Секция 1

Физические науки

1.1 Теоретическая физика

Научная статья
УДК 537.9
ББК 22.313
ГРНТИ 29.19.09
ВАК 1.3.3.
PACS 65.40.-b
OCIS 160.4236
MSC 78A25

Исследование физических свойств мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики

К. К. Алтунин, З. А. Толянина [1]

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ульяновский государственный педагогический университет имени И. Н. Ульянова», 432071, Ульяновск, Россия

Поступила в редакцию 10 мая 2026 года
После переработки 12 мая 2026 года
Опубликована 30 июня 2026 года

Аннотация. Рассмотрены физические свойства мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики. Разработана теоретическая модель термоэлектрических процессов в мезоскопических системах на основе нанокристаллической керамики. Разработана компьютерная программа для описания термоэлектрических процессов в мезоскопических системах на основе нанокристаллической керамики. Проведены численные расчёты термоэлектрической добротности мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики.

Ключевые слова: нанокристаллическая керамика, мезоскопическая система, термоэлектрическая добротность, теоретическая модель термоэлектрических процессов, нанокристаллит

[1] E-mail: ms.zinaida.tolyanina@yandex.ru

Введение

В работе рассматриваются основные физические свойства мезоскопических систем. Мезоскопические системы на основе нанокристаллической керамики представляют значительный интерес для современной материаловедения и физики конденсированного состояния. Уникальные свойства таких систем возникают на стыке объёмных и наноразмерных эффектов, когда характерный размер структурных элементов (нанокристаллитов) становится сопоставимым с длинами свободного пробега носителей заряда, длиной волны фононов или длиной когерентности. Это приводит к модификации спектра электронных и фононных состояний, изменению механизмов рассеяния и, как следствие, к существенной трансформации термоэлектрических, термомагнитных и термооптических характеристик материала. Теоретическое описание подобных систем требует учёта дискретного спектра в нанокристаллитах, туннелирования через границы зёрен, а также вклада межфазных границ и дефектов в процессы переноса. Численное моделирование позволяет не только проверить адекватность аналитических моделей, но и исследовать системы со сложной геометрией и распределением дефектов, что затруднительно для чисто аналитических подходов.

Целью исследования является описание физических свойств мезоскопических систем.

В соответствии с целью исследования поставлены следующие задачи:

1. проанализировать литературу по физике мезоскопических систем,
2. разработать теоретическую модель физических процессов и явлений в мезоскопических системах на основе нанокристаллической керамики,
3. провести численные расчёты набора физических характеристик мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики.

Используя математическую модель физических процессов в мезоскопических системах необходимо рассчитать набор эффективных характеристик с помощью компьютерных методов.

Объектом исследованием является мезоскопическая система. Предметом исследованием являются совокупность физических процессов в мезоскопических системах на основе нанокристаллической керамики.

Гипотеза исследования заключается в том, что процесс прогнозирования физических свойств мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики будет возможен при условии построения теоретической модели физических процессов в мезоскопических системах и проведении численных расчётов физических характеристик мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики.

В качестве методов исследования выбраны теоретические, численные и компьютерные методы физики мезоскопических систем. В качестве материалов исследования выбраны мезоскопические материалы.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что результаты численных расчётов могут помочь в развитии новой теории физических свойств мезоскопических систем.

Практическая значимость исследования заключается в том, что теоретические и численные результаты могут быть использованы в курсе теоретической физики. Результаты анализа термоэлектрических, термомагнитных и термооптических явлений в мезоскопических системах могут быть использованы для проектирования новых материалов с улучшенными характеристиками для применения в термоэлектрических генераторах, магнитных датчиках и оптических модуляторах. Мезоскопические системы на основе нанокристаллической керамики представляют собой перспективное направление

материаловедения, где уникальное сочетание структурных, механических и функциональных свойств открывает возможности для решения актуальных задач в различных высокотехнологичных областях. Практическая значимость этих исследований обусловлена прежде всего тем, что нанокристаллическая керамика демонстрирует принципиально иные характеристики по сравнению с традиционными поликристаллическими материалами. Малые размеры зёрен (обычно от 1 до 100 нм) приводят к значительному увеличению доли границ зёрен и тройных стыков, что существенно влияет на диффузионные процессы, прочностные свойства и электрофизические параметры. Например, высокая плотность границ зёрен облегчает массоперенос и фазовые превращения, что позволяет создавать материалы с управляемыми кинетическими свойствами, а также снижать температуры спекания, что критически важно для энергоэффективных технологий производства нанокристаллической керамики. Особое внимание в последние годы уделяется мезоскопическим системам, где нанокристаллическая керамика сочетается с функциональными добавками или формирует композитные структуры. Такие системы находят применение в энергетике, в частности, в создании высокоэффективных электролитов для твердотельных батарей и топливных элементов.

Обзор литературы

Обзор современных научных исследований физических свойств мезоскопических систем отражает интенсивное развитие этого междисциплинарного направления на стыке конденсированного состояния вещества, нанофизики и квантовой теории транспорта. Мезоскопические системы, характеризующиеся размерами, сопоставимыми с длиной когерентности и фазовой релаксации (от нескольких нанометров до микрон), демонстрируют уникальные явления, где квантовые эффекты проявляются макроскопически, но остаются чувствительными к деталям микроструктуры и внешних воздействий. В последние годы мезоскопические системы, размеры которых находятся в промежуточном диапазоне между микроструктурами и наноструктурами (от нескольких нанометров до микрон), привлекают пристальное внимание исследователей благодаря уникальному сочетанию квантовых и классических свойств. Современные работы в области физики мезоскопических систем демонстрируют, что именно в этом масштабе проявляются фундаментальные эффекты, которые невозможно объяснить в рамках ни чисто макроскопических, ни чисто наноскопических моделей. Одним из ключевых направлений остаётся исследование квантового хаоса и флуктуаций проводимости, где экспериментальные данные часто подтверждают теоретические предсказания о переходе между универсальными классами симметрии в теории случайных матриц.

Мезоскопические системы и структуры на основе нанокристаллической керамики представляют собой уникальный класс материалов, свойства которых определяются промежуточным (мезоскопическим) масштабом — обычно от 10 до 100 нм. На этом уровне классические законы сплошных сред пересекаются с квантово-размерными эффектами, что кардинально меняет механические, электронные и термические свойства дефектных и межгранульных границ [1]. Современные керамические материалы и устройства требуют повышения надёжности и устойчивости к повреждениям. Помимо прочных связей, существуют примеры, демонстрирующие превосходные механические свойства наноструктурированной керамики, такие как устойчивые к повреждениям керамические аэрогели, способные выдерживать высокие деформации без растрескивания, и локальная пластичность в плотной нанокристаллической керамике. В статье [1] рассмотрены последние достижения. В статье [1] обсуждаются три темы: высокоэластичные нановолоконные керамические аэрогели, несущая нагрузку нанокерамика с улучшенными механическими свойствами и использование инструментария моделирования с помощью машинного обучения для понимания взаимосвязи между структурой,

механизмами деформации и свойствами микроструктуры.

Присущая керамическим материалам хрупкость представляет собой существенное препятствие для их широкого практического применения [2, 3]. Прочная химическая связь, включающая ионные и ковалентные связи, а также жёстко упорядоченная кристаллическая структура, лишенная механизма скольжения, обуславливают характерную высокую твёрдость и хрупкость керамики. Следовательно, эти материалы подвержены разрушению под воздействием внешних ударов или напряжений. Для преодоления этой проблемы исследователи постоянно изучают новые конструкции наноструктур и методы получения материалов, направленные на создание устойчивой к повреждениям керамики, улучшение её механических свойств и расширение области применения [4, 5]. Кроме того, постоянно развивающиеся технологии машинного обучения и моделирования открывают новые перспективы для исследований нанокерамики.

За последние два десятилетия нанокерамика стала новой категорией конструкционных керамических материалов, отличающихся от традиционной керамики. Нанокерамика, характеризующаяся наноразмерными включениями и структурами, включая размер зёрен, множество фаз и дефекты размером менее 100 нм, демонстрирует значительные улучшения механических свойств, термостойкости и обрабатываемости. Благодаря непрерывному развитию передовых технологий синтеза и характеризации керамики, нанокерамика постепенно заняла решающую роль в различных областях, таких как конструкционные детали, электроника и энергетика [6, 7].

В статье [8] представлен обзор механизмов уплотнения оксидных нанопорошков. В статье [8] показано, что на мезоуровне ключевую роль играют кооперативная перегруппировка наночастиц, зернограничная диффузия и пластическая деформация. В статье [8] рассмотрены передовые методы (искровое плазменное спекание, микроволновое спекание), которые позволяют достичь полной плотности тела, подавляя нежелательный рост зёрен за счёт высокой скорости нагрева. Зависимость свойств от размера и масштаб их изменения делают всю область наноматериалов невероятно захватывающей; тот факт, что такие изменения свойств могут быть достигнуты с помощью очень малых долей наноматериалов, также способствует этому. Однако в случае с керамическими материалами ситуация иная. Изменение стабильности керамических фаз на наномасштабе и сложность высокотемпературных процессов обработки керамики — две ключевые причины, по которым нанокерамический сектор не всегда может давать ожидаемые результаты. Неожиданная фаза, микроструктура или локальные колебания состава — все это может сделать керамическую систему гетерогенной на наномасштабе. Важной задачей, однако, остаётся выявление этих гетерогенностей, их понимание (причины их возникновения) и их использование (по возможности) в интересах.

В статье [9] представлены многочисленные примеры исследований факторов, влияющих на наномасштабные гетерогенности в керамике. В статье [9] подчёркивается роль сырья, его синтеза и технологических факторов, а также возможности и ограничения традиционных аналитических инструментов при изучении подобных сложных явлений. Обсуждается влияние этих неоднородностей на отдельные свойства (например, как барьер или преимущество). Примеры исследований наноразмерных неоднородностей представлены в непредвзятой форме, чтобы проиллюстрировать их влияние в обоих направлениях (например, как барьер или преимущество). Поскольку неоднородности в нанокерамике ранее не изучались методически (в отличие от полимеров или металлов), статья [9] призвана послужить основой для начала подобных исследований.

Локализация деформации в полосах сдвига широко наблюдается перед интенсивным повреждением и разрушением в пластичных или зернистых материалах. Однако механизмы образования полос сдвига, как правило, неизвестны. В статье [10] показано, что нанокристаллические керамические наностолбики из ZrN разрушаются в результате

образования полос сдвига под действием сжатия. В статье [10] эволюция микроструктуры всего процесса образования полос сдвига отслеживалась с помощью электронной микроскопии и дифракции. В статье [10] показано, что наностолбики деформируются посредством ряда зернистых процессов, обусловленных прерывистым зарождением и распространением дислокаций. Падение напряжения, связанное с дислокационными процессами, относительно невелико, поскольку дислокационные лавины ограничены в нанокристаллической керамике из-за влияния размера нанозёрен. В областях образования полос сдвига обнаружены локализованные и кооперативные зернистые процессы, а также нанотрещины. В статье [10] предложена модель образования полос сдвига и нанотрещин. Таким образом, полученные в статье [10] результаты впервые демонстрируют пространственную и временную природу прерывистой гранулярной активности, приводящей к образованию полос сдвига в нанокристаллической керамике.

Сегрегация легирующих примесей, электрический заряд которых отличается от заряда исходных ионов, и образование слоя пространственного заряда индуцируют локальное электрическое поле в области границ зёрен. В зависимости от валентности и локального электростатического потенциала, носители заряда, контролирующие диффузионную ползучесть, могут либо накапливаться, либо истощаться в этом слое пространственного заряда, и скорость ползучести соответственно увеличивается или уменьшается. Недавно была разработана модель для изучения влияния локального электрического поля, индуцированного сегрегацией, на диффузионную ползучесть нанокристаллической керамики со сферическими зернами. Однако для получения аналитических решений в существующем анализе предполагалось, что размер зерна значительно превышает ширину слоя пространственного заряда. Это предположение может стать неприемлемым для нанокристаллических материалов по мере уменьшения размера зерна; поэтому в статье [11] используется численный метод для решения существующих уравнений без этого предположения. На примере тетрагонального диоксида циркония оксида иттрия показано, что разница между существующими приближенными аналитическими решениями и полученными численными результатами является существенной, когда размер зерна составляет менее 50 нм.

В статье [12] представлены результаты исследования поведения дефектов в наноматериалах на основе диоксида циркония: нанопорошках диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, полученных методом прессования, с различным содержанием Y_2O_3, и керамике, полученной путем спекания нанопорошков диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Кроме того, были исследованы монокристаллы диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. В качестве основных инструментов в статье [12] использовались методы аннигиляции позитронов, включая измерение времени жизни позитронов и доплеровского уширения совпадений с использованием обычного источника позитронов, а также эксперименты по доплеровскому уширению на моноэнергетическом пучке позитронов. В статье [12] эти методы были дополнены наблюдениями с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. В статье [12] для лучшего подтверждения интерпретации экспериментальных данных были выполнены современные теоретические расчёты параметров позитронов для идеальной решётки ZrO_2 и выбранных конфигураций дефектов в диоксиде циркония, стабилизированном оксидом иттрия. В статье [12] показано, что ни кислородные вакансии, ни их нейтральные комплексы с замещающими атомами иттрия не способны захватывать позитроны. С другой стороны, вакансии циркония представляют собой глубокие ловушки для позитронов и, очевидно, ответственны за насыщенный захват позитронов, наблюдаемый в монокристаллах диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

В статье [13] предложена модель, описывающая образование наноразмерных трещин

в деформированных нанокристаллических металлах и керамике. В рамках модели трещины образуются в суперпозиции полей напряжений межфазных краевых дислокаций и дисклинационных диполей, образующихся на границах раздела (зёрен и межфазных границах) при пластической деформации нанокристаллических металлов и керамики. В статье [13] теоретически показано, что образование трещин при таких дислокационно-дисклинационных конфигурациях энергетически выгодно в нанокристаллическом никеле и нанокерамике на основе карбида кремния и оксида алюминия в широких диапазонах их структурных параметров.

В плотной керамике $BaTiO_3$ с уменьшением размера зёрен от 1200 нм до 50 нм наблюдалось прогрессивное снижение тетрагональной деформации, теплоты перехода, температуры Кюри и относительной диэлектрической постоянной. Корреляции между размером зёрен, степенью тетрагональной деформации и сегнетоэлектрическими свойствами убедительно подтверждают существование внутреннего размерного эффекта. В статье [14] на основе экспериментальных данных критический размер для исчезновения сегнетоэлектричества был оценён в $10 - 30$ нм. В статье [14] показано, что сильное снижение относительной диэлектрической проницаемости, наблюдаемое для нанокристаллической керамики, можно объяснить сочетанием внутреннего размерного эффекта и зависящего от размера эффекта «разбавления» «мёртвого» слоя на границе зёрен.

Теоретические модели для малых сегнетоэлектрических частиц предсказывают постепенное снижение температуры Кюри, спонтанной деформации решётки и поляризации до достижения критического размера, соответствующего переходу в кубическую фазу и исчезновению сегнетоэлектричества [15]. В отличие от этого, поведение нанокристаллической керамики на основе титаната бария с размером зерна примерно 30 нм определяется внешними эффектами, связанными с границами зёрен, которые маскируют ожидаемое уменьшение свойств. Хотя некубическая кристаллическая структура, высокая диэлектрическая постоянная (около 1600) и изменение диэлектрической проницаемости с температурой указывают на сегнетоэлектрическое поведение, наблюдаются очень тонкие и почти линейные петли гистерезиса поляризации. В статье [15] доказательства существования сегнетоэлектрической доменной структуры с доменами, простирающимися на несколько зёрен, и переключения поляризации в локальном масштабе получены с помощью пьезоотликовой силовой микроскопии. В статье [15] подавление макроскопического ферроэлектрического гистерезиса и переключения обусловлено замороженной доменной структурой, стабильной под воздействием внешнего поля благодаря эффектам, оказываемым границами зерен, таким как зажим доменных стенок и препятствие переключению поляризации. Кроме того, поле деполяризации, создаваемое низкодиэлектрическими неферроэлектрическими границами зёрен, может вызвать значительное снижение поляризации. Если размер зёрен достаточно мал, ожидается, что керамика претерпит «фазовый переход» в полярную фазу с непереключаемой поляризацией. Керамика на основе титаната бария с размером зёрен 30 нм, исследованная в работе [15], считается близкой к этому переходу.

В статье [16] показано, что недавнее наблюдение обратной зависимости Холла-Петча в нанокристаллической керамике открывает возможный путь к повышению пластичности традиционной хрупкой керамики за счёт наноразмерного эффекта, подобно нанокристаллическим металлам и сплавам. Однако основные механизмы деформации нанокристаллической керамики до сих пор недостаточно изучены. В статье [16] объединяется моделирование реактивной молекулярной динамики и экспериментальная просвечивающая электронная микроскопия для определения механизмов деформации на атомном уровне нанокристаллического карбида бора.

Несмотря на многочисленные экспериментальные и имитационные исследования, существование перехода Холла-Петча в обратный переход Холла-Петча в нанокристал-

лической керамике остаётся неясным. Используя моделирование методом молекулярной динамики, в статье [17] однозначно выявили переход от упрочнения к разупрочнению при сдвиговой деформации нанокристаллической керамики из карбида кремния в зависимости от размера зерна. В статье [17] результаты показывают чётко выраженный максимум прочности на сдвиг для размеров зерен в диапазоне от 6.2 до 7.7 нм. Дальнейшее уменьшение размера зерна приводит к снижению прочности, что согласуется с обратным поведением Холла-Петча. По мере уменьшения размера зерна увеличение областей границ зерен приводит к гомогенизации сдвиговых напряжений по всей микроструктуре, что позволяет снизить локальные уровни сдвиговых напряжений при более высоких макроскопически приложенных напряжениях. Это задерживает локализацию сдвига в областях границ зёрен, предотвращая кавитацию, нанотрещины и преждевременное разрушение, и является причиной наблюдаемого поведения Холла-Петча. Напротив, при размерах зёрен < 6.2 нм относительно податливый характер структурно неупорядоченных областей границы зёрен определяет механический отклик, снижая прочность на сдвиг и вызывая переход к обратному поведению Холла-Петча. Композитная модель, описывающая переход между поведением Холла-Петча и обратным поведением Холла-Петча, успешно описывает механическое поведение нанокристаллического карбида кремния в зависимости от размера зёрен [17].

В статье [18] была отмечена возможность влияния локальных электрических полей, вызванных сегрегацией, на объёмную диффузию частиц, контролирующих пластическую деформацию нанокристаллических материалов. До настоящего времени существовала только модель, применимая к случаю одномерной системы. Несмотря на свою простоту, она предсказывает значительное влияние локального электрического поля на ползучесть. В статье [18] разработана другая модель, применимая к трехмерным системам. Она исходит из диффузионной модели и может быть обобщена на те системы, в которых модель скольжения по границам зерен, учитывающая диффузионные процессы, точно описывает пластичность в субмикронном диапазоне размеров зёрен. В статье [18] обсуждается диапазон применимости, а также различное поведение нанокристаллических материалов по сравнению с субмикронными. В статье [18] показано, что предварительные результаты хорошо согласуются с опубликованными данными для нанокристаллической керамики на основе тетрагонального диоксида циркония иттрия.

В статье [19] предложен и теоретически описан новый физический механизм или режим пластической деформации в нанокристаллических металлах и керамике. Этот режим представляет собой процесс кооперативного скольжения по границам зёрен и миграции границ зерен, обусловленной напряжением. В статье [19] теоретически показано, что новый режим деформации энергетически более выгоден, чем «чистое» скольжение по границам зёрен, и повышает пластичность нанокристаллических твёрдых тел в широком диапазоне их структурных параметров.

Растущий интерес к наноструктурированной керамике и её применению подчеркивает необходимость понимания процесса горячего прессования наноразмерных порошков AlN. В статье [20] используется моделирование методом молекулярной динамики для исследования процесса горячего прессования нанокерамики AlN и выяснения лежащих в его основе механизмов спекания.

В статье [21] сообщается о влиянии размера зёрен на ионную проводимость образцов диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, синтезированных методом шарового измельчения. Измерения комплексного импеданса в зависимости от температуры и частоты проводились на нанокристаллических образцах диоксида циркония, стабилизированного 10 мол. % оксида иттрия, с размерами зёрен от 900 до 17 нм. Объёмная ионная проводимость резко снижается при размерах зёрен менее 100 нм, хотя её

энергия активации практически не зависит от размера зёрен. В статье [21] результаты интерпретируются как результат образования слоя пространственного заряда, возникающего в результате сегрегации подвижных кислородных вакансий в ядро границы зерна. Толщина этого слоя пространственного заряда, образующегося на границах зёрен, составляет порядка 1 нм для крупных зерен микронного размера, но увеличивается до 7 нм при уменьшении размера зерна до 17 нм. Это приводит к истощению кислородных вакансий на большой объёмной доле зерна и, следовательно, к значительному снижению проводимости оксид-ионов.

Примеси, сегрегированные на границах зёрен материала, существенно изменяют его поведение при разрушении. Ярким примером является охрупчивание никеля, вызванное сегрегацией серы, где наблюдаемая связь между аморфизацией границ зёрен, вызванной серой, и охрупчиванием остаётся необъясненной. В статье [22] моделирование методом молекулярной динамики с использованием реактивного силового поля с $48 \cdot 10^6$ атомами даёт недостающее звено. А именно, снижение прочности на сдвиг границ зёрен на порядок вследствие аморфизации в сочетании со снижением прочности на растяжение позволяет вершине трещины всегда находить лёгкий путь распространения.

Компьютерное моделирование методами молекулярной динамики аморфного кремния с использованием потенциала Стиллингера-Вебера выявляет существование двух различных атомных сред: одной твердоподобной и другой жидкоподобной [23]. Механическое поведение аморфного кремния при пластической деформации до больших деформаций может быть полностью описано массовой долей ϕ жидкоподобного материала в нём [23]. В частности, образцы с более высоким значением ϕ более склонны к пластическому течению, что указывает на то, что жидкоподобные атомные среды действуют как «носители» пластичности в аморфном кремнии. При деформации под внешним постоянным давлением все образцы аморфного кремния сходятся к уникальному значению ϕ, характерному для стационарного течения [23].

