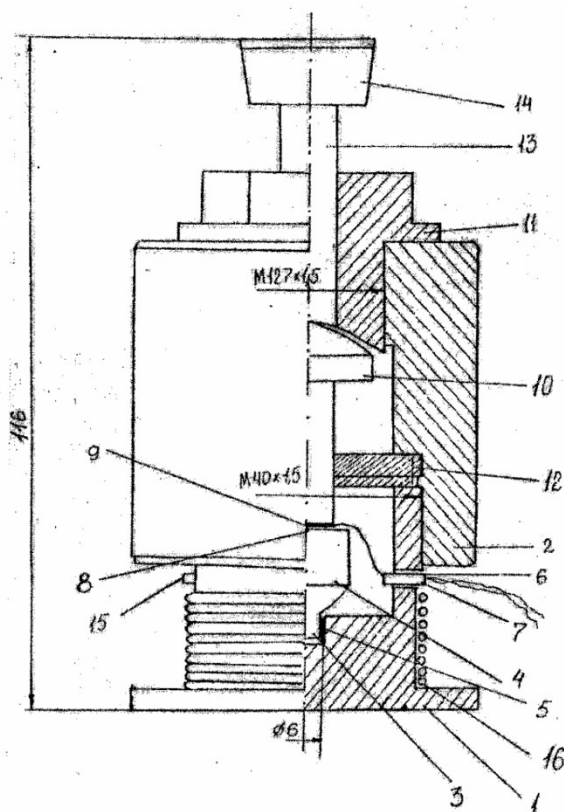
где  $\varepsilon(\omega)$  - диэлектрическая проницаемость при заданной частоте;  $c$  - емкость образца;  $h$  - толщина образца;  $S$  - площадь поверхности электродов, помещенных на плоские поверхности образцов;  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая постоянная.

Емкость образцов была измерена с помощью моста емкостей (Е8-2, Россия), используя генератор синусоидальных волн (G3-33, Россия) и нуль-индикатор (F510, Россия). Ошибка измерения статической диэлектрической проницаемости составляла 2%.

Коэффициент теплопроводности определялся на приборе ИТЭМ-1 (измеритель теплопроводности экспресс-методом) квазистационарным сравнительным методом при комнатной температуре; прибор основан на измерении теплового потока, пронизывающего образец, и перепада температуры в нем.

Для определения значения электропроводности металлических частиц  $m$  была исследована зависимость  $\sigma$  частиц металлов от давления ( $P$ ). Для этого использована специально разработанная нами малогабаритная автономная камера фиксированного давления для порошкообразных образцов.

термически  
ХВГ,



Конструкция камеры, изготовленной из обработанной стали приведена на рис.2.1.

**Рис 2.1. Схема конструкции малогабаритной автономной камеры фиксированного давления. Основание–1, закрепленный корпус–2, углубление –3, пуансон-4, кольца–5, отверстие–6, стальная пластинка–8, пластинка из слюды–9, седло–10, опоры–11, направляющая шайба–12, передатчик давления –13, шапка–14.**

На основании 1 на резьбе крепится корпус 2 Исследуемый порошок находится в углублении 3 Основание является одним из электродов, другим электродом служит пуансон 4 боковые стенки которого изолированы с помощью кольца 5 из керамического материала, не находящегося под давлением. В отверстие 6 на основании 1 установлена керамическая трубка, через которую вводится электроввод, припаянный к стальной пластинке 8 точечной сваркой. На пластинку 8 накладывается пластинка из слюды 9 для изоляции корпуса от внутреннего электрода, на корпус 2 с другой стороны ввернут затвор фиксирующего давления, который состоит из седла 10, опоры 11, направляющей шайбы 12, передатчика давления 13 с шапкой 14.

Шапка 14 служит для вертикальной установки передатчика давления 13, шайба 12 – для вертикального направления седла 10. Механическое давление создается и фиксируется следующим образом. Камера устанавливается под пресс, где и создается давление. Под действием давления за счет сжимаемости образца седло 10 отходит от опоры 11. Давление фиксируется ввинчиванием

опоры 11 до упора с седлом 10. Основание 1 отсоединяется от корпуса 2 для удобства загрузки порошка в углубление 3. Через отверстие 15 вводятся термопары. Для снятия температурной зависимости на основание 1 ячейки намотан нагреватель из нихромовой проволоки. Верхний предел температуры нагрева ограничен термостойкостью изолирующих колец 5.



### III. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ МИКРО И НАНОЧАСТИЦЫ НИКЕЛЯ

#### §3.1. Электропроводность композиционных керамических материалов, содержащих микро и наночастицы никеля

Согласно перколяционной теории [111; с.475-485] проводимость систем, содержащих металлические частицы, случайным образом распределенных в диэлектрической матрице, описывается следующими формулами:

$$\sigma(V_1) = \sigma_1 (V_1 - V_c)^t \quad \text{при } V_1 \geq V_c \quad (3.1)$$

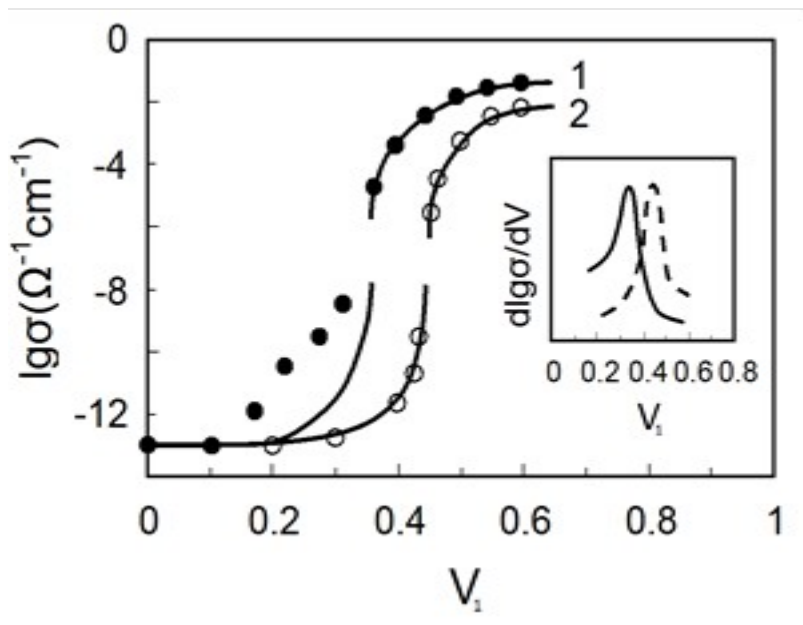
$$\sigma(V_1) = \sigma_2 (V_c - V_1)^{-q} \quad \text{при } V_1 < V_c \quad (3.2)$$

где  $\sigma_1$  - проводимость металлических частиц;  $\sigma_2$  - проводимость диэлектрической матрицы;  $V_c$  - критическая концентрация (порог протекания), при которой впервые образуется бесконечный кластер из частиц наполнителя;  $t$  и  $q$  - параметры, называемые критическими индексами.

Используя граничные условия ( $V_1=0$  и  $V_1=1$ ) формулы (3.1) и (3.2) могут быть приведены к следующему виду:

$$\sigma(V_1) = \sigma_1 \left( \frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)^t \quad \text{при } V_1 \geq V_c \quad (3.3)$$

$$\sigma(V_1) = \sigma_1 \left( \frac{V_c - V_1}{V_c} \right)^{-q} \quad \text{при } V_1 < V_c \quad (3.4)$$

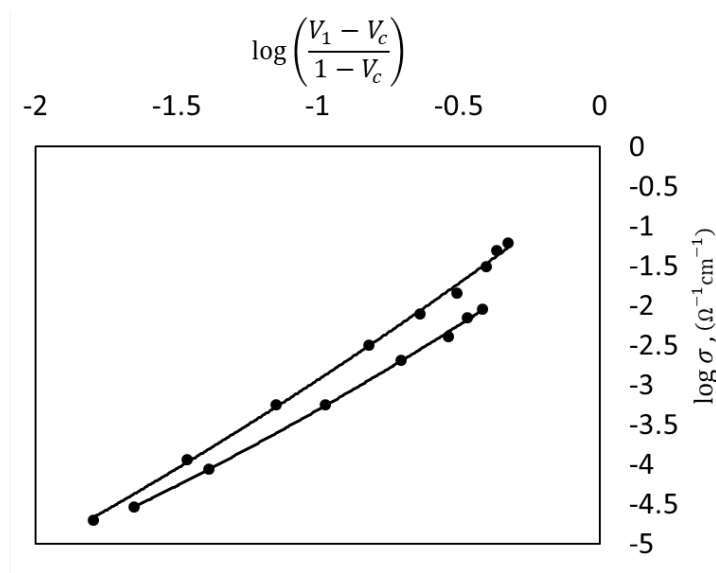


**Рис. 3.1. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (сплошные кривые) величин проводимости как функции объемного содержания ( $V_1$ ) никелевых частиц для керамических материалов, содержащих наночастицы (заполненные точки, кривая 1) и микродисперсные частицы (пустые точки, кривая 2). На вставке показана кривая зависимости  $dLg\sigma / dV$  от  $V_1$  (сплошная линия для материалов, содержащих наночастицы, штриховая линия для материалов, содержащих микродисперсные частицы)**

Как видно из рис 3.1, и рис 3.2, расчетные значения  $\sigma$  композитов, вычисленные с помощью формул (3.3) и (3.4), при значениях  $V_c = 0.355$ ,  $t = 2.21$ ,  $q = 1$ ,  $\sigma_a = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  и  $\sigma_1 = 2,4 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (значение  $\sigma$  порошка Ni при  $P = 1,5 \cdot 10^2 \text{ МПа}$ ) не совпадают с экспериментальными данными. Поэтому величины  $V_c$ ,  $t$ ,  $q$  и  $\sigma_1$  были определены с помощью следующей процедуры. Для изучаемых керамических материалов величина  $V_c$  была определена дифференцированием  $\lg\sigma$  по  $V_1$  (см. вставку на рис.3.1).

Критические индексы  $t$  и  $q$  были получены из экспериментальных данных, представляя их как график в координатах  $\lg\sigma - \lg[(V_1 - V_c)/(1 - V_c)]$  и

$\lg \sigma - \lg[(V_c - V_1)/V_c]$ , угол наклона этих графиков есть  $t$  и  $q$ . Величина  $\sigma_1$  была получена экстраполяцией этого графика к  $V_1 = 1$ . Найдено, что  $V_c = 0,355$ ;  $t=2,21$  и  $\sigma_1 = 2,4 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для композитного материала с наноразмерными частицами никеля и  $V_c = 0,443$ ;  $t = 1,81$ ;  $q=0,98$  и  $\sigma_1 = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для композита с микродисперсными частицами никеля. Значение  $q$  для композитов с наноразмерными частицами никеля не было определено, так как экспериментальные значения  $\sigma$  в координатах  $\lg \sigma - \lg[(V_c - V_1)/V_c]$  не укладываются на прямую линию.



**Рис. 3.2. Зависимость  $\lg \sigma$  от  $\lg \left( \frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)$  для композитов, содержащих микро (1) и наночастицы (2) никеля**

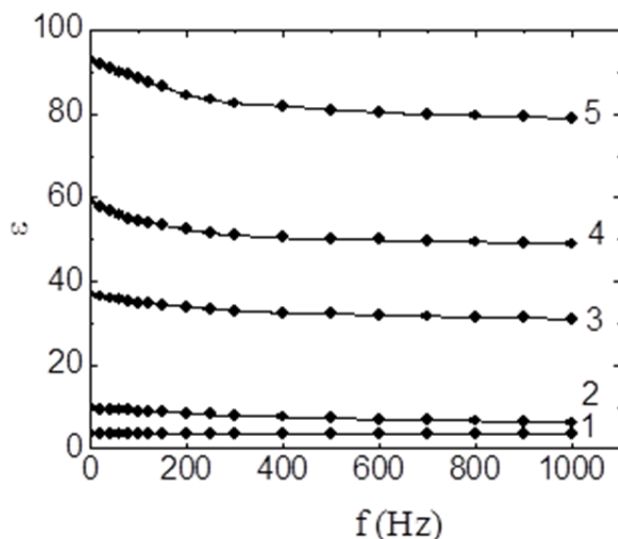
Критическая концентрация (порог протекания) наполнителя ( $V_c$ ), при которой начинает образовываться бесконечный кластер (БК) из его частиц, определена также по характеристикам межфазного слоя. При введении наполнителя в керамику образуется межфазный слой, характеристики которого отличаются от характеристик связующего в блоке [113; с.2946-2948]. Такие системы рассматриваются как трехэлементные [114; с.388]: наполнитель+связующее+межфазный слой. При увеличении степени

наполнения и наличии достаточной толщины межфазного слоя весь керамический компонент оказывается под действием поверхности наполнителя, т.е. переходит в межфазный слой. В состав последнего входят адсорбционный слой керамики, поверхностный слой наполнителя и продукт возможного химического взаимодействия наполнителя с керамикой. Для определения доли наполнителя в композитах, выше которой все связующее переходит в межфазный слой, построена зависимость плотности части керамики (межфазный слой + связующее) от объемного содержания наполнителя.  $V_c < V_1 \leq V_a \approx 0,6$ . Критический индекс  $q$  был взят равным 1, что справедливо для трехмерных систем [114; с.388, 129; с.37-39].

