

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11104>**Влияние условий синтеза на кристаллическую структуру нанопленок оксида палладия (II)**А. М. Самойлов<sup>1✉</sup>, С. С. Копытин<sup>1</sup>, С. А. Ивков<sup>1</sup>, Е. А. Ратьков<sup>1</sup>, Е. А. Тутов<sup>2</sup><sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет,  
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация**Аннотация**

Нанокристаллические пленки оксида палладия (II), синтезированные на подложках SiO<sub>2</sub>/Si (100) оксидированием в атмосферном воздухе исходных слоев металлического Pd толщиной 35 нм, изучены методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и дифракции быстрых электронов.

Гетероструктуры PdO/SiO<sub>2</sub>/Si (100) синтезированы в два этапа: сначала методом термической сублимации в высоком вакууме на подложках SiO<sub>2</sub>/Si (100) (с буферным слоем SiO<sub>2</sub> толщиной ