

PACS: 72.20.-i, 73.25.+i, 73.30.+y, 74.78.-w

А.С. Дорошкевич<sup>1,3</sup>, А.И. Логунов<sup>2</sup>, А.В. Шило<sup>3</sup>, А.И. Любчик<sup>4</sup>,  
А.К. Кириллов<sup>5</sup>, Г.А. Троицкий<sup>5</sup>, Т.А. Василенко<sup>5</sup>, Т.Ю. Зеленьяк<sup>2</sup>,  
Ю.Ю. Бачериков<sup>6</sup>, В.А. Глазунова<sup>7</sup>, В.В. Бурховецкий<sup>7</sup>, Д.А. Суворов<sup>5</sup>,  
А.Х. Исламов<sup>1</sup>, В.С. Дорошкевич<sup>8</sup>, Х.Т. Холмуродов<sup>1</sup>, Э.Б. Аскеров<sup>1,9</sup>,  
А.И. Мададзада<sup>2,9</sup>, Maria Balasoiu<sup>2,10</sup>, Valer Almasan<sup>11</sup>, А.А. Набиев<sup>1,12</sup>,  
Т.Е. Константинова<sup>8</sup>

## КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВГД-УПЛОТНЕННОЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ $ZrO_2$ В АСПЕКТЕ СЕНСОРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия

<sup>2</sup>Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
Московской области «Университет «Дубна», г. Дубна, Россия

<sup>3</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ

<sup>4</sup>IZN/CENIMAT, Department of Materials Science, Faculty of Science and Technology,  
New University of Lisbon and CEMOP/UNINOVA, Campus de Caparica, Portugal

<sup>5</sup>Институт физики горных процессов НАНУ

<sup>6</sup>Институт физики полупроводников им. В.Е. Лошкарева НАНУ

<sup>7</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>8</sup>Донецкий национальный университет

<sup>9</sup>National Center for Nuclear Research, Baku, Azerbaijan

<sup>10</sup>Horia Hulubei National Institute for R&D in Physics and Nuclear Engineering (IFIN-HH),  
Bucharest

<sup>11</sup>National Institute for Research and Development of Isotopic and Molecular  
Technologies Cluj, Napoca, Romania

<sup>12</sup>Institute of Radiation Problems, Baku, Azerbaijan

Статья поступила в редакцию 25 июля 2017 года

*Проведено комплексное исследование структуры и электрических свойств нанопорошковой системы на основе твердого раствора состава  $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$  с использованием современных методов электронной микроскопии, спектроскопии*

© А.С. Дорошкевич, А.И. Логунов, А.В. Шило, А.И. Любчик, А.К. Кириллов, Г.А. Троицкий, Т.А. Василенко, Т.Ю. Зеленьяк, Ю.Ю. Бачериков, В.А. Глазунова, В.В. Бурховецкий, Д.А. Суворов, А.Х. Исламов, В.С. Дорошкевич, Х.Т. Холмуродов, Э.Б. Аскеров, А.И. Мададзада, Maria Balasoiu, Valer Almasan, А.А. Набиев, Т.Е. Константинова, 2017

электрохимического импеданса (СЭИ) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Показано наличие электрически непрерывной ионной атмосферы, состоящей из водородсодержащих функциональных групп с различными временами спин-спиновой релаксации ядер водорода  $^1\text{H}$ . Предложена оригинальная методика исследования электрических свойств поверхности наночастиц и окружающей ее ионной атмосферы на основе СЭИ. Проведена практическая реализация нанопорошковой функциональной среды сенсорного типа на основе твердого раствора состава  $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ .

**Ключевые слова:** наночастица, порошковые нанотехнологии, дисперсные системы, двойной электрический слой, размерные эффекты, сенсорика, хемозлектронная конверсия энергии, новые источники энергии

## 1. Введение

Наноматериалы на основе диоксида циркония представляют большой интерес для современной науки и техники ввиду их особых свойств, обусловленных размерными эффектами [1–4]. Нанопорошки  $\text{ZrO}_2$  являются прекрасными сорбентами [5], обладают уникальными спектральными характеристиками [6] и перспективны в качестве материала для создания люминофоров нового поколения, приборов фотовольтаики, электроники [7,8] и устройств для энергетики [9,10]. Снижение размера зерна приводит к стабилизации тетрагональной фазы при трансформационном упрочнении  $\text{ZrO}_2$ -керамики [11] и значительному повышению физико-механических и эксплуатационных характеристик соответствующих керамических изделий.

В последнее время в мировом масштабе возникла проблема создания новых альтернативных источников энергии [12]. Диоксид циркония является широкощелевым диэлектриком (ширина запрещенной зоны 3.5–6 eV) и отличается от остальных простых оксидов относительно высокой величиной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 25$ ), высокой химической активностью поверхности. Поэтому на высокоразвитой гетерофазной границе наноструктурированных сред на основе  $\text{ZrO}_2$  можно ожидать высокие плотности энергии, чем обусловлен интерес к их использованию в качестве функциональных материалов при изготовлении приборов и устройств для электроники, энергетики и других отраслей науки и техники, предполагающих энергетический и материальный обмен с внешней средой [13,14].

Тем не менее в настоящий момент из-за недостаточной изученности нанопорошковых систем размерные эффекты, обусловленные избытком поверхностной энергии в нанопорошковых системах, являются скорее источником серьезных технологических проблем. В частности, ввиду невозможности преодолеть эффекты адгезии наночастиц до настоящего момента отсутствует промышленная технология получения сложных форм наноструктурированной керамики на основе  $\text{ZrO}_2$  [15–17]. Проблема туннельных токов утечки при масштабировании в низкоразмерный диапазон приборов электроники несколько десятилетий сдерживала развитие микросистемной техники и современной электроники в целом [18].