Как видно из рис. 3.2, для обоих типов изучаемых композитных материалов наблюдается соответствие между теоретическими и экспериментальными значениями при  $V_1 > V_c$ . В случае  $V_1 < V_c$  соответствие между теоретическими и экспериментальными зависимостями наблюдается только в композитных материалах с микродисперсными никелевыми частицами. Плотность керамической части ( $\rho_n$ ) композитов рассчитывали с учетом доли наполнителя по формуле [114; с.388]:

$$\rho_n = \frac{\rho_k - \rho_1 V_1}{1 - V_1} \quad (3.5)$$

где  $\rho_k$  - плотность композиции,  $\rho_1$  - плотность и  $V_1$  - объемная доля наполнителя.



**Рис.3.3. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  композиций от частоты переменного электрического поля ( $f$ ). 1- керамика. Объемная доля наночастицы Ni в композициях: 2 = 0,05; 3 = 0,07; 4 = 0,08; 5 = 0,1**

Точка перегиба на кривой  $n = f(V_1)$  (рис.3.3) соответствует такому состоянию, когда связующее полностью переходит в межфазный слой и его плотность с увеличением доли наполнителя остается постоянной. Такую систему можно рассматривать как двухэлементную: наполнитель+межфазный слой.

Средняя толщина межфазного слоя при  $V_1 = V_{кр}$  оценена по формуле

$$\delta_{ср} = U_{кр} / S_{yo} G \quad (3.6)$$

где  $S_{yo}$  - удельная поверхность наполнителя,  $G$  - его масса,  $U_{кр}$  - объем связующего при  $V_{кр}$ .

При  $V_1 > V_{кр}$  поверхность наполнителя полностью не покрывается керамикой и из частиц наполнителя образуется БК, т.е.  $V_{кр}$  определяет порог протекания ( $V_c$ ). В пользу этого заключения свидетельствует также увеличение  $\sigma$  на 8-10 порядков в металлсодержащих композитах.

Полученные значения  $V_c$  и  $t$  для керамических композитов отличаются от расчетных  $V_c = 0,15$  и  $t = 1,6$  [111; с.475-485]. Причины несовпадения значений  $V_c$  и  $t$  с теоретическими значениями для таких композитов в данной работе не обсуждаются, но ряд авторов, к примеру [114; с.388, 112; с.1234-1238, 115; с.2091-2121] считают, что использование комплекса современных физических методов (XRD, EXAFS) может дать ответ

на разногласия в таких системах. Полученные результаты показывают, что чем дисперсность выше, тем выше значения  $t$ , то есть тем извилистее бесконечный кластер из частиц металлов в композитах.

Значение  $\sigma_1$ , определённое экстраполяцией графика в координатах  $\lg \sigma - \lg |(V_1 - V_c)/(1 - V_c)|$ , на порядок ниже, чем значение  $\sigma_1$ , определённое при давлении  $1,5 \cdot 10^2$  мПа. Эти результаты показывают, что величина  $\sigma_1$ , определённая путем экстраполяции, не является проводимостью металлических частиц Ni, а является проводимостью бесконечного кластера из частиц никеля в композите в области  $V_1 \leq V_c \leq 0,5$ , так как при формировании композита на поверхности частиц порошка металлов образуются также керамические пленки [114; с.388].

Как видно из рис. 3.2., для обоих типов изучаемых композиционных материалов соответствие между теоретическими и экспериментальными значениями наблюдается при  $V_1 > V_c$ . В случае  $V_1 < V_c$  соответствие между ними наблюдается только в композитных материалах с микро дисперсными никелевыми частицами. Для композитного материала с нано размерными частицами никеля имеется дополнительный вклад в электропроводность в области ниже  $V_c$ . Эти результаты могут быть поняты на основе модели электрической проводимости в композитах, предложенной Балбергом с коллегами [115; с.2091-2121].

Согласно этой модели, в композитах все металлические частицы, случайным образом распределенные в диэлектрической матрице, являются электрически связанными, и проводимость этих композитов определяется как туннелированием носителей заряда между ближайшими частицами, так и туннелированием между частицами, находящимся на удалении. Перколяционное поведение наблюдается, когда вклад туннелирования между частицами, удаленными друг от друга, в макроскопическую проводимость является пренебрежимо малым. Это имеет место, когда радиус частиц ( $b$ ) значительно превосходит параметр области туннелирования (или параметр

распада туннелирования) ( $d$ ). В том случае, когда  $b \sim d$ , туннелирование носителей заряда между несоседними частицами вносит вклад в макроскопическую проводимость наряду с туннелированием между соседними частицами и зависимость макроскопической проводимости от концентрации металлосодержащих частиц отличается от той, которая диктуется классической перколяционной теорией. Описанное выше поведение проводимости изучаемых композитов согласуется с модельными предсказаниями. В [115; с.2091-2121] проявление этих двух типов поведения проводимости в композитных материалах было продемонстрировано путем изучения углеродных нанотрубок, локализованных в керамических композитах и металлокерамике Ni-SiO<sub>2</sub>. Особенность полученных в этой работе результатов состоит в том, что эти два типа поведения проводимости наблюдались в композитах одного и того же состава, демонстрируя зависимость проявления этих типов проводимости от размера металлосодержащих частиц в исследуемых композитах.

Как показано в [115; с.2091-2121], в композитах, в которых наблюдается вклад в электропроводность от туннелирования носителей заряда между несоседними частицами, существуют два перколяционных порога. Один из них наблюдается при высоких значениях  $V_1$ , он и есть вышеопределенный перколяционный порог  $V_c$ . Другой (дополнительный перколяционный порог  $V_{cd}$ ) наблюдается при низких значениях  $V_1$ . Он и есть критический долевого объем металлических частиц, который инициирует первый бесконечный кластер из туннельно-связанных проводников. Осуществляя подгонку участка (для  $V_1 < V_c$ ) экспериментальной кривой 1 (рис. 3.2) для керамического материала с никелевыми наночастицами к функциональной зависимости, определяемой уравнением (3.3) (обозначая в этом уравнении перколяционный порог как  $V_{cd}$  и критический индекс как  $t'$ ), мы установили, что  $V_{cd} = 0,145$  и  $t' = 3,2$ .

### §3.2. Диэлектрическая проницаемость композиционных керамических материалов, содержащих микродисперсные и наночастицы металлов

Исследование концентрационно-частотной зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) композитов показало, что в зависимости от частоты ( $f$ ) переменного поля наблюдаются две области. При низких частотах (20÷200 Гц)  $\epsilon$  композитов существенно уменьшается, дальнейшее увеличение  $f$  до  $10^3$  Гц приводит к слабой зависимости. Уменьшение в таких системах при низких частотах объясняется моделью конденсатора Максвелла-Вагнера [93; с.320].

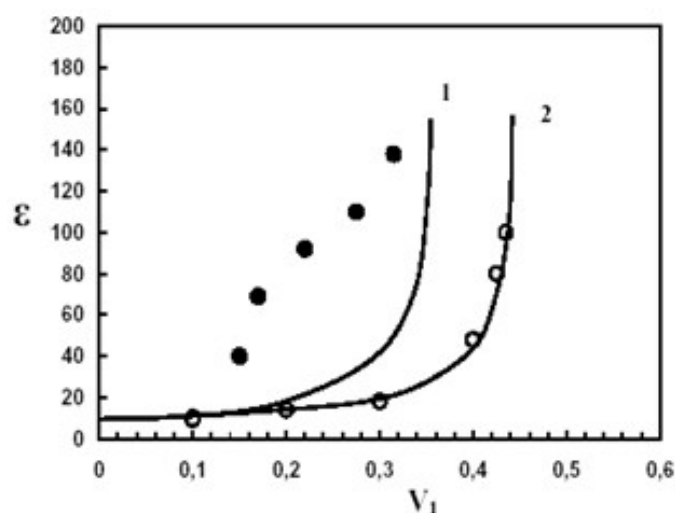
При наложении постоянного напряжения на границе раздела между керамикой и наполнителем из-за разной проводимости между ними накапливается свободный заряд, что проявляется в виде добавочной емкости. При наложении переменного поля, заряд не успевает накапливаться на поверхности раздела в достаточном количестве, так как ток периодически меняет свое направление. Добавочная емкость, имеющая существенное значение при постоянном напряжении, будет значительно меньше в случае переменного напряжения, причем, чем выше частота, тем меньше добавочная емкость, т.е.  $\epsilon$  системы.

На рис. 3.4 показаны экспериментальные и расчетные зависимости статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от  $V_1$  для изучаемых композитов. Экспериментальные зависимости  $\epsilon$  от  $V_1$  получены экстраполяцией частотных зависимостей  $\epsilon$  в области 20-200 Гц к нулевой частоте (рис.3.3). Теоретические зависимости рассчитаны по формуле [114; с.388]:

$$\epsilon(V) = \epsilon_d \left( \frac{V_c - V}{V_c} \right)^{-q} \quad \text{при } V < V_c \quad (3.7)$$



где  $\varepsilon_d$  – диэлектрическая проницаемость диэлектрической матрицы фенилона, которая равна 3,5. При этих расчетах были использованы те же значения  $V_c$ , которые были получены из экспериментальных зависимостей  $\sigma$  от  $V_1$ .



**Рис.3.4. Сравнение экспериментальных (точки) и теоретических (сплошные кривые) величин диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon$ ) как функции объемного содержания ( $V_1$ ) никелевых частиц для керамических материалов, содержащих наночастицы (черные точки, кривая 1) и микродисперсные частицы (пустые точки, кривая 2).**

Как видно из рис. 3.4, для композита с микродисперсными частицами никеля экспериментальная зависимость  $\varepsilon$  от  $V_1$  хорошо описывается формулой (3.7). Для композита с наночастицами никеля экспериментальная зависимость  $\varepsilon$  от  $V_1$  не согласуется с зависимостью, рассчитанной по этой формуле, и показывает дополнительный вклад в  $\varepsilon$  при  $V_1$ , имеющих значения ниже порога перколяции.

Основываясь на качественной интерпретации резкого увеличения вблизи порога перколяции [114; с.388] и на физических представлениях об «иерархии» электрически связанных пространственных структур в композитах [124; с.60-63], а также принимая во внимание, что для соответствующих композитных материалов, изучаемых здесь, кривые  $V$ -зависимости для  $\sigma$  и  $\varepsilon$  подобны, можно предположить следующую

интерпретацию поведения. В изучаемых композитных материалах при увеличении  $V$  никелевые частицы образуют металлические кластеры, которые разделены между собой диэлектрическим материалом матрицы. Каждая пара этих кластеров образует конденсатор. В случае композитного материала с относительно большим размером металлических частиц (микродисперсные частицы) вклад конденсаторов, образованных ближайшими кластерами, в макроскопическую емкость является пренебрежимо малым, и  $V$ -зависимость является перколяционно подобной. Форма этой зависимости определяется тем, что емкость указанных конденсаторов растет с увеличением  $V$  (как результат уменьшения расстояния между кластерами и увеличения их эффективной поверхности) и стремится к бесконечности вблизи порога перколяции (как результат образования непрерывной металлической пространственной структуры). В случае композитного материала с относительно малыми никелевыми частицами (наночастицами) наличие характерной особенности на  $V$ -зависимости для  $\varepsilon$  при рассмотренном выше дополнительном пороге перколяции  $V_{cd}$ , позволяет сделать вывод, что конденсаторы, состоящие из ближайших кластеров, вносят вклад в макроскопическую емкость наряду с конденсаторами, состоящими из ближайших кластеров. Изменение хода кривой зависимости  $\varepsilon$  от  $V$  для этого композита в области  $V_{cd}$  можно приписать процессу образования непрерывной пространственной структуры из туннельно-связанных проводников.

### **§3.3. Топология бесконечного кластера в керамических материалах, содержащих микро и наночастицы никеля, в рамках теории протекания**

Известно [114; с.388], что методы теории протекания позволяют установить топологию сетки сопротивления (топологию бесконечного кластера). Одной из характеристик гетерогенных неоднородных систем

является плотность бесконечного кластера (БК)  $P(V_1)$ . Величина  $P(V_1)$  характеризует долю узлов, принадлежащих БК, и определяется выражением

$$P(V_1) = V_1' / V_1 \quad (3.8)$$

где  $V_1'$  - объемная доля БК. При  $V_1 < V_c$  величина  $P(V_1) = 0$ , т.к. отсутствует БК. С увеличением  $V_1$  значение  $P(V_1)$  приближается к единице. Плотность БК вблизи порога протекания описывается степенной зависимостью [114; с.388]

$$P(V_1) = D(V_1 - V_c)^\beta \quad (3.9)$$

где  $D$  - численный коэффициент порядка единицы,  $\beta$  - критический индекс равный 0,4 для трехмерных систем.

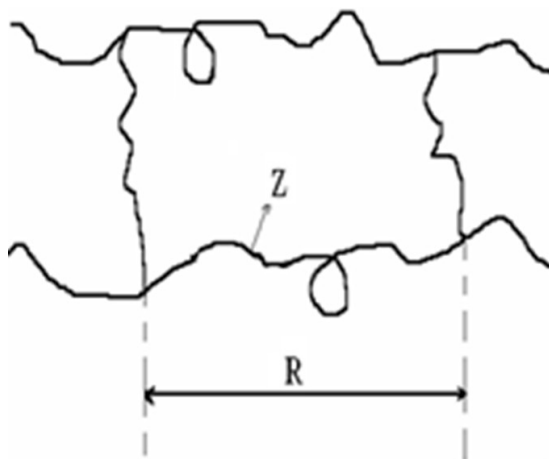
Для определения длины скелета обычно используется модель БК, впервые предложенная Б.И. Шкловским. Для плоской задачи эту модель можно представить в виде очень большой рыболовной сети (рис.3.5).