В статье [24] в целях разработки и проектирования высокомощных целевых материалов следующего поколения для исследований в области физики элементарных частиц исследуется возможность изготовления нетканых металлических или керамических нановолокон методом электропрядения. В статье [24] для собственного производства различных керамических нановолокон создана недорогая установка электропрядения. Нановолокна из стабилизированного иттрием диоксида циркония успешно получены методом электропрядения смеси карбоната циркония с раствором высокомолекулярного поливинилпирролидона. Некоторые из присущих процессу электропрядения недостатков, таких как толщина нановолоконного мата и низкая скорость производства, преодолеваются путём модификации определённых частей системы электропрядения и их расположения для получения более толстых нановолоконных матов миллиметрового порядка с большей скоростью. Получены непрерывные длинные нановолокна диаметром около ста нанометров, которые затем подвергаются термической обработке для удаления полимера и кристаллизации диоксида циркония. Образцы были подготовлены таким образом, чтобы соответствовать определённым минимальным физическим свойствам, таким как толщина, структурная целостность, термическая стабильность и гибкость. В статье [24] для оценки механических свойств отдельных нановолокон была использована простая инновационная методика, основанная на атомно-силовой микроскопии, которая оказалась сопоставимой с объемным диоксидом циркония. Нановолокна были протестированы на высокотемпературную стойкость с использованием электронного пучка. Они показали устойчивость к радиационному повреждению при облучении ионами Kr^{2++} с энергией 1 МэВ. Некоторые нановолокна диоксида циркония также были протестированы под воздействием высокоинтенсивного импульсного протонного пучка и сохранили свою структурную целостность. В статье [24] показано, что

керамические нановолокна были протестированы под воздействием различных пучков и условий облучения для подтверждения их физических свойств для практического использования в качестве мишеней ускорителей. В статье [24] обсуждаются преимущества и проблемы таких нановолокон в качестве потенциальных будущих мишеней по сравнению с мишенями из объёмных материалов.

Анализ исследований физических свойств мезоскопических систем показывает, что это направление остаётся одним из самых динамично развивающихся в современной физике конденсированного состояния. Ключевые тенденции развития включают изучение топологических фаз, спиновых эффектов, квантового транспорта и взаимодействия с внешними полями. Современные экспериментальные и теоретические работы демонстрируют, что мезоскопические системы могут служить платформой для реализации принципиально новых устройств в области квантовых вычислений, спинтроники, оптоэлектроники и термоэлектрики. Особое внимание уделяется роли квантовых флуктуаций, топологических инвариантов и мезоскопической локализации, которые определяют уникальные свойства таких систем. Современная наука о мезоскопической нанокерамике перешла от простого синтеза к дизайну границ раздела. Ключевой тенденцией является использование методов быстрого спекания и контролируемой нанокристаллизации из стекол для сохранения мезоразмерной структуры. Это позволяет создавать конструкционные материалы и функциональные среды для суперконденсаторов. Будущие исследования, вероятно, будут сосредоточены на интеграции мезоскопических структур в функциональные устройства, а также на изучении неравновесных и динамических процессов в этих системах. Мезоскопические системы продолжают оставаться источником инноваций и фундаментальных открытий, объединяя традиционные подходы физики твёрдого тела с современными методами нанотехнологий. Таким образом, современные исследования мезоскопических систем показывают, что именно в этом масштабе проявляются уникальные квантовые эффекты, топологические фазы и нелинейные взаимодействия, которые могут быть использованы для разработки принципиально новых устройств в области квантовых вычислений, спинтроники, оптоэлектроники и биоинженерии. Будущие работы, вероятно, будут сосредоточены на интеграции мезоскопических структур в функциональные системы и изучении их динамических свойств в неравновесных условиях.

Нанокристаллическая керамика является классом перспективных керамических материалов, характеризующихся размерами зёрен в нанометровом диапазоне, обычно менее 100 нм [25, 26]. Эти материалы привлекли огромное научное и технологическое внимание, поскольку, когда размер зёрен уменьшается до наномасштаба, большая объёмная доля атомов находится на границах зерен — в керамике с размером зёрен 5 нм почти половина атомов связана с границами зерен [26]. Эта фундаментальная структурная характеристика обуславливает уникальные механические, физические и химические свойства, которые отличаются от свойств их обычных микрокристаллических аналогов. Концепция нанокристаллических материалов была впервые предложена Гербертом Глейтером в середине 1980-х годов, который использовал физическое осаждение из паровой фазы для синтеза металлических нанофазных материалов [26]. Вскоре после этого подход был распространен на керамику путём компактирования и спекания окисленных металлических нанокристаллов, что ознаменовало начало эры нанокристаллической керамики [26].

Производство нанокристаллической керамики начинается с синтеза наноразмерных порошков. Для этой цели разработано множество химических и физических методов [27]. Химическое осаждение — широко используемый подход, который предлагает преимущество получения относительно больших объёмов порошка (до 50 г в день в лабораторных условиях). В этом методе наночастицы образуются путём осаждения из раство-

ра с последующим прокаливанием. Например, порошки ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 можно синтезировать путём осаждения гидроксидов циркония и иттрия из хлоридных солей [26]. Ключевой проблемой в жидкостном химическом синтезе является агломерация порошков, которая может препятствовать достижению размеров нанокристаллических зёрен в спеченном продукте. Стратегии, такие как промывка осажденных частиц этанолом для замены поверхностных гидроксильных групп, оказались эффективными в минимизации образования агломератов [26]. Парофазные методы, включая методы газофазной конденсации и парофазных реакций, важны для коммерческого производства как оксидных, так и неоксидных нанокристаллических порошков. Эти методы позволяют получать высокочистые порошки с контролируемым распределением размеров частиц [27]. Механохимический синтез включает высокоэнергетическое измельчение исходных материалов. Теория механики разрушения предполагает, что наименьшие фрагменты, достижимые при многократном высокоэнергетическом измельчении, находятся в диапазоне 5˘100 нм, хотя этот метод часто приводит к образованию более крупных частиц, содержащих ультрамелкие зерна [27]. Золь-гель-процесс — один из самых популярных жидкофазных методов получения нанокомпозитных керамических порошков. Он позволяет получать сложные формы непосредственно из гелевого состояния с контролируемым химическим составом и пониженными температурами обработки [27]. Методы с использованием полимерных прекурсоров включают нанесение прекерамических полимеров (например, поликарбосилана) на модифицированные керамические порошки, с последующим пиролизом и спеканием. Этот метод успешно применялся для получения нанокомпозитов Al_2O_3/SiC, получая частицы SiC размером менее 20 нм с более однородным распределением, чем при традиционном смешивании [27]. Аналогичным образом, нанокомпозитные порошки Si_3N_4/SiC были синтезированы из полиметилсилазановых прекурсоров [27].

Уплотнение нанокристаллических порошков представляет собой значительную проблему из-за чрезвычайно большой площади поверхности наночастиц и их склонности к агломерации. Однако большая площадь поверхности также обеспечивает термодинамическую движущую силу, которую можно использовать для низкотемпературного спекания [27]. Беспрессовое спекание нанокристаллического ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 при 1050°C в течение 5 часов позволяет получить 100 % плотную керамику с размером зерен 85 нм при условии эффективного устранения агломерации в процессе синтеза порошка [26]. Температура спекания нанокристаллической керамики может быть снижена примерно на 400°C по сравнению с коммерческими порошками, как это было продемонстрировано для диоксида титана [26].

Двухступенчатое спекание — это относительно новый метод, который обеспечивает полное уплотнение при минимизации роста зёрен за счёт исследования кинетического окна между диффузией по границам зёрен и миграцией по границам зёрен. Для стабилизированного иттрием диоксида циркония этот подход позволил получить высокоплотную керамику с нанометрической микроструктурой [27]. Спекание под высоким давлением (например, 1.5 ГПа) позволяет уплотнять при температурах значительно ниже начала быстрого роста зёрен. Чжан и др. [8] продемонстрировали, что нанокристаллический 3YSZ (3 мол. % Y_2O_3-стабилизированного ZrO_2) может быть полностью уплотнен при 900°C под давлением 1.5 ГПа без какого-либо роста зерен, достигая твёрдости по Виккерсу 1414.5 HV. Прямые микроструктурные наблюдения показали, что происходит пластическая деформация, включая высокотемпературный предел текучести (генерация дислокаций на границах зёрен) и скольжение по границам зерен играли доминирующую роль в уплотнении, обеспечивая приблизительно 93.9 % конечной плотности [28].

Спекание и ковка, приложение одноосного сжимающего напряжения во время спека-

ния, было продемонстрировано как эффективный метод для смягчения последствий агломерации [26]. Для нанокристаллического диоксида титана спекание-ковка при 60 МПа позволило достичь плотности 91 % с размером зёрен 87 нм за счёт преимущественного закрытия крупных межагломератных пор посредством сверхпластичного скольжения по границам зёрен [26].

Спекание под высоким давлением и высокой температурой было особенно успешным для керамики из карбида вольфрама (WC) без связующего вещества. Лю и др. [29] изготовили почти полностью плотную нанополикристаллическую керамику из карбида вольфрама (относительная плотность 99.2 %) со средним размером зерна 103 нм при 6 ГПа и 1400°C, достигнув твердости по Виккерсу при комнатной температуре 29.7 ГПа [29].

Нанокристаллическая керамика имеет широкий спектр фактических и потенциальных применений [26, 27, 29]: топливные элементы и датчики кислорода: Повышенная ионная проводимость (улучшение на порядок) в нанокристаллическом ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 за счёт ускоренной диффузии по границам зёрен при более низких рабочих температурах [26].

Нанокристаллическая керамика (размер зерна 80 нм) демонстрирует скорости деформации в 34 раза выше, чем у коммерческих материалов с размером зерна 0.3 мкм; что приближает сверхпластическую формовку керамики к практическим скоростям формовки металлов [26].

Нанополикристаллическая керамика WC без связующего с сохранением твёрдости до 1000°C перспективна для высокоскоростной обработки, инструментов и компонентов тепловых двигателей [29].

Малое и узкое распределение размеров пор ($5 - 20$ нм) в нанокристаллической керамике обеспечивает высокоселективную фильтрацию [26].

Нанокристаллическая керамика может служить в качестве промежуточных слоёв для диффузионной сварки керамических деталей при пониженных температурах и давлениях, используя их высокую диффузионную способность и сверхпластичный поток [26]. В статье [30] исследуются высокопрочные, износостойкие керамико-графеновые нанокомпозиты для применения в медицинских имплантатах.

Наноструктурная керамика не ограничивается конструкционными применениями. Разрабатываются инновационные технологии на основе нанокристаллов для электронных керамических устройств с новыми, гигантскими электронными функциями [31]. Икемото [31] предложил изготовление диэлектрических устройств релаксорного типа с использованием собранных нанокубов $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$. Свободностоящий плотный керамический лист, состоящий из нанокубов $BaTiO_3$ (средний размер 57 нм), демонстрирует диэлектрическое поведение, подобное релаксационному, с диффузным фазовым переходом и зависящей от частоты диэлектрической постоянной, что объясняется образованием полярных нанообластей [31]. Это представляет собой перспективный путь к созданию бессвинцовых релаксационных сегнетоэлектриков для применения в конденсаторах. Аналогично, были предложены устройства с положительным температурным коэффициентом сопротивления на основе полупроводниковых листов нанокубов $BaTiO_3$, с потенциальными областями применения в качестве восстанавливаемых устройств защиты цепей в батареях, медицине и аэрокосмической отрасли [31]. Ключевые проблемы при создании таких устройств включают: синтез монодисперсных перовскитных нанокубов ($BaTiO_3$ и $SrTiO_3$) с правильной кубической формой и узким распределением размеров; достижение кристаллографического контакта между нанокубами для хорошего электронного соединения; и создание специфических электронных функциональных наноструктур, потенциально посредством локального управления деформацией [31].

Механическое поведение нанокристаллической керамики определяется соотношением Холла–Петча, которое предсказывает увеличение предела текучести и твердости с уменьшением размера зерна:

$$H_v = H_0 + kd^{-1/2} , \quad (1)$$

где H_0 – собственная твёрдость, k – удельный коэффициент упрочнения материала, и d – средний размер зерна [27]. Это соотношение основано на принципе, что границы зёрен препятствуют движению дислокаций, и меньшие зерна ограничивают размер скоплений дислокаций, требуя более высокого приложенного напряжения для распространения деформации через зерна [27].

В керамических наноструктурных композитах включение ультрадисперсных частиц второй фазы дополнительно улучшает механические свойства за счёт меньшения роста зёрен матрицы посредством эффекта закрепления Зенера. Напряжение закрепления, создаваемое частицами на границах зёрен, определяется формулой: $\sigma_z = 3f\gamma/4r$, где f – объёмная доля, а r – радиус частиц второй фазы [27]. Это микроструктурное измельчение приводит к уменьшению размера дефектов, что положительно влияет на прочность и надежность, как описано уравнением Гриффита [27]. Однако дальнейшее уменьшение размера зёрен ниже критического порога может привести к обратному эффекту Холла-Петча, при котором твёрдость уменьшается с уменьшением размера зёрен. Это явление широко изучалось в нанокристаллических металлах и объясняется переходом от пластичности, опосредованной дислокациями (для более крупных зёрен), к скольжению по границам зёрен (для очень мелких зёрен) [25]. В керамике это поведение менее хорошо изучено из-за сложности изготовления высококачественной плотной наноструктурированной керамики, хотя недавние работы по магниево-алюминиевой шпинели показали, что соотношение Холла-Петча соблюдалось до размеров зёрен 28 нм [27].

Низкая вязкость разрушения в керамических наноструктурных композитах остаётся существенным ограничением для нанокристаллической керамики в различных конструкционных приложениях. Однако в этих материалах действуют несколько механизмов упрочнения [30]. Традиционные микромеханизмы упрочнения, действующие в микрокристаллической керамике, также работают в нанокристаллической керамике [30]: упрочнение волокнами, приводящее к перекрытию трещин волокнами, которые сбрасывают нагрузку с вершины трещины, ломаются или отслаиваются и вытягиваются, рассеивая упругую энергию; упрочнение пластичной фазой, приводящее к включению пластичных (металлических) включений, которые притупляют вершины трещин и обеспечивают перекрытие; упрочнение за счёт фазового превращения, приводящее к тетрагонально-моноклинному фазовому превращению включений ZrO_2 вблизи вершин трещин, которое создаёт сжимающие напряжения, противодействующие движущей силе распространения трещины; упрочнение микротрещинами, приводящее к образованию многочисленных микротрещин вблизи растущих больших трещин, рассеивающих упругую энергию. Существуют специфические микромеханизмы упрочнения, уникальные для нанокристаллической керамики, связанные с пластической деформацией на наномасштабе, опосредованной границами зёрен [30]: скольжение и вращение границ зёрен, миграция границ зерен, обусловленная напряжением, совместные процессы скольжения и миграции границ зёрен, режимы вращательной деформации на наномасштабе, ползучесть Кобла (ползучесть, контролируемая диффузией по границам зёрен). Совместный процесс скольжения и миграции границ зёрен особенно эффективен. Теоретические оценки для нанокристаллического 3C-SiC с размером зерна 15 нм предсказывают, что этот механизм может увеличить трещиностойкость в $1.63 - 3.65$ раза в зависимости от геометрии границ зёрен и пути распространения трещины [30].

Упрочнение на основе графена представляет собой значительный недавний прогресс. Керамико-графеновые нанокомпозиты — например, Si_3N_4 с 1.5 об. % графеновых листов

— демонстрируют значительное увеличение трещиностойкости (увеличение примерно на 235 % с $\approx$ 2.8 до $\approx$ 6.6 МПа·м$^{1/2}$) за счёт отклонения трещин, перекрытия трещин графеновыми листами, их вырывания и образования шейки [30]. Графеновые включения обладают сверхпрочностью, большой шириной и длиной и обычно располагаются на границах зёрен, где они также препятствуют росту зёрен во время спекания [30].

В статье [29] было показано, что нанокристаллическая керамика может демонстрировать исключительные высокотемпературные механические свойства термомеханическая стабильность. Лю и др. [29] продемонстрировали, что нанополикристаллическая керамика WC без связующего вещества сохраняет твердость по Виккерсу 23.4 ГПа при 1000°C — всего на 22 % ниже, чем её значение при комнатной температуре. Эта выдающаяся термомеханическая стабильность превосходит стабильность типичной технической керамики, такой как SiC, Si_3N_4 и Al_2O_3, и значительно превосходит стабильность сплавов WC-Co, которые теряют более 50 % своей твёрдости при 900°C [29].

Механизмы, лежащие в основе этой высокотемпературной стабильности, включают: относительно низкий коэффициент теплового расширения WC ($4.0 \cdot 10^{-6}$ 1/K) [29], высокую долю (16.5 %) границ зерен Σ_2-кручения, которые представляют собой низкоэнергетические, высококогерентные интерфейсы, препятствующие скольжению границ зёрен при высоких температурах [32], плотные дислокационные клубки, сохраняющиеся даже после отжига при 1000°C [32]. Ползучесть также сильно зависит от размера зерна. Скорость ползучести Кобла масштабируется как d^{-3}, что означает, что уменьшение размера зерна с 10 мкм до 10 нм теоретически может увеличить скорость ползучести на девять порядков величины, что предполагает возможность деформации при комнатной температуре [27]. Хотя это ещё не было убедительно продемонстрировано в полностью плотной нанокристаллической керамике, добавление наночастиц второй фазы (например, SiC в Al_2O_3) может увеличить сопротивление ползучести на один-два порядка за счёт закрепления границ зёрен и генерации остаточных сжимающих напряжений на границах раздела [27].

Деформационное поведение нанокристаллической керамики принципиально отличается от поведения крупнозернистой керамики из-за взаимодействия между кристаллическими зернами и аморфными фазами границ зёрен [25]. Используя многомиллионноатомные молекулярно-динамические модели наноиндентирования в нанокристаллическом SiC (размер зерна порядка 8 нм), Шлуфарска и др. [25] выявили переход в механическом отклике при критической глубине индентирования. Этот переход проявляется как переход от межзеренной непрерывной деформации (режимы 1 и 2): кооперативное скольжение зёрен и связь через аморфный «цемент» границ зёрен, в котором преобладает кристаллизация на краях границ зёрен. Внутризеренной дискретной деформации (режимы 3 и 4): раздельное движение зёрен, скольжение дислокаций внутри зёрен и аморфизация. Переход возникает в результате взаимодействия между кооперативным скольжением зёрен, вращением зёрен и образованием межзеренных дислокаций — поведение, аналогичное явлениям «залипания – скольжения». При малой глубине вдавливания аморфные границы зёрен удерживают зерна вместе, позволяя осуществлять непрерывную деформацию. После пластической деформации границ зёрен происходит их разделение, что приводит к дискретным пластическим процессам, таким как скольжение дислокаций внутри зёрен [25]. В статье [25] показало, что аморфная фаза границ зёрен в нанокристаллическом SiC претерпевает структурную эволюцию во время деформации, с переходом от деформации, в которой преобладает кристаллизация (упорядочение на краях границ зёрен) на ранних стадиях, к деформации, в которой преобладает разупорядочение (аморфизация) на более поздних стадиях. Эта конкуренция между упорядочением и разупорядочением имеет решающее значение для понимания механического отклика нанокерамики [25].

Для металлических нанокристаллических материалов (которые помогают нам понять поведение керамики) механизмы деформации зависят от размера зерен [33]: зерна < 10 нм: преобладают механизмы, опосредованные границы зёрен, включая вращение зёрен и скольжение границ зёрен. В нанокристаллическом никеле исследование с помощью туннельного сканирующего микроскопа выявило группы соседних зёрен, изменяющих ориентацию во время деформации, образуя агломераты зёрен. Для зёрен $10-50$ нм показано, что частичная эмиссия дислокаций с границ зёрен становится основным механизмом, приводящим к деформационному двойникованию даже в металлах с высокой энергией дефектов упаковки (например, Al), которые не двойникуются в крупнозернистой форме. Для зёрен $50-100$ нм показано, что преобладает полное скольжение дислокаций решётки, при этом дислокации испускаются и поглощаются на границах зёрен без накопления внутри зёрен.

Поверхность листов различных металлических материалов была сильно деформирована методом проволочной щетки при комнатной температуре для получения нанокристаллического поверхностного слоя. В статье [34] поверхностные слои металлических материалов, образовавшиеся в результате сильной пластической деформации вблизи поверхности, были охарактеризованы с помощью туннельного электронного микроскопа. В статье [34] было установлено, что обработка проволочной щеткой является эффективным способом интенсивной пластической деформации вблизи поверхности, и нанокристаллизация поверхности легко достигается в большинстве металлических материалов.

Нанокристаллическая керамика представляет собой захватывающий класс материалов, где преобладание границ зёрен над объёмом кристалла приводит к свойствам, недостижимым в обычной керамике. Уникальные механизмы деформации, включая скольжение по границам зёрен, вращение зёрен, частичную эмиссию дислокаций с границ зёрен и кооперативную миграцию по границам зёрен, позволяют этим материалам сочетать высокую прочность с потенциалом повышения трещиностойкости и даже сверхпластичности при умеренных температурах. Достижения в порошковом синтезе, особенно в жидкостно-химических методах и методах с использованием полимерных прекурсоров, наряду с новыми методами спекания, такими как спекание под высоким давлением, двухступенчатое спекание и искровое плазменное спекание, делают плотную нанокристаллическую керамику всё более доступной. Дальнейшее развитие керамико-графеновых нанокомпозитов и электронных устройств на основе нанокристаллов обещает ещё больше расширить технологическое влияние этих замечательных материалов.

Недавнее экспериментальное наблюдение обратной зависимости Холла-Петча в нанокристаллической керамике открывает возможный путь к повышению пластичности традиционной хрупкой керамики за счёт наноразмерного эффекта, подобно нанокристаллическим металлам и сплавам. Однако основные механизмы деформации нанокристаллической керамики до сих пор недостаточно изучены. В работе [16] объединяется моделирование реактивной молекулярной динамики и экспериментальная просвечивающая электронная микроскопия для определения механизмов деформации на атомном уровне нанокристаллического карбида бора. В работе [16] провели крупномасштабное (до ≈ 3700000 атомов) моделирование реактивной молекулярной динамики для конечной сдвиговой деформации трех моделей границ зёрен с размерами зёрен от 4.84 нм (135050 атомов) до 14.64 нм (3702861 атом). В работе [16] обнаружили обратную зависимость Холла-Петча в нанокристаллическом карбиде бора, в которой механизм деформации определяется скольжением по границам зёрен. Скольжение по границам зёрен приводит к образованию аморфных полос в предварительно искажённых икосаэдрических областях границ зёрен с инициированием кавитации внутри аморфных полос. В работе [16] результаты моделирования подтверждаются экспериментальными наблюдениями межзеренной аморфной фазы на границах зёрен, возникающей в результате

скольжения границ зёрен. В работе [16] показано, что теоретические и экспериментальные результаты дают атомистическое объяснение влияния границ зёрен на деформационное поведение нанокристаллической керамики, объясняя обратное соотношение Холла-Петча.