Исследование структурно-энергетических характеристик нанопорошковых систем позволит максимально сократить количество фундаментальных проблем и определить новые технологические горизонты.

Актуальным является не только само исследование нанопорошковых систем, в том числе на основе  $ZrO_2$ , но и разработка соответствующей методологии.

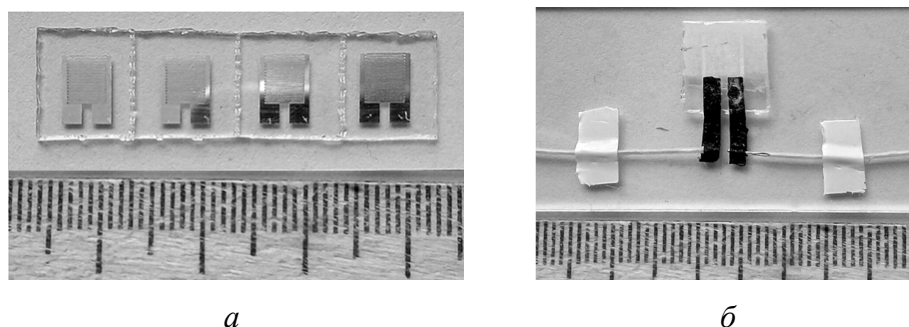
Цель данной работы – комплексное изучение состава, структуры, энергетических характеристик и электрических свойств нанопорошковых систем на основе  $ZrO_2$  с использованием методов электронной микроскопии, СЭИ, спектроскопии спин-эхо широких линий на базе ЯМР, а также практическая реализация эффекта адсорбционного энергетического обмена исследуемых нанопорошковых систем с внешней средой.

## 2. Материалы, приборы и методика эксперимента

В качестве модельных наноструктурированных объектов исследования использовали компакты нанопорошков состава  $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$  в виде таблеток толщиной 2 mm и диаметром 18 mm, полученные гидростатическим уплотнением (ВГД) при давлении  $P = 500 \text{ МПа}$ . Указанные нанопорошки были получены совместным осаждением солей циркония и иттрия аммиаком с последующими дегидратацией осадка в специализированной СВЧ-печи и термообработкой при температуре  $T = 700^\circ\text{C}$  в течение времени  $t = 2 \text{ h}$ . Пространственную структурную организацию образцов исследовали методами сканирующей (СЭМ) и трансмиссионной (ТЭМ) электронной микроскопии [19] на аппаратах JSM640LV и JEM 200A соответственно.

Спектры электрохимического импеданса образцов получали с помощью виртуального измерителя-анализатора параметров импеданса типа Z-1500J с компьютерным управлением процессом измерения и регистрации результатов эксперимента. Амплитуда напряжения сигнала 50 mV, время измерения 5 s, переключение диапазона измерений автоматическое, частотный диапазон от 10.417 Hz до 1 MHz. Измерения проводили при температуре  $18^\circ\text{C}$  и нормальном атмосферном давлении. Параметры спектров рассчитывали с помощью компьютерной программы, представленной в [20]. Углеродные контакты получали механическим нанесением графита на торцы образцов-таблеток. Анализ адсорбционного слоя проводили с помощью спектрометра спин-эхо широких линий, работающего на частоте 20 MHz (резонансная частота для ядер водорода  $^1\text{H}$ ). Навеска для спектрометра спин-эхо широких линий составляла 0.9 g.

Изготовленный датчик влажности имел планарное исполнение. Поверхностный слой получали пульверизацией суспензии состава: дистиллированная вода (1 часть) / поливиниловый спирт (10) / нанопорошок  $ZrO_2$  (10) на горячую ( $100^\circ\text{C}$ ) стеклянную подложку с алюминиевой электродной сеткой в виде встречно-штыревой структуры. Расстояние между электродами составляло величину  $\sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ . Суспензию наносили послойно с просушкой



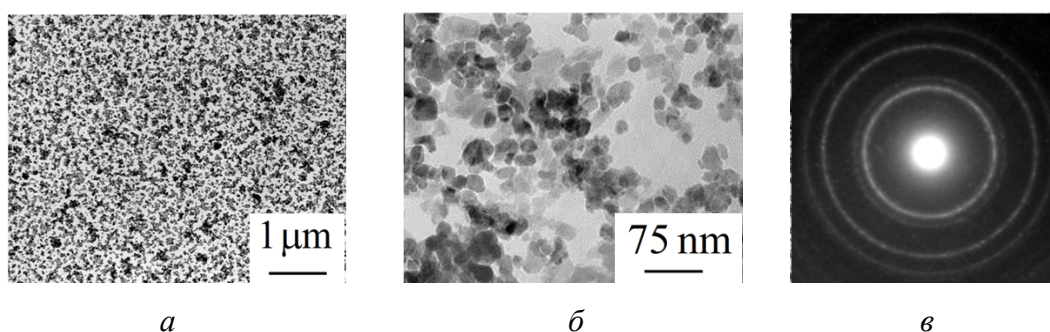
**Рис. 1.** Внешний вид подложки с электродной сеткой (а) и нанопорошкового датчика влажности (б)

каждого слоя. Контакт электродов с проводами осуществляли посредством углеродного скотча. Внешний вид подложки с электродной сеткой и датчика приведен на рис. 1.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Исследование морфологии наночастиц и микроструктуры образцов-прессовок

Результаты исследования исходного порошка состава  $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$  ( $700^\circ\text{C}$ , 2 h) методами ТЭМ представлены на рис. 2. Видно, что порошок относительно хорошо распределен пространственно (рис. 2,а), частицы индивидуализированы (рис. 2,б). В объеме образца присутствуют только твердотельные наночастицы размером  $\sim 20 \text{ nm}$  и газовая фаза. Дифракционная картина (рис. 2,в) соответствует тетрагональной модификации кристаллической решетки диоксида циркония.