Характерный линейный размер ячейки этой сети  $R$  называется радиусом корреляции БК и выражается формулой  $R = L / (V_1 - V_c)^\nu$ , где  $L$  - длина, равная по порядку величины периоду решетки,  $\nu$  - критический индекс радиуса корреляции (в трехмерном случае  $\nu = 0,8 \div 0,9$ ).



**Рис.3.5. Скелет бесконечного кластера**

На основе этой модели показано, что если проволочка, образующая скелет, имеет извилистость (рис.3.6, расстояние между точками их пересечения по-прежнему равно  $R$ ), то критический индекс  $t$  электропроводности будет больше 1,7 [128; с.208-219].



**Рис.3.6. Скелет бесконечного кластера с учетом извилистости**

При этом  $t$  определяется как сумма индекса  $\xi$ , учитывающего извилистость, и индекса радиуса корреляции  $\nu$ , т.е.

$$t = \xi + \nu \quad (3.10)$$

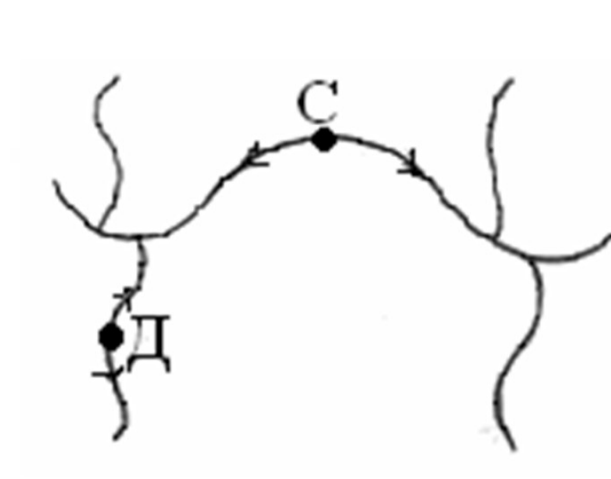
Величина  $Z$  - длина проволочки между двумя точками пересечений (рис. 3.6) выражается формулой  $Z = L/(V_1 - V_c)^\xi$ , а отношение  $Z$  к  $R$

$$\frac{Z}{R} = (V_1 - V_c)^{(\nu + \xi)} \quad (3.11)$$

показывает, во сколько раз длина скелета больше чем  $R$  за счет извилистости.

Бесконечный кластер имеет скелет и мертвые концы [114; с.388]. Считается (рис.3.7), что точка принадлежит скелету БК, если, по крайней

мере, два пути, выходящие из нее в разные стороны, позволяют уйти на бесконечное расстояние (точка С).



**Рис. 3.7. Фрагмент бесконечного кластера с мертвыми концами**

Если только один путь, выходящий из точки, ведет на бесконечное расстояние, то это (например, точка Д) принадлежит мертвому концу. В  $P(V_1)$  дают вклад все узлы БК как и принадлежащие скелету, так и принадлежащие мертвым концам. Величина  $P_{ск}(V_1)$ , плотность скелета БК, характеризует доли узлов, принадлежащих скелету БК, и она определяется из выражения

$$P_{ск}(V_1) = V_1''/V_1' \quad (3.12)$$

где  $V_1''$  - объемная доля скелета БК. Как показывают результаты теории протекания, отношение  $P_{ск}(V_1)$  к  $P(V_1)$  можно определить из выражения

$$\frac{P_{ск}(V)}{P(V)} = D(V - V_c)^{(2\nu - \beta)} \quad (3.13)$$

где  $D$  – численный коэффициент порядка единицы.

В данной работе мы рассматриваем в рамках теории протекания топологию бесконечного кластера в керамических материалах, содержащих микро и наночастицы никеля.

На рис. 3.1 показаны экспериментальные зависимости проводимости от долевого содержания Ni для обоих изучаемых композитов. На этом рисунке также показаны зависимости  $\sigma$  от  $V_1$ , рассчитанные в рамках перколяционной теории по нижеприведенным формулам. Используя граничные условия ( $V_1 = 0$  и  $V_1 = 1$ ), формулы (3.1) и (3.2) могут быть приведены к следующему виду [117; с.661-664]:

$$\sigma(V_1) = \sigma_1 \left( \frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)^t \quad V_1 > V_c \quad (3.14)$$

$$\sigma(V_1) = \sigma_2 \left( \frac{V_c - V_1}{V_c} \right)^{-q} \quad V_1 < V_c \quad (3.15)$$

Для изучаемых композитных материалов критический долевой объем  $V_c$  никелевых частиц был определен дифференцированием  $\lg \sigma$  по  $V_1$  (см. вставку на рис. 3.1). Для определения критического индекса  $t$  экспериментальные данные были представлены в виде графика в координатах  $\lg \sigma - \lg[(V_1 - V_c)/(1 - V_c)]$ .

Как видно из рис. 3.2., в образцах, содержащих никель в интервале  $V_c < V_1 \leq V_a \approx 0,6$ , зависимость  $\lg \sigma$  от  $\lg[(V_1 - V_c)/(1 - V_c)]$  имеет линейный характер. Величина  $t$  - угол наклона этого графика. Значение  $\sigma_1$  определяется экстраполяцией линейной части этой зависимости к  $V_1 = 1$ .

**Таблица 3.1**

**Зависимость параметров  $P(V_1)$ ;  $V_1'$ ;  $Z/R$ ;  $V_1''$  и  $V_1'''$  от объемной доли наполнителя  $V_1$  для композитов, содержащих nano частицы никеля**

№	$V_1$	$P(V_1)$	$V_1'$	$Z/R$	$V_1''$	$V_1'''$
1	0,36	0,143	0,052	11,9	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$5,19 \cdot 10^{-2}$
2	0,362	0,173	0,063	9,4	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,27 \cdot 10^{-2}$
3	0,365	0,188	0,069	8,3	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$5,84 \cdot 10^{-2}$

4	0,380	0,272	0,10	5,2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
5	0,40	0,344	0,138	3,9	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
6	0,50	0,550	0,275	2,1	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
7	0,55	0,619	0,34	1,8	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$
8	0,60	0,678	0,41	1,6	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$

**Таблица 3.2**

**Зависимость параметров  $P(V_1)$ ;  $V_1'$ ;  $Z/R$ ;  $V_1''$  и  $V_1'''$  от объемной**

**доли наполнителя  $V_1$  для композитов, содержащих микро частицы никеля**

№	$V_1$	$P(V_1)$	$V_1'$	$Z/R$	$V_1''$	$V_1'''$
1	0,45	0,173	0,078	1,62	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$7,79 \cdot 10^{-2}$
2	0,455	0,215	0,098	1,52	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$9,78 \cdot 10^{-2}$
3	0,465	0,274	0,127	1,42	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-1}$
4	0,50	0,40	0,20	1,28	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-1}$
5	0,55	0,516	0,284	1,20	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$
6	0,60	0,602	0,361	1,15	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$

Найдено, что для композитного материала с наноразмерными частицами никеля  $V_c = 0,335$ ;  $t = 2,21$  и  $\sigma_1 = 2,4 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а для композитного материала с микродисперсными частицами никеля  $V_c = 0,443$ ;  $t = 1,81$  и  $\sigma_1 = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Определенное таким образом значение  $\sigma_1$  не является проводимостью металлических частиц никеля, а является проводимостью БК в области для композитного материала с микродисперсными никелевыми частицами.

Происхождение этого несоответствия обсуждалось в работе [117; с.661-664] в терминах пространственно-структурной иерархической модели, предложенной Valberg и др. для композитных материалов [115; с.2091-2121]. В работе также показано, что природа механизма проводимости в таких системах объясняется туннелированием носителей зарядов между ближайшими и не ближайшими соседними частицами. Для определения топологии БК используем приведенные выше формулы, полученные в рамках теории протекания. Используя граничные условия  $V_1 = 1$ , выражения (3.3), (3.11) и (3.13) преобразуем к виду;

$$P(V_1) = D \left( \frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)^\beta \quad (3.16)$$

$$\frac{Z}{R} = \left( \frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)^{(\nu - \xi)} \quad (3.17)$$

$$\frac{P_{ск}(V_1)}{P(V_1)} = D \left( \frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)^{(2\nu - \beta)} \quad (3.18)$$

Значения  $P(V_1)$ , вычисленные из зависимости (3.16), с ростом  $V_1$  приближаются к единице (таблицы 3.1 и 3.2). Возрастание  $P(V_1)$  при удалении от порога протекания в сторону больших  $V_1$  означает, что БК, постепенно присоединяя кластеры, становится все более густым. Объемная доля БК  $V_1'$ , вычисленная из (3.3.1), как видно из таблиц 3.1 и 3.2, вблизи порога протекания составляет ничтожную часть  $V_1$ . Значения  $Z/R$ , вычисленные по формуле (3.17) вблизи порога протекания, показывают, что БК очень извилист, при этом значение  $\nu$  было взято равным 0,85, а значение  $\xi$  было определено из выражения (3.10).

Определяя из формулы (3.18) величину  $P_{ск}(V_1)$  и используя выражения (3.12), мы вычисляем объемную долю скелета  $V_1''$  и мертвых концов  $V_1''' = V_1'' - V_1'$  бесконечного кластера. Как видно из таблиц 3.1 и 3.2, вблизи порога протекания объемная доля скелета БК составляет ничтожную часть по сравнению с долей, принадлежащей мертвым концам.

Таким образом, на основе вышеизложенного можно заключить, что вблизи порога протекания объемная доля скелета, принадлежащего БК, составляет ничтожную долю его полного объема, а основная масса БК сосредоточена в мертвых концах. Вблизи порога протекания в композитах, содержащих наночастицы никеля, бесконечный кластер более извилист по сравнению с композитами, содержащими микродисперсные частицы.



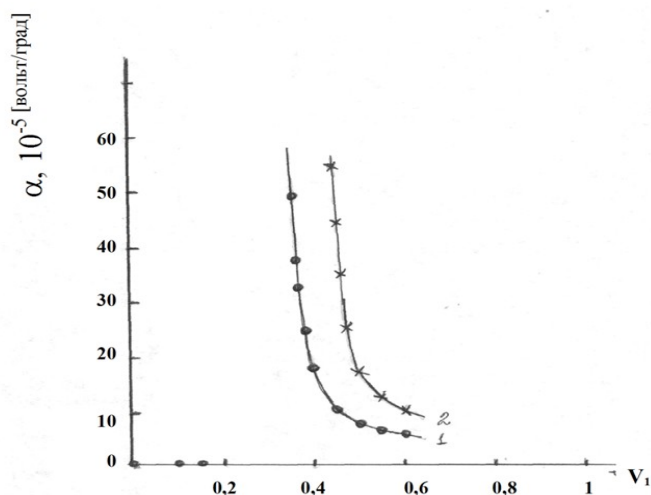
Полученные результаты показывают, что чем выше дисперсность, тем более извилист бесконечный кластер в таких композитах.

### §3.4. Термоэдс и теплопроводность разработанных композитов

Известны теоретические работы [118; с.516-521, 119; с.1276-1279] по изучению термоэлектрических свойств бинарных композитов, состоящих из сильно отличающихся по проводимости компонент. В [118; с.516-521] численными методами для систем с фазовым переходом металл-диэлектрик было обнаружено два типа критического поведения термоэдс  $\alpha$ . Для случая, когда электропроводность металла  $\sigma_1$  намного больше электропроводности диэлектрика  $\sigma_2$ , но с близкими значениями теплопроводности  $\lambda$ , т.е.  $\sigma_1 \gg \sigma_2$  и  $\lambda_1 \sim \lambda_2$ , критический индекс термоэдс равен индексу  $\sigma$  при объемной концентрации  $V_c$ , при которой начинает образовываться бесконечный кластер из частиц металла, тогда концентрационная зависимость  $\alpha$  описывается степенным законом

$$\alpha(V) = \alpha_1 \left( \frac{V - V_c}{1 - V_c} \right)^{-k}, \quad k = 0,8 \pm 0,1 \quad (3.19)$$

где  $\alpha_1$  - термоэдс бесконечного кластера. Для систем с  $\sigma_1 \gg \sigma_2$  и  $\lambda_1 \gg \lambda_2$  концентрационная зависимость описывается тем же степенным законом, но с критическим индексом  $k = 2,0 \pm 0,1$   $k = 2.0 \pm 0.1$ , который не сводится к проводимости.



**Рис. 3.8. Зависимость коэффициента Зеебека ( $\alpha$ ) керамических композиций от объемного содержания никеля на основе nano (1) и высокодисперсных (2) частиц**

В работе [119; с.1276-1279] для случая  $\sigma_1 \gg \sigma_2$  и  $\lambda_1 \gg \lambda_2$  решена задача термоэдс в рамках решеточной модели и получено значение критического индекса  $k$ , равного 2,6, которое превосходит значение, полученного в [118; с.516-521]. Однако, экспериментальные результаты, которые могли бы подтвердить эти расчеты, в литературе до настоящего времени отсутствуют.