Несмотря на многочисленные экспериментальные и имитационные исследования, существование перехода Холла-Петча в обратный переход Холла-Петча в нанокристаллической керамике остается неясным. Используя моделирование методом молекулярной динамики, в статье [17] однозначно выявили переход от упрочнения к разупрочнению при сдвиговой деформации нанокристаллической керамики из карбида кремния в зависимости от размера зерна. В статье [17] результаты показывают чётко выраженный максимум прочности на сдвиг для размеров зёрен в диапазоне от 6.2 до 7.7 нм. Дальнейшее уменьшение размера зерна приводит к снижению прочности, что согласуется с обратным поведением Холла-Петча. По мере уменьшения размера зерна увеличение областей границ зёрен приводит к гомогенизации сдвиговых напряжений по всей микроструктуре, что позволяет снизить локальные уровни сдвиговых напряжений при более высоких макроскопически приложенных напряжениях. Это задерживает локализацию сдвига в областях границ зёрен, предотвращая кавитацию, нанотрещины и преждевременное разрушение, и является причиной наблюдаемого поведения Холла-Петча. Напротив, при размерах зёрен < 6.2 нм относительно податливый характер структурно неупорядоченных областей границ зёрен определяет механический отклик, снижая прочность на сдвиг и вызывая переход к обратному поведению Холла-Петча. Композитная модель, описывающая переход между поведением Холла-Петча и обратным поведением Холла-Петча, успешно описывает механическое поведение нанокристаллического карбида кремния в зависимости от размера зёрен.

В статье [35] показано, что по мере уменьшения размера зерен до нанометрового диапазона характеристики сегнетоэлектрической нанокерамики в конечном итоге определяются конкуренцией двух эффектов: внутреннего эффекта, связанного с локальными свойствами границы зёрен, и внешнего эффекта, возникающего из динамики доменной структуры, на которую сильно влияет поле деполяризации, создаваемое границей зерен. В статье [35] исследуется такая ??конкуренция с помощью фазово-полевого моделирования, основанного на зависящем от времени кинетическом уравнении Гинзбурга–Ландау. Исследование проводится на поляризованной и неполяризованной нанокерамике в условиях высокоамплитудного и низкоамплитудного биполярного переменного электрического поля с выбранным размером зёрен и частотой нагрузки. В статье [35] расчёты для поляризованного $BaTi?O_3$ при 100 Гц показывают, что для размера зерен от 170 до 50 нм его свойства определяются в основном внешним эффектом, а от 50 до 10 нм — внутренним эффектом. По мере уменьшения размера зёрен диэлектрические и пьезоэлектрические постоянные в остаточном состоянии непрерывно возрастают в области, где преобладают внешние факторы, а затем резко падают в области, где преобладают внутренние факторы. В статье [35] частотные расчёты в диапазоне от 10 до 2500 Гц при размере зёрен 100 нм показывают, что высокочастотное поведение очень похоже на поведение в области с малым размером зёрен, где преобладают внутренние факторы, тогда как низкочастотное поведение тесно связано с поведением в области с крупными зернами, где преобладают внешние факторы, причем граница раздела находится около 400 Гц. Для неполяризованной керамики при малосигнальной нагрузке внутренний эффект доминирует во всём диапазоне размеров зёрен и частот.

В статье [21] сообщается о влиянии геометрических размеров зёрен на ионную проводимость образцов диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, синтезированных методом шарового измельчения. В статье [21] измерения комплексного импеданса в зависимости от температуры и циклической частоты проводились на нанокристал-

лических образцах диоксида циркония, стабилизированного 10 мол.% оксида иттрия, с размерами зёрен от 900 до 17 нм. Объёмная ионная проводимость резко снижается при размерах зёрен менее 100 нм, хотя её энергия активации практически не зависит от размера зёрен. В статье [21] результаты интерпретируются как результат образования слоя пространственного заряда, возникающего в результате сегрегации подвижных кислородных вакансий в ядро границы зерна. Толщина этого слоя пространственного заряда, образующегося на границах зёрен, составляет порядка 1 нм для крупных зёрен микронного размера, но увеличивается до 7 нм при уменьшении размера зерна до 17 нм. Это приводит к истощению кислородных вакансий на большой объемной доле зерна и, следовательно, к значительному снижению проводимости оксид-ионов.

В статье [36] показано, что основные физические свойства поликристаллических сегнетоэлектриков, включая электрокалорический эффект, в значительной степени зависят от размера зерен в материалах. Используя фазово-полевую модель, основанную на зависящем от времени уравнении Гинзбурга-Ландау, исследованы некоторые электрокалорические свойства сегнетоэлектрической керамики с различными размерами зёрен. В статье [36] рассчитаны петли гистерезиса сегнетоэлектрика при различных температурах, а адиабатические изменения температуры получены косвенным методом, основанным на соотношении Максвелла. Среди исследованных моделей с различными размерами зёрен, модель с большим размером зёрен обладает большим значением адиабатического изменения температуры, а также более высокой температурой, при которой наблюдается максимальное адиабатическое изменение температуры. Напротив, для модели с меньшим размером зерен значение адиабатического изменения температуры уменьшается, а температура, соответствующая максимальному адиабатическому изменению температуры, смещается в сторону более низких температур. Значительное влияние размеров зёрен на электрокалорический эффект поликристаллических сегнетоэлектриков обусловлено различными типами доменных структур, образующихся внутри зёрен. По сравнению с вихревыми доменами, образующимися в модели с меньшим размером зерен, 90°-домены и одиночные домены, наблюдаемые в модели с большим размером зёрен, способствуют более выраженному изменению температурно-зависимой поляризации, что приводит к большему электрокалорическому эффекту. Кроме того, смещение соответствующей температуры в сторону более низких значений при меньшем размере зёрен обусловлено уменьшением температуры перехода, вызванным эффектом размера. Работа [36] предполагает определенную степень свободы для понимания свойств электрокалорического эффекта поликристаллических сегнетоэлектриков, зависящих от размера зёрен, с точки зрения доменной структуры и её эволюции при изменении температуры, что может быть дополнительно изучено для улучшения характеристик твердотельных охлаждающих устройств.

В статье [37] были получены нанокристаллические стеклокерамические материалы с помощью метода порошкового спекания с использованием золы в качестве сырья. В статье [37] было установлено, что углерод в золе-уносе препятствует уплотнению в процессе спекания. Однако после обработки декарбонизацией степень уплотнения спеченного образца значительно улучшилась. В статье [37] было исследовано влияние размера частиц, показавшее, что активность спекания значительно повышается после уменьшения размера частиц с помощью высокоэнергетического шарового измельчения. Кроме того, в статье [37] показано, что уменьшение размера частиц способствует кристаллизации золы-уноса с низкой основностью. Благодаря механизму поверхностной кристаллизации, полученные стеклокерамические материалы в основном состояли из наноразмерных фаз анортита и муллита. В статье [37] были изучены эффекты температуры и времени спекания на механические свойства. В статье [37] показано, что увеличение времени или температуры спекания способствовало повышению степени уплотнения.

Влияние геометрического размера вдавливания и механизмы деформации в нанокристаллической керамике на основе оксида иттрия остаются в значительной степени неизученными. В статье [38] систематически исследуется зависимость эффекта размера вдавливания от размера зерна и механизм пластической деформации нанокристаллической керамики на основе оксида иттрия с размерами зёрен от 18 нм до 10 мкм. Зависимость твёрдости от размера зерна демонстрирует обратное поведение Холла-Петча при критическом размере зерна ≈ 35 нм и ниже, а также перегиб в области активационного объёма. Для нанокристаллической керамики на основе оксида иттрия в классической области Холла-Петча эффект размера вдавливания может быть описан геометрически необходимыми дислокациями на основе модели Никса-Гао, тогда как в обратной области Холла-Петча эффект размера вдавливания может быть отнесён к геометрически необходимым кластерам сдвиговых превращений. Дальнейший анализ с помощью просвечивающей электронной микроскопии и численный анализ подтверждают выводы о том, что необычный эффект размера вдавливания может быть связан с уникальными механизмами деформации, включая скольжение по границам зёрен, вращение зёрен и миграцию границ зёрен. Более того, было обнаружено, что вызванное деформацией вращение зёрен и миграция границ зерен приводят к росту зерен в нанокристаллической керамике на основе оксида иттрия. Работа [38] проливает свет на уникальные механические свойства керамики с чрезвычайно малыми размерами зёрен.

Использование отходов процесса обогащения руды Баян-Обо, содержащих редкоземельные элементы, в качестве сырья для получения нанокристаллической стеклокерамики методом микроволнового нагрева является перспективным подходом для устойчивого развития ресурсов и низкоуглеродного производства. В статье [39] исследовано влияние кондуктивного, инфракрасного, микроволнового и плазменного нагрева на процесс зарождения кристаллов с целью получения доказательств термического и нетермического микроволнового эффекта. Проанализированы различия в механических свойствах, свойствах высокотемпературного размягчения и микроструктуре стеклокерамики, полученной традиционным и микроволновым нагревом. В статье [39] результаты показали, что микроволновый нагрев имеет более высокую скорость нагрева, чем традиционный. Объемный нагрев снижает зависимость теплопроводности внутри образца, формируя однородную термодинамическую систему для зарождения кристаллов. Полимерный характер кремний-кислородной сетки может быть уменьшен микроволновым излучением для стимулирования зарождения кристаллов, и после непрерывного процесса зарождения-кристаллизации образуются тонкие нанокристаллы с шаровидными кристаллами и однородной микроструктурой. В отличие от традиционной термической обработки, прочность образцов на изгиб увеличилась со 169 МПа до 219.9 МПа под воздействием микроволнового излучения, а также улучшилась термическая стабильность. В статье [39] показано, что превосходные механические свойства объясняются увеличением частоты колебаний растяжения Si-O и силы связи.

В статье [40] предложена новая стратегия для создания большого количества межфазных когерентностей в нанокристаллических многофазных композитах. В статье [40] продемонстрирован путь, включающий аморфизацию, кристаллизацию и реакцию, на примере композитов WC-Co. Подробно изучены характеристики зарождения кристаллов, кристаллографии роста и фазовых превращений на атомном уровне для керамических зёрен. В статье [40] раскрыты механизмы формирования специфической межфазной когерентности в полученных нанокристаллических керамико-металлических композитах. Благодаря межфазной когерентности обеспечивается непрерывность локальной деформации от металлической к керамической фазе, что приводит к равномерному распределению деформации вместо концентрации напряжений на границах раздела. В статье [40] представленный нанокристаллический композит обладает выдающимися

механическими свойствами, одновременно демонстрируя высокую твёрдость и трещиностойкость.

Дислокации представляют собой линейные дефекты в кристаллических твёрдых телах и служат основными носителями пластической деформации. Хотя дислокации наиболее широко известны в металлических материалах, ранние исследования их механики в ионных кристаллах, таких как LiF [41], значительно продвинули фундаментальное понимание этого дефекта материала. В последние годы возобновление исследований дислокаций в керамике было вдохновлено технологическим потенциалом, который несут такие одномерные линейные дефекты, а именно «дислокационной технологией» [42–44], для функциональной керамики следующего поколения. Например, дислокации, взаимодействующие с ферроэлектрическими доменными стенками, могут быть использованы для модификации пьезоэлектрических свойств ферроэлектрических материалов [44, 45]. В статье [43] предложили новые рекомендации по проектированию керамических устройств с высокой плотностью нанопроволок или периодически ориентированных нанопроволок в монокристаллах путем контроля распределения, типа и состава дислокаций. В статье [43] в качестве модельных систем были использованы диэлектрический сапфир и монокристалл YSZ, в которых высокая плотность дислокаций и периодически ориентированные дислокации были введены путём высокотемпературных испытаний на сжатие и изготовления бикристаллов с малоугловыми границами зёрен. В статье [43] были измерены электронная и ионная проводимость для кристаллов с введёнными дислокациями, и был сделан вывод, что предложенные методы очень полезны для придания новых функций любому монокристаллу. Потенциал дислокаций (линейных дефектов) в керамике, возможно, до недавнего времени был сильно недооценен. В статье [44] были продемонстрированы многообещающие концептуальные доказательства возможности регулирования функциональных и механических свойств с помощью дислокаций, что открыло новое направление исследований дислокаций в керамике для широкого спектра потенциальных применений. Однако общеизвестно, что керамика тверда (трудно деформируется) и хрупка (легко разрушается), особенно при комнатной температуре. Механическое регулирование дислокаций в керамике остается серьёзной проблемой. Для решения этой насущной проблемы в статье [44] рассматривается механическое проектирование дислокаций в керамике на основе анализа трех фундаментальных факторов: зарождения, размножения и движения дислокаций. В статье [44] демонстрируются успешные экспериментальные подходы к регулированию плотности дислокаций и размера пластической зоны на монокристалле титаната стронция. Обсуждается конкуренция между пластической деформацией и образованием трещин, обусловленная дислокациями. В статье [44] освещаются аспекты взаимодействия внешних полей для управления дислокациями, что может стать ключом к модулированию заряженных ядер дислокаций в керамике и открыть новые пути для механического управления дислокациями при комнатной температуре. Обсуждаются некоторые открытые вопросы и проблемы, связанные с инженерией дислокаций в керамике. Аналогично, в электрокерамике повышенная электропроводность после пластической деформации объясняется заряженными характеристиками дислокаций в ионных кристаллах [46]. Кроме того, в пластически деформируемых полупроводниках взаимодействие между дислокациями и фотовозбуждёнными носителями заряда позволяет регулировать ширину запрещенной зоны материала посредством деформации [47, 48]. В последнее время локализованный магнитный порядок наблюдался вокруг дислокаций в керамике $SrTiO_3$ [49]. Эти результаты подчеркивают сложное взаимодействие между механикой и функциональностью керамики, демонстрируя потенциал инженерии дислокаций для создания передовых керамических материалов с улучшенными функциональными свойствами [44]. Эти новые направления исследований предполагают, что

роль дислокаций в керамике, возможно, была сильно недооценена. В целом, керамика считается хрупким материалом с ограниченной пластичностью, что делает её склонной к стохастическим и катастрофическим разрушениям.

Сверхтвёрдые материалы с твёрдостью по Виккерсу, обычно превышающей 40 ГПа, в настоящее время ограничены несколькими материалами, такими как алмаз и кубический нитрид бора [50, 51]. Из них кубический нитрид бора является представительной сверхтвёрдой керамикой с твёрдостью по Виккерсу 33–45 ГПа [52, 53]. Синтезированный кубический нитрид бора в условиях высокого давления и высокой температуры [54] показал высокую твёрдость 85 ГПа и высокую трещиностойкость 10.5 МПа·м$^{1/2}$. Более того, когда наноструктура кубического нитрида бора была представлена преимущественно наноразмерными (≈ 3.8 нм) двойниковыми доменами [55], твёрдость достигала 95-108 ГПа, что даже выше, чем у синтетического алмаза (твёрдость около 100 ГПа) [56], с высокой трещиностойкостью 12.7 МПа·м$^{1/2}$. Эти исключительные свойства сверхтвёрдой керамики привели к широкому промышленному применению в резке, шлифовании и сверлении. Следуя этой траектории, были проведены различные исследования по поиску других сверхтвёрдых материалов, и в последнее время внимание привлекают твёрдые керамические материалы, такие как карбид бора и кубический карбид кремния, среди различных полиморфов карбида кремния. Коммерческий карбид бора [57] и SiC [58, 59] имеют твёрдость 25-30 ГПа и 20-27 ГПа соответственно, что делает их недостаточными для превышения порога сверхтвердости (> 40 ГПа). Однако сообщалось, что карбид бора [60] и кубический карбид кремния [61] в виде тонких плёнок имеют твердость более 50 ГПа, что позволяет им достигать сверхтвёрдого состояния. Поликристаллические керамические материалы, такие как карбид бора и кубический карбид кремния, обладают значительной применимостью благодаря своим отличительным структурным свойствам. Теоретическая плотность ромбоэдрического карбида бора и кубического карбида кремния составляет 2.52 г/см^3 [62] и 3.21 г/см^3 [63] соответственно, что делает их намного легче большинства металлов и сплавов. Их превосходные свойства, такие как высокая твёрдость, высокая прочность, износостойкость и химическая стабильность, имеют важное значение в инженерных приложениях, таких как бронежилеты, ядерные абсорбенты, шлифовальные и полировальные материалы [62, 64]. Даже при наличии этих привлекательных свойств поликристаллическая керамика с крупнозернистой микроструктурой ограничена своей присущей ей склонностью к разрушению из-за хрупкости, которая характеризуется низкой вязкостью разрушения, возникающей из-за транскристаллического (также называемого «внутрикристаллическим») режима разрушения и жёсткой ковалентной связи [65–71].

Обзор современных исследований в области нанокристаллической керамики демонстрирует значительный прогресс в понимании взаимосвязи между её структурными особенностями на наноуровне и физическими свойствами, а также в развитии методов синтеза, позволяющих получать материалы с заданными характеристиками. Одним из ключевых выводов является то, что уменьшение размера зерен до нанометрового диапазона приводит к принципиальным изменениям в механических, термодинамических и функциональных свойствах керамики, обусловленным эффектами границ зёрен, высокой плотностью дефектов и неравновесной термодинамикой. Так, например, нанокристаллические материалы часто проявляют необычайно высокую прочность на изгиб и вязкость разрушения, что связано с подавлением распространения трещин за счёт механизма Холла-Петча на наноуровне, однако при дальнейшем уменьшении размера зёрен может наблюдаться инверсия этого эффекта из-за доминирования деформационных механизмов, связанных с границами зёрен. Это требует контроля над морфологией и микроструктурой при синтезе.

Синтетические подходы к получению нанокерамики можно условно разделить на

два основных класса: методы, основанные на химическом синтезе нанопорошков с последующим спеканием, и прямые методы формирования нанокристаллической структуры. Химические методы, такие как соосаждение, микроэмульсионный синтез, позволяют получать высокодисперсные порошки с однородным химическим составом и контролируемой морфологией, однако они часто сталкиваются с проблемами агрегации частиц и трудностями в достижении высокой плотности при последующем спекании из-за высокой удельной поверхности и связанной с ней поверхностной энергии. Альтернативные подходы, такие как искровое плазменное спекание или микроволновое спекание, позволяют минимизировать рост зёрен за счёт быстрого нагрева и создания неравновесных условий, что способствует получению материалов с сохранением нанокристаллической структуры и высокой плотностью. Однако эффективность этих методов сильно зависит от выбора режимов обработки и природы исходного порошка. Особое внимание уделяется роли легирования и модификации границ зёрен для стабилизации нанокристаллической структуры и улучшения её функциональных свойств. Например, введение посторонних ионов или наночастиц второго фазы может снижать поверхностную энергию границ зёрен, замедляя их миграцию при высоких температурах, а также вносить дополнительные функциональные возможности, такие как каталитическая активность или магнитные свойства. При этом наблюдается тенденция к интеграции физических методов модификации, таких как ионная имплантация или лазерное легирование, с традиционными подходами синтеза для создания гибридных структур с заданными физическими свойствами. Важным аспектом остаётся и проблема масштабируемости технологий. Хотя лабораторные образцы нанокерамики часто демонстрируют выдающиеся характеристики, их промышленное производство сталкивается с вызовами, связанными с однородностью и воспроизводимостью свойств, а также экономической целесообразностью. Развитие нанокристаллической керамики тесно связано с прогрессом в области физического материаловедения, термодинамики неравновесных систем и нанотехнологий.

Эффект Зеебека в мезоскопических системах на основе нанокристаллической керамики

Эффект Зеебека в мезоскопических системах на основе нанокристаллической керамики обусловлен возникновением градиента термоэлектродвижущей силы при наличии градиента температуры, что приводит к появлению электрического тока в замкнутой электрической цепи. В мезоскопических системах, где размер зёрен L сопоставим с длиной когерентности электронов L_ϕ, наблюдается модификация термоэлектрических свойств из-за квантования уровней в ограниченных объёмах, асимметрии плотности состояний и аномального рассеяния носителей заряда на границах зёрен. В отличие от массивных материалов, где эффект Зеебека определяется в основном объёмными свойствами, в мезоскопических системах на основе нанокристаллической керамики вклад границ зёрен, квантовых размерных эффектов и флуктуаций плотности состояний становится доминирующим.

Мезоскопические системы на основе различной нанокристаллической керамики представляют собой уникальные объекты, где проявляются как квантовые эффекты, так и классические граничные явления. Рассмотрим нанокристаллическую керамику с характерным размером зёрен L, сопоставимым с длиной когерентности L_ϕ. Когда размер зёрен L становится сопоставимым с длиной когерентности электронов L_ϕ, возникают квантовые размерные эффекты, в то время как высокая плотность границ зёрен приводит к существенному рассеянию носителей заряда и фононов. В мезоскопических системах плотность состояний $g\left(E\right)$ модифицируется из-за квантования уровней в ограниченных объёмах и взаимодействия электронов с фононными и магнонными возбуж-

дениями на границах зёрен. Термоэлектрические свойства различных мезоскопических систем определяются взаимосвязью между потоками электрического заряда и тепла. В рамках линейного отклика плотности электрического тока $\mathbf{j}$ и потока тепла $\mathbf{Q}$ связаны с градиентами электрохимического потенциала $\nabla\mu$ и температуры ∇T через систему феноменологических уравнений:

$$\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E} - \sigma S\nabla T \,, \tag{2}$$

$$\mathbf{Q} = \Pi\mathbf{j} - \kappa\nabla T \,, \tag{3}$$

где σ – тензор электропроводности, S – тензор термо-ЭДС (коэффициент Зеебека), $\Pi = TS$ – коэффициент Пельтье (в силу соотношения Онсагера), κ – тензор теплопроводности, $\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{e}\nabla\mu$ – эффективное электрическое поле. В изотропном приближении тензоры сводятся к скалярам. Электропроводность нанокристаллической керамики сильно зависит от рассеяния носителей на границах зёрен. Используя модель Майсснера для сферических зёрен диаметром d, эффективную проводимость можно записать как:

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_0 \left(1 + \frac{\ell}{d}\right)^{-1} \,, \tag{4}$$

где σ_0 – проводимость монокристаллического материала, ℓ – длина свободного пробега в объёме зерна. Термо-ЭДС в условиях сильного рассеяния на границах описывается модифицированной формулой Мотта:

$$S\left(T\right) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{1}{g\left(E\right)}\frac{dg\left(E\right)}{dE} + \frac{1}{\mu\left(E\right)}\frac{d\mu\left(E\right)}{dE}\right]_{E=E_F} \,, \tag{5}$$

где k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, $g\left(E\right)$ – плотность состояний, $\mu\left(E\right)$ – энергетическая зависимость подвижности, E_F – энергия Ферми.