**Рис. 2.** Снимок ТЭМ порошка состава  $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$  ( $700^\circ\text{C}$ , 2 h) при увеличении  $\times 10000$  (а) и  $\times 70000$  (б) и характерная картина электронной дифракции (в)

На снимках СЭМ при увеличении  $\times 500$  (рис. 3,а) видна однородная микроструктура, свидетельствующая об относительно однородном распределении материала по объему образцов-прессовок. При большем увеличении видны поры, которые занимают в среднем половину объема образца и способствуют легкому проникновению в него влаги. При увеличении

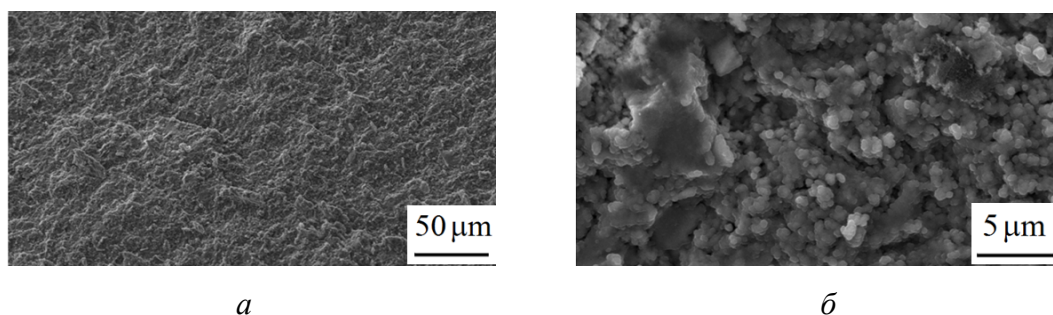


Рис. 3. Снимок СЭМ излома образца-прессовки (500 МПа) из порошка состава  $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$  ( $700^\circ$ , 2 h) при увеличении  $\times 500$  (а) и  $\times 10000$  (б)

$\times 10000$  (рис. 3,б) видно, что микроструктура образца рыхлая, хлопьевидная. Агрегаты имеют неправильную форму, их размер в среднем составляет величину 1–3  $\mu\text{m}$ .

### 3.2. Исследование электрических свойств образцов-прессовок

На рис. 4,а приведен годограф, полученный путем математической обработки частотных зависимостей емкости, проводимости и тангенса угла потерь образцов-прессовок после графитизации их торцов. Он содержит информацию об электрической структуре исследуемого объекта. Наличие нескольких геометрических фигур на годографе указывает на то, что исследуемый образец пространственно неоднороден относительно электрических свойств.

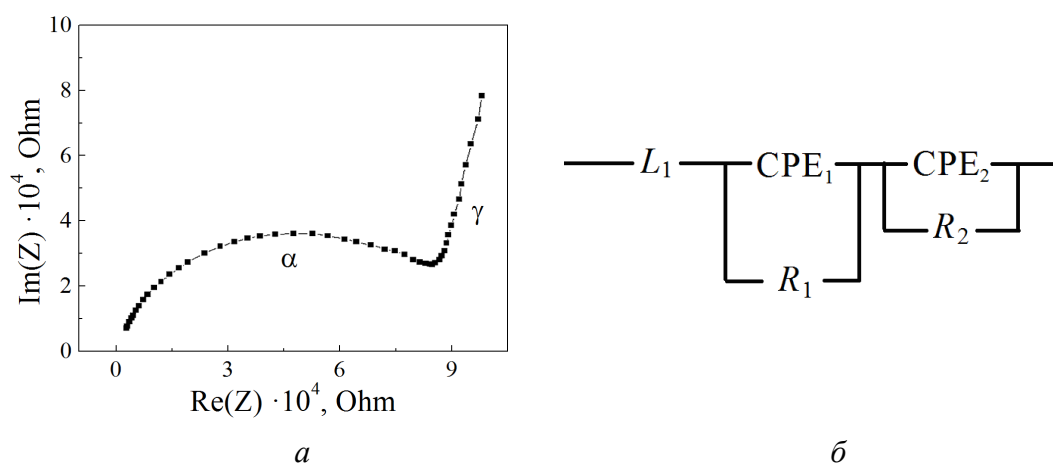


Рис. 4. Годограф импеданса (а) и электрическая схема (б) образца состава  $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$  ( $700^\circ\text{C}$ , 2 h)

Смоделированная эквивалентная электрическая схема образца представлена на рис. 4,б. Видно, что типовой годограф может быть аппроксимирован в виде двух последовательно соединенных параллельных электрических цепей, состоящих из емкостного элемента  $C$  и элемента омического сопротивления  $R$  ( $R$ – $C$ -цепочек).

Для более точной аппроксимации емкостный элемент  $C$  в обоих контурах заменен так называемым элементом постоянной фазы (CPE – constant phase element). Импеданс этого элемента описывается формулой:  $Z_{CPE}(i\omega) = P^{-1}(i\omega)^{-n}$  где  $i$  – мнимая единица,  $\omega$  – частота,  $P$  – коэффициент пропорциональности,  $n$  – показатель степени, характеризующий сдвиг фазы [21]. Расчетные значения элементов эквивалентной схемы годографа приведены в таблице.