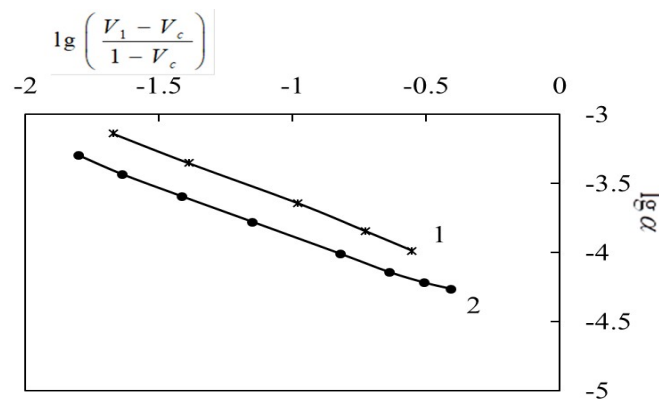
Как видно из рис. 3.8, концентрационная зависимость исследованных композитов носит четко выраженный критический характер. С уменьшением объемной доли наполнителя  $V_1$  от 0,65 до 0,4 и 0,5, соответственно, значение  $\alpha$  слегка возрастает, дальнейшее уменьшение  $V_1$  приводит к резкому повышению  $\alpha$  системы. Критическая концентрация, определенная из концентрационной зависимости  $\sigma$ , равна 0,35 и 0,44, соответственно.

Для описания характера зависимости  $\alpha$  от  $V_1$  композитов в рамках теории протекания экспериментальные результаты строились в координатах

$\lg \alpha$  от  $\lg \frac{V_1 - V_c}{1 - V_c}$ . Из наклона зависимости был определен критический индекс  $k$ , значения которого для композитов были равны 0,71 и 0,80, соответственно, (рис.3.9). Как видно из рис. 3.10, теплопроводность порошкообразных образцов никеля и керамики имеет значение 2,1 и 0,46, соответственно. Эти результаты показывают, что полученная расчетная формула (3.19) при  $k = 0,8 \pm 0,1$  справедлива и для нашего случая.

Подставляя в (3.19) полученные значения  $k$  и экспериментальные значения  $\alpha$  при  $V_1$ , мы получаем следующие значения  $\alpha_1$  бесконечного кластера для композитов на основе нано- и высокодисперсных частиц соответственно;  $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-5}$  В/град,  $\alpha_1 = 2,6 \cdot 10^{-5}$  В/град. Для прессованного порошка никеля значение  $\alpha$ , измеренное при давлении 30 МПа, было  $2,1 \cdot 10^{-5}$  В/град, что очень близко к значению монолитного никеля. Полученные значения  $\alpha$  оказались более высокими по сравнению с  $\alpha$  прессованного порошка никеля. Это связано с контактным сопротивлением между частицами наполнителя, так как при формировании композита на поверхности большинства частиц порошка металла образуются оксидные пленки [120; с.240].

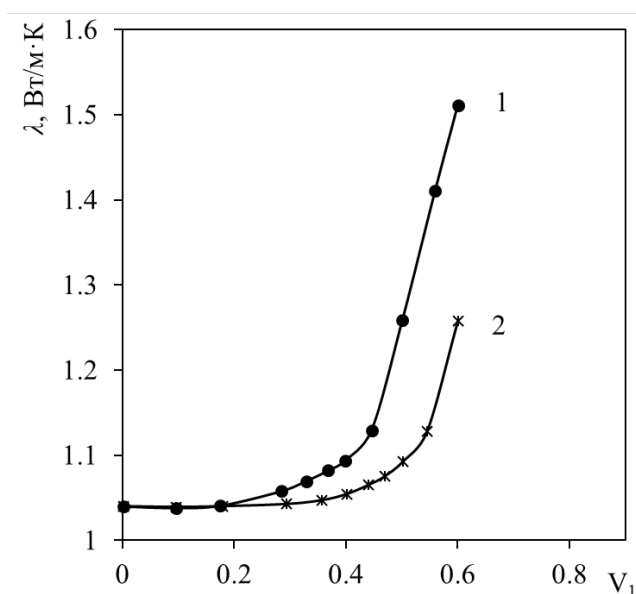
Таким образом, результаты  $\alpha(V_1)$ , впервые полученные в трехмерных бинарных системах, довольно хорошо согласуются с расчетами авторов [118; с.516-521, 119; с.1276-1279]. Полученные результаты показывают, что композиты на основе наночастиц никеля могут быть использованы в качестве элементов с высоким значением  $\alpha$ .



**Рис. 3.9. Зависимость  $\lg \frac{V_1 - V_c}{1 - V_c}$  от  $\lg \alpha$  для керамических материалов**

Теплопроводность металлсодержащих композиционных керамических материалов вблизи порога протекания имеет критический характер (рис.3.10). Увеличение  $\lambda$  в них согласуется с теорией протекания, согласно которой резкий рост теплопроводности в области порога протекания

объясняется переходом от изолированных кластеров к бесконечному, способствующему переносу тепла в композитах по высоко проводящему компоненту



**Рис. 3.10. Теплопроводность композиционных керамических материалов, содержащих nano - (1) и высокодисперсные (2) частицы никеля**

Анализ концентрационной зависимости металлсодержащих композитов в рамках теории гетерогенных систем показывает, что в области  $0 < V_1 \leq V_c$  зависимость  $\lambda(V_1)$  можно описать практически любой формулой, выведенной для матричных систем, а в области  $V_c' < V_1 \leq 0,55 - 0,69$  ( $V_1'$  - значение  $V_1$ , при котором зависимость  $\lambda$  от  $V_1$  имеет максимум) экспериментальное значение  $\lambda$  довольно хорошо описывается эмпирической формулой

$$\lambda = \lambda_2 \left( \frac{V_1 - V_c'}{1 - V_c'} \right)^k, \quad (3.20)$$

Причина расхождения экспериментальных и расчетных значений  $\lambda$  в области  $V_1 \geq 0,6$  также связана с увеличением  $\lambda_1$  самого бесконечного кластера [116; с.137-139].

### Выводы по главе 3

1. Выявлены закономерности в зависимостях электропроводности, диэлектрической проницаемости, теплопроводности и термо-эдс композиционных керамических материалов от объемного содержания частиц никеля. При приближении к порогу протекания, экспериментально полученные зависимости проводимости и статической диэлектрической проницаемости от долевого содержания никеля в этих материалах отличаются от зависимостей, рассчитанных в рамках перколяционной теории, тем фактом, что кривая зависимости для диэлектрической проницаемости подобна кривой для электропроводности. Происхождение этого несоответствия обсуждается в понятиях пространственно-структурной иерархической модели, т.е. образованием непрерывной пространственной структуры из туннельно-связанных проводников.

2. Впервые установлены два типа перколяционного порога в композиционных керамических материалах одного и того же состава, но с разными размерами частиц металлов. Один из них наблюдается при значениях  $V_c$ , что диктует классическая теория протекания, другой перколяционный порог ( $V_{cd}$ ) наблюдается при  $V_{cd} < V_c$ , что инициирует первый бесконечный кластер из туннельно-связанных проводников.

3. Рассмотрена возможность применения теории протекания для изучения структуры, т.е. топологии БК в электропроводящих керамических материалах. Определена плотность, объемная доля, извилистость, объемная доля скелета и мертвых концов бесконечного кластера в зависимости от объемного содержания частиц никеля в таких системах. Вблизи порога протекания объемная доля скелета, принадлежащего БК, составляет ничтожную долю его полного объема, и основная масса БК сосредоточена в мертвых концах. Вблизи порога протекания в композитах, содержащих наночастицы никеля, бесконечный кластер более извилистее по сравнению с

БК в композитах, содержащих микродисперсные частицы. Эти результаты показывают, что чем выше дисперсность, тем более извилистее бесконечный кластер в таких композитах.

4. Показано, что теплопроводность композиционных керамических материалов можно описать практически любой формулой, выведенной в рамках теории эффективной среды. Термо э.д.с металлсодержащих керамических материалов вблизи порога протекания имеет критический характер и согласуется с теорией протекания.

## IV. ПРИРОДА МЕХАНИЗМА ПРОВОДИМОСТИ В КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

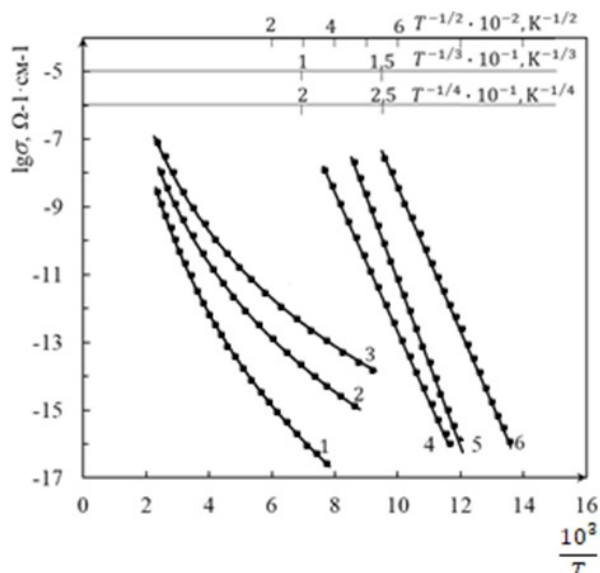
### §4.1. Температурная зависимость проводимости в композиционных керамических материалах, содержащих наночастицы никеля

Известно, что температурная зависимость проводимости композитных материалов на основе высокодисперсных металлов (Ni, Pt, Au) в диэлектрической матрице ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), когда концентрация наполнителя ниже критической ( $V_c$ ), описывается выражением [121; с.407-461]

$$\sigma \sim \exp\left[-\left(\frac{A}{T}\right)^x\right], \quad (4.1)$$

где  $A=\text{const}$ ,  $x > 0$ . При этом перенос заряда осуществляется туннелированием электронов между изолированными металлическими частицами через диэлектрическую среду.

На рис. 4.1 показаны экспериментальные зависимости проводимости  $\sigma$  от температуры для керамических образцов, полученных при  $V_1 < V_c$ , где  $V_c$  - критическая концентрация (порог протекания), при которой впервые образуется бесконечный кластер из частиц наполнителя; было определено дифференцированное значение  $\lg \sigma$  от  $V_1$ , равное 0,355 [117; с.661-664]. Для проверки применимости закона (4.1), обычно строят зависимость  $\sigma$  от  $T$  в координатах  $\lg \sigma \sim T^{-x}$ . Как видно из рис. 4.1, зависимость  $\sigma$  от  $T$  удается спрямить не только в координатах  $\lg \sigma \sim T^{-1/2}$ , но и в координатах  $\lg \sigma \sim T^{-1/3}$  и  $\lg \sigma \sim T^{-1/4}$ .



**Рис. 4.1. Температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  композиционных керамических материалов. Объемная доля наполнителя в композиции 1 - 0,067; 2 - 0,080 и 3 - 0,088. Графики 1-3 построены в координатах  $\lg \sigma - 10^3 / T$ . Данные для образца 2 представлены также в координатах  $\lg \sigma - T^{-1/4}$  (4),  $\lg \sigma - T^{-1/3}$  (5) и  $\lg \sigma - T^{-1/2}$  (6)**

Для определения  $x$  в композитном материале при помощи уравнения (4.1) нами был использован метод анализа температурной зависимости приведенной энергии активации проводимости. Этот метод был также использован для исследования температурной зависимости проводимости полупроводниковых пирополимеров [122; с.3680-3686] и композиционных полимерных материалов, содержащих наночастицы никеля [110; с.537-539]. В [123; с.595] показано, что для определения  $x$  можно воспользоваться уравнением

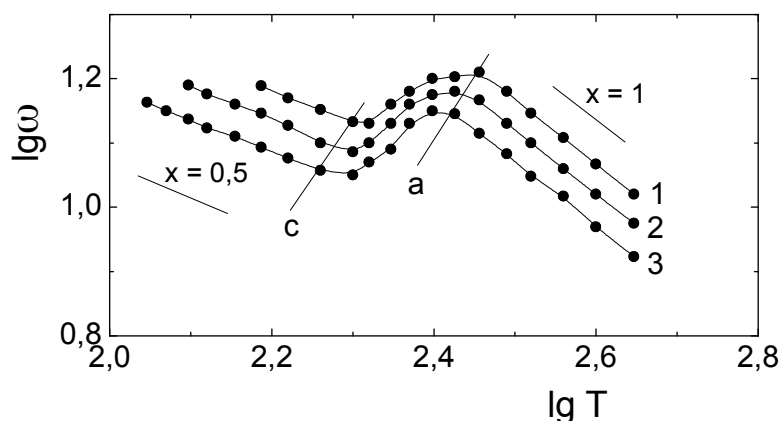
$$\lg \omega = B - x \lg T, \quad (4.2)$$

где



$$\omega = \frac{1}{T} \frac{\partial \lg \sigma}{\partial T^{-1}} = \frac{\partial \lg \sigma}{\partial \lg T}, \quad (4.3)$$

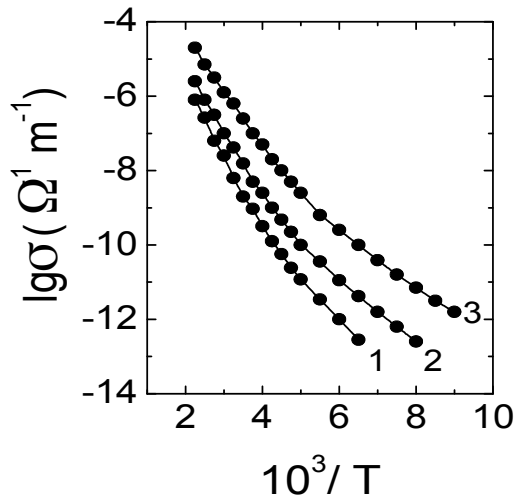
$B = const$ ,  $\omega$  - приведенная энергия активации проводимости.