Энергетическая зависимость подвижности $\mu\left(E\right)$ также испытывает колебания из-за рассеяния на граничных дефектах и интерференционных эффектов в мезоскопических структурах (например, в кольцах или волокнах). Для нанокристаллической керамики с учетом размерного квантования и рассеяния границах зёрен выражение для коэффициента Зеебека (уравнение (5)) модифицируется следующим образом:

$$S\left(T\right) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{1}{g_{\text{eff}}\left(E\right)}\frac{dg_{\text{eff}}(E)}{dE} + \frac{1}{\mu_{\text{eff}}\left(E\right)}\frac{d\mu_{\text{eff}}(E)}{dE}\right]_{E=E_F} \,, \tag{6}$$

где $g_{\text{eff}}\left(E\right)$ и $\mu_{\text{eff}}\left(E\right)$ – эффективные плотность состояний и подвижность, учитывающие влияние границ зёрен. В случае наноточек или мезоскопических колец плотность состояний можно представить с учётом квантования уровней следующим образом:

$$g_{\text{eff}}\left(E\right) = \sum_n \delta\left(E - E_n\right) + g_{\text{bulk}}\left(E\right) \,, \tag{7}$$

где E_n – дискретные уровни энергии, обусловленные квантованием в ограниченном объёме, а $g_{\text{bulk}}\left(E\right)$ – объёмная плотность состояний. Для мезоскопических волокон или кластеров с хаотическим рассеянием на границах вводится дополнительный множитель, описывающий локализацию электронов:

$$g_{\text{eff}}\left(E\right) = g_{\text{bulk}}\left(E\right) \exp\left(-\frac{L}{L_\phi}\right) \,, \tag{8}$$

где L_ϕ – длина фазовой когерентности. Подвижность $\mu_{\text{eff}}(E)$ также зависит от размера зёрен и температуры:

$$\mu_{\text{eff}}(E) = \mu_0 \left(1 + \frac{L}{d}\right)^{-1} \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{E - E_c}{E_0}}\right), \tag{9}$$

где E_c – энергетический барьер на границах зёрен, E_0 – характерная энергия, связанная с флуктуациями потенциала, а μ_0 – подвижность в объёме зерна. Подстановка этих выражений в формулу для $S(T)$ позволяет получить аналитическую зависимость коэффициента Зеебека от температуры, размера зёрен и типа мезоскопической структуры.

Особое внимание следует уделить мезоскопическим кольцам, где из-за эффекта Ааронова-Бома и интерференции электронных волн коэффициент Зеебека может демонстрировать осцилляции при изменении магнитного потока через кольцо. Для такого случая эффективная плотность состояний становится зависимой от магнитного потока Ф:

$$g_{\text{eff}}(E, \Phi) = g_{\text{bulk}}(E) \left[1 + 2\sum_{m=1}^{\infty} \cos\left(\frac{2\pi m \Phi}{\Phi_0}\right) \exp\left(-\frac{mL}{L_\phi}\right)\right], \tag{10}$$

где $\Phi_0 = h/e$ – квант магнитного потока. Это приводит к модификации коэффициента Зеебека:

$$S(T, \Phi) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{1}{g_{\text{eff}}(E, \Phi)} \frac{\partial g_{\text{eff}}(E, \Phi)}{\partial E} + \frac{1}{\mu_{\text{eff}}(E)} \frac{\partial \mu_{\text{eff}}(E)}{\partial E}\right]_{E=E_F}. \tag{11}$$

В условиях сильного рассеяния на границах зёрен плотность электронных состояний $g(E)$ испытывает существенные изменения. Для нанокристаллической системы с хаотичным распределением границ зёрен можно использовать эффективную плотность состояний, учитывающую квантовые коррекции и граничные эффекты:

$$g_{\text{eff}}(E) = g_{\text{bulk}}(E) \left[1 + \sum_i \delta(E - E_i) f_i(L)\right], \tag{12}$$

где $g_{\text{bulk}}(E)$ – объёмная плотность состояний, E_i – дискретные уровни энергии, обусловленные квантованием в ограниченных объёмах (например, в наноточках или мезоскопических кольцах), а $f_i(L)$ – функция, описывающая вероятность нахождения состояния с энергией E_i в объёме зерна размера L. Для сферических наноточек с диаметром d функция $f_i(L)$ может быть представлена в виде:

$$f_i(d) = \frac{4\pi d^3}{3} \frac{1}{V_0} \exp\left(-\frac{E_i - E_F}{E_c}\right), \tag{13}$$

где V_0 – объём элементарной ячейки, E_c – характерная энергия, связанная с флуктуациями потенциала на границах. Подвижность носителей $\mu(E)$ также модифицируется из-за рассеяния на границах и квантовых интерференционных эффектов. В рамках модели Майсснера для сферических зёрен с учётом энергии активации на границах подвижность можно записать как:

$$\mu_{\text{eff}}(E) = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \left(1 + \frac{L}{d}\right)^{-1}, \tag{14}$$

где μ_0 – подвижность в объёме зерна, E_a – энергия активации для перехода через границу, T – температура. Подставляя модифицированные выражения для $g_{\text{eff}}(E)$ и $\mu_{\text{eff}}(E)$

в формулу Мотта (5), получаем выражение для коэффициента Зеебека в нанокристаллической керамике:

$$S(T) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{1}{g_{\text{bulk}}(E_F)} \frac{dg_{\text{bulk}}(E)}{dE} \left(1 + \sum_i \frac{\delta(E_i - E_F)}{g_{\text{bulk}}(E_F)} f_i(L) \right) + \frac{1}{\mu_{\text{eff}}(E_F)} \frac{d\mu_{\text{eff}}(E)}{dE} \right]_{E=E_F} . \quad (15)$$

Для мезоскопических колец с учётом эффекта Ааронова-Бома плотность состояний становится функцией магнитного потока Φ:

$$g_{\text{eff}}(E, \Phi) = g_{\text{bulk}}(E) \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} \cos\left(\frac{2\pi m \Phi}{\Phi_0} \right) \exp\left(-\frac{mL}{L_\phi} \right) \right] , \quad (16)$$

где $\Phi_0 = h/e$ – квант магнитного потока. Это приводит к модификации коэффициента Зеебека:

$$S(T, \Phi) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{1}{g_{\text{eff}}(E_F, \Phi)} \frac{\partial g_{\text{eff}}(E, \Phi)}{\partial E} + \frac{1}{\mu_{\text{eff}}(E_F)} \frac{d\mu_{\text{eff}}(E)}{dE} \right]_{E=E_F} . \quad (17)$$

В мезоскопических волокнах и кластерах наблюдаются дополнительные эффекты, связанные с анизотропией границ и канализацией тепловых потоков. Для волокон с диаметром d и длиной L коэффициент Зеебека можно записать с учётом аксиального и радиального градиентов температуры:

$$S_{\text{fiber}}(T) = S_{\text{bulk}}(T) \left(1 + \alpha \frac{L}{d} \right) , \quad (18)$$

где α – коэффициент, учитывающий анизотропию границ. В кластерах с хаотичным распределением зёрен коэффициент Зеебека испытывает флуктуации из-за локальных вариаций плотности состояний и подвижности:

$$S_{\text{cluster}}(T) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} S_i(T) , \quad (19)$$

где N – число зёрен в кластере, а $S_i(T)$ – локальный коэффициент Зеебека для i-го зерна. Таким образом, в мезоскопических системах на основе нанокристаллической керамики коэффициент Зеебека проявляет сложную зависимость от температуры, геометрии структур и внешних полей, что открывает возможности для управления термоэлектрическими свойствами путём изменения морфологии и микроструктуры материала.

Эффект Пельтье в мезоскопических системах на основе нанокристаллической керамики

Эффект Пельтье в мезоскопических системах на основе нанокристаллической керамики проявляется в виде поглощения или выделения тепла при протекании электрического тока через контакт двух различных материалов или через неоднородную структуру. В мезоскопических системах коэффициент Пельтье Π зависит от распределения электронов и фононов на границах зёрен, а также от квантовых эффектов в ограниченных объёмах. В мезоскопических системах на основе нанокристаллической керамики этот эффект усиливается за счёт высокой плотности границ зёрен, где происходит неравновесное распределение электронов и фононов. Коэффициент Пельтье Π связан с коэффициентом Зеебека соотношением Онсагера: $\Pi = TS$, однако в мезоскопических системах это соотношение может нарушаться из-за размерных эффектов и локализации электронов.

Для анализа эффекта Пельтье в нанокристаллической керамике рассмотрим поток тепла $\mathbf{Q}$ в уравнении (3) с учётом эффективных параметров. В линейном приближении плотность теплового потока определяется следующим образом:

$$\mathbf{Q} = \Pi(T)\,\mathbf{j} - \kappa(T)\,\nabla T\ , \tag{20}$$

где $\Pi(T)$ – эффективный коэффициент Пельтье, который в мезоскопических системах зависит от распределения электронов на границах зёрен и квантовых флуктуаций. В соответствии с соотношением Онсагера $\Pi = TS$, коэффициент Пельтье в нанокристаллической керамике можно выразить через модифицированный коэффициент Зеебека. Однако в мезоскопических системах необходимо учитывать дополнительные вклады, связанные с рассеянием на границах и квантовыми эффектами. Для нанокристаллической керамики с учётом эффективной плотности состояний и подвижности коэффициент Пельтье записывается как:

$$\Pi(T) = \frac{T}{e}\int_{-\infty}^{\infty} dE\,\frac{E-E_F}{T}\left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E}\right) g_{\text{eff}}(E)\,\mu_{\text{eff}}(E)\ , \tag{21}$$

где $f(E)$ – функция распределения Ферми-Дирака. При низких температурах ($T \ll E_F$) интеграл можно разложить в ряд по степеням T/E_F, что даёт выражение:

$$\Pi(T) \approx \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{3eE_F}\left[\frac{g_{\text{eff}}(E_F)}{g_{\text{bulk}}(E_F)}\left(1+\frac{1}{\mu_{\text{eff}}(E_F)}\frac{d\mu_{\text{eff}}(E)}{dE}\right)\right]\ . \tag{22}$$

В случае слабого рассеяния и малых температурных градиентов можно воспользоваться выражением для $\Pi(T)$, вытекающим из феноменологических уравнений Онсагера:

$$\Pi(T) = \frac{T}{e}\left\langle\frac{E-\mu}{T}\right\rangle\ , \tag{23}$$

где угловые скобки обозначают усреднение по распределению Ферми–Дирака. Для нанокристаллической керамики с учётом дискретности уровней и рассеяния на границах это усреднение модифицируется

$$\left\langle\frac{E-\mu}{T}\right\rangle = \int dE\,\frac{E-\mu}{T}\left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E}\right) g_{\text{eff}}(E)\,\mu_{\text{eff}}(E)\ , \tag{24}$$

где $f(E)$ – функция распределения Ферми-Дирака. Подстановка эффективной плотности состояний и подвижности позволяет выразить $\Pi(T)$ через интеграл:

$$\Pi(T) = \frac{T}{e}\int dE\,\frac{E-\mu}{T}\left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E}\right) g_{\text{bulk}}(E)\left(1+\frac{L}{L_\phi}\right)^{-1}\mu_0\exp\left(-\frac{L}{d}\right)\exp\left(-\sqrt{\frac{E-E_c}{E_0}}\right)\ . \tag{25}$$

В пределе низких температур ($T \ll E_F$) этот интеграл может быть приближён с использованием разложения в ряд по степеням T/E_F, что даёт:

$$\Pi(T) \approx \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e}\frac{g_{\text{eff}}(E_F)}{g_{\text{bulk}}(E_F)}\left[1+\frac{1}{\mu_{\text{eff}}(E_F)}\frac{d\mu_{\text{eff}}(E)}{dE}\right]_{E=E_F}\ . \tag{26}$$

Для мезоскопических колец с учётом эффекта Ааронова-Бома коэффициент Пельтье становится функцией магнитного потока Φ:

$$\Pi(T,\Phi) = \frac{T}{e}\int_{-\infty}^{\infty} dE\,\frac{E-E_F}{T}\left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E}\right) g_{\text{eff}}(E,\Phi)\,\mu_{\text{eff}}(E)\ . \tag{27}$$

Эта зависимость приводит к осцилляциям эффекта Пельтье при изменении магнитного поля, что может быть использовано для создания высокочувствительных термоэлектрических датчиков. В мезоскопических кольцах с учётом эффекта Ааронова-Бома коэффициент Пельтье демонстрирует осцилляции при изменении магнитного потока Φ:

$$\Pi\left(T,\Phi\right)=\Pi_0\left(T\right)\left[1+\sum_{m=1}^{\infty}\cos\left(\frac{2\pi m\Phi}{\Phi_0}\right)\exp\left(-\frac{mL}{L_\phi}\right)\right]\ , \tag{28}$$

где $\Pi_0\left(T\right)$ – коэффициент Пельтье в отсутствие магнитного поля. В мезоскопических волокнах коэффициент Пельтье модифицируется из-за анизотропии границ и канализации тепловых потоков:

$$\Pi_{\text{fiber}}\left(T\right)=\Pi_{\text{bulk}}\left(T\right)\left(1+\gamma\frac{L}{d}\right)\ , \tag{29}$$

где γ – коэффициент, учитывающий анизотропию границ. В кластерах коэффициент Пельтье усредняется по всем зернам:

$$\Pi_{\text{cluster}}\left(T\right)=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\Pi_i\left(T\right)\ , \tag{30}$$

где N – число зёрен в кластере, а $\Pi_i\left(T\right)$ – локальный коэффициент Пельтье для i-го зерна.

Особое внимание следует уделить влиянию фононного рассеяния на границах зёрен. В нанокристаллической керамике фононное рассеяние на границах зёрен приводит к дополнительным тепловым потерям, что влияет на эффективный коэффициент Пельтье. В нанокристаллической керамике теплопроводность $\kappa\left(T\right)$ можно описать как:

$$\kappa\left(T\right)=\kappa_{\text{el}}\left(T\right)\left(1+\frac{L}{d}\right)^{-1}F\left(T,L\right)+\kappa_{\text{ph}}\left(T\right)\ , \tag{31}$$

где $\kappa_{\text{el}}\left(T\right)$ – электронная теплопроводность монокристаллического материала, $\kappa_{\text{ph}}\left(T\right)$ – фононная теплопроводность, а $F\left(T,L\right)$ – функция, описывающая дополнительное рассеяние фононов на границах. Это влияет на эффективный коэффициент Пельтье через тепловые потери и неравновесное распределение фононов. Электронная теплопроводность в нанокристаллической керамике модифицируется из-за рассеяния на границах:

$$\kappa_{\text{el}}\left(T\right)=\frac{\pi^2k_B^2T}{3e^2}\sigma_{\text{eff}}\left(T\right)\ , \tag{32}$$

где $\sigma_{\text{eff}}\left(T\right)$ – эффективная электропроводность (4). Фононная теплопроводность в нанокристаллических системах описывается с учётом рассеяния на границах зёрен:

$$\kappa_{\text{ph}}\left(T\right)=\kappa_{0,\text{ph}}\left(1+\frac{L}{d}\right)^{-1}F\left(T,L\right)\ , \tag{33}$$

где $\kappa_{0,\text{ph}}$ – фононная теплопроводность монокристаллического материала, а $F\left(T,L\right)$ – функция, описывающая дополнительное рассеяние фононов на границах. В случае наноточек и кластеров функция $F\left(T,L\right)$ может быть представлена как:

$$F\left(T,L\right)=\exp\left(-\frac{T_c}{T}\right)\left(1+\beta\frac{L}{d}\right)^{-1}\ , \tag{34}$$

где T_c – характерная температура, связанная с активацией фононных мод на границах, β – коэффициент, учитывающий геометрию структуры мезоскопической системы.

В системах с наноточками или кластерами эффект Пельтье может усиливаться за счёт кулоновской блокады и квантовых точек, где локализация электронов приводит к нелинейной зависимости $\Pi(T)$. В таких случаях необходимо учитывать коррекции, связанные с квантовыми интерференционными эффектами и туннельным транспортом через границы. Таким образом, эффект Пельтье в мезоскопических нанокристаллических системах демонстрирует богатую физику, связанную с взаимодействием электронных и фононных процессов на мезоскопическом уровне.

Термоэлектрические свойства мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики

Мезоскопические системы на основе различной нанокристаллической керамики представляют собой уникальные объекты, где проявляются как квантовые эффекты, так и классические граничные явления. Когда размер зёрен L становится сопоставимым с длиной когерентности электронов L_ϕ, возникают квантовые размерные эффекты, в то время как высокая плотность границ зёрен приводит к существенному рассеянию носителей заряда и фононов.

Термоэлектрическая добротность является ключевым параметром для оценки эффективности термоэлектрических материалов. Термоэлектрическая добротность определяется как безразмерная величина, характеризующая отношение полезной мощности, генерируемой или поглощаемой в термоэлектрическом устройстве, к потере тепла за счёт теплопроводности. Для расчёта термоэлектрической добротности ZT нанокристаллической керамики в мезоскопической системе используются модели упругого рассеяния носителей на границах зёрен и феноменологическая модель. Формула термоэлектрической добротности имеет вид:

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa_e + \kappa_l} T \,, \tag{35}$$

где S – коэффициент Зеебека, σ – удельная электропроводность (в нанокерамике она падает из-за барьеров на границах зёрен: $\sigma = \sigma_0 f(D)$, где D – размер зерна), κ_e – электронная теплопроводность, которая связана со статической проводимостью законом Видемана-Франца $\kappa_e = L\sigma T$, где L – число Лоренца, κ_l – решёточная теплопроводность, которая сильно снижается в мезосистемах из-за рассеяния фононов на границах зёрен, T – абсолютная температура. Электропроводность нанокристаллической керамики сильно зависит от рассеяния носителей на границах зёрен. Используя модель Майсснера для сферических зёрен диаметром d, эффективную проводимость можно записать как:

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_0 \left(1 + \frac{\ell}{d}\right)^{-1} \,, \tag{36}$$

где σ_0 – проводимость монокристаллического материала, ℓ – длина свободного пробега в объёме зерна. Термо-ЭДС в условиях сильного рассеяния на границах описывается модифицированной формулой Мотта:

$$S(T) = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{1}{g(E)}\frac{dg(E)}{dE} + \frac{1}{\mu(E)}\frac{d\mu(E)}{dE}\right]_{E=E_F} \,, \tag{37}$$

где k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, $g(E)$ – плотность состояний, $\mu(E)$ – энергетическая зависимость подвижности, E_F – энергия Ферми. Для параболической

зоны и рассеяния на акустических фононах это даёт:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \, . \tag{38}$$

В нанокристаллических системах плотность состояний модифицируется квантовыми эффектами. Для сферической квантовой точки радиуса R в модели сильной связи плотность состояний принимает вид суммы дельта-функций:

$$g_{\text{dot}}\,(E) = \frac{2}{V_{\text{dot}}} \sum_{n,l,m} \delta(E - E_{n,l}), \tag{39}$$

где $E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m^* R^2}$, $\chi_{n,l}$ – корни сферических функций Бесселя, m^* – эффективная масса, $V_{\text{dot}} = \frac{4}{3}\pi R^3$. Усреднение по ансамблю зёрен с распределением по размерам $f\,(R)$ даёт:

$$\langle g\,(E)\rangle = \int_0^\infty g_{\text{dot}}(E;R) f\,(R)\, dR \, . \tag{40}$$

Теплопроводность κ складывается из электронной κ_e и фононной κ_{ph} составляющих: $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$. Электронная часть связана с проводимостью соотношением Видемана-Франца:

$$\kappa_e = L_0 \sigma T, \tag{41}$$

где $L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}$ – число Лоренца. Фононная теплопроводность в нанокристаллической керамике ограничена рассеянием на границах зёрен, дислокациях и точечных дефектах. В модели Каллавэя эффективная длина свободного пробега фононов ℓ_{ph} определяется из правила Маттиссена:

$$\ell_{ph}^{-1} = \ell_B^{-1} + \ell_D^{-1} + \ell_{PD}^{-1} \, , \tag{42}$$

где $\ell_B \approx d$ – вклад границ зёрен, ℓ_D – вклад дислокаций, ℓ_{PD} – вклад точечных дефектов. Тогда:

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C_{ph} v_s \ell_{ph}, \tag{43}$$

где C_{ph} – фононная теплоёмкость, v_s – скорость звука. Для оценки термоэлектрической эффективности используется безразмерный параметр ZT:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}. \tag{44}$$

Оптимизация ZT требует одновременного увеличения $S^2\sigma$ (так называемого фактора мощности) и уменьшения κ. В нанокристаллических системах это достигается за счёт увеличения рассеяния фононов на границах при сохранении электронного транспорта через туннелирование. Вероятность туннелирования через границу зерна толщиной δ с барьером высотой U описывается приближением Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна:

$$T_{\text{tun}}\,(E) = \exp\left(-2 \int_0^\delta \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}\,(U\,(x) - E)}\, dx \right) \, . \tag{45}$$

Для прямоугольного барьера вероятность туннелирования описывается выражением:

$$T_{\text{tun}} = \exp\left(-2\delta \sqrt{\frac{2m^*(U-E)}{\hbar^2}} \right) \, . \tag{46}$$

Тогда эффективная проводимость межзёренных контактов пропорциональна T_{tun}. Учёт туннелирования модифицирует выражение для проводимости:

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{eff}} \cdot \frac{T_{\text{tun}}}{1 - T_{\text{tun}}} \ . \tag{47}$$

Термо-ЭДС композитной системы, состоящей из зёрен и барьеров, может быть оценена в модели последовательных элементов:

$$S_{\text{tot}} = \frac{S_g \sigma_g^{-1} + S_b \sigma_b^{-1}}{\sigma_g^{-1} + \sigma_b^{-1}} \ , \tag{48}$$

где индексы g и b относятся к зерну и барьеру соответственно. Фактор мощности тогда:

$$PF = S_{\text{tot}}^2 \sigma_{\text{tot}} \ . \tag{49}$$

Для численного анализа удобно ввести безразмерные параметры: $x = d/\ell$, $u = U/E_F$, $\delta_r = \delta/d$. Тогда ключевые соотношения принимают вид:

$$\sigma_{\text{tot}}^* = \frac{1}{1 + x^{-1}} \frac{\exp(-2\delta_r x\sqrt{u})}{1 - \exp(-2\delta_r x\sqrt{u})} \ , \tag{50}$$

$$S^* = \frac{S_g^* + S_b^* \exp(2\delta_r x\sqrt{u})}{1 + \exp(2\delta_r x\sqrt{u})} \ , \tag{51}$$

где звёздочка обозначает нормировку на соответствующие монокристаллические значения. Теплопроводность, нормированная на фононную составляющую монокристалла κ_{ph0}, будет:

$$\kappa_{ph}^* = \left(1 + \frac{\Lambda}{d} + Bd\right)^{-1} , \tag{52}$$

где Λ – длина свободного пробега фононов в объёме, B – параметр, учитывающий рассеяние на дислокациях. Окончательно:

$$ZT^* = \frac{\left(S^*\right)^2 \sigma_{\text{tot}}^*}{\kappa_e^* + \kappa_{ph}^*} \ . \tag{53}$$

Термоэлектрическая добротность связана с максимальным коэффициентом полезного действия термоэлектрического генератора или холодильника. Например, для термоэлектрического генератора коэффициент полезного действия определяется выражением:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_c}{T_h}} \ , \tag{54}$$

где T_h и T_c – температуры горячего и холодного спаев соответственно, T_m – средняя температура между T_h и T_c. Отсюда видно, что ZT напрямую влияет на коэффициент полезного действия термоэлектрического устройства.