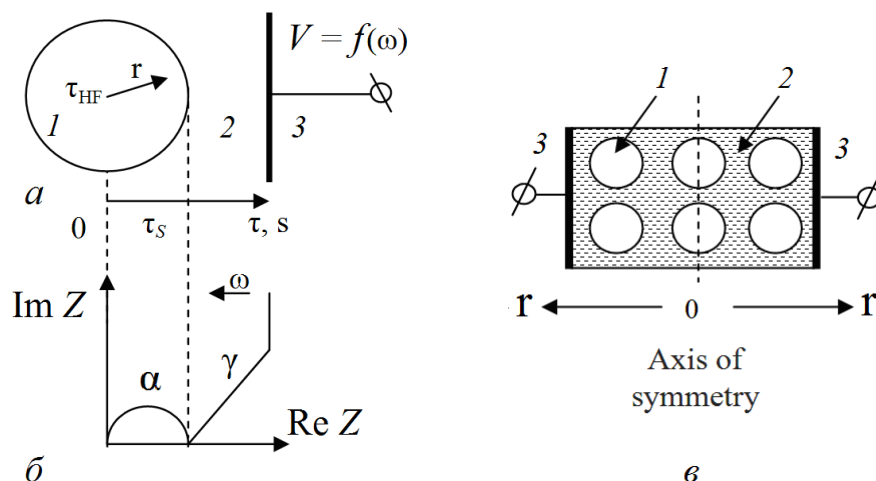
Таблица

Расчетные значения элементов эквивалентной схемы годографа

Элемент	Значение
$R_1, \Omega$	$1.53 \cdot 10^6$
$R_2, \Omega$	95944
$P_1$	$4.78 \cdot 10^{-9}$
$n_1$	0.97
$P_2$	$5.09 \cdot 10^{-10}$
$n_2$	0.791
$L_1, \text{H}$	$953 \cdot 10^{-13}$

Цепочка  $R_1$ –CPE<sub>1</sub> соответствует расположенному в высокочастотной области спектра полукругу  $\alpha$  (рис. 4,*a*) со смещенным в область отрицательных значений центром. Он отражает суммарную проводимость структурных элементов с малыми временами релаксации:  $R_1$ –CPE<sub>1</sub> =  $\tau_{\text{HF}}$ . Цепочка  $R_2$ –CPE<sub>2</sub> соответствует прямолинейному участку  $\gamma$  в низкочастотной области спектра. Он отражает суммарную проводимость структурных элементов с большими собственными временами релаксации:  $R_2$ –CPE<sub>2</sub> =  $\tau_{\text{LF}}$ .

Элемент индуктивности  $L_1$  не является характерным для данных систем ввиду отсутствия в них элементов с распределенной индуктивностью. С большой вероятностью его появление обусловлено индуктивностью подводящих проводов, поэтому в дальнейшем изложении он рассматриваться не будет. Если предположить, что элементы с различными собственными временами  $\tau_{\text{HF}}$  и  $\tau_{\text{LF}}$  разделены пространственно, то система может быть представлена в виде пространственных областей / слоев, упорядоченных по частоте / времени реакции  $\tau$  (принцип частичной линейной аппроксимации [20]). В предположении пространственной симметрии относительно электрических свойств исследуемая система показана схематически на рис. 5,*a*. Электрические свойства могут быть охарактеризованы, исходя из формы соответствующих элементов годографа. Форма спектра в виде полукруга свидетельствует о емкостном характере проводимости соответствующей пространственной области, форма в виде луча – о диффузионном.



**Рис. 5.** Геометрическое представление нанопорошковой системы в проекции на реакционную координатную ось при условии ее симметрии относительно электрических свойств (а); связь пространственных  $r$  и временных  $\tau$  координат с формой годографа (б); модельное представление системы в соответствии с реальным пространственным распределением фаз (в): 1 – объем наночастицы диэлектрика; 2 – ионпроводящая дисперсионная среда; 3 – электрод;  $r$  – радиус-вектор;  $\tau$  – характерное время реакции (временная постоянная) структурных элементов

#### *Пространственная конфигурация системы*

В начале координат реакционной оси находится изображенная в виде круга область с емкостным характером проводимости, которая при некотором значении  $\tau_S = 1/\omega$  переходит в область с диффузионной проводимостью [22,24]  $\gamma$  (рис. 5,а). Основываясь на результатах электронной микроскопии естественно предположить, что участок спектра  $\alpha$  (рис. 5,б) с емкостным характером проводимости и малыми собственными временами  $\tau_{HF}$ , свойственными бездиффузионным (поляризационным) процессам, характеризует диэлектрический объем наночастиц широкощелевого диэлектрика на основе  $ZrO_2$ . В таком случае прямолинейный участок  $\gamma$  (рис. 4,а, рис. 5,б) с собственными временами  $\tau_{LF}$  должен соответствовать пространственной области, расположенной между частицами, а переходная область между полукругом и лучом – гетерофазной границе. Других компонент, как показывает ТЭМ, в системе нет. Пространственная структура образца показана на рис. 5,в. Подобное представление является типичным для систем с жидкостным электролитом, например для ячеек литий-ионных аккумуляторов [22,23]. Таким образом, геометрический образ исследуемой системы, полученный из СЭИ-спектров, соответствует простейшей пространственной конфигурации нанопорошковой дисперсной системы в уплотненном (концентрированном) виде, что подтверждается данными электронной микроскопии. Следует отметить, что полукруг  $\alpha$  несимметричен – его предельная низкочастотная точка существенно выше высокочастотной. Фактически в

низкочастотной области намечается плато постоянноточковой проводимости – частотно-независимый участок, который связывают с образованием пространственного заряда на гетерофазной границе [24]. Таким образом, можно полагать, что поверхность наночастиц заряжена.