**Рис 4.2. Температурные зависимости приведенной энергии активации проводимости  $\omega$  композиционных керамических материалов. Объемная доля наполнителя в композиции 1 - 0,067; 2 - 0,080 и 3 - 0,088**

На рис. 4.2 приведена температурная зависимость  $\omega$  для керамических образцов, полученная графическим дифференцированием кривых на рис.4.3 в координатах  $\lg \sigma - \lg T$ . Из этих данных видно, что в исследованном интервале температур имеются три области с разной температурной зависимостью-высокотемпературная (I) и низкотемпературная (III), разделяющиеся некоторой переходной областью (II).

Как нами было показано в [117; с.661-664], для керамического материала с наноразмерными частицами никеля имеется дополнительный вклад  $\sigma$  и  $\varepsilon$  в области ниже  $V_c$ . Эти результаты обсуждались на основе предложенной Valberg и др. [115; с.2091-2121] модели электрической проводимости в композитах.



**Рис. 4.3. Температурная зависимость проводимости в композиционных керамических материалов. Объемная доля наполнителя 0,220 (1); 0,275 (2) и 0,315 (3)**

Согласно этой модели, все металлические частицы в композитах, в которых металлические частицы случайным образом распределены в диэлектрической матрице, являются электрически связанными, и проводимость этих композитов определяется туннелированием как между ближайшими соседними частицами, так и между неближайшими-соседними частицами. Наблюдается перколяционное поведение, когда вклад туннелирования между неближайшими соседними частицами в макроскопическую проводимость пренебрежимо мал. Это имеет место, когда радиус  $b$  частиц значительно превосходит параметр области туннелирования (или параметр распада туннелирования)  $d$ . В том случае, когда  $b \approx d$ , туннелирование между неближайшими соседними частицами вносит вклад в макроскопическую проводимость наряду с туннелированием между ближайшими соседними частицами, и зависимость макроскопической проводимости от долевого содержания металлических частиц отличается от той, которая диктуется классической перколяционной теорией. Проявление этих двух типов поведения проводимости в композитных материалах было

продемонстрировано в [115; с.2091-2121] путем изучения углеродных нанотрубок в полимерных композитах и металлокерамики Ni-SiO<sub>2</sub>. Особенность наших результатов [117; с.661-664] состоит в том, что эти два типа поведения проводимости наблюдались в композитах одного и того же состава, демонстрируя зависимость проявления этих типов проводимости от размера металлических частиц в этих композитах. Был сделан вывод, что в области ниже перколяционного порога протекания туннелирование носителей заряда между ближайшими соседними частицами в керамических материалах, содержащих наночастицы никеля, дает основной вклад в  $\sigma$  и  $\varepsilon$  наряду с туннелированием между ближайшими соседними частицами.

Для того, чтобы понять природу температурной зависимости электропроводности в таких системах следует изучить их структуру. С физической точки зрения процесс формирования керамических композитов, содержащих наночастицы металлов, можно рассматривать как следствие легирования исходного диэлектрика наночастицами металлов аналогично легированным компенсированным полупроводникам. Это означает, что в запрещенной зоне исходной керамики возникают электронные состояния, аналогичные примесным уровням. Увеличение объемного содержания наночастиц металлов влияет не только на концентрацию, но и на распределение их по размерам. Если указанное представление является верным, то такие системы имеют прыжковый механизм проводимости, а температурная зависимость должна описываться следующим уравнением [121; с.407-461]

$$\sigma = \sigma'_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^x \right], \quad (4.4)$$

где  $x = \frac{n+1}{n+d+1}$ ,

$g(\varepsilon) = g_0(\varepsilon - \varepsilon_F)^n$  - плотность локализованных состояний,

$\varepsilon_F$  - уровень Ферми,  $d$  - размерность пространства.

Когда плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми постоянна, т.е.  $g(\varepsilon) = const$ , то  $n = 0$ ; при  $d = 3$  значение  $x$  в (4.4) равняется 0,25, тогда уравнение (4.4) переходит в известный закон Мота (Variable range hopping, VRH) [114; с.388]

$$\sigma = \sigma'_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (4.5)$$

Как видно из рис 4.2., в высокотемпературной области ( $T \geq T_a$  справа от кривой а) имеется область линейной зависимости  $\lg \omega$  от  $\lg T$ , соответствующая экспоненциальному закону  $\sigma(T)$  с  $x \approx 1$

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left( - \frac{\Delta \varepsilon}{kT} \right) \quad (4.6)$$

Исходя из наших результатов [117; с.661-664], закон (4.6) в этом случае соответствует проводимости с энергией активации  $\Delta \varepsilon$  (необходимая энергия туннелирования носителей заряда между ближайшими соседними частицами) и ее значение в интервале температур от  $T_a$  до 450 К постоянно.

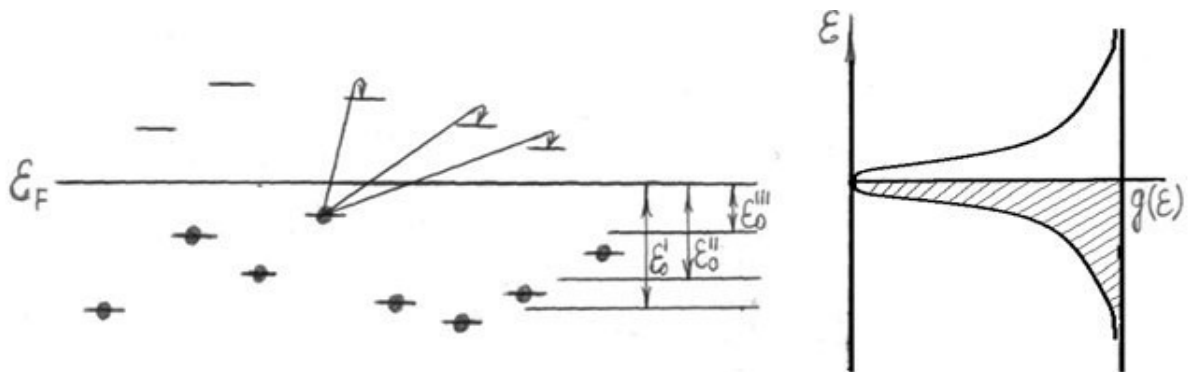
Как видно из рис.4.2, для исследуемых образцов при сравнительно низких температурах ( $T \leq T_c$  слева от кривой с) также наблюдается линейная зависимость  $\lg \omega$  от  $\lg T$ , соответствующая экспоненциальному закону  $\sigma(T)$  с  $x \approx 0,5$ . Это соответствует частному случаю закона (4.5) для проводимости с переменной энергией активации [123; с.595]

$$\sigma = \sigma_0'' \exp \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

Идентификация (4.7) с VRH приводит при малой анизотропии ( $d = 3$ ) к выводу, что прыжки осуществляются в области параболической квазищели  $g(\varepsilon) = g_0(\varepsilon - \varepsilon_F)^2$  в плотности локализованных состояний в окрестности уровня Ферми. Аналогичные результаты были получены для большинства сильно

легированных компенсированных и аморфных [123; с.595], а также органических полупроводников по [114; с.388]. В работах [123; с.595, 114; с.388] параболическая квазищель  $g(\varepsilon) = g_0(\varepsilon - \varepsilon_F)^2 g$  объясняется в рамках кулоновского взаимодействия носителей зарядов в локализованных состояниях и является щелью Эфроса-Шкловского. Природа параболической квазищели локализованных состояний для наших систем требует выяснения.

Путем измерения зависимости проводимости от температуры и анализа этой зависимости в рамках приведенной энергии активации проводимости установлено, что в керамических материалах, содержащих наночастицы никеля, в области ниже классического перколяционного порога протекания в высокотемпературной области ( $T \geq T_a$ ) основной вклад в электропроводность вносит туннелирование носителей заряда между ближайшими соседними частицами, наряду с туннелированием между ближайшими соседними частицами, с постоянной энергией активации проводимости. При сравнительно низких температурах ( $T \leq T_c$ ) электроперенос в образцах осуществляется туннелированием носителей заряда с переменной энергией активации проводимости в области параболической квазищели в плотности локализованных состояний в окрестности уровня Ферми. В переходной области оба эти механизма проводимости плавно переходят от одного к другому.



**Рис. 4.4. Энергетическая модель керамических материалов, содержащих нанодисперсные частицы металлов. Сплошная линия -**

**уровень Ферми при термодинамическом равновесии. Черточки над уровнем Ферми - самые низкие свободные уровни, а под ним (с черными) - самые верхние занятые уровни.  $\varepsilon_0' > \varepsilon_0'' > \varepsilon_0''' \dots$  - ширины полоски, соответствующие  $T_1 > T_2 > T_3 > \dots$**

На рис.4.4. приведена энергетическая модель композиционных керамических материалов, содержащих микро и наночастицы никеля. Ширина полоски  $\varepsilon_0$ , согласно закону (4.5.) [114; с.388], выражается соотношением

$$\varepsilon_0 = 0,5kT_0^{1/2}T^{1/2} \quad (4.8)$$

С уменьшением  $\varepsilon_0$ , т.е. понижением температуры измерения, средняя длина прыжка  $\bar{r}$  носителей заряда увеличивается, и температурная зависимость описывается выражением [114; с.388]

$$\bar{r} = \frac{\alpha}{4} \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \quad (4.9)$$

где  $T_0 = \beta/g_0^{1/3}\alpha K$ ,

$\beta = 2,3 \dots \alpha$  - радиус локализации.

Согласно [122; с.3680-3686], условием выполнения закона (4.5.) верхней температурной границы  $T_v$  является то, что энергия активации туннельных перескоков носителей заряда  $\varepsilon$  попадает в область кулоновской щели шириной

$$\varepsilon(T_v) \leq \Delta \quad (4.10)$$

и щель не замыта тепловыми возбуждениями

$$\Delta \geq 3kT_v \quad (4.11)$$

При относительно больших граничных энергиях активации  $\sigma$  ( $\varepsilon(T_V) \geq 3kT_V$ ) приемлемо условие (4.10), при малых ( $\varepsilon(T_V) \leq 3kT_V$ ) - формула (4.11). Совместно (4.10) и (4.11) позволяют определить динамику кулоновской щели  $\Delta(T)$  при  $V_1 < V_c$ .

Таким образом, выше предложенное физическое представление формирования композитов, содержащих микро и наночастицы никеля, и вытекающая из него энергетическая схема (рис.4.3) последних достаточно хорошо объясняет экспериментальные результаты по их электропроводности.

#### **§4.2. О природе механизма проводимости в керамических материалах, содержащих наночастицы никеля**

Электропроводящие керамические композиты имеют большой прикладной потенциал, что стимулирует изучение механизмов их проводимости. Ранее нами было получено [1], что для композитов, содержащих частицы  $N_i$  размером  $\leq 30$  нм, диспергированные в непроводящей керамической матрице, в области ниже перколяционного порога, измеренная проводимость и статическая диэлектрическая проницаемость отличается от вычисленной в рамках классической перколяционной теории. Происхождение этого несоответствия обсуждена в понятиях пространственно-структурной иерархической модели, предложенной недавно Valberg и др. [2] для композитных материалов. В настоящем сообщении мы представляем, результаты изучения поведения проводимости композитов, содержащих никелевые наночастицы, помещенные в керамическую матрицу, в области температур от 77 К до 450К.

Известно, что температурная зависимость  $\sigma$  композитных материалов на основе высокодисперсных металлов (Ni, Pt, Au) в диэлектрической матрице ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ), когда концентрация наполнителя ниже критической, описывается выражением

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{T} \right)^n \right] \quad (4.12)$$

где  $A = \text{const}$ ,  $n > 0$ . При этом перенос заряда осуществляется туннелированием электронов между изолированными металлическими частицами через диэлектрическую среду. Для проверки применимости закона (1), обычно строят зависимость  $\sigma$  от  $T$  в координатах  $Lg\sigma \sim T^{-n}$ . Показано, что в керамических образцах зависимость  $\sigma$  от  $T$  удается спрямить не только в координатах  $Lg\sigma \sim T^{-1/2}$ , но и в координатах  $Lg\sigma \sim T^{-1/3}$  и  $Lg\sigma \sim T^{-1/4}$ . Для определения  $n$  в формуле (1) в композитных материалах использован метод анализа температурной зависимости приведенной энергией активации проводимости.

Показано, что в высокотемпературной области ( $T \geq T_a$ ) имеется область линейной зависимости  $Lg\omega$  от  $LgT$ , соответствующая экспоненциальному закону  $\sigma(T)$  с  $n \approx 1$

При сравнительно низких температурах ( $T \leq T_c$ ) также наблюдается линейная зависимость  $Lg\omega$  от  $LgT$ , соответствующая экспоненциальному закону  $\sigma(T)$  с  $n \approx 0,5$ . Это соответствует частному случаю закона (1) для проводимости с переменной энергией активации (Variable range hopping, VRH). Идентификация с VRH приводит при малой анизотропии ( $d=3$ ) к выводу, что прыжки осуществляются в области параболической квазищели  $g(\epsilon) = g_0 \cdot (\epsilon - \epsilon_F)^2$  в плотности локализованных состояний в окрестности уровня Ферми.

Путем измерения зависимости проводимости от температуры и анализ этой зависимости в рамках приведенной энергии активации проводимости установлено, что в керамических материалах содержащих наночастицы никеля в области ниже классического перколяционного порога, в высокотемпературной области ( $T \geq T_a$ ) основной вклад в электропроводности дают туннелирование носителей заряда между не ближайшими соседними



частицами, наряду с туннелированием междуближающимисоседними частицами. При сравнительно низких температурах ( $T \leq T_c$ ) электроперенос в образцах осуществляется туннелированием носителей заряда с переменной энергией активации, проводимости в области параболической квазищели в плотности локализованных состояний в окрестности уровня Ферми.

### **§4.3. Разработка преобразователей тепловой энергии в электрическую, на основе керамических материалов, содержащих наночастицы металлов**

Разработка нетрадиционных источников энергии является одной из основных задач энергетики Узбекистана. Развитие топливно-энергетического комплекса в сфере энергетики Республики невозможно без создания новых технологий и новых материалов со специальными электрофизическими свойствами. В последние годы количество экспериментальных и теоретических исследований в области создания материалов со специальными и практически важными электрофизическими свойствами на основе неоднородных материалов, содержащих наночастицы металлов, значительно возросло, в основном, из-за уникальных физических характеристик этих композитов, существенно отличных от свойств соответствующих компактных материалов [127; с.121-125]. Возможность получения элементов с различными электрофизическими свойствами на основе композиционных неоднородных материалов, содержащих высокодисперсные частицы (1-10 мкм) металлов, была показана нами в ряде научных работ [124; с.60-63, 125; с.777-781, 126; с.33-35]. Возможность получения неоднородных материалов, содержащих металлические наночастицы, случайным образом распределенных в полимерной матрице, также была описана нами в работе [110; с.537-539].

В §3.4 диссертации были изложены результаты термоЭДС и теплопроводность разработанных композитов. Как видно из рис. 3.8 концентрационная зависимость исследованных композитов носит четко выраженный критический характер. С уменьшением объемной доли наполнителя от 0,65 до 0,4 и 0,5, соответственно, значение слегка возрастает, дальнейшее уменьшение приводит к резкому повышению системы.

Нами показано, что керамические материалы, содержащие наночастицы металлов, могут быть использованы в качестве

преобразователей тепловой энергии в электрическую. При подключении 120 таких преобразователей (площадью всего 20 см<sup>2</sup>) и при создании у них градиента температуры 100, на выходе получают напряжение 6 В, которого вполне достаточно для питания радиоприемников. В зимних условиях для создания градиента температуры в таких преобразователях могут быть использованы обычные бытовые радиаторы, установленные в жилых и административных помещениях.

#### **Выводы по главе 4**

1. Анализ зависимости проводимости от температуры в интервале от 100 до 450К в рамках приведенной энергии активации проводимости в керамических материалах, содержащих наночастицы никеля, позволил установить, что в области ниже классического перколяционного порога в области  $T \geq T_a$  основной вклад в электропроводность, наряду с туннелированием между ближайшими соседними частицами с постоянной энергией активации проводимости, даёт и туннелирование носителей заряда между не ближайшими соседними частицами.

2. При сравнительно низких температурах в области  $T \leq T_c$  электроперенос в образцах керамики с наполнителем никеля осуществляется туннелированием носителей заряда с переменной энергией активации проводимости в области параболической квазищели в плотности локализованных состояний, в окрестности уровня Ферми.

3. В переходной области между  $T_a$  и  $T_c$  реализуются плавный переход электропроводности, обусловленной от механизма туннелирования с постоянной энергией активации к переменной энергии активации.

4. Предложена энергетическая модель структуры, объясняющая физические свойства керамических материалов, содержащих наночастицы металлов.

5. Показано, что высокое значение диэлектрической проницаемости в области ниже перколяционного порога в нанокompозитах, позволяет применять их в качестве новых материалов в электротехнике, а также относительно высокое значение термо-ЭДС в них позволяет применять их в качестве преобразователей тепловой энергии в электрическую.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований и полученных результатов по диссертации на тему: «Электрические свойства композиционных керамических материалов, содержащих микро- и наночастицы никеля» сделаны следующие выводы:

1. Выявлены закономерности в зависимостях электропроводности, диэлектрической проницаемости, теплопроводности и термо-эдс композиционных керамических материалов от объемного содержания частиц никеля. При приближении к порогу протекания экспериментально полученные зависимости проводимости и статической диэлектрической проницаемости от долевого содержания никеля в этих материалах отличаются от зависимостей, рассчитанных в рамках перколяционной теории, тем фактом, что кривая зависимости для диэлектрической проницаемости подобна кривой для электропроводности. Происхождение этого несоответствия объясняется образованием непрерывной пространственной структуры из туннельно-связанных проводников.

2. Впервые установлены два типа перколяционного порога в композиционных керамических материалах одного и того же состава, но с разными размерами частиц металлов. Один из них наблюдается при значениях  $V_c$ , что диктует классическая теория протекания, другой перколяционный порог ( $V_{cd}$ ) наблюдается при  $V_{cd} < V_c$ , что инициирует первый бесконечный кластер из туннельно-связанных проводников.

3. Установлено, что в керамических материалах, содержащих наночастицы никеля, в области ниже классического перколяционного порога - в высокотемпературной области ( $T \geq T_a$ ) - в электропроводность, наряду с туннелированием между ближайшими соседними частицами с постоянной энергией активации проводимости, даёт вклад и туннелирование носителей заряда между не ближайшими соседними частицами. А при сравнительно

низких температурах ( $T \leq T_c$ ) электроперенос в образцах осуществляется туннелированием носителей заряда с переменной энергией активации проводимости в области параболической квазищели в плотности локализованных состояний, в окрестности уровня Ферми.

4. Предложена энергетическая модель структуры, объясняющая физические свойства керамических материалов, содержащих наночастицы металлов.

5. Рассмотрена возможность применения теории протекания для изучения структуры, т.е. топологии БК в электропроводящих керамических материалах. Определена плотность, объемная доля, извилистость, объемная доля скелета и мертвых концов бесконечного кластера в зависимости от объемного содержания частиц никеля в таких системах. Вблизи порога протекания объемная доля скелета, принадлежащего БК, составляет ничтожную долю его полного объема, и основная масса БК сосредоточена в мертвых концах. Вблизи порога протекания в композитах, содержащих наночастицы никеля, бесконечный кластер более извилистее по сравнению с БК в композитах, содержащих микродисперсные частицы. Эти результаты показывают, что чем выше дисперсность, тем более извилистее бесконечный кластер в таких композитах.

6. Показано, что теплопроводность композиционных керамических материалов можно описать практически любой формулой, выведенной в рамках теории эффективной среды. Термо э.д.с металлсодержащих керамических материалов вблизи порога протекания имеет критический характер и согласуется с теорией протекания.

7. Показано, что высокое значение диэлектрической проницаемости в области ниже перколяционного порога в нанокompозитах, позволяет применять их в качестве новых материалов в электротехнике, а также

относительно высокое значение термо-ЭДС в них позволяет применять их в качестве преобразователей тепловой энергии в электрическую.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Эминов А.М. Современное состояние и перспективы развития композиционного керамического материаловедения в Узбекистане // Композиционные материалы. –Ташкент, 2002. -№ 3. -С. 8-11.
2. Карабаева М.А. Исследование электрических свойств керамических материалов, содержащих электропроводящие наполнители: Дис. канд. физ.-мат. наук. –Ташкент: ТашГУ, 1997. –С. 128.
3. Сканави Г.И. Физика диэлектриков. - Москва: Физматгиз, Ч. 1. 1949. –С. 500; Ч. 2. 1958. -С. 908.
4. Chao Charles T., Cann David P., Gall R. Bruce, Palaci Y. High- field grain boundary transport in semi conducting BaTiO<sub>3</sub> ceramics // J.Phys. D. -Bristol, 2004. -V. 37, N 3. -P. 416-421.
5. Абдуллаев Ж.З. О процессе спекаемости электрокерамических композиционных материалов, содержащих 2MgO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>5SiO<sub>2</sub> // Композиционные материалы. –Ташкент, 2006. - N 1. -С. 35-38.
6. Нигматов С.С. Перспективы развития основных направлений исследований по разработке наноконпозиционных материалов в Республике Узбекистан // Композиционные материалы. – Ташкент, 2007. - №3. -С. 4-7.
7. Адылов Г.Т., Рискиев Т.Т. О перспективе развития технологии производства конструкционной керамики и композиционных керамических материалов в Узбекистане.// Uzbek Journal of Physics.–Ташкент. 2000. - №2. - С. 152-161.
8. Makovec D., Drofenik M., Baker J. Fluorine as a donor depant in barium titanate ceramics// J. Amer. Ceram. Soc. -New Jersey, 2003.- V. 86, N 3. -P. 495-500.
9. Villegas M., Jardiel T., Caballero A., Fernandiz J.F. Electrical properties of bismuth titanate based ceramics with secondary phases // J. Electroceramics.- Cambridge, -2004. - N 1-3. -P. 543-548.



10. Рискиев Т.Т., Вагапов И.Х., Салихов Т.П.. Композиционные керамические материалы и новые решения актуальных проблем нефтегазовой промышленности Узбекистана // Композиционные материалы. –Ташкент, 2000. -N 1. -С. 11-22.
11. Park M. B., Chao N. H. Control of chemical and electrical features near the grain boundary of the semi conducting BaTiO<sub>3</sub> oxides // Apple Surface Sci. – Amsterdam. 2005.- V. 244, N 1-4. -P. 422- 425.
12. Wenhan Cui, Wang Xiaohui, Wu Yunyi, Luo Yun-Gang. Investigation of thickness dependence of electric properties of sol–gel BNT–BT thin films with stepwise crystallization // Journal- Ceramic Society Japan 2016. -V. 124, N 4. -P. 464-468.
13. Zia Z.- l., Chang Z.-g., Yang M.-l., Cui B., Xiang W.-m., Xibei d. b., Ziran K. b. Высокоэффективный керамический материал с положительным температурным BaTiO<sub>3</sub> обладающим низким удельным сопротивлением // J. Northwest Univ. Natur. Sci Ed. – Berlin, 2005. - Т. 35, N 2. -P. 174-176.
14. Li Zh. Ch., Zhang H., Bergman B. Microstructure and PTCR effect of La-doped BaPbO<sub>3</sub> ceramics // J. Mater.Sci. Mater. Elektron. – Berlin, 2004. - V. 15, N 3. -P. 183-186.
15. Hao S., Wei Y. Электрические характеристики и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия керамики BaTiO<sub>3</sub>, пропитанной Nd // Zongguo xitu xulbao. J. Chin. Rare Earth Soc.- Beijing, 2003. - Т. 21, N 2. -С. 184-187.
16. H.Bai, M.Zhang, Z.Xu, R.Chu, J.Hao, H.Li, Y.Gong. The effect of SiO<sub>2</sub> on electrical properties of low-temperature-sintered ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MnO<sub>2</sub>-based ceramics // Journal of the American Ceramic Society. –Guoron, 2017.- V. 100, N 3. -P. 1057-1064.
17. Keith G. M., Sarma K., Alford N. MsN., Sinclair D. C. Electrical properties of 6H- BaTi<sub>0,95</sub> M<sub>0,05</sub>O<sub>3</sub>-ceramics where M=Mn, Fe, Co and Ni // J. Electroceram, Cambridge. -2004. - V. 13, N 1-3. -P. 305-309.

18. Liu X., Liu Y., Cheng J., Mong G., Ha S. Electrical properties of pure and Sr-doped  $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ -ceramics // *Solid State Ionics*. – Amsterdam, 2003. - V. 156, N 1-2. -P. 197-200.
19. Trasse S., Puchinger M., Rossler E., Ziegler G. Electrical properties of amorphous  $\text{SiC}_{xx}\text{N}_y\text{H}_z$  – ceramics derived from polyvinylsilazane // *J. Eur. Ceram. Soc.* – Amsterdam, 2003. - V. 23, N 5. -P. 781-789.
20. Умако Н.М., Записис К.В., Косовудский И.Д. Электрофизические и диэлектрические свойства железосодержащих нанокomпозитов // *Письма в ЖТФ*. - Санкт-Петербург, 2003. -Т. 29, № 22. -С. 29-32.
21. Lu G.-M., Kim B.- H. Effects of thermal aging on temperature stability of  $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3+x(\text{wt}\%)\text{Cr}_2\text{O}_3$  ceramics // *Mater. Chem. And Phys.* – Amsterdam, 2005.- V. 91, N 1. -P. 233- 236.
22. Zeng X. H., Chen X. M., Wang T. Structures and dielectric properties of La/Sn Co-substituted  $\text{Ba}_4\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{Ta}_6\text{O}_{30}$  ceramics // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – Berlin, 2005.- V. 16, N 9. -P. 623-627.
23. Portelles J., Garsia S., Martiner E., Raymond O., Almodovar N. S., Heiras J. L., Siqueros J. M. Aging behavior in  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ti}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}\text{O}$  ceramics // *J. Apple. Phys.* -Argonne, 2005. - V. 97, N 5. -P. 054105/1-054105/5.
24. Chen Y., Dong X.-L., Liang R.-H., Li Z.-T., Wang Y.-L. Dielectric properties of  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3\text{Mg}_2\text{SiO}_4/\text{MgO}$  composite ceramics // *J. Apple. Phys.* - Argonne, 2005. - V. 98, N 6. -P. 064107/1-064107/5.
25. Zhou Z., Du P., Weng W., Han G. Dielectric properties of  $(0,5\text{BaO}-0,5\text{SrO}) [(1-y)\text{TiO}_2y\text{Nb}_2\text{O}_5]$  composite ceramics // *J. Chin. Ceram. Soc.*- Beijing, 2004. - V. 32, N 9. -P. 1054-1059.
26. Zhuo R.- h., Zhang H., Yang J.-f., Huang T.-H., Yuan R.-Zh. Preparation, Characterization and dielectric property of  $\text{Sr}_5\text{LaTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$  ceramics // *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* – Wuhan, 2004. -V. 19, N 3, -P. 48-50.
27. Sinha S.K., Choudhary R. N., Choudhary C. N., Sinha T. P. Structural and electrical behaviour of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Mo}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics // *J. Phys. and Chem. Solids.*- Amsterdam, 2002. - V. 63, N 2. -P. 323-329.

28. Sawada T., Ando A., Sakabe Y., Damjanovic D., Setler N. Properties of the elastic anomaly in SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> –based ceramics // Jap. J. Apple. Phys.–Tokyo, 2003. - V. 42, N 9. -P. 6094-6098.
29. Tsuzuki K., Kobayoshi T. Preparation and characterization of (Pb/La) (Zr, Ti)O<sub>3</sub> composites (9/65/35~6/65/35) // Jap. J. Apple Phys. P+1. – Tokyo, 2003. -V. 42, N 9 B. -P. 6027-6032.
30. Kim J.-S., Yoo S.-Y., Kim N.- K. Dielectric characteristics of Mg-replaced Pb[(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)<sub>0,2</sub> (Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)Ti<sub>0,2</sub>]O<sub>3</sub> ceramics // Mater. Res. Bull. - Amsterdam 2003. -V. 38, N 15. -P. 1957-1964.
31. Suchanicz J., Kusz J. Bohm H., Duda H., Mercurio J., Konieczny K. Structural and dielectric properties of (Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>)<sub>0,70</sub>Ba<sub>0,30</sub>TiO<sub>3</sub> // Eur. Ceram. Soc. – Amsterdam, 2003. -V. 23,N 10. -P. 1559-1564.
32. Li Y., Chen W., Zhou Z., Xu Q., Sun H., Xu R. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>)TiO<sub>3</sub>-NaNBO<sub>3</sub> ceramics // Mater. Sci. and. Eng. B. – Amsterdam, 2004. -V. 112,N 1. -P. 5-9.
33. Lim J.-B., Son J.-ok, Nahm S., Lee W.-S., Yoo M.-J., Gang N.-G., Lee H.-J., Kim Y.-S. Low temperature sintering of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –added Ba(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics // Jap. J. Apple. Phys. – Tokyo, 2004. -V. 43, N 8A. -P. 5388-5391.
34. Kumar N., Patterson E. A., Frömling T., Gorzkowski E. P., Eschbach P., Love I., Müller M. P., De Souza R. A., Tucker J., ReeseS. R., Cann D. P. Defect Mechanisms in BaTiO<sub>3</sub>-BiMO<sub>3</sub> Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – USA. 2018. -V. 101, N 6. -P. 2376-2390.
35. Zhang J., Zuo R. Octahedral distortion, phase structural stability, and microwave dielectric properties in equivalently substituted LaTiNbO<sub>6</sub> ceramics // Journal of the American Ceramic Society.–USA. 2017. -V.100, N 11. -P. 5249-5258.
36. Dang M., Ren H., Yao X., Peng H., Xie T., Lin H., Luo L. Investigation of phase composition and microwave dielectric properties of MgO□

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics with ultrahigh  $Q_f$  value // Journal of the American Ceramic Society. –USA. 2018. -V.101, N 7. -P. 3026-3031.

37. [Xiao-gang Zhao](#), [Peng Liu](#). Dielectric and electric relaxations induced by the complex defect clusters in (Yb+Nb) co-doped rutile TiO<sub>2</sub> ceramics // Journal of the American Ceramic Society.–USA. 2017. -[V.100, N 8](#). - P. 3505-3513.

38. Jian Zhang, Ruzhong Zuo. Sintering behavior, structural phase transition and microwave dielectric properties of La<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>TiNbO<sub>6-x/2</sub> ceramics // Journal of the American Ceramic Society.–USA. 2017. - V.100, N 9. –P. 4362-4365

39. Gao X.S., Xue J. M., Ting Y., Shen Z. X., Wang J. Dielectric behaviors and phase separation in Pb(Ni<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>- PbTiO<sub>3</sub> // 3 Asian Meeting on Electroceramics 7-11 Dec 2003.- Ceram. Int.- Singapore, 2004. - V. 30, N 7. - P.1361-1364.

40. Жогал. В., Шильников Ф.В., Шпейзман В.В., Панкова Г.Г. Кинетика разрушения пьезокерамика при действии электрического поля // Изв. Вузов. Физ. – Томск, 2004. - Т. 47, N 2. -С. 54-56.

41. Chu B.-Z., Chen D.-R., Li G.-R., Yin Q.-R. Electrical properties of Na<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. – Amsterdam, 2002. - V. 22, N 13. -P. 2115-2121.

42. Takahashi H., Tukamoto Sh., Qiu Z., Tani Z., Sukigara T. Property of composite ceramics composed of single crystals and ceramic matrix using hybrid sintering // Jap. J. Apple. Phys. – Tokyo, 2003. - V. 42, N 9. B. -P. 6055-6058.

43. Hayashi T., Tomirawa J., Hasegawa T., Akiyama Y. Low-temperature fabrication of Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>)O<sub>3</sub> ceramics with LiBiO<sub>2</sub> as a sintering aid // J. Eur. Ceram. Soc. – Amsterdam, 2004. -V. 24, N 6. -P. 1037-1039.

44. Randall C.A., Eitel R.E., ShROUT T.R., Woodward D.I., Reaney I.M. Transmission electron microscopy investigation of the high temperature BiScO<sub>3</sub>-

PbTiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramic system // J. Appl. Phys. –Argonne, 2003. -V. 93, N 11. -P. 9271-9274.

45. Zhen F., Yuan R., Li X., Li Z., Tao X., Zheng Q. Zh. Ch.-G. Electrical properties of laser- synthesized aluminium oxide- tungsten oxide ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. -New Jersey, 1998. - V. 81, N 9. -P. 2443-2448.

46. Каллаев С.Н., Гаджиев А., Камиллов И.К., Омаров З.М., Садыков С.А. Аномалии теплопроводности и теплового расширения сегнетокерамики на основе ЦТС // 4 Международный семинар по физике сегнетоэластиков: Тез. докл. Воронеж, 2003. -Изд. АН, сер. Физ. РАН, 2004. - Т. 68, № 7. -С. 979-981.

47. Jana A., Kundu T. K., Prahari S. K., Charravarty D. Dielectric behavior of Fe-ion- doped BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles // J. Appl. Phys. -Argonne, 2005. - V. 97, N 4. -P. 044311/1-044311/6.

48. Forrester J. S., Zobec J. S., Phelan D., Kisi E. H. Syntesis of PbTiO<sub>3</sub> ceramics using mechanical alloying and solid state sintering // J. Solid State Chem. - Amsterdam, 2004. - V. 177, N 10. -P. 3553-3559.

49. Сорокин О. Ю., Гращенко Д. В., Солнцев С.С., С. А. Евдокимов. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ". - Москва, 2014. - №6. -С.8

50. Розин А.Е., Усатый С.Г., Прыщак В., Чугунов С.Н. Реологическая наследственность сегнетокерамических материалов // Сб. науч. трудов. Т. 1. секц. Наноматериалы и технологии порошковая металлургия. -Волгоград: Изд-во Волг. ГТУ, 2004. -С. 246-248.

51. Butko U.I., Gololov Yu. P., Yakumenko Yu. I. Features of acoustic properties of ceramics BaLa<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> in the temperature range 100-300 K // Укр. Физ. Ж. – Киев, 2004. - Т. 49, N 8. -С. 791-793.

52. Каланов М.У., Пайзуллахонов М.С., Хайдаров Т.Х., Ахмедов Э.И., Рустамова В.М., Умматов Х.Д. Влияние термического напряжения на

структуру и свойства иттриевой керамики. // Uzbek Journal of Physics.– Ташкент, 2000. - №2. - С.162-167.

53. Каланов М.У., Ибрагимова Э.М. Перовскитовая фаза металлооксидной иттриевой керамики. // Письма в ЖТФ. – Москва, 2002.- Т.28, №. 8.- С. 1-7.

54. Mgbemere H.E., Schneider G.A., Schmitt L., Hinterstein M. Electric-Field-Induced Phase Transition in Mn-Doped ( $K_{0,48}Na_{0,48}Li_{0,04}$ )  $NbO_3$  Lead-Free Ceramics // J. Ceram. Sci. Tech. – Germany, 2017. - V.08, N 01. -P. 45-52.

55. Karhu M., Lagerbom J., Kivikytö-Reponen P., Ismailov A., Levänen E. Reaction Heat Utilization in Aluminosilicate-Based Ceramics Synthesis and Sintering // J. Ceram. Sci. Tech. - Germany, 2017. - V.08, N 01. -P. 101-112.

56. Jie Yin, Chunlin Zhao, Yuxing Zhang, Jiagang Wu. Composition-Induced Phase Transitions and Enhanced Electrical Properties in Bismuth Sodium Titanate Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. –USA, 2017.- V.100, N 12. - P. 5601-5609.

57. Qiang Li, Jianxin Wei, Tinglong Tu, Jinrong Cheng, Jianguo Chen. Remarkable piezoelectricity and stable high-temperature dielectric properties of quenched  $BiFeO_3$ – $BaTiO_3$  ceramics // [Journal of the American Ceramic Society](#). – USA, 2017. - [V.100, N 12](#). - P. 5573-5583.

58. Shenglan Hao, Jinhong Li, Pei Yang, Lingling Wei, Zupei Yang. Enhanced electrical properties and strong red light-emitting in  $Eu^{3+}$ -doped  $Sr_{1,90}Ca_{0,15}Na_{0,9}Nb_5O_{15}$  ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – USA, 2017. - V. 100, N 12. –P. 5620-5628.

59. Laijun Liu, Shaokai Ren, Jie Zhang, Biaolin Peng, Liang Fang, Dawei Wang. Revisiting the temperature-dependent dielectric permittivity of  $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  // [Journal of the American Ceramic Society](#). – USA, 2018. - V. 101, N 6. -P. 2408-2416.

60. Xin Nie, Shiguang Yan, Shaobo Guo, Fei Cao, Chunhua Yao, Chaoliang Mao, Xianlin Dong, Genshui Wang. The influence of phase transition

on electrocaloric effect in lead-free  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – USA, 2017. - V.100, N 11. –P. 5202-5210.

61. Hahn H., Winterer M., Keiderling V., Wiedenmann A., Keiderling U., Seydel J. SANS investigation of the dynamic sintering behavior of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3$  –doped  $\text{ZrO}_2$  ceramics with high time resolution // B.r Hahn-Meither-Inst. – Berlin, 2001. -N 584. -P.204.

62. Cai Zh., Lu W., Feng Y. Electronic ceramic  $\text{BaTiO}_3$ ; synthesis, dielectric and ferroelectric properties // J. Nature Sci. Nanjing Norm. Univ. – Beijing, 2004. Б. -N 2. -P. 27-30.

63. Zhao Zh., Cui R., Meng F., Zao B., Yu H., Zhou Zh. Nanometr silicon thin films prepared by HT sputtering at low temperature // Appl. Surface. Sci. - Amsterdam, 2004. - V. 229, N 1-4. -P.30-33.

64. Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л., УсмановТ. Нелинейное поглощение в диэлектрических слоях, содержащих наночастицы меди //Физика твердого тела. -Санкт-Петербург, 2003. -Т. 45, Вып.7. -С. 1292-1296.

65. Гульбин В.Н., Попов В.А. Металлометричные композиты, армированные керамическими наночастицами // Материалы VII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. – Москва: Применение наноматериалов в практике, 2006. -N 5. -С. 298.

66. Степанова Ю.О., Буякова С.П., Кульков С.Н. Пористая нанокристаллическая керамика для эндопротезирования // Материалы VII Всероссийской конференции «Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем. – Москва: Применение наноматериалов в практике, 2006. -N 5. -С. 297.

67. Анисимов В.Ж., Буякова С.П., Кульков С.Н. Пористая керамика из нанокристаллического порошка  $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$  // Материалы VII Всероссийской конференции «Физико-химия ультрадисперсных (нано-)

систем. – Москва: Применение наноматериалов в практике, 2006. -N 5. -С. 296.

68. Небера А.Л., Маркушкин Ю.Е., Азаров В.Д., Ермолаев Н.М. Мелкодисперсные танталовые порошки для высокочастотных конденсаторов // Материалы VII Всероссийской конференции «Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем. – Москва: Применение наноматериалов в практике, 2006. -№ 5. -С. 280-281.