Данные выражения составляют основу для численного моделирования термоэлектрических свойств.

Термомагнитные свойства мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики

При наличии внешнего магнитного поля $\mathbf{B}$ в уравнениях переноса появляются дополнительные члены, обусловленные силой Лоренца. В изотропном случае для продольных и поперечных (относительно $\mathbf{B}$) компонент тензоров проводимости и термо-ЭДС используются приближения, следующие из решения кинетического уравнения. Электропроводность в магнитном поле описывается тензором:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} , \tag{55}$$

где для сферической поверхности Ферми в приближении времени релаксации τ:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} , \tag{56}$$

$$\sigma_{xy} = \frac{\sigma_0 \omega_c \tau}{1 + (\omega_c \tau)^2} , \tag{57}$$

$$\sigma_{zz} = \sigma_0 . \tag{58}$$

Здесь $\omega_c = eB/m^*$ – циклотронная частота, $\sigma_0 = ne^2\tau/m^*$ – проводимость при $B = 0$. В нанокристаллической керамике время релаксации τ определяется рассеянием на границах зёрен. В модели для тонкой плёнки толщиной d эффективное время релаксации имеет вид:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{v_F}{d}\,(1 - p) , \tag{59}$$

где τ_0 – время релаксации в объёме, v_F – скорость Ферми, p – коэффициент зеркального отражения от границ ($0 \le p \le 1$). Для сферических зёрен аналогичное выражение получается усреднением по направлениям:

$$\tau_{\text{eff}}^{-1} = \tau_0^{-1} + \frac{v_F}{d}\langle 1 - \cos\theta \rangle\,(1 - p) , \tag{60}$$

где θ – угол рассеяния. Термомагнитные явления описываются тензором коэффициента Нернста-Эттингсгаузена. Коэффициент Нернста N связывает поперечное электрическое поле E_y и продольный градиент температуры $\nabla_x T$ при отсутствии электрического тока:

$$E_y = NB\nabla_x T . \tag{61}$$

В рамках модели с параболическим законом дисперсии:

$$N = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3m^*} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\mu(E)}{1 + (\omega_c \tau)^2} \right)_{E=E_F} , \tag{62}$$

где $\mu\,(E)$ – энергозависимая подвижность. Для постоянного времени релаксации это упрощается до:

$$N = \frac{\pi^2 k_B^2 T \tau}{3m^* E_F} \frac{1 - (\omega_c \tau)^2}{(1 + (\omega_c \tau)^2)^2} . \tag{63}$$

Коэффициент Эттингсгаузена P определяет поперечный градиент температуры при протекании продольного тока J_x:

$$\nabla_y T = PBJ_x . \tag{64}$$

Согласно соотношению Онсагера, $P = TN/\kappa_{xx}$, где κ_{xx} – продольная теплопроводность в магнитном поле. Термоэлектрическая эффективность в магнитном поле может быть охарактеризована магнитным аналогом параметра ZT, например, для поперечных компонент:

$$ZT_{xy} = \frac{S_{xy}^2 \sigma_{xx} T}{\kappa_{xx}} \ . \tag{65}$$

Здесь S_{xy} – поперечная термо-ЭДС (термомагнитный коэффициент), которая в простейшем случае связана с коэффициентом Нернста: $S_{xy} = NB$. Таким образом, исследование термомагнитных свойств сводится к вычислению компонент тензоров $\hat{\sigma}\,(B)$, $\hat{S}\,(B)$, $\hat{\kappa}\,(B)$ с учётом граничного рассеяния. Для численного моделирования удобно ввести безразмерную магнитную индукцию $b = \omega_c \tau_{\text{eff}} = \mu B$, где $\mu = e\tau_{\text{eff}}/m^*$ – подвижность. Тогда:

$$\sigma_{xx}^* = \frac{1}{1+b^2} \ , \tag{66}$$

$$\sigma_{xy}^* = \frac{b}{1+b^2} \ , \tag{67}$$

$$N^* = \frac{1-b^2}{(1+b^2)^2} \ , \tag{68}$$

где звёздочка означает нормировку на значения при $B = 0$. Поперечная термо-ЭДС: $S_{xy}^* = N^* b$. Эффект влияния размера зёрен проявляется через зависимость $\tau_{\text{eff}}(d)$, а значит и $b\,(d)$. Подставляя (60), получаем:

$$b = \frac{eB\tau_0}{m^*} \left(1 + \frac{v_F \tau_0}{d} \langle 1 - \cos\theta \rangle (1-p)\right)^{-1} \ . \tag{69}$$

Таким образом, с уменьшением размера зёрен эффективный параметр b уменьшается, что ослабляет термомагнитные эффекты. Однако в реальных системах может наблюдаться и обратная зависимость из-за изменения механизма рассеяния (например, переход от зеркального к диффузному отражению). Также следует учитывать возможное квантование электронных состояний в магнитном поле (эффект де Гааза-ван Альфена), которое становится заметным при выполнении условия $\hbar\omega_c > k_B T$ и высокой подвижности. В нанокристаллических системах из-за сильного рассеяния квантовые осцилляции обычно подавлены, но их остаточное влияние может наблюдаться в виде осцилляционной зависимости термо-ЭДС от $1/B$.

Термооптические свойства мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики

Термооптические явления в различных мезоскопических нанокерамических системах связаны с изменением оптических характеристик (коэффициентов поглощения, отражения, пропускания) под действием температурного градиента или в результате нагрева. Основным механизмом является температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon\,(T)$, которая в инфракрасном диапазоне для полупроводников и диэлектриков определяется взаимодействием излучения с фононами и свободными носителями. В приближении гармонического осциллятора (модель Лоренца) диэлектрическая функция имеет вид:

$$\varepsilon\,(\omega, T) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j \omega_{TOj}^2}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} + \frac{\omega_p^2(T)}{-\omega^2 - i\Gamma(T)\omega} \ , \tag{70}$$

где ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, S_j – сила осциллятора j-й поперечной оптической моды с циклической частотой ω_{TOj} и коэффициентом затухания γ_j, $\omega_p(T) = \sqrt{n(T)\,e^2/(\varepsilon_0 m^*)}$ – плазменная частота, зависящая от концентрации свободных носителей $n(T)$, $\Gamma(T)$ – частота столкновений носителей. В нанокристаллической керамике частоты ω_{TOj} могут сдвигаться из-за квантового ограничения фононов в зёрнах и наличия напряжений на границах. Сдвиг частоты поперечных оптических фононов в сферическом нанокристаллите радиуса R можно оценить в модели непрерывной среды:

$$\Delta\omega_{TO} \approx -\frac{\alpha}{R}\,, \tag{71}$$

где α – параметр, зависящий от соотношения диэлектрических проницаемостей зерна и границы. Коэффициент поглощения α_{opt} связан с мнимой частью диэлектрической функции ε'':

$$\alpha_{\text{opt}}(\omega, T) = \frac{\omega}{cn(\omega)}\varepsilon''(\omega, T)\ , \tag{72}$$

где $n(\omega) = \sqrt{(\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2})/2}$ – показатель преломления, c – скорость света. Температурная зависимость α_{opt} возникает как из-за изменения $\omega_p(T)$ (рост концентрации носителей с температурой увеличивает поглощение на свободных носителях), так и из-за уширения фононных линий (рост $\gamma_j(T)$). В области прозрачности ($\hbar\omega < E_g$, где E_g – ширина запрещённой зоны) поглощение может быть обусловлено многофононными процессами и дефектами. Для керамики с размерами зёрен меньше длины волны излучения необходимо также учитывать рассеяние на границах, которое описывается теорией Ми для сферических частиц. Эффективный коэффициент экстинкции (сумма поглощения и рассеяния) ансамбля зёрен с распределением по размерам $f(R)$ равен:

$$\alpha_{\text{ext}}(\omega) = \int_0^\infty \pi R^2 Q_{\text{ext}}(R, \omega)\, N f(R)\, dR\,, \tag{73}$$

где Q_{ext} – фактор эффективности экстинкции для частицы радиуса R, N – концентрация зёрен. В приближении $2\pi R/\lambda \ll 1$ (рассеяние Рэлея) $Q_{\text{ext}} \propto R^3$, что даёт $\alpha_{\text{ext}} \propto \langle R^3 \rangle$. Таким образом, уменьшение размера зёрен снижает рассеяние и может увеличить оптическую прозрачность керамики. Термооптический коэффициент dn/dT, характеризующий изменение показателя преломления с температурой, складывается из электронного, фононного и деформационного вкладов. Для полупроводников в инфракрасной области основной вклад даёт изменение концентрации носителей:

$$\frac{dn}{dT} \approx \frac{e^2\lambda^2}{8\pi^2 c^2 \varepsilon_0 n m^*}\,, \tag{74}$$

где λ – длина волны. В нанокристаллических системах dn/dT может быть усилен из-за дополнительного температурного сдвига края поглощения, обусловленного квантовым ограничением (эффект Блюстейна–Гуляева). Для численного моделирования термооптических характеристик удобно параметризовать температурные зависимости: $n(T) = n_0 + \beta_n(T - T_0)$, $\alpha_{\text{opt}}(T) = \alpha_0 \exp(T/T_1)$ для поглощения на свободных носителях. Тогда коэффициент пропускания плоскопараллельной пластинки толщиной L с учётом многократных отражений:

$$\mathcal{T}(\omega, T) = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha_{\text{ext}} L)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha_{\text{ext}} L)}\,, \tag{75}$$

где $R = \left|\frac{n-1}{n+1}\right|^2$ – коэффициент отражения на границе раздела воздух-керамика. Термооптический эффект, используемый в датчиках и модуляторах, часто характеризуется

изменением пропускания при изменении температуры: $\Delta\mathcal{T}/\Delta T$. Из (75) можно получить:

$$\frac{\Delta\mathcal{T}}{\Delta T} \approx -\mathcal{T}\left(\frac{2}{1-R}\frac{dR}{dT} + L\frac{d\alpha_{\text{ext}}}{dT}\right) , \tag{76}$$

где $dR/dT = \frac{4(n^2-1)}{(n+1)^4}\frac{dn}{dT}$. Таким образом, чувствительность термооптического отклика определяется как dn/dT, так и $d\alpha_{\text{ext}}/dT$. В нанокристаллической керамике оба параметра могут быть увеличены за счёт квантово-размерных эффектов и высокой плотности границ зёрен.

Для электронов в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками энергия квантования задаётся выражением:

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2m^* L^2} , \tag{77}$$

где n – квантовое число, m^* – эффективная масса электрона, $\hbar$ – приведённая постоянная Планка.

Плотность состояний в трёхмерной системе с квантованием по одному направлению:

$$g_{2D}(E) = \frac{m^*}{\pi\hbar^2}\sum_n \theta(E - E_n) , \tag{78}$$

где $\theta(x)$ – ступенчатая функция Хевисайда.

При переходе к мезоскопическому режиму расстояние между уровнями:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2\pi^2(2n+1)}{2m^* L^2} \tag{79}$$

для электронов в TiO_2 с $m^* = 10m_0$ даёт $\Delta E \approx 0.1$ эВ при $L = 10$ нм.

Средняя длина свободного пробега электронов с учётом граничного рассеяния имеет вид:

$$\frac{1}{l_{eff}} = \frac{1}{l_{bulk}} + \frac{p}{L} , \tag{80}$$

где p – коэффициент отражения от границы зерна ($0 \le p \le 1$).

Электропроводность по модели Друде с учётом эффективной длины свободного пробега:

$$\sigma = \frac{n_e e^2\tau}{m^*} = \frac{n_e e^2 l_{eff}}{m^* v_F} , \tag{81}$$

где n_e – концентрация электронов, v_F – скорость на поверхности Ферми.

Подстановка (80) в (81) даёт:

$$\sigma(L) = \sigma_{bulk}\left(1 + \frac{p l_{bulk}}{L}\right)^{-1} . \tag{82}$$

Формула (82) показывает, что при уменьшении размера зёрен электропроводность убывает обратно пропорционально L. Это связано с доминированием граничного рассеяния, когда $L < l_{bulk}$.

Дисперсионное соотношение для фононов в квазидвумерной системе:

$$\omega_j(q) = \sqrt{\frac{4K}{M}\left|\sin\left(\frac{qa}{2}\right)\right| + \left(\frac{j\pi}{L}\right)^2 v_s^2} , \tag{83}$$

где K – константа силы межатомного взаимодействия, M – масса атома, a – межатомное расстояние, v_s – скорость звука, j – квантовое число фононного режима.

Плотность фононных состояний определяется выражением:

$$g_{ph}(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} \sum_j \int \frac{d^2q}{|\nabla_q \omega_j(q)|} \delta(\omega - \omega_j(q)) \ , \tag{84}$$

Теплопроводность по модели Клеменса для нанокристаллов:

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v v_s \Lambda_{eff} \ , \tag{85}$$

где C_v – теплоёмкость при постоянном объёме, Λ_{eff} – эффективная длина свободного пробега фононов.

Учёт граничного рассеяния фононов:

$$\frac{1}{\Lambda_{\text{eff}}} = \frac{1}{\Lambda_{bulk}} + \frac{2}{L} \frac{1 - p_{ph}}{1 + p_{ph}} \ , \tag{86}$$

где p_{ph} – коэффициент зеркального отражения фононов.

Для мезоскопических систем доминирует граничное рассеяние ($\Lambda_{\text{eff}} \approx L/2$), поэтому:

$$\kappa(L) \approx \frac{1}{6} C_v v_s L \ , \tag{87}$$

Согласно (87), теплопроводность в мезоскопическом режиме линейно зависит от размера зерна.

Коррекция к теплоёмкости электронного газа с учётом квантового эффекта Зоммерфельда определяется выражением:

$$C_e = \gamma T \left[1 - \frac{\pi}{2} \frac{\hbar v_F}{L k_B T} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n L k_B T}{\hbar v_F} \right) \right] \tag{88}$$

где $\gamma = \frac{\pi^2}{2} n_e k_B^2 / E_F$ – коэффициент Зоммерфельда.

Частоты собственных колебаний зерна нанокристаллической керамики определяются следующим выражением:

$$\omega_{nlm} = \frac{\pi}{L} \sqrt{\frac{E}{\rho(1 - \nu^2)}} \sqrt{n^2 + l^2 + m^2} \ , \tag{89}$$

где ρ – плотность, ν – коэффициент Пуассона, n, l, m – квантовые числа.

Квантовая коррекция к коэффициенту теплового расширения:

$$\alpha(L) = \alpha_{\text{bulk}} \left[1 - \frac{\hbar \omega_D}{4 k_B T} \coth\left(\frac{\hbar \omega_D}{2 k_B T} \right) \frac{\lambda}{L} \right] \ , \tag{90}$$

где ω_D – частота Дебая, λ – длина ангармонического взаимодействия.

Физические свойства мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики существенно зависят от размера зёрен. Полученные аналитические выражения могут быть использованы для проектирования нанокерамических материалов с заданными физическими свойствами.

Результаты разработки компьютерной программы для численных расчётов физических характеристик мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики

Разработка компьютерной программы для расчёта термоэлектрической добротности ZT нанокристаллической керамики с учётом мезоскопических эффектов представляла собой итеративный процесс, начинающийся с физического обоснования модели и заканчивающийся визуализацией результатов в форме, доступной для дальнейшего анализа. На первом этапе разработки компьютерной программы была выявлена необходимость описания термоэлектрических свойств на двух уровнях абстракции: безразмерном, отражающем универсальные зависимости, и размерном, учитывающем конкретные физические параметры реальных материалов. Безразмерный подход позволял сосредоточиться на относительных размерах зёрен и потенциальных барьерах, исключая влияние постоянных, таких как заряд электрона или постоянная Больцмана, что обеспечивало обобщённость модели для различных материалов. Затем, на основе фундаментальных уравнений переноса и эмпирических зависимостей, была разработана функция $ZT_$dimless, где ключевыми элементами стали формулы для электропроводности, учитывающей экспоненциальное ослабление туннелирования через межзеренные барьеры, и теплопроводности, зависящей от конкуренции между электронными и фононными каналами теплопереноса. Это потребовало интеграции мезоскопических эффектов, таких как рассеяние электронов и фононов на границах зёрен, через безразмерные параметры, описывающие относительную высоту барьеров и их толщину.

На следующем этапе была разработана размерная версия теоретической модели в функции calculate$_ZT$, где физические константы и параметры, такие как длина свободного пробега электронов и фононов, коэффициент отражения на границах зёрен, а также базовые свойства материала (электропроводность, коэффициент Зеебека и решёточная теплопроводность), были введены с учётом реальных условий. Особое внимание было уделено модели Маядаса–Шатцкеса для расчёта электропроводности, которая описывает её резкое падение при уменьшении размера зёрен из-за усиленного рассеяния носителей заряда на границах. Здесь использовалась нелинейная зависимость, аппроксимирующая влияние границ и корректируемая для предотвращения нефизических осцилляций. Параллельно была учтена модификация коэффициента Зеебека за счёт фильтрации энергии в наноструктурах, а также зависимость теплопроводности от температуры и размера зёрен через модель Каллавея для фононного рассеяния, что дало возможность моделировать реальные процессы теплопереноса в наноматериалах.

После создания основных функциональных блоков разработчики перешли к подготовке численных данных для анализа, где была сформирована сетка параметров для размеров зёрен и температур с использованием библиотеки NumPy. Этот этап требовал точного масштабирования размеров зёрен из нанометров в метры и настройки диапазона температур, соответствующего рабочим условиям термоэлектрических устройств. Далее следовала визуализация результатов, начавшаяся с построения двумерных графиков зависимости ZT от размера зёрен при фиксированных температурах, что позволило выявить наличие оптимального размера зёрен, при котором достигается максимум термоэлектрической добротности. Этот график демонстрировал немонотонный характер зависимости, обусловленный балансом между уменьшением теплопроводности и снижением электрической проводимости.

Следующим шагом стала генерация контурных карт, где пространство параметров «размер зёрен–температура» было окрашено в зависимости от значений ZT, что наглядно выделило области с максимальной эффективностью. Контурные линии с метками значений позволили точно локализовать оптимальные условия эксплуатации ма-

териала, показывая, как повышение температуры или изменение размера зёрен влияет на термоэлектрические свойства. Наконец, трёхмерные поверхности дали наиболее полное представление о топологии термоэлектрической добротности ZT, подчеркнув как локальные экстремумы, так и глобальные тенденции, связанные с изменением температуры и структурных параметров. Такая визуализация не только подтвердила наличие нелинейных зависимостей, но и продемонстрировала сложность оптимизации наноматериалов, где необходимо учитывать как электрофизические, так и теплофизические свойства.

Завершение разработки включало интеграцию всех модулей в единую программу с возможностью быстрой генерации графиков и анализа чувствительности термоэлектрической добротности ZT к изменениям параметров. Это позволило не только объяснить физические механизмы, лежащие в основе наблюдаемых эффектов, но и предложить рекомендации по оптимизации структуры материала для повышения энергетической эффективности термоэлектрических преобразователей. В итоге программа стала мощным инструментом для количественного анализа и проектирования нанокристаллических термоэлектриков, обеспечивая как теоретическое понимание, так и практические алгоритмы для их применения.

Для проведения численного анализа полученных зависимостей физических величин была разработана компьютерная программа на языке программирования Python 2.7, использующая библиотеки NumPy, SciPy и Matplotlib. Компьютерная программа позволяет вычислять и визуализировать зависимости эффективной электропроводности σ_{eff}, термо-ЭДС S, теплопроводности κ и параметра ZT от размера зёрен d, концентрации дефектов, температуры T и высоты барьера U. Компьютерная программа позволяет вычислять и визуализировать компоненты тензоров проводимости σ_{xx}, σ_{xy} и коэффициента Нернста N в магнитном поле в зависимости от B и d. Компьютерная программа позволяет вычислять и визуализировать спектральные зависимости диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$, коэффициента поглощения $\alpha_{\text{opt}}(\omega)$ и пропускания $\mathcal{T}(\omega)$ при различных температурах и размерах зёрен. Фрагмент компьютерной программы на языке программирования Python для расчёта физических характеристик мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики показан на рис. 1.