Из рассуждений следует важное заключение о том, что ионные атмосферы адсорбционного происхождения, локализованные на поверхности наночастиц, обеспечивают однородность электрических свойств, а именно электрическую проводимость в пространстве между частицами. Анализ спектров подтверждает диффузионный характер проводимости дисперсионной среды, т.е. то, что проводимость в пространстве между частицами осуществляется ионами этой среды.

### 3.3. Строение гидратного слоя

При измерениях на спектрометре ЯМР использовали двухимпульсную методику, в которой предусмотрено изменение частоты повторения импульсов  $\nu$  [25,26]. Для вычисления времени  $T_2$  кривые релаксации магнитного момента ядра водорода преобразованием  $\tau = 1/\nu$  были переведены из частотной области во временную. Экспериментальная зависимость амплитуды сигнала спин-эхо от времени (рис. 6) может быть аппроксимирована уравнением

$$A(\tau) = a \exp(-2\tau/T_{2,c}) + b \exp(-2\tau/T_{2,f}), \quad (1)$$

где  $2\tau$  – время задержки сигнала спин-эхо относительно первого радиочастотного импульса;  $a, b$  – коэффициенты;  $T_{2,c}, T_{2,f}$  – характерные времена спин-спиновой релаксации ядер водорода  $^1\text{H}$ :  $T_{2,c} = 84.4 \mu\text{s}$ ,  $T_{2,f} = 332 \mu\text{s}$ . Наличие этих двух времен свидетельствует о присутствии в образце двух состояний воды, имеющих различную подвижность.

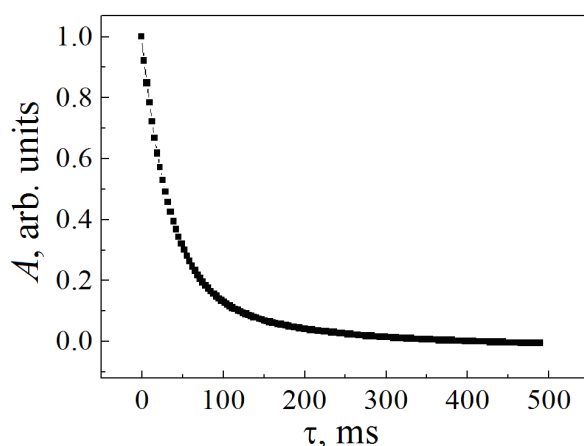


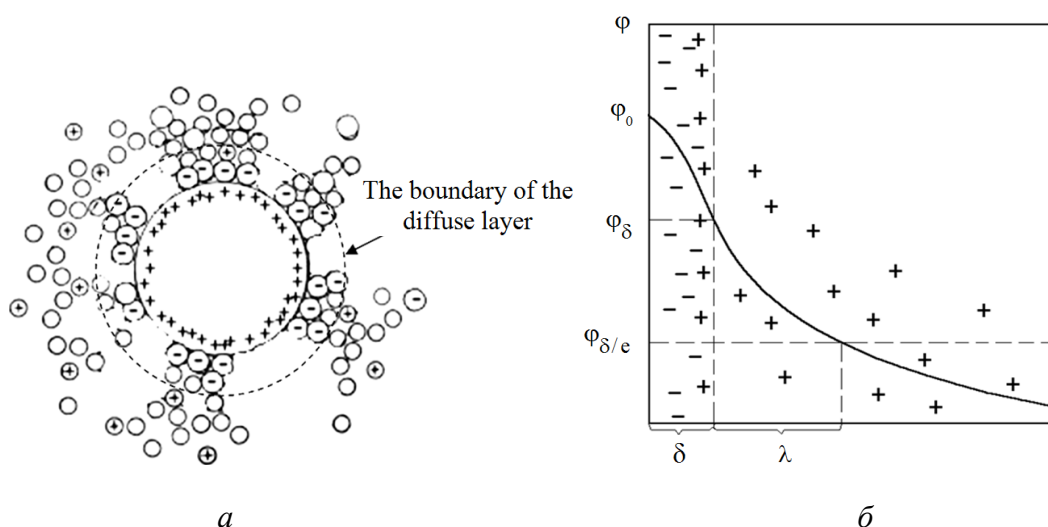
Рис. 6. Экспериментальная зависимость затухания сигнала спин-эхо

Таким образом, результаты исследований методом спин-эхо указывают на то, что ионная атмосфера вокруг наночастиц состоит из двух частей.



### 3.4. Электрическая структура адсорбционного слоя на поверхности наночастиц на основе $ZrO_2$

Современная теория строения двойного электрического слоя [27–30], логически развивающая представления Гельмгольца, Штерна, Гуи и Чепмена, действительно рассматривает его в виде двух частей (рис. 7,а). Одна его часть находится непосредственно у межфазной поверхности (слой Гельмгольца, или адсорбционный слой), другая – в диффузной части толщиной  $\lambda$ , зависящей от свойств дисперсионной среды и ионов внутреннего слоя. Значение потенциала в слое Гельмгольца при удалении от потенциалобразующих ионов снижается линейно от  $\varphi_0$  до потенциала диффузного слоя  $\varphi_\delta$ , а затем изменяется по экспоненте (рис. 7,б).



**Рис. 7.** Двойной электрический слой частицы  $ZrO_2$  (а) и изменение в нем потенциала (б):  $\circ$  – поляризованные молекулы воды,  $\oplus$  – катионы (предположительно протоны  $H^+$  и ионизированные формы молекулы воды  $H_2O^+$ ),  $\ominus$  – анионы (предположительно группы  $OH^-$ )

Таким образом, в нашем случае два состояния молекул воды, отличающихся по степени подвижности, очевидно, относятся к химически и физически связанной сорбированной воде. Химически связанные с поверхностью наночастиц молекулы воды с относительно малыми временами спин-спиновой релаксации  $T_{2,c}$  расположены во внутренней части ионной оболочки частицы (адсорбционном слое) и формируют заряженный потенциалобразующий слой. Молекулы с большими временами  $T_{2,f}$  соответствуют физически связанной воде и пространственно расположены во внешней ее части – диффузном слое, ионы которого согласно данным СЭИ обеспечивают непрерывность электрических свойств нанопорошковой системы.

#### 4. Практическая реализация эффектов адсорбционного энергетического обмена исследуемой нанопорошковой системы на основе наночастиц $ZrO_2$ с внешней средой: разработка физического макета, демонстрирующего принципиальную возможность регистрации влажности по изменению сопротивления

На рис. 8 представлены снимки СЭМ излома нанопорошкового сенсора. Функциональный слой в виде пленки толщиной порядка 20–30  $\mu\text{m}$  отстоит от подложки на расстоянии порядка 1  $\mu\text{m}$ , что свидетельствует о слабой адгезии материала пленки с полированным стеклом. Пленка довольно неоднородна по толщине, разброс значений высоты составляет величину  $\sim 10 \mu\text{m}$ .

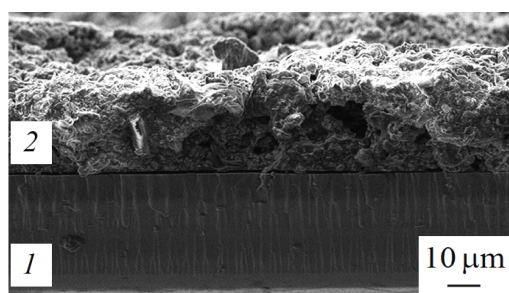


Рис. 8. Архитектура планарного нанопорошкового сенсора: 1 – стеклянная подложка, 2 – функциональный слой

Морфологию функционального слоя отражают СЭМ-снимки (рис. 9). Видно, что, как и в случае объемного образца, пленка относительно пористая. Имеются крупные каналы и микропоры. Диаметр крупных пор составляет величину  $\sim 200 \text{ nm}$ , мелких пор –  $\sim 10\text{--}20 \text{ nm}$ . Система пор хорошо развита, можно предположить, что молекулы воды легко проникают в объем пленки, вызывая изменение проводимости адсорбционного слоя вокруг наночастиц.

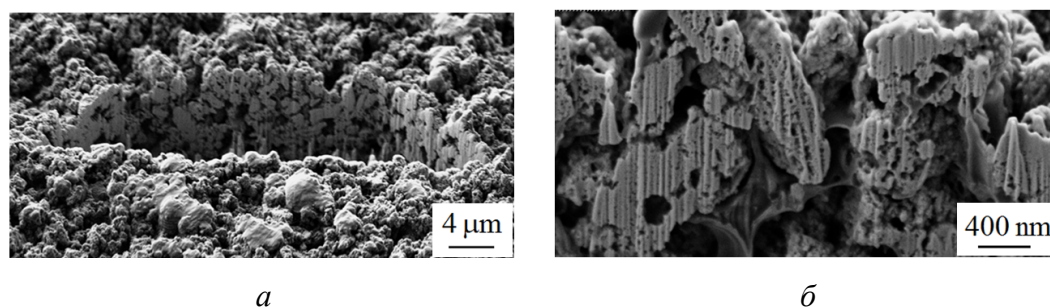
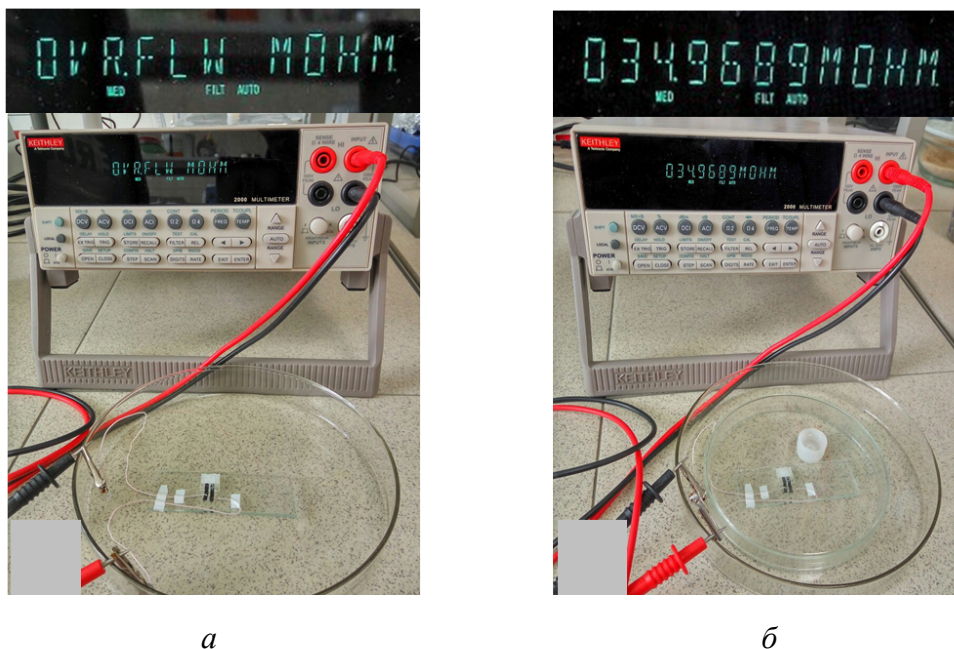