69. Степанов А.Л., Хайбуллин Р.И., Рамеев Б.З., Рейнхолдт А., Крейбиг У. Синтез и измерения магнитных свойств наночастиц никеля во фториде магния // ПЖТФ. - Санкт-Петербург, 2004. - Т. 30, Вып. 4. -С. 49.

70. Тихомиров С.А. Закономерности консолидации металлических нанопорошков никеля и железа: Дис. .... канд. тех. наук. –Москва: ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, 2007. -161 с.

71. Невоннен О.В. Активированный синтез спекания керамических материалов систем  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  и  $Al_2O_3-ZrO_2$  с добавками нанопорошка алюминия: Дис. канд. тех. наук. – Томск: ТПУ, 2006. -185 С.

72. Кезиков А.Н. Синтез и исследование свойств стабильных наночастиц палладия и нанокompозитов на их основе // Дис. канд. хим. наук. –Москва: Институт Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2006. -110 С.

73. Sen Sh., Choudhary R.N.P., Trafdor A., Pramanik P. Novel technique for synthesis and characterization of nanosized  $Ba_{1-x}Sr_xSn_{0,15}Ti_{0,85}O_3$  ceramics // Phys. Status Solids. A. –Berlin, 2004. -V. 201, N 5. -P. 937-943.

74. Запис К.В., Джумалиев А.С., Ушаков Н.М., Кособудский И.Д. Медьсодержащие нанокompозиты. Синтез и исследование состава // ПЖТФ. - Санкт-Петербург, 2004. - Т. 30, Вып.11. -С. 89.

75. Кособудский И.Д. Ультрадисперсные магнитные системы на основе d – и f – металлов: Дисс. .... док. хим. наук. -Саратов: СГУ, 2000. - 329с



76. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling // Progress in Mater. Science, -2001. V.46. N 1-2. -P. 1-184.
77. Hansen M.F., Vecchio K.S., Parker F.T., Berkowitz A.E., Lavernia E. Amorphous soft magnetic particles produced by spark erosion // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. –Elsevier, 2003. - V.96. - P. 254-255.
78. Асанов У.А., Сулайманкулова С.К., Сакавов И.Е., Адылов С.А. Сульфидообразование в условиях электроэрозии металлов. - Фрунзе: Илим, 1989. - 203 с.
79. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Рос.хим.журн. – М.:Химия, 2000. – т.XLIV, №6. -С. 23.
80. Губин С.П., Кособудский И.Д. Металлические кластеры в полимерных матрицах // Успехи химии. – Москва, 1983. - №52. -С. 766–774.
81. Губин С.П., Козинкин А.В., Афанасьев М.И., Попова Н.А., Север О.В., Шуваев А.Т., Цирлин А.М. Кластеры в полимерной матрице // Неорганические материалы. – Москва, 1999. - Т.35, № 2. -С.244-247
82. Yin J.S. and Wang Z.L. Preparation of Self-Assembled Cobalt Nanocrystal Arrays // Nanostruct. Mater. – Elsevier, 1999. -V. 10, N 7. -P. 845–852.
83. Li Y., Liao H., Ding Y., Fan Y., Zang Y., Qian Y. Solvothermal elemental direct reaction to CdE (E= S, Se, Te) semiconductor nanorod // Inorg. Chem. – Moscow, 1999. - V. 38. -P. 1382.
84. Ruach-Nir I., Zhang Y., Popovitz-Biro R., Rubinstein I., Hodes G.J. Shape Control in Electrodeposited, Epitaxial CdSe Nanocrystals on (111) Gold // The Journal of Physical Chemistry B. – USA, 2003. - V.107, N 10. -P. 2174-2179.
85. Gautam U.K., Ghosh M., R.Rao C.N. A strategy for the synthesis of nanocrystal films of metal chalcogenides and oxides by employing the liquid-liquid interface // Chem. Phys. Lett. – Elsevier, 2003. - V. 381. -P. 1
86. Deng Z.X., Li L., Li Y. Novel inorganic–organic-layered structures: crystallographic understanding of both phase and morphology formations of one-

dimensional CdE (E = S, Se, Te) nanorods in ethylenediamine // Inorg Chem. – USA, 2003. - V. 42. - P. 2331–2341.

87. Qi Jianquan, Li Longtu, Wang Yongli, Gui Zhilun. Preparation of nanoscaled BaTiO<sub>3</sub> powders by DSS method near room temperature under normal pressure // J.Crist. Growth. - Amsterdam, 2004. - V. 260, N 3-4. -P.551-556.

88. Gu Ch., Guo Ch., Dong X., Hu Zh., Wu P., Su Zh., Lu Y., Xu B., Yu Zh., Liu A. Core-shell structured iron-containing ceramic nanoparticles: Facile fabrication and excellent electromagnetic absorption //Journal of the American Ceramic Society. – USA, 2019. - V.102, N 12. -P. 7098-7107.

89. Arcaro S., Nieto M. I., Neto João B.R., Novaes de Oliveira A.P., Moreno R. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticulate LZS Glass–Ceramic Matrix Composites for Production of Multilayered Materials // Journal of the American Ceramic Society. - USA, 2016. - V. 99, N 11. -P. 3573-3580.

90. Хакимов З.М., Терещук П.Л., Мухтаров А.П., Умарова Ф.Т., Свихарт М.Т. Структура и свойства кремниевых наночастиц. // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2006. - №1-2. -С. 20-25.

91. Грибов Б. Г., Зиновьев К. В., Калашник О. Н., Герасименко Н. Н., Смирнов Д. И., Суханов В. Н., Кононов Н. Н., Дорофеев С. Г. Получение наночастиц кремния для использования в солнечных элементах. // Известия высших учебных заведений. Электроника. – Москва. 2016. - Т.21, №4. -С. 316-324.

92. Абдуллаев Ж.З., Нигматов С.С., Абдуллаева Р.И., Туляганова В.С.// Композиционный электрокерамический материал // Композиционные материалы. – Ташкент, 2005. - №2. -С. 4-6.

93. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат, 1982. –С. 320.

94. Одолевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. Матричные двухфазные системы с невытянутыми включениями // ЖТФ. – Санкт-Петербург, 1951.- Т.21. №6. –С. 667-677.

95. Харитонов Е.В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. - М.: Радио и связь, 1983. –С.128.
96. Векслер В.А., Тонгоногов М.П. Обобщенная проводимость и угол диэлектрических потерь в гетерогенных матричных системах // Журнал тех. физики. - Санкт-Петербург, 1979. - Т. 49, №1. –С. 12-18.
97. Буевич Ю.А. Об эффективной теплопроводности, диэлектрической проницаемости и электропроводности зернистых материалов в стационарных условиях // Коллоид. журнал. – Москва, 1973. – Т.35. –С.633-644.
98. Васильев Л.Л., Танаева С.А. Теплофизические свойства пористых материалов. - Минск: Наука и техника, 1971. –С.268.
99. Алексеев А.Г., Корнев А.Е. Магнитные эластомеры. – М.: Химия, 1987. -С.239.
100. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. - Л.: Энергия,1974. –С.264.
101. Алексеев А.Г., Корнев А.Е. Эластичные магнитные материалы. – М.: Химия, 1976. –С. 199.
102. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Проводимость неоднородных систем // Инж. физ. журнал. – Минск, 1979. –С. 901-909.
103. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физ. наук. – Москва, 1975. –Т. 117, №3. –С. 401-435.
104. Efros A.L., Shklovskiy V.I. Critical behavior of conductivity and dielectric constant near the metal-nou metal transition threshold // Phys. stat. sol (b). – Berlin, 1976. - V.76. –P.475-486.
105. Киркпатрик С. Перколяция и проводимость // В. сб. Теория и свойства неупорядоченных материалов. Под. Ред. В.Л. Бонч-Бруевича. –М.: Мир, 1977. –С. 249-293.

106. Шкловский Б.И. Критическое поведение коэффициента Холла вблизи порога протекания // Журн. эксперт. и теорет. физики. – Москва, 1977. – Т. 72, №1. –С. 287-295.
107. Колосова Н.Н., Бойцов К.А. Электропроводность бинарных композиционных материалов с сильно неоднородными свойствами компонентов // ФТТ. – Москва, 1979. –Т.21, №8. –С. 2314-2317.
108. Webman I., Jortner J., Cohen M. H. Electronic Transport in Alkali-Tungsten Bronzes // Physical Rev. B. Solid Stat. – USA, 1976. –V.13, N 2. –P. 713-724.
109. Дульнев Г.Н. Коэффициент переноса в неоднородных средах. – Ленинград, 1979. -С.64.
110. Абдурахманова М.К., Зайнутдинов А.Х., Умаров А.В., Абдурахманов У., Магруппов М.А. Температурная зависимость проводимости полимерных композиционных материалов на основе полиарилата и высокодисперсного никеля // Высокомолекулярные соединения. – Москва, 1987. -Т.29. В.7. -С. 537-539.
111. Efros A. L. and Shklovskii B. I., “Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold // Phys. stat. sol (b).- Berlin, 1976. - V.76. -P.475-485.
112. Абдурахманов У., Зайнутдинов А.Х., Камиллов Ш.Х., Магруппов М.А. Исследование структуры наполненных высокодисперсным железом полимеров в рамках теории протекания // Высокомолекулярные соединения. – Москва, 1988. –(А) 30, №6. –С.1234-1238.
113. Umar Abdurakhmanov, Yayra Rakhimova, Munira Karabaeva, Maksudbek Baydjanov, and Shamil Sharipov. Conductivity and permittivity of nickel-nanoparticle-containing ceramic materials in the vicinity of percolation threshold // J. Am. Ceram. Soc. – Malden, 2006. - V. 89, N 9. -P. 2946-2948.
114. Shklovskii B.I., Efros A.L. Electronic Properties of Doped Semiconductors. – Berlin: Springer, 1984. - V.45, N.1. -P. 388.

115. Balberg I., Azulay D., Toker D., Millo O. Percolation and tunneling in composite materials // *Int. J.Mod. Phys. B.* -2004. -V.18, N 15. –P. 2091-2121.
116. Рахимова Я.М. Термо-ЭДС и теплопроводность керамических материалов, содержащих наночастицы металлов // “Роль ученых женщин в развитии науки и техники”: Сб. труд. науч. пр. конф. 14-15 февраля 2008. – Ташкент, 2008. – С. 137-139.
117. Abdurakhmanov U., Rakhimova Y.M. and Gafurjan Mukhamedov, Isaac Balberg. Temperature Dependence of the Conductivity in Ceramic Materials Containing Nickel Nanoparticles // *J. Am. Ceram. Soc.* – Malden, 2009. - V.92, N 3. - P. 661-664.
118. Скал А.С. Критическое поведение термоэдс бинарных композитных материалов // *ЖЭТФ.* – Москва,1985. - Т.88. -В.2. - С.516-521
119. Балагуров Б.Я. К теории термоэлектрических свойств двухкомпонентных сред // *ФТП.* – Москва,1986. - Т.20, №7. -С. 1276-1280.
120. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. – М.: Химия,1984.- С. 240.
121. Abeles B., Sheng P., Coutts M. D. and Arie Y. Structural and electrical properties of granular metal films // *Advances in Phys.* - United Kingdom, 1975. - V.24, N 3. -P 407-461.
122. Abdurakhmanov U., Zabrodskii A. G., Magrupov M. A. Umarov A.V. Прыжковая проводимость и переход металл-диэлектрик в полупроводниковых пирополимерах // *Solid State Physics.*- Санкт-Петербург, 1986. - V. 28, № 12. -P. 3680-3686.
123. Zabrodskii A.G. Hopping conductivity and density of states near the Fermi Level, Physics and technics of semiconductors // *Sov. Phys. Semiconductors.* -1977. -V.11, № 3. -P.595.
124. Зайнутдинов А.Х., Касымов А.А., Магруппов М.А. Мирходжаев А.М. Экспериментальные исследования критического поведения термо - ЭДС бинарных композитных материалов // *Письма в ЖТФ.* - 1991. - Т. 17, №18. – С. 60-63

125. Karabaeva M.A. Abdurakhmanov U. Kamilov SH. Studies of the structure of ceramic materials containing molybdenum particles within the framework of theory of non-homogeneous system // Turkish journal of physics. – Ankara, 1998. - V.22, N 8. -P. 777-481.

126. Рахимова Я., Карабаева М., Шарипов Ш., Абдурахманов У. Особенности диэлектрической проницаемости композиционных керамических материалов, содержащих наночастицы никеля // Доклады Академия Наук. – Ташкент, 2006. - №2. - С. 33-35.

127. Рахимова Я.М., Даминов А.Г., Абдурахманов У., Мухамедов Г.И. Преобразователи тепловой энергии в электрическую на основе керамических материалов, содержащих наночастицы металлов // Вестник. НУУз. – Ташкент, 2009.-№2. - С. 121-125.

128. Abdurakhmanov U., Rakhimova Ya., Balberg I. Topology of infinite cluster in ceramic materials containing micro- and nano-particles of nickel. Uzbek Journal of Physics. –Tashkent, 2019. – vol. 21, No 4. - pp. 208-219.

129. Рахимова Я.М., Юсупов Б.Д., Карабаева М.А., Абдурахманов У. Электропроводность керамических материалов, содержащих частицы органических и неорганических проводящих наполнителей // Композиционные материалы. – Ташкент, 2005. - № 2. - С. 37-39.