Первый модуль компьютерной программы выполняет расчёт термоэлектрических параметров по формулам (4)–(53). Второй модуль компьютерной программы выполняет расчёт термомагнитных коэффициентов по формулам (66)–(69). Третий модуль компьютерной программы выполняет расчёт термооптических характеристик по формулам (70)–(76). Четвёртый модуль компьютерной программы выполняет построение двумерных, контурных графиков и графиков поверхностей. Ниже представлен фрагмент кода, реализующий расчёт параметра ZT в зависимости от размера зёрен и температуры.

```
# -*- coding: utf-8 -*-
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D
from matplotlib import cm
from matplotlib.ticker import LinearLocator, LogLocator, FormatStrFormatter

c = 2.99792458e+8
charge_e = 1.602176634e-19
k_B = 1.380648813e-23

def ZT_dimless(d, T, U=0.1, delta_r=0.01, Lambda=10.0, B_param=1e-3):
    d = np.asarray(d)
```

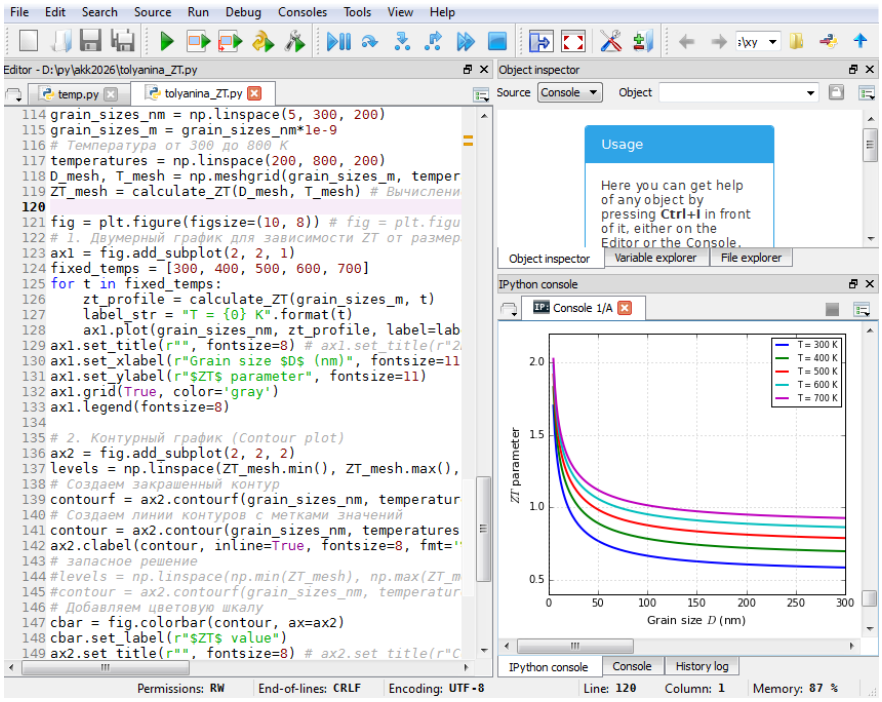


Рис. 1. Фрагмент компьютерной программы на языке программирования Python для расчёта физических характеристик мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики

```
    T = np.asarray(T)
    x = d/Lambda  # d/l
    sigma_total = 1.0/(1.0+1.0/x)*np.exp(-2.0*delta_r*x*np.sqrt(U))/(1.0-np.exp(-2.0*delta_r*x*np.sqrt(U)))
        S = (1.0+0.5*np.exp(2.0*delta_r*x*np.sqrt(U))) / (1.0+np.exp(2.0*delta_r*x*np.sqrt(U)))
    kappa_l = 1.0/(1.0+(Lambda/d)+B_param*d)
    kappa_e = sigma_total*T/T.mean()
    kappa_total = kappa_e+kappa_l
    Result = ((S**2)*sigma_total)/kappa_total
    return Result

def plot_ZT_dimless():
    d = np.linspace(5, 300, 200)
    T = np.linspace(200, 800, 200)
    D, T_grid = np.meshgrid(d, T)
    ZT = ZT_dimless(D, T_grid, U=0.15, delta_r=0.02)
    fig = plt.figure(figsize=(10, 6))
    ax = fig.gca(projection='3d')
    surf = ax.plot_surface(D, T_grid, ZT, cmap=cm.coolwarm, linewidth=0, antialiased=False)
    #ax.set_zlim(-1.01, 1.01)
    ax.zaxis.set_major_locator(LinearLocator(10))
    ax.zaxis.set_major_formatter(FormatStrFormatter('%.02f'))
    ax.set_xlabel(r"Grain size $D$ (nm)")
    ax.set_ylabel(r"Temperature $T$ (K)")
    ax.set_zlabel(r"$ZT$")
```

```
    cbar = fig.colorbar(surf, ax=ax, shrink=0.5, aspect=5)
    cbar.set_label(r"$ZT$ value")
    plt.show()

def calculate_ZT(D, T):
    L = 2.44e-8
    sigma_0 = 1.0e5
    S_0 = 200e-6
    kappa_l_0 = 1.5
    mean_free_path_e = 10e-9
    mean_free_path_ph = 40e-9
    R = 0.2
    alpha = (mean_free_path_e/D)*(R/(1.0-R))
    f_ms = 1.0-1.5*alpha+3.0*(alpha**2)-3.0*(alpha**3)*np.log(1.0+1.0/alpha)
    f_ms = np.clip(f_ms, 0.05, 1.0)
    sigma = sigma_0*f_ms
    S = S_0*(1.0+0.1*(mean_free_path_e/D))
    kappa_l = kappa_l_0/(1.0+(mean_free_path_ph/D))
    kappa_e = L*sigma*T
    kappa_total = kappa_e+kappa_l
    Result = ((S**2)*sigma*T)/kappa_total
    return Result

grain_sizes_nm = np.linspace(5, 300, 200)
grain_sizes_m = grain_sizes_nm*1e-9
temperatures = np.linspace(200, 800, 200)
D_mesh, T_mesh = np.meshgrid(grain_sizes_m, temperatures)
ZT_mesh = calculate_ZT(D_mesh, T_mesh)
fig = plt.figure(figsize=(9, 10))
ax1 = fig.add_subplot(2, 2, 1)
fixed_temps = [300, 400, 500, 600, 700]
for t in fixed_temps:
    zt_profile = calculate_ZT(grain_sizes_m, t)
    label_str = "T = {0} K".format(t)
    ax1.plot(grain_sizes_nm, zt_profile, label=label_str, linewidth=2)
ax1.set_title(r"", fontsize=8) # ax1.set_title(r"2D: $ZT$ vs grain size",
    fontsize=8)
ax1.set_xlabel(r"Grain size $D$ (nm)", fontsize=11)
ax1.set_ylabel(r"$ZT$ parameter", fontsize=11)
ax1.grid(True, color='gray')
ax1.legend(fontsize=8)
ax2 = fig.add_subplot(2, 2, 2)
levels = np.linspace(ZT_mesh.min(), ZT_mesh.max(), 40)
contourf = ax2.contourf(grain_sizes_nm, temperatures, ZT_mesh, levels=levels
    , cmap='summer_r')
contour = ax2.contour(grain_sizes_nm, temperatures, ZT_mesh, levels=levels,
    colors='black', linewidths=0.5)
ax2.clabel(contour, inline=True, fontsize=8, fmt='%.1f')
cbar = fig.colorbar(contour, ax=ax2)
cbar.set_label(r"$ZT$ value")
```

```
ax2.set_title(r"", fontsize=8) # ax2.set_title(r"Contour plot of $ZT(D, T)$
    ", fontsize=8)
ax2.set_xlabel(r"Grain size $D$ (nm)", fontsize=11)
ax2.set_ylabel(r"Temperature $T$ (K)", fontsize=11)
ax3 = fig.add_subplot(2, 1, 2, projection='3d')
surf = ax3.plot_surface(grain_sizes_nm, T_mesh, ZT_mesh, cmap='coolwarm',
                        linewidth=0, antialiased=False, alpha=0.9)
fig.colorbar(surf, ax=ax3, shrink=0.5, aspect=10, label=r"$ZT$ value")
ax3.set_title(r"") # ax3.set_title(r"3D Surface of $ZT$ parameter topology")
ax3.set_xlabel(r"Grain size $D$ (nm)")
ax3.set_ylabel(r"Temperature $T$ (K)")
ax3.set_zlabel(r"$ZT$")
ax3.view_init(elev=30, azim=135)
plt.tight_layout()
plt.show()

plot_ZT_dimless()
```

Листинг 1.1. Расчёт термоэлектрической дорбротности ZT

Программа на языке программирования Python, представленная на листинге 1.1, представляет собой комплексный инструмент для численного моделирования термоэлектрических свойств нанокристаллической керамики с учётом мезоскопических эффектов, возникающих на границах зёрен. В основе работы программы лежит расчёт безразмерного параметра термоэлектрической эффективности ZT, который является ключевой характеристикой для оценки потенциала материала в термоэлектрических генераторах. Программа состоит из двух основных блоков: первый блок фокусируется на безразмерной модели, где параметры нормализуются относительно масштабов длины свободного пробега фононов и электронных носителей, а второй блок фокусируется на физически размерной модели, учитывающей реальные параметры наноматериала. Функция $ZT_$dimless реализует аналитическую модель, в которой электропроводность, термоэлектродвижущая сила и теплопроводность выражаются через безразмерные величины, связанные с относительными размерами зёрен d и высотой потенциальных барьеров на границах U. Такая модель позволяет описать зависимость термоэлектрических свойств от мезоструктуры материала, в частности, учитывая эффекты квантового туннелирования и электронного рассеяния на границах нанозёрен.

Следующая функция calculate$_ZT$ использует более реалистические физические константы, такие как число Лоренца, длины свободного пробега электронов и фононов, а также коэффициент отражения электронов на границах зёрен. Модель Маядаса-Шатцкеса применяется для описания уменьшения электрической проводимости в наноматериалах за счёт рассеяния электронов на границах зёрен. В данной функции учитываются два основных источника теплопроводности в виде электронной и фононной теплопроводности с использованием закона Видемана-Франца для электронной теплопроводности и модели Каллавея для оценки теплопроводности фононов с учётом рассеяния на границах зёрен. Важно, что электронная теплопроводность зависит от температуры, что моделируется через произведение электропроводности и температуры, нормированных на константу Лоренца.

После расчёта параметра термоэлектрической добротности ZT для двумерной сетки значений размера зёрен и температур программа визуализирует полученные данные с помощью трёх различных типов графиков. Двумерный график показывает зависимость ZT от размера зёрен для фиксированных температур, что позволяет проследить, как

изменяется эффективность материала при варьировании мезоструктуры. Контурный график предоставляет наглядное представление о распределении значений ZT в двумерном пространстве параметров «размер зёрен — температура», где цветовая гамма позволяет быстро оценить области с оптимальными термоэлектрическими свойствами. При этом линии контуров дополнительно снабжены числовыми метками, что делает график более информативным для количественного анализа. Трёхмерная поверхность визуализирует топологию параметра ZT в пространстве трёх переменных: размер зёрен, температура и значение ZT, позволяя оценить не только зависимости, но и пространственную структуру термоэлектрических свойств материала. Такой подход к визуализации помогает выявить оптимальные мезоструктурные параметры, при которых ZT достигает своих максимальных значений, что является критически важным для практического применения материала в термоэлектрических устройствах.

Программа, написанная на языке программирования Python, также содержит блок для генерации безразмерной модели, где параметры выражаются в относительных единицах, что позволяет выявить универсальные зависимости, не зависящие от конкретных физических констант. Такая безразмерная модель служит теоретической основой для понимания фундаментальных закономерностей термоэлектрических свойств наноматериалов и может быть использована для сравнения мезоскопических систем с разными масштабами. В целом, компьютерная программа предоставляет мощный инструмент для анализа и оптимизации термоэлектрических материалов на основе нанокерамики, учитывая как микроскопические, так и мезоскопические эффекты.

Результаты численных расчётов характеристик мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики

Визуализация результатов численных расчётов осуществляется с помощью функций `contourf`, `plot_surface` и `imshow` библиотеки Matplotlib. Например, зависимость $ZT\,(d,T)$ представляется в виде контурного графика с цветовой картой, где по осям отложены d и T, а цвет соответствует величине ZT. Аналогично строятся графики для $\sigma_{xx}\,(B,d)$, $N\,(B,d)$, $\alpha_{\text{opt}}\,(\omega,T)$ и других величин. Численное моделирование на основе разработанной программы позволило выявить ряд закономерностей в поведении мезоскопических керамических систем.

На рис. 2 изображён график функциональной зависимости термоэлектрической добротности ZT от размера зёрен D в нанокристаллической керамике мезоскопической системы при базовой электропроводности материала $\sigma_0 = 10^5\,\text{См/м}$, начальной коэффициенте Зеебека $S_0 = 200 \cdot 10^{-6}\,\text{В/К}$, начальной решёточной электропроводности $\kappa_{\ell 0} = 1.5\,\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$, длине свободного пробега электронов $10^{-8}\,\text{м}$, длине свободного пробега фононов $4 \cdot 10^{-8}\,\text{м}$.

На рис. 3 изображён контурный график зависимости термоэлектрической добротности ZT от размера зёрен D и температуры T в нанокристаллической керамике мезоскопической системы при базовой электропроводности материала $\sigma_0 = 10^5\,\text{См/м}$, начальной коэффициенте Зеебека $S_0 = 200 \cdot 10^{-6}\,\text{В/К}$, начальной решёточной электропроводности $\kappa_{\ell 0} = 1.5\,\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$, длине свободного пробега электронов $10^{-8}\,\text{м}$, длине свободного пробега фононов $4 \cdot 10^{-8}\,\text{м}$.

На рис. 4 изображена поверхность для зависимости термоэлектрической добротности ZT от размера зёрен D и температуры T в нанокристаллической керамике мезоскопической системы при базовой электропроводности материала $\sigma_0 = 10^5\,\text{См/м}$, начальной коэффициенте Зеебека $S_0 = 200 \cdot 10^{-6}\,\text{В/К}$, начальной решёточной электропроводности $\kappa_{\ell 0} = 1.5\,\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$, длине свободного пробега электронов $10^{-8}\,\text{м}$, длине свободного пробега фононов $4 \cdot 10^{-8}\,\text{м}$.

На рис. 5 изображена поверхность для зависимости термоэлектрической добротно-

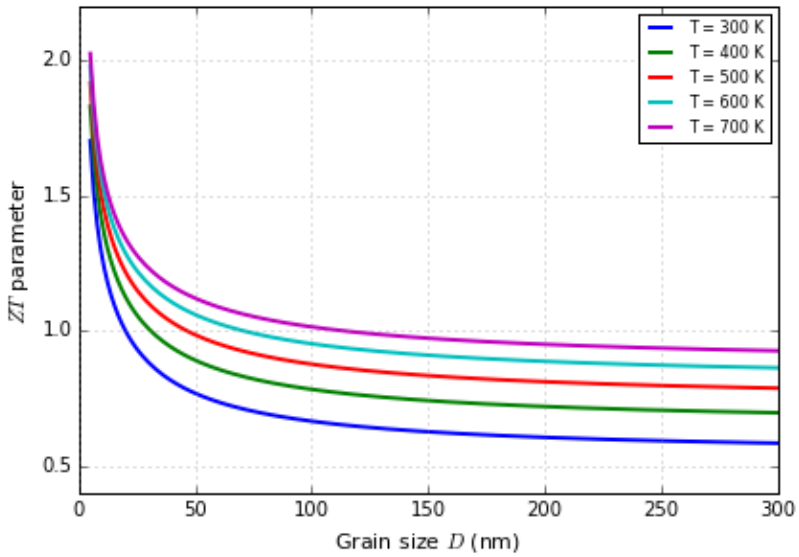


Рис. 2. Зависимость термоэлектрической добротности ZT от размера зёрен D в нанокристаллической керамике мезоскопической системы при базовой электропроводности материала $\sigma_0 = 10^5\,\text{См/м}$, начальной коэффициенте Зеебека $S_0 = 200 \cdot 10^{-6}\,\text{В/К}$, начальной решёточной электропроводности $\kappa_{\ell 0} = 1.5\,\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$, длине свободного пробега электронов $10^{-8}\,\text{м}$, длине свободного пробега фононов $4 \cdot 10^{-8}\,\text{м}$

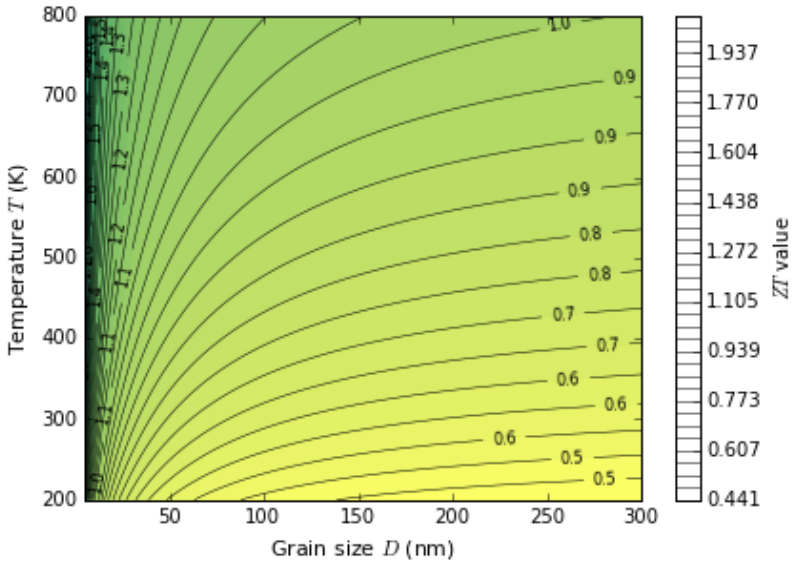


Рис. 3. Контурный график зависимости термоэлектрической добротности ZT от размера зёрен D и температуры T в нанокристаллической керамике мезоскопической системы при базовой электропроводности материала $\sigma_0 = 10^5\,\text{См/м}$, начальной коэффициенте Зеебека $S_0 = 200 \cdot 10^{-6}\,\text{В/К}$, начальной решёточной электропроводности $\kappa_{\ell 0} = 1.5\,\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$, длине свободного пробега электронов $10^{-8}\,\text{м}$, длине свободного пробега фононов $4 \cdot 10^{-8}\,\text{м}$

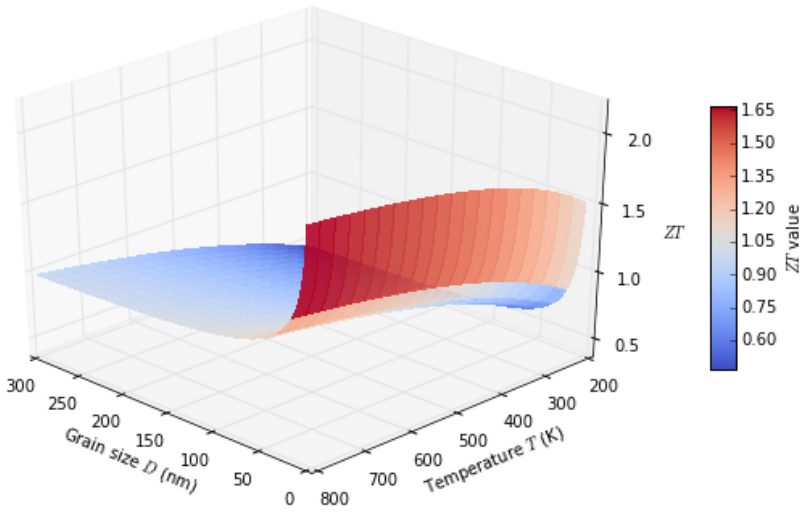


Рис. 4. Поверхность для зависимости термоэлектрической добротности ZT от размера зёрен D и температуры T в нанокристаллической керамике мезоскопической системы при базовой электропроводности материала $\sigma_0 = 10^5$ См/м, начальной коэффициенте Зеебека $S_0 = 200 \cdot 10^{-6}$ В/К, начальной решёточной электропроводности $\kappa_{\ell 0} = 1.5$ Вт/(м· К), длине свободного пробега электронов 10^{-8} м, длине свободного пробега фононов $4 \cdot 10^{-8}$ м

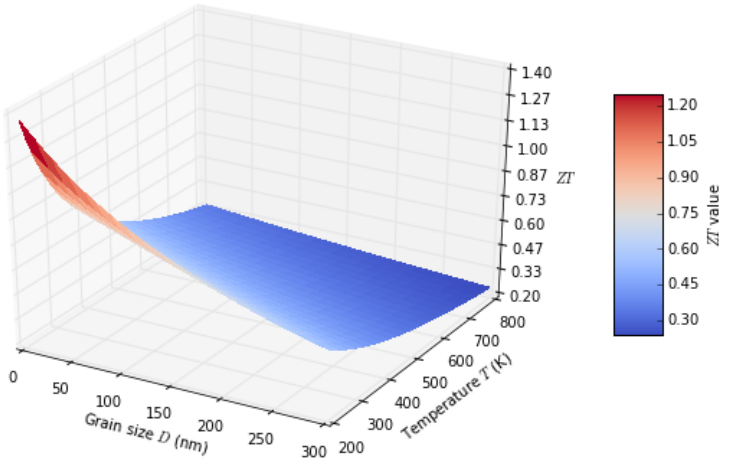


Рис. 5. Поверхность для зависимости термоэлектрической добротности ZT от размера зёрен D и температуры T в нанокристаллической керамике мезоскопической системы при высоте потенциального барьера $U = 0.1E_F$, относительной толщине потенциального барьера $\delta_r\delta/d = 0.01$, , длине свободного пробега фононов $1 \cdot 10^{-8}$ м, параметре рассеяния на дислокациях $B = 10^{-3}$ нм$^{-1}$

сти ZT от размера зёрен D и температуры T в нанокристаллической керамике мезоскопической системы при высоте потенциального барьера $U = 0.1E_F$, относительной толщине потенциального барьера $\delta_r\delta/d = 0.01$, , длине свободного пробега фононов $1 \cdot 10^{-8}$ м, параметре рассеяния на дислокациях $B = 10^{-3}$ нм$^{-1}$.

Зависимость параметра ZT от размера зёрен d имеет немонотонный характер с максимумом при некотором оптимальном размере d_{opt} 2. При больших d свойства материала приближаются к объёмным, и ZT определяется балансом $S^2\sigma$ и κ монокристалла. При уменьшении d сначала наблюдается рост ZT благодаря усилению рассеяния фононов на границах зёрен (уменьшение κ_ℓ), в то время как электронный транспорт ещё

не сильно подавлен. Однако при дальнейшем уменьшении d начинает доминировать рассеяние электронов на границах, что снижает σ, а также может уменьшаться S из-за квантового ограничения. Максимум ZT смещается в сторону меньших d при увеличении высоты барьера U, так как туннелирование становится менее эффективным и требуется большее количество границ для снижения κ_{ph}. Температурная зависимость ZT показывает рост с увеличением T в исследуемом диапазоне $300-800$ K, что связано с увеличением $S \propto T$ и уменьшением κ_{ph} из-за усиления рассеяния фононов на фононах. Оптимальные значения $ZT \sim 0.8-1.2$ достигаются при $d \approx 20-30$ нм, $U \approx 0.1-0.2E_F$, $T \approx 700-800$ K.

Разработанная программа на языке Python представляет собой эффективный инструмент для количественного анализа термоэлектрических свойств нанокристаллической керамики с учётом различных мезоскопических эффектов, что позволяет выявить закономерности, определяющие оптимальные параметры структуры мезоскопического материала для повышения энергетической эффективности термоэлектрических преобразователей. В основе подхода лежит двухуровневая теоретическая модель, объединяющая безразмерные и физически размерные формализмы, что обеспечивает как универсальность теоретического описания, так и применимость к реальным материалам. Безразмерная модель, реализованная в функции $ZT_$dimless, позволяет выделить фундаментальные зависимости термоэлектрической добротности ZT от относительных размеров зёрен и высоты потенциальных барьеров на границах, обусловленных мезоскопическим рассеянием электронов и фононов. Такой подход исключает влияние конкретных физических констант и выявляет общее поведение системы, что важно для сравнительного анализа различных наноматериалов.

Функция calculate$_ZT$ расширяет эту модель за счёт введения физически обоснованных параметров, таких как длина свободного пробега электронов и фононов, коэффициент отражения на границах зёрен и температура, что позволяет учитывать реальные условия работы термоэлектрических устройств. Применение модели Маядаса–Шатцкеса для описания электропроводности в наноматериалах демонстрирует значительное снижение проводимости при уменьшении размера зёрен, что обусловлено усиленным рассеянием носителей электрического заряда на межзёренных границах. Использование закона Видемана–Франца для электронной теплопроводности и модели Каллавея для фононного вклад показывает, как соотношение между этими двумя каналами теплопереноса зависит от температуры и мезоструктуры материала, что критически важно для оптимизации ZT. Особенно заметным является нелинейный характер зависимости фононной теплопроводности от размера зёрен, где уменьшение теплового потока при малых размерах зёрен компенсируется ростом электронной проводимости, что приводит к немонотонной зависимости ZT от структурных параметров. Визуализация результатов с помощью двумерных графиков, контурных карт и трёхмерных поверхностей позволяет наглядно интерпретировать полученные зависимости. Двумерные графики фиксированных температур демонстрируют наличие оптимального размера зёрен, при котором достигается максимум ZT, что обусловлено балансом между уменьшением теплопроводности и сохранением достаточного уровня электрической проводимости. Контурные графики выявляют области в пространстве «размер зёрен–температура», где термоэлектрическая эффективность максимальна, что особенно полезно для выбора режимов эксплуатации мезоскопического материала. Трёхмерные модели дают наиболее полное представление о топологии ZT, подчёркивая не только локальные экстремумы, но и тенденции, связанные с изменением температуры и структурных параметров. Это позволяет не только идентифицировать оптимальные условия, но и объяснить физические механизмы, лежащие в основе наблюдаемых эффектов, такие как квантовое туннелирование через межзёренные барьеры и температурная зависи-

мость подвижности носителей заряда.

Важным выводом является обнаружение нелинейной зависимости термоэлектрической добротности от размера зёрен и температуры, что указывает на необходимость комплексного подхода к оптимизации наноматериалов. Безразмерная модель подтверждает универсальность наблюдаемых эффектов, что позволяет переносить выводы на материалы с различными физическими константами, в то время как размерный анализ обеспечивает конкретные рекомендации для практического применения. В частности, программа показывает, что для достижения высоких значений термоэлектрической добротности ZT необходимо подбирать размер зёрен и рабочую температуру таким образом, чтобы минимизировать фононную теплопроводимость при сохранении высокой электронной проводимости, что может быть достигнуто за счёт управления мезоструктурой материала и введением легирующих добавок, изменяющих высоту потенциальных барьеров на границах. Таким образом, разработанный инструмент способствует пониманию фундаментальных процессов в нанокристаллических термоэлектриках.

Компьютерная программа для расчёта термоэлектрической добротности ZT нанокристаллической керамики с учётом мезоскопических эффектов может быть использована для ускорения научных исследований в области наноматериалов, сокращая время и стоимость экспериментальной подборки параметров (размеры зёрен, температура, легирование) благодаря предварительному моделированию. Компьютерная программа может быть использована для моделирования и анализа термоэлектрических свойств нанокристаллической керамики, в частности, для расчёта безразмерного параметра ZT, характеризующего эффективность термоэлектрического преобразования. Компьютерная программа позволяет исследовать влияние размера зерен и температуры на ZT, что может быть полезно для оптимизации термоэлектрических материалов. Результаты моделирования могут быть представлены в виде двумерных, контурных и трёхмерных графиков, что облегчает визуализацию и интерпретацию данных. Это может быть полезно в научных исследованиях и разработке новых термоэлектрических материалов и устройств. Кроме того, компьютерная программа может быть адаптирована для других аналогичных задач, связанных с моделированием физических свойств материалов. Программа для расчёта термоэлектрической добротности ZT нанокристаллической керамики с учётом мезоскопических эффектов может быть использована для дизайна гибридных систем с интеграцией термоэлектрических элементов в микроэлектронику (например, в сенсоры или микропроцессоры), где низкотемпературные источники тепла могут преобразовываться в электроэнергию для снижения энергопотребления. Программа для расчёта термоэлектрической добротности ZT нанокристаллической керамики с учётом мезоскопических эффектов может быть использована для анализа влияния дефектов и гранулометрического состава на стабильность работы термоэлектриков, что критично для долговечности устройств, эксплуатируемых в экстремальных условиях (высокие температуры, вибрации). Программа для расчёта термоэлектрической добротности ZT нанокристаллической керамики с учётом мезоскопических эффектов может быть использована для разработки адаптивных термоэлектрических устройств, способных автоматически подстраивать свою структуру (например, через саморегулируемую наноархитектуру) для работы в динамически меняющихся условиях (например, в аэрокосмической технике). Программа для расчёта термоэлектрической добротности ZT нанокристаллической керамики с учётом мезоскопических эффектов может быть использована для исследовательских приложений, включая виртуальные лаборатории для обучения студентов основам нанотехнологий.

Заключение

В работе проведено всестороннее теоретическое и численное исследование физических свойств мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики.

По результатам исследования можно сформулировать выводы:

1. анализ научных работ по мезоскопическим системам показал актуальность темы исследования,
2. разработанная модель, описывающая термоэлектрические, термомагнитные и термооптические явления с учётом квантово-размерных эффектов, рассеяния на границах зёрен и туннелирования через межзёренные барьеры, позволяет адекватно описывать физические процессы в мезоскопических системах на основе нанокристаллической керамики,
3. в результате численных расчётов построены графики зависимостей физических характеристик мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики и показано, что параметры переноса существенно зависят от размера нанокристаллитов, концентрации дефектов и температуры.

Мезоскопические системы на основе нанокристаллической керамики демонстрируют уникальные термоэлектрические свойства, обусловленные взаимодействием квантовых размерных эффектов и граничных явлений. Эффект Зеебека в таких системах определяется модифицированной плотностью состояний и подвижностью носителей, что приводит к нестандартной зависимости коэффициента Зеебека от температуры, размера зёрен и внешних полей. Эффект Пельтье также испытывает существенные изменения из-за рассеяния на границах зёрен и фононных эффектов, что требует учёта дополнительных вкладов в тепловые потоки. Здесь обобщены основные аспекты физических эффектов Зеебека и Пельтье в мезоскопических системах на основе нанокристаллической керамики, с акцентом на аналитическое описание и роли границ зёрен, размерных эффектов и внешних полей. Представленные формулы позволяют оценивать термоэлектрические свойства таких систем и прогнозировать их поведение при изменении морфологии и внешних условий. Дальнейшее развитие теории требует учёта нелинейных эффектов, спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия электронов с магнонами в магнитных нанокристаллических структурах. Аналитические выражения, представленные выше, позволяют описать термоэлектрические свойства мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики и прогнозировать их поведение при изменении морфологических и внешних параметров.

Гипотеза научного исследования, заключающаяся в том, что процесс прогнозирования физических свойств мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики будет возможен при условии построения теоретической модели физических процессов в мезоскопических системах и проведении численных расчётов физических характеристик мезоскопических систем на основе нанокристаллической керамики, подтверждена полностью.

Теоретические и численные результаты могут быть использованы в курсах теоретической физики в педагогическом университете. Результаты численных расчётов могут быть использованы для дальнейшего развития и модификации теории физических свойств мезоскопических системах на основе нанокристаллической керамики.

Благодарности

Авторы благодарят профессора Шубовича В. Г. за полезные обсуждения и критические замечания.

Список использованных источников

1. Perspectives toward damage-tolerant nanostructure ceramics / Meicen Fan [et al.] // Advanced science. — 2024. — Apr. — Vol. 11, no. 24. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/advs.202309834.

2. Ultralarge elastic deformation of nanoscale diamond / Amit Banerjee [et al.] // Science. — 2018. — Apr. — Vol. 360, no. 6386. — P. 300–302. — URL: http://dx.doi.org/10.1126/science.aar4165.

3. Modern inorganic aerogels / Christoph Ziegler [et al.] // Angewandte chemie international edition. — 2017. — Sept. — Vol. 56, no. 43. — P. 13200–13221. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/anie.201611552.

4. Fabrication and deformation of three-dimensional hollow ceramic nanostructures / Dongchan Jang [et al.] // Nature materials. — 2013. — Sept. — Vol. 12, no. 10. — P. 893–898. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/nmat3738.

5. A robust hierarchical MXene/Ni/Aluminosilicate glass composite for high-performance microwave absorption / Wei Luo [et al.] // Advanced Science. — 2021. — Dec. — Vol. 9, no. 4. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/advs.202104163.

6. Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics / Xiaoguang Ma [et al.] // Nature communications. — 2018. — Mar. — Vol. 9, no. 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-03467-7.

7. Ultralight, recoverable, and high-temperature-resistant SiC nanowire aerogel / Lei Su [et al.] // ACS Nano. — 2018. — Mar. — Vol. 12, no. 4. — P. 3103–3111. — URL: http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.7b08577.

8. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review / R. Chaim [et al.] // Advances in applied ceramics. — 2008. — May. — Vol. 107, no. 3. — P. 159–169. — URL: http://dx.doi.org/10.1179/174367508X297812.

9. Kumar Kundan, Chowdhury Anirban. Reviewing the cases of nanoscale heterogeneity in ceramics: boon or bane? // Materialia. — 2021. — May. — Vol. 16. — P. 101109. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101109.

10. Shear banding mechanism in compressed nanocrystalline ceramic nanopillars / Haw-Wen Hsiao [et al.] // Physical review materials. — 2019. — Aug. — Vol. 3, no. 8. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.083601.

11. Hsueh C. H., Becher P. F. Effects of dopant segregation on lattice-diffusional creep of nanocrystalline ceramics // Physical Review B. — 2005. — Jan. — Vol. 71, no. 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.014115.

12. Defect studies of nanocrystalline zirconia powders and sintered ceramics / Jakub Cizek [et al.] // Physical Review B. — 2010. — Jan. — Vol. 81, no. 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.024116.

13. Ovid'ko I. A., Sheinerman A. G. Nanocrack generation at dislocation-disclination configurations in nanocrystalline metals and ceramics // Physical Review B. — 2008. — Feb. — Vol. 77, no. 5. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.054109.

14. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics / Zhe Zhao [et al.] // Physical Review B. — 2004. — July. — Vol. 70, no. 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.024107.

15. High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics / Maria Teresa Buscaglia [et al.] // Physical Review B. — 2006. — Feb. — Vol. 73, no. 6. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.064114.

16. Grain boundary sliding and amorphization are responsible for the reverse Hall-Petch relation in superhard nanocrystalline boron carbide / Dezhou Guo [et al.] // Physical Review Letters. — 2018. — Oct. — Vol. 121, no. 14. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.145504.

17. Zare Chavoshi Saeed, Branicio Paulo S., An Qi. Transition between Hall-Petch and inverse Hall-Petch behavior in nanocrystalline silicon carbide // Physical Review Materials. — 2021. — July. — Vol. 5, no. 7. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.073606.

18. Model of high-temperature plastic deformation of nanocrystalline materials: application to yttria tetragonal zirconia / D. Gomez-Garcia [et al.] // Physical Review B. — 2003. — Apr. — Vol. 67, no. 14. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.144101.

19. Bobylev S. V., Morozov N. F., Ovid'ko I. A. Cooperative grain boundary sliding and migration process in nanocrystalline solids // Physical Review Letters. — 2010. — July. — Vol. 105, no. 5. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.055504.

20. Liang Aoyan, Liu Chang, Branicio Paulo S. Hot-press sintering of aluminum nitride nanoceramics // Physical review materials. — 2021. — Sept. — Vol. 5, no. 9. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.096001.

21. Ionic conductivity of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia: grain boundary and size effects / O. J. Dura [et al.] // Physical Review B. — 2010. — May. — Vol. 81, no. 18. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.184301.

22. Embrittlement of metal by solute segregation-induced amorphization / Hsiu-Pin Chen [et al.] // Physical Review Letters. — 2010. — Apr. — Vol. 104, no. 15. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.155502.

23. Demkowicz Michael J., Argon Ali S. Liquidlike atomic environments act as plasticity carriers in amorphous silicon // Physical Review B. — 2005. — Dec. — Vol. 72, no. 24. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.245205.

24. Production and qualification of an electrospun ceramic nanofiber material as a candidate future high power target / Sujit Bidhar [et al.] // Physical review accelerators and beams. — 2021. — Dec. — Vol. 24, no. 12. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.24.123001.

25. Szlufarska Izabela, Nakano Aiichiro, Vashishta Priya. A crossover in the mechanical response of nanocrystalline ceramics // Science. — 2005. — Aug. — Vol. 309, no. 5736. — P. 911–914. — URL: http://dx.doi.org/10.1126/science.1114411.

26. Mayo M. J. Synthesis and applications of nanocrystalline ceramics // Materials and design. — 1993. — Jan. — Vol. 14, no. 6. — P. 323–329. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/0261-3069(93)90106-6.

27. Palmero Paola. Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods // Nanomaterials. — 2015. — Apr. — Vol. 5, no. 2. — P. 656–696. — URL: http://dx.doi.org/10.3390/nano5020656.

28. Sintering dense nanocrystalline 3YSZ ceramics without grain growth by plastic deformation as dominating mechanism / Wei Ji [et al.] // Ceramics international. — 2019. — May. — Vol. 45, no. 7. — P. 9363–9367. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.228.

29. Extraordinary high-temperature mechanical properties in binder-free nanopolycrystalline WC ceramic / Hongfeng Dong [et al.] // Journal of materials science and technology. — 2022. — Jan. — Vol. 97. — P. 169–175. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2021.05.013.

30. Ovid'ko I. A. Micromechanics of fracturing in nanoceramics // Philosophical transactions of the Royal Society A: mathematical, physical and engineering sciences. — 2015. — Mar. — Vol. 373, no. 2038. — P. 20140129. — URL: http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2014.0129.

31. Kuwabara Makoto. Innovative nanocrystal-based technologies for ceramic devices with novel electronic functions // Journal of advanced ceramics. — 2012. — June. — Vol. 1, no. 2. — P. 79–88. — URL: http://dx.doi.org/10.1007/s40145-012-0016-y.

32. Broadband electromagnetic wave tunneling with transmuted material singularity / Yichao Liu [et al.] // Physical Review Letters. — 2020. — nov. — Vol. 125, no. 20. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevlett.125.207401.

33. Zhu Yuntian T. Deformation mechanisms of nanocrystalline materials // Materials science forum. — 2007. — Mar. — Vol. 539-543. — P. 270–277. — URL: http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.539-543.270.

34. Formation of nanocrystalline surface layers in various metallic materials by near surface severe plastic deformation / Masahide Sato [et al.] // Science and technology of advanced materials. — 2004. — Jan. — Vol. 5, no. 1-2. — P. 145–152. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.stam.2003.10.015.

35. Intrinsic versus extrinsic effects of the grain boundary on the properties of ferroelectric nanoceramics / Yu Su [et al.] // Physical Review B. — 2017. — Feb. — Vol. 95, no. 5. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.95.054121.

36. Effect of grain size on the electrocaloric properties of polycrystalline ferroelectrics / Xu Hou [et al.] // Physical Review Applied. — 2021. — May. — Vol. 15, no. 5. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevApplied.15.054019.

37. Cao Kai-Qi, Zhang Guo-Hua. Fabrication of high-performance nanocrystalline-structured glass-ceramics from coal fly ash // Ceramics International. — 2025. — Oct. — Vol. 51, no. 25. — P. 45161–45169. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.234.

38. Grain size dependent indentation size effect and deformation mechanism in Y2O3 nanocrystalline ceramics / Haomin Wang [et al.] // Acta Materialia. — 2025. — June. — Vol. 292. — P. 121077. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2025.121077.

39. Heat transfer, crystallization and properties of Bayan Obo tailings-based nanocrystalline glass-ceramics processed with microwave radiation / Qingwei Bai [et al.] // Materials Today Communications. — 2024. — Mar. — Vol. 38. — P. 108005. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.108005.

40. Increase of specific interfacial coherence in nanocrystalline ceramic-metal composites / Maobao Xu [et al.] // Composites Part B: Engineering. — 2023. — Aug. — Vol. 263. — P. 110873. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110873.

41. Gilman J. J., Johnston W. G. Observations of dislocation glide and climb in lithium fluoride crystals // Journal of Applied Physics. — 1956. — Sept. — Vol. 27, no. 9. — P. 1018–1022. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.1722532.

42. Conducting nanowires in insulating ceramics / Atsutomo Nakamura [et al.] // Nature materials. — 2003. — June. — Vol. 2, no. 7. — P. 453–456. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/nmat920.

43. Ikuhara Yuichi. Nanowire design by dislocation technology // Progress in materials science. — 2009. — Aug. — Vol. 54, no. 6. — P. 770–791. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.03.001.

44. Fang Xufei. Mechanical tailoring of dislocations in ceramics at room temperature: A perspective // Journal of the American Ceramic Society. — 2023. — Aug. — Vol. 107, no. 3. — P. 1425–1447. — URL: http://dx.doi.org/10.1111/jace.19362.

45. Control of polarization in bulk ferroelectrics by mechanical dislocation imprint / Marion Hofling [et al.] // Science. — 2021. — May. — Vol. 372, no. 6545. — P. 961–964. — URL: http://dx.doi.org/10.1126/science.abe3810.

46. Dislocation-enhanced electrical conductivity in rutile TiO2 accessed by room-temperature nanoindentation / Hanna Bishara [et al.] // Scripta materialia. — 2022. — Apr. — Vol. 212. — P. 114543. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114543.

47. Oshima Yu, Nakamura Atsutomo, Matsunaga Katsuyuki. Extraordinary plasticity of an inorganic semiconductor in darkness // Science. — 2018. — May. — Vol. 360, no. 6390. — P. 772–774. — URL: http://dx.doi.org/10.1126/science.aar6035.

48. Li Xiaocui, Chen Fu-Rong, Lu Yang. Ductile inorganic semiconductors for deformable electronics // Interdisciplinary Materials. — 2024. — Aug. — Vol. 3, no. 6. — P. 835–846. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/idm2.12209.

49. Multiferroicity in plastically deformed SrTiO3 / Xi Wang [et al.] // Nature communications. — 2024. — Aug. — Vol. 15, no. 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/s41467-024-51615-z.

50. Man-made diamonds / F. P. Bundy [et al.] // Nature. — 1955. — July. — Vol. 176, no. 4471. — P. 51–55. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/176051a0.

51. Wentorf R. H. Cubic form of boron nitride // The Journal of chemical physics. — 1957. — Apr. — Vol. 26, no. 4. — P. 956–956. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.1745964.

52. Wentorf R. H., DeVries R. C., Bundy F. P. Sintered superhard materials // Science. — 1980. — May. — Vol. 208, no. 4446. — P. 873–880. — URL: http://dx.doi.org/10.1126/science.208.4446.873.

53. Liew W. Y. H., Yuan S., Ngoi B. K. A. Evaluation of machining performance of STAVAX with PCBN tools // The International journal of advanced manufacturing technology. — 2004. — Jan. — Vol. 23, no. 1-2. — P. 11–19. — URL: http://dx.doi.org/10.1007/s00170-002-1520-y.

54. Solozhenko Vladimir L., Kurakevych Oleksandr O., Le Godec Yann. Creation of nanostuctures by extreme conditions: high-pressure synthesis of ultrahard nanocrystalline cubic boron nitride // Advanced materials. — 2012. — Feb. — Vol. 24, no. 12. — P. 1540–1544. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/adma.201104361.

55. Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride / Yongjun Tian [et al.] // Nature. — 2013. — Jan. — Vol. 493, no. 7432. — P. 385–388. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/nature11728.

56. Ultrananocrystalline diamond thin films for MEMS and moving mechanical assembly devices / A. R. Krauss [et al.] // Diamond and Related Materials. — 2001. — Nov. — Vol. 10, no. 11. — P. 1952–1961. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00385-5.

57. Dynamic indentation response of fine-grained boron carbide / Dipankar Ghosh [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. — 2007. — June. — Vol. 90, no. 6. — P. 1850–1857. — URL: http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01652.x.

58. Characterization of hardness, elastic modulus and fracture toughness of RB-SiC ceramics at elevated temperature by Vickers test / Xiaoshuang Rao [et al.] // Materials science and engineering: A. — 2019. — Jan. — Vol. 744. — P. 426–435. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.044.

59. Mechanical characterization of fine grained silicon carbide consolidated using polymer pyrolysis and spark plasma sintering / Arif Rahman [et al.] // Ceramics International. — 2014. — Sept. — Vol. 40, no. 8. — P. 12081–12091. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.048.

60. Microstructure and mechanical properties of boron carbide thin films / Zenghu Han [et al.] // Materials letters. — 2002. — Dec. — Vol. 57, no. 4. — P. 899–903. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00892-3.

61. Superhard nanocrystalline silicon carbide films / Feng Liao [et al.] // Applied physics letters. — 2005. — Apr. — Vol. 86, no. 17. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.1920434.

62. Thevenot Francois. Boron carbide - a comprehensive review // Journal of the European ceramic society. — 1990. — Jan. — Vol. 6, no. 4. — P. 205–225. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219(90)90048-K.

63. Advances in silicon carbide science and technology at the micro- and nanoscales / Roya Maboudian [et al.] // Journal of vacuum science and technology A: vacuum, surfaces, and films. — 2013. — June. — Vol. 31, no. 5. — URL: http://dx.doi.org/10.1116/1.4807902.

64. Koyanagi Takaaki, Katoh Yutai, Nozawa Takashi. Design and strategy for next-generation silicon carbide composites for nuclear energy // Journal of nuclear materials. — 2020. — Nov. — Vol. 540. — P. 152375. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152375.

65. An Qi, Goddard William A., Cheng Tao. Atomistic explanation of shear-induced amorphous band formation in boron carbide // Physical Review Letters. — 2014. — Aug. — Vol. 113, no. 9. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.095501.

66. Atomic structure of amorphous shear bands in boron carbide / K. Madhav Reddy [et al.] // Nature communications. — 2013. — Sept. — Vol. 4, no. 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3483.

67. Chen Mingwei, McCauley James W., Hemker Kevin J. Shock-induced localized amorphization in boron carbide // Science. — 2003. — Mar. — Vol. 299, no. 5612. — P. 1563–1566. — URL: http://dx.doi.org/10.1126/science.1080819.

68. Grady D. E. Shock-wave compression of brittle solids // Mechanics of materials. — 1998. — Aug. — Vol. 29, no. 3-4. — P. 181–203. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/S0167-6636(98)00015-5.

69. Evans Anthony G. Perspective on the development of high-toughness ceramics // Journal of the American ceramic society. — 1990. — Feb. — Vol. 73, no. 2. — P. 187–206. — URL: http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06493.x.

70. Vogler T. J., Reinhart W. D., Chhabildas L. C. Dynamic behavior of boron carbide // Journal of applied physics. — 2004. — Apr. — Vol. 95, no. 8. — P. 4173–4183. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.1686902.

71. Ritchie Robert O. The conflicts between strength and toughness // Nature materials. — 2011. — Oct. — Vol. 10, no. 11. — P. 817–822. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/nmat3115.

Сведения об авторах:

Константин Константинович Алтунин — кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики и технических дисциплин ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный педагогический университет имени И. Н. Ульянова», Ульяновск, Россия.

E-mail: kostya_altunin@mail.ru
ORCID iD 0000-0002-0725-9416
Web of Science ResearcherID I-5739-2014
SCOPUS ID 57201126207
IstinaResearcherID 66185348

Зинаида Алексеевна Толянина — студент факультета физико-математического и технологического образования ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный педагогический университет имени И. Н. Ульянова», Ульяновск, Россия.

E-mail: ms.zinaida.tolyanina@yandex.ru
ORCID iD 0000-0003-2937-3889
Web of Science ResearcherID HMV-0830-2023

Original article
PACS 65.40.-b
OCIS 160.4236
MSC 78A25

Investigation of physical properties of mesoscopic systems based on nanocrystalline ceramics

K. K. Altunin, Z. A. Tolyanina

Ulyanovsk State Pedagogical University, 432071, Ulyanovsk, Russia

Submitted May 10, 2026
Resubmitted May 12, 2026
Published June 30, 2026

Abstract. The physical properties of mesoscopic systems based on nanocrystalline ceramics are examined. A theoretical model of thermoelectric processes in mesoscopic systems based on nanocrystalline ceramics is developed. A computer program for describing thermoelectric processes in mesoscopic systems based on nanocrystalline ceramics is developed. Numerical calculations of the thermoelectric figure of merit of mesoscopic systems based on nanocrystalline ceramics are performed.

Keywords: nanocrystalline ceramics, mesoscopic system, thermoelectric figure of merit, theoretical model of thermoelectric processes, nanocrystallite

Acknowledgments

The authors thank Professor V. G. Shubovich for helpful discussions and critical comments.

References

1. Perspectives toward damage-tolerant nanostructure ceramics / Meicen Fan [et al.] // Advanced science. — 2024. — Apr. — Vol. 11, no. 24. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/advs.202309834.

2. Ultralarge elastic deformation of nanoscale diamond / Amit Banerjee [et al.] // Science. — 2018. — Apr. — Vol. 360, no. 6386. — P. 300–302. — URL: http://dx.doi.org/10.1126/science.aar4165.

3. Modern inorganic aerogels / Christoph Ziegler [et al.] // Angewandte chemie international edition. — 2017. — Sept. — Vol. 56, no. 43. — P. 13200–13221. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/anie.201611552.

4. Fabrication and deformation of three-dimensional hollow ceramic nanostructures / Dongchan Jang [et al.] // Nature materials. — 2013. — Sept. — Vol. 12, no. 10. — P. 893–898. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/nmat3738.

5. A robust hierarchical MXene/Ni/Aluminosilicate glass composite for high-performance microwave absorption / Wei Luo [et al.] // Advanced Science. — 2021. — Dec. — Vol. 9, no. 4. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/advs.202104163.

6. Pressureless glass crystallization of transparent yttrium aluminum garnet-based nanoceramics / Xiaoguang Ma [et al.] // Nature communications. — 2018. — Mar. — Vol. 9, no. 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-03467-7.

7. Ultralight, recoverable, and high-temperature-resistant SiC nanowire aerogel / Lei Su [et al.] // ACS Nano. — 2018. — Mar. — Vol. 12, no. 4. — P. 3103–3111. — URL: http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.7b08577.

8. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review / R. Chaim [et al.] // Advances in applied ceramics. — 2008. — May. — Vol. 107, no. 3. — P. 159–169. — URL: http://dx.doi.org/10.1179/174367508X297812.

9. Kumar Kundan, Chowdhury Anirban. Reviewing the cases of nanoscale heterogeneity in ceramics: boon or bane? // Materialia. — 2021. — May. — Vol. 16. — P. 101109. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101109.

10. Shear banding mechanism in compressed nanocrystalline ceramic nanopillars / Haw-Wen Hsiao [et al.] // Physical review materials. — 2019. — Aug. — Vol. 3, no. 8. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.083601.

11. Hsueh C. H., Becher P. F. Effects of dopant segregation on lattice-diffusional creep of nanocrystalline ceramics // Physical Review B. — 2005. — Jan. — Vol. 71, no. 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.014115.

12. Defect studies of nanocrystalline zirconia powders and sintered ceramics / Jakub Cizek [et al.] // Physical Review B. — 2010. — Jan. — Vol. 81, no. 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.024116.

13. Ovid'ko I. A., Sheinerman A. G. Nanocrack generation at dislocation-disclination configurations in nanocrystalline metals and ceramics // Physical Review B. — 2008. — Feb. — Vol. 77, no. 5. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.054109.

14. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics / Zhe Zhao [et al.] // Physical Review B. — 2004. — July. — Vol. 70, no. 2. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.024107.

15. High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics / Maria Teresa Buscaglia [et al.] // Physical Review B. — 2006. — Feb. — Vol. 73, no. 6. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.064114.

16. Grain boundary sliding and amorphization are responsible for the reverse Hall-Petch relation in superhard nanocrystalline boron carbide / Dezhou Guo [et al.] // Physical Review Letters. — 2018. — Oct. — Vol. 121, no. 14. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.145504.

17. Zare Chavoshi Saeed, Branicio Paulo S., An Qi. Transition between Hall-Petch and inverse Hall-Petch behavior in nanocrystalline silicon carbide // Physical Review Materials. — 2021. — July. — Vol. 5, no. 7. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.073606.

18. Model of high-temperature plastic deformation of nanocrystalline materials: application to yttria tetragonal zirconia / D. Gomez-Garcia [et al.] // Physical Review B. — 2003. — Apr. — Vol. 67, no. 14. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.144101.

19. Bobylev S. V., Morozov N. F., Ovid'ko I. A. Cooperative grain boundary sliding and migration process in nanocrystalline solids // Physical Review Letters. — 2010. — July. — Vol. 105, no. 5. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.055504.

20. Liang Aoyan, Liu Chang, Branicio Paulo S. Hot-press sintering of aluminum nitride nanoceramics // Physical review materials. — 2021. — Sept. — Vol. 5, no. 9. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.096001.

21. Ionic conductivity of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia: grain boundary and size effects / O. J. Dura [et al.] // Physical Review B. — 2010. — May. — Vol. 81, no. 18. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.184301.

22. Embrittlement of metal by solute segregation-induced amorphization / Hsiu-Pin Chen [et al.] // Physical Review Letters. — 2010. — Apr. — Vol. 104, no. 15. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.155502.

23. Demkowicz Michael J., Argon Ali S. Liquidlike atomic environments act as plasticity carriers in amorphous silicon // Physical Review B. — 2005. — Dec. — Vol. 72, no. 24. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.245205.

24. Production and qualification of an electrospun ceramic nanofiber material as a candidate future high power target / Sujit Bidhar [et al.] // Physical review accelerators and beams. — 2021. — Dec. — Vol. 24, no. 12. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.24.123001.

25. Tunable third-order nonlinear optical response in ε-near-zero multilayer metamaterials / Domenico Genchi [et al.] // Physical Review Applied. — 2021. — dec. — Vol. 16, no. 6. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevapplied.16.064020.

26. Broadband electromagnetic wave tunneling with transmuted material singularity / Yichao Liu [et al.] // Physical Review Letters. — 2020. — nov. — Vol. 125, no. 20. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevlett.125.207401.

27. Polaritonic cylinders as multifunctional metamaterials: Single scattering and effective medium description / Charalampos P. Mavidis [et al.] // Physical Review B. — 2020. — oct. — Vol. 102, no. 15. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevb.102.155310.

28. Electrodynamics of conductive oxides: intensity-dependent anisotropy, reconstruction of the effective dielectric constant, and harmonic generation / Michael Scalora [et al.] // Physical Review A. — 2020. — may. — Vol. 101, no. 5. — URL: https://doi.org/10.1103/physreva.101.053828.

29. Kim Jungmin, Yu Sunkyu, Park Namkyoo. Universal design platform for an extended class of photonic Dirac cones // Physical Review Applied. — 2020. — apr. — Vol. 13, no. 4. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevapplied.13.044015.

30. Extended Drude model for intraband-transition-induced optical nonlinearity / Heng Wang [et al.] // Physical Review Applied. — 2019. — jun. — Vol. 11, no. 6. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevapplied.11.064062.

31. Realization of a magneto-optical near-zero index medium by an unpaired Dirac point / Xin Zhou [et al.] // Physical Review B. — 2018. — nov. — Vol. 98, no. 20. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevb.98.205115.

32. Full utilization of semi-Dirac cones in photonics / Utku G. Yasa [et al.] // Physical Review B. — 2018. — may. — Vol. 97, no. 19. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevb.97.195131.

33. Optical time reversal from time-dependent epsilon-near-zero media / Stefano Vezzoli [et al.] // Physical Review Letters. — 2018. — jan. — Vol. 120, no. 4. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevlett.120.043902.

34. Pendry J. B. Time reversal and negative refraction // Science. — 2008. — oct. — Vol. 322, no. 5898. — P. 71–73. — URL: https://doi.org/10.1126/science.1162087.

35. Epsilon-near-zero substrate engineering for ultrathin-film perfect absorbers / Jura Rensberg [et al.] // Physical Review Applied. — 2017. — jul. — Vol. 8, no. 1. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevapplied.8.014009.

36. Optical bound states in the continuum in a single slab with zero refractive index / LiangSheng Li [et al.] // Physical Review A. — 2017. — jul. — Vol. 96, no. 1. — URL: https://doi.org/10.1103/physreva.96.013801.

37. Szlufarska Izabela, Nakano Aiichiro, Vashishta Priya. A crossover in the mechanical response of nanocrystalline ceramics // Science. — 2005. — Aug. — Vol. 309, no. 5736. — P. 911–914. — URL: http://dx.doi.org/10.1126/science.1114411.

38. Mayo M. J. Synthesis and applications of nanocrystalline ceramics // Materials and design. — 1993. — Jan. — Vol. 14, no. 6. — P. 323–329. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/0261-3069(93)90106-6.

39. Ovid'ko I. A. Micromechanics of fracturing in nanoceramics // Philosophical transactions of the Royal Society A: mathematical, physical and engineering sciences. — 2015. — Mar. — Vol. 373, no. 2038. — P. 20140129. — URL: http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2014.0129.

40. Palmero Paola. Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods // Nanomaterials. — 2015. — Apr. — Vol. 5, no. 2. — P. 656–696. — URL: http://dx.doi.org/10.3390/nano5020656.

41. Zhu Yuntian T. Deformation mechanisms of nanocrystalline materials // Materials science forum. — 2007. — Mar. — Vol. 539-543. — P. 270–277. — URL: http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.539-543.270.

42. Extraordinary high-temperature mechanical properties in binder-free nanopolycrystalline WC ceramic / Hongfeng Dong [et al.] // Journal of materials science and technology. — 2022. — Jan. — Vol. 97. — P. 169–175. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2021.05.013.

43. Kuwabara Makoto. Innovative nanocrystal-based technologies for ceramic devices with novel electronic functions // Journal of advanced ceramics. — 2012. — June. — Vol. 1, no. 2. — P. 79–88. — URL: http://dx.doi.org/10.1007/s40145-012-0016-y.

44. Sintering dense nanocrystalline 3YSZ ceramics without grain growth by plastic deformation as dominating mechanism / Wei Ji [et al.] // Ceramics international. — 2019. — May. — Vol. 45, no. 7. — P. 9363–9367. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.228.

45. Formation of nanocrystalline surface layers in various metallic materials by near surface severe plastic deformation / Masahide Sato [et al.] // Science and technology of advanced materials. — 2004. — Jan. — Vol. 5, no. 1-2. — P. 145–152. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.stam.2003.10.015.

46. Intrinsic versus extrinsic effects of the grain boundary on the properties of ferroelectric nanoceramics / Yu Su [et al.] // Physical Review B. — 2017. — Feb. — Vol. 95, no. 5. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.95.054121.

47. Effect of grain size on the electrocaloric properties of polycrystalline ferroelectrics / Xu Hou [et al.] // Physical Review Applied. — 2021. — May. — Vol. 15, no. 5. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevApplied.15.054019.

48. Cao Kai-Qi, Zhang Guo-Hua. Fabrication of high-performance nanocrystalline-structured glass-ceramics from coal fly ash // Ceramics International. — 2025. — Oct. — Vol. 51, no. 25. — P. 45161–45169. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.234.

49. Grain size dependent indentation size effect and deformation mechanism in Y2O3 nanocrystalline ceramics / Haomin Wang [et al.] // Acta Materialia. — 2025. — June. — Vol. 292. — P. 121077. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2025.121077.

50. Heat transfer, crystallization and properties of Bayan Obo tailings-based nanocrystalline glass-ceramics processed with microwave radiation / Qingwei Bai [et al.] // Materials Today Communications. — 2024. — Mar. — Vol. 38. — P. 108005. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.108005.

51. Increase of specific interfacial coherence in nanocrystalline ceramic-metal composites / Maobao Xu [et al.] // Composites Part B: Engineering. — 2023. — Aug. — Vol. 263. — P. 110873. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110873.

52. Gilman J. J., Johnston W. G. Observations of dislocation glide and climb in lithium fluoride crystals // Journal of Applied Physics. — 1956. — Sept. — Vol. 27, no. 9. — P. 1018–1022. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.1722532.

53. Conducting nanowires in insulating ceramics / Atsutomo Nakamura [et al.] // Nature materials. — 2003. — June. — Vol. 2, no. 7. — P. 453–456. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/nmat920.

54. Ikuhara Yuichi. Nanowire design by dislocation technology // Progress in materials science. — 2009. — Aug. — Vol. 54, no. 6. — P. 770–791. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.03.001.

55. Fang Xufei. Mechanical tailoring of dislocations in ceramics at room temperature: A perspective // Journal of the American Ceramic Society. — 2023. — Aug. — Vol. 107, no. 3. — P. 1425–1447. — URL: http://dx.doi.org/10.1111/jace.19362.

56. Control of polarization in bulk ferroelectrics by mechanical dislocation imprint / Marion Hofling [et al.] // Science. — 2021. — May. — Vol. 372, no. 6545. — P. 961–964. — URL: http://dx.doi.org/10.1126/science.abe3810.

57. Dislocation-enhanced electrical conductivity in rutile TiO2 accessed by room-temperature nanoindentation / Hanna Bishara [et al.] // Scripta materialia. — 2022. — Apr. — Vol. 212. — P. 114543. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114543.

58. Oshima Yu, Nakamura Atsutomo, Matsunaga Katsuyuki. Extraordinary plasticity of an inorganic semiconductor in darkness // Science. — 2018. — May. — Vol. 360, no. 6390. — P. 772–774. — URL: http://dx.doi.org/10.1126/science.aar6035.

59. Li Xiaocui, Chen Fu-Rong, Lu Yang. Ductile inorganic semiconductors for deformable electronics // Interdisciplinary Materials. — 2024. — Aug. — Vol. 3, no. 6. — P. 835–846. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/idm2.12209.

60. Multiferroicity in plastically deformed SrTiO3 / Xi Wang [et al.] // Nature communications. — 2024. — Aug. — Vol. 15, no. 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/s41467-024-51615-z.

61. Man-made diamonds / F. P. Bundy [et al.] // Nature. — 1955. — July. — Vol. 176, no. 4471. — P. 51–55. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/176051a0.

62. Wentorf R. H. Cubic form of boron nitride // The Journal of chemical physics. — 1957. — Apr. — Vol. 26, no. 4. — P. 956–956. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.1745964.

63. Wentorf R. H., DeVries R. C., Bundy F. P. Sintered superhard materials // Science. — 1980. — May. — Vol. 208, no. 4446. — P. 873–880. — URL: http://dx.doi.org/10.1126/science.208.4446.873.

64. Liew W. Y. H., Yuan S., Ngoi B. K. A. Evaluation of machining performance of STAVAX with PCBN tools // The International journal of advanced manufacturing technology. — 2004. — Jan. — Vol. 23, no. 1-2. — P. 11–19. — URL: http://dx.doi.org/10.1007/s00170-002-1520-y.

65. Solozhenko Vladimir L., Kurakevych Oleksandr O., Le Godec Yann. Creation of nanostuctures by extreme conditions: high-pressure synthesis of ultrahard nanocrystalline cubic boron nitride // Advanced materials. — 2012. — Feb. — Vol. 24, no. 12. — P. 1540–1544. — URL: http://dx.doi.org/10.1002/adma.201104361.

66. Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride / Yongjun Tian [et al.] // Nature. — 2013. — Jan. — Vol. 493, no. 7432. — P. 385–388. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/nature11728.

67. Ultrananocrystalline diamond thin films for MEMS and moving mechanical assembly devices / A. R. Krauss [et al.] // Diamond and Related Materials. — 2001. — Nov. — Vol. 10, no. 11. — P. 1952–1961. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00385-5.

68. Dynamic indentation response of fine-grained boron carbide / Dipankar Ghosh [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. — 2007. — June. — Vol. 90, no. 6. — P. 1850–1857. — URL: http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01652.x.

69. Characterization of hardness, elastic modulus and fracture toughness of RB-SiC ceramics at elevated temperature by Vickers test / Xiaoshuang Rao [et al.] // Materials science and engineering: A. — 2019. — Jan. — Vol. 744. — P. 426–435. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.044.

70. Mechanical characterization of fine grained silicon carbide consolidated using polymer pyrolysis and spark plasma sintering / Arif Rahman [et al.] // Ceramics International. — 2014. — Sept. — Vol. 40, no. 8. — P. 12081–12091. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.048.

71. Microstructure and mechanical properties of boron carbide thin films / Zenghu Han [et al.] // Materials letters. — 2002. — Dec. — Vol. 57, no. 4. — P. 899–903. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00892-3.

72. Superhard nanocrystalline silicon carbide films / Feng Liao [et al.] // Applied physics letters. — 2005. — Apr. — Vol. 86, no. 17. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.1920434.

73. Advances in silicon carbide science and technology at the micro- and nanoscales / Roya Maboudian [et al.] // Journal of vacuum science and technology A: vacuum, surfaces, and films. — 2013. — June. — Vol. 31, no. 5. — URL: http://dx.doi.org/10.1116/1.4807902.

74. Thevenot Francois. Boron carbide - a comprehensive review // Journal of the European ceramic society. — 1990. — Jan. — Vol. 6, no. 4. — P. 205–225. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219(90)90048-K.

75. Koyanagi Takaaki, Katoh Yutai, Nozawa Takashi. Design and strategy for next-generation silicon carbide composites for nuclear energy // Journal of nuclear materials. — 2020. — Nov. — Vol. 540. — P. 152375. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152375.

76. An Qi, Goddard William A., Cheng Tao. Atomistic explanation of shear-induced amorphous band formation in boron carbide // Physical Review Letters. — 2014. — Aug. — Vol. 113, no. 9. — URL: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.095501.

77. Atomic structure of amorphous shear bands in boron carbide / K. Madhav Reddy [et al.] // Nature communications. — 2013. — Sept. — Vol. 4, no. 1. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3483.

78. Chen Mingwei, McCauley James W., Hemker Kevin J. Shock-induced localized amorphization in boron carbide // Science. — 2003. — Mar. — Vol. 299, no. 5612. — P. 1563–1566. — URL: http://dx.doi.org/10.1126/science.1080819.

79. Grady D. E. Shock-wave compression of brittle solids // Mechanics of materials. — 1998. — Aug. — Vol. 29, no. 3-4. — P. 181–203. — URL: http://dx.doi.org/10.1016/S0167-6636(98)00015-5.

80. Vogler T. J., Reinhart W. D., Chhabildas L. C. Dynamic behavior of boron carbide // Journal of applied physics. — 2004. — Apr. — Vol. 95, no. 8. — P. 4173–4183. — URL: http://dx.doi.org/10.1063/1.1686902.

81. Evans Anthony G. Perspective on the development of high-toughness ceramics // Journal of the American ceramic society. — 1990. — Feb. — Vol. 73, no. 2. — P. 187–206. — URL: http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06493.x.

82. Ritchie Robert O. The conflicts between strength and toughness // Nature materials. — 2011. — Oct. — Vol. 10, no. 11. — P. 817–822. — URL: http://dx.doi.org/10.1038/nmat3115.

Information about authors:

Konstantin Konstantinovich Altunin — PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Physics and Technical Disciplines of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Ulyanovsk State Pedagogical University", Ulyanovsk, Russia.

E-mail: kostya_altunin@mail.ru
ORCID iD 0000-0002-0725-9416
Web of Science ResearcherID I-5739-2014
SCOPUS ID 57201126207
IstinaResearcherID 66185348

Zinaida Alekseevna Tolyanina — student of the Faculty of Physics, Mathematics and Technological Education of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Ulyanovsk State Pedagogical University", Ulyanovsk, Russia.

E-mail: ms.zinaida.tolyanina@yandex.ru
ORCID iD 0000-0003-2937-3889
Web of Science ResearcherID HMV-0830-2023