Рис. 9. Снимки СЭМ функционального слоя вблизи (а) и внутри (б) разреза, полученного рассечением образца плоской иглой (метод FIB)

На рис. 10 приведены фотографии функционального макета датчика, подключенного к мультиметру. Можно видеть, что при относительной влажности воздуха в комнате  $\sim 45\text{--}50\%$  электрическое сопротивление датчика выходит за пределы рабочего диапазона прибора. При помещении его в атмосферу с влажностью более 90% показания прибора быстро изменяются в

сторону низких значений сопротивления и стабилизируются на 34 МΩ. Это довольно высокое сопротивление для данных систем. Можно предположить, что низкая проводимость системы обусловлена относительно низкой химической активностью поверхности  $ZrO_2$  наночастиц, полученных отжигом при 700°C. Эта проблема практически может быть решена посредством снижения размера частиц, например, с 14 nm (режим термообработки: 700°C, 2 h) до 7.5 nm (400°C, 2 h).



**Рис. 10.** Фотоснимки тестового эксперимента по исследованию работы макета датчика в атмосфере с низкой (~ 45–50%) (а) и высокой (более 90%) влажностью (б)

Существенным преимуществом представленного макета датчика по сравнению с распространенными аналогами является отсутствие необходимости высокотемпературного прогрева функционального элемента с целью перевода его в «дежурный» режим. В данном случае при изменении внешних условий сугубо неравновесная нанопорошковая система самопроизвольно переходит в соответствующее энергетическое состояние, что сопровождается наблюдаемым изменением электрических свойств.

### 5. Заключение

В работе проведены комплексные исследования нанопорошковой системы состава  $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$  (700°C, 2 h). Установлено наличие дисперсионной среды (ионной атмосферы) в пространстве между частицами. Обнаружено присутствие двух форм существования воды в дисперсионной среде, отличающихся временами спин-спиновой релаксации ядер водорода  $^1H$  – соответственно  $T_{2,c} = 84.4 \mu s$  и  $T_{2,f} = 332 \mu s$ . На основе современной

теории строения двойного электрического слоя сделано заключение, что два состояния молекул воды в системе соответствуют физически и химически связанной сорбированной воде. Установлено, что дисперсионная среда обладает электрической проводимостью, которая имеет диффузионный характер и составляет для исследуемой системы величину порядка  $1.03 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$  при проводимости материала наночастиц  $6.5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ .

Установленная непрерывность электрических свойств дисперсионной среды имеет важное прикладное значение, поскольку подтверждает возможность технической реализации управляемого энергетического обмена между обобщенной гетерофазной границей исследуемой дисперсной системы и внешней средой.

Исследованы электрические свойства изготовленных планарных структур. Полученные результаты подтвердили справедливость выводов о возможности использования гидратированных нанопорошковых систем при создании устройств для современной энергетики и электроники. Изготовлен макет порогового датчика влажности, который устойчиво срабатывает при изменении относительной атмосферной влажности от 50 до 90%.

The work was supported through the project H2020/MSCA/RISE /HUNTER/691010, JINR-Romania Cooperation Programme Project of 2017 Order No. 219/55 is acknowledged. Работа поддержана грантом 17-52-45062 РФФИ.

1. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **89**, № 1, 91 (2000).
2. К.И. Янушкевич, О.Ф. Демиденко, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, ФТВД **13**, № 3, 48 (2003).
3. И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок, Физические явления в ультрадисперсных средах, Энергоатомиздат, Москва (1984).
4. J.R. Kelly, I. Denry, Dental Materials **24**, 289 (2008).
5. В.Ю. Гаврилов, Кинетика и катализ **41**, 786 (2000).
6. Ю.Ю. Бачериков, С.В. Оптасюк, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, Труды V Международной научно-технической конференции «Микроэлектронные преобразователи и приборы на их основе» МЭПП, 5–6 декабря 2005 г., Баку–Сумгаит, (2005), с. 296.
7. A.L. Despotuli, V.I. Nikolaichik, Solid State Ionics **60**, 275 (1993).
8. S. Tsubota, AEI **12**, 41 (2005).
9. B.C.H. Steele, A. Heinzl, Nature **414**, 345 (2001).
10. S.P.S. Badwal, S. Giddey, C. Munnings, A. Kulkarni, J. Australian Ceram. Soc. **50**, № 1, 23 (2014).
11. Ю.И. Комоликов, И.Д. Кащеев, Стекло и керамика № 6, 11 (2002).
12. On the energy performance of buildings, Official Journal of the European Union **153**, 13 (2010).
13. Н.В. Кельцев, Основы адсорбционной техники, Химия, Москва (1976).
14. Н.Ф. Уваров, Ионика наногетерогенных материалов, Успехи химии **76**, 454 (2007).

15. *О.Л. Хасанов*, Сборник научных трудов VI Всероссийской (международной) конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», Томск, 19–23 августа 2002 г., МИФИ, Москва (2003), с. 180–183.
16. *J.R. Weertman, D. Farkas, K. Hemker, H. Kung, M. Mayo, R. Mitra, H. Van Swygenhoven*, MRS Bulletin **24**, № 2, 44 (1999).
17. *А.Д. Зимон, Е.И. Андрианов*, Аутогезия сыпучих материалов, Металлургия, Москва (1978).
18. *А.Л. Деспотули, А.В. Андреева*, Современная электроника № 7, 24 (2007).
19. *А.С. Дорошкевич, И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова, В.А. Глазунова, С.А. Снякина*, Электронная микроскопия и прочность материалов **13**, 151 (2006).
20. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>.
21. *Е.С. Буянова, Ю.В. Емельянова*, Импедансная спектроскопия электролитических материалов, УрГУ, Екатеринбург (2008).
22. *Р.Д. Апостолова, О.В. Колomoец, Е.М. Шембель*, Вопросы химии и химической технологии № 2, 137 (2009).
23. *М.Е. Компан, В.П. Кузнецов, В.Г. Малышкин*, ЖТФ **80**, № 5, 100 (2010).
24. *С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, В.И. Сергиенко*, Электрохимия **42**, 235 (2006).
25. *А.А. Ваишман, И.С. Пронин*, Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия, Энергоатомиздат, Москва (1986).
26. *Е.В. Величко, Ю.О. Четвериков, Л.А. Аксельрод, В.Н. Заенкин, В.В. Пиядов, А.А. Сумбатян, В. Краан, С.В. Григорьев*, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования № 5, 3 (2013).
27. *С.С. Воюцкий*, Курс коллоидной химии, Химия, Москва (1976).
28. *Д.А. Фридрихсберг*, Курс коллоидной химии, Химия, Ленинград (1984).
29. *Ю.Г. Фролов*, Курс коллоидной химии, Химия, Москва (1988).
30. *Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина*, Коллоидная химия, Высшая школа, Москва (2004).

*A.S. Doroshkevich, A.I. Logunov, A.V. Shilo, A.I. Lyubchik, A.K. Kirillov, G.A. Troitskii, T.A. Vasilenko, T.Yu. Zelenyak, Yu.Yu. Bacherikov, V.A. Glazunova, V.V. Burkhovetskii, D.A. Suvorov, A.Kh. Islamov, V.S. Doroshkevich, Kh.T. Kholmurodov, E.B. Askerov, A.I. Madadzada, Maria Balasoii, Valer Almasan, A.A. Nabiev, T.Ye. Konstantinova*

#### INTEGRATED STUDY OF A ZrO<sub>2</sub> – BASED NANOSTRUCTURED SYSTEM COMPRESSED BY HIGH HYDROSTATIC PRESSURE IN TERMS OF SENSOR APPLICATIONS

Integrated study of the structure and electrical properties of a nanopowder system based on the ZrO<sub>2</sub> + 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution was carried out with using modern methods of electron microscopy, electrochemical impedance spectroscopy (ECIS), and nuclear magnetic resonance (NMR). The presence of electrically continuous ionic atmosphere is shown that consists of hydrogen-containing functional groups characterized by different spin-spin relaxation times of hydrogen nuclei. An original technique for studying the electrical properties of the surface of nanoparticles and the surrounding ionic atmosphere is proposed that is based on spectroscopy of electrochemical impedance. Practical implementation of the sensor-type nanopowder functional medium based on ZrO<sub>2</sub> + 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution was carried out.

**Keywords:** nanoparticle, powder nanotechnology, disperse systems, double electric layer, size effects, sensorics, chemo-electronic energy conversion, new energy sources

**Fig. 1.** Appearance of the surface and a grid electrode (*a*) and nanopowder sensor of humidity (*b*)

**Fig. 2.** TEM image of the  $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  (700°C, 2 h) powder, magnification  $\times 10000$  (*a*) and  $\times 70000$  (*b*) and a characteristic image of electron diffraction (*c*)

**Fig. 3.** SEM image of the fracture of a sample compact (500 MPa) of the  $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  (700°C, 2 h) powder, magnification  $\times 500$  (*a*) and  $\times 10000$  (*b*)

**Fig. 4.** Hodograph curve of impedance (*a*) and the electric scheme (*b*) of the  $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$  sample (700°C, 2 h)

**Fig. 5.** Geometrical representation of a nanopowder system projected onto a reaction axis provided that it is symmetrical with respect to electric properties (*a*); relation of spatial coordinates  $\mathbf{r}$  and time  $\tau$  to the hodograph form (*b*); model representation of the system in accordance with real spatial phase distribution (*c*): 1 – volume of a dielectric nanoparticle; 2 – ion-conducting dispersion medium; 3 – electrode;  $\mathbf{r}$  – radius-vector;  $\tau$  – characteristic response time (time constant) of the structure elements

**Fig. 6.** Experimental curve of spin-echo attenuation

**Fig. 7.** Double electrical layer of the  $\text{ZrO}_2$  particle (*a*) and the potential change (*b*):  $\circ$  – polarized water molecules,  $\oplus$  – cations (as may be supposed, protons  $\text{H}^+$  and ionized forms of a water molecule  $\text{H}_2\text{O}^+$ ),  $\ominus$  – anions (as may be supposed,  $\text{OH}^-$  group)

**Fig. 8.** Architecture of a planar nanopowder sensor: 1 – glass substrate, 2 – functional layer

**Fig. 9.** SEM images of the functional layer in the vicinity of the section made by a plate needle (FIB method) (*a*) and inside the section (*b*)

**Fig. 10.** Photographs of a test study of the sensor dummy in atmosphere characterized by low humidity ( $\sim 45\text{--}50\%$ ) (*a*) and high humidity (above 90%) (*b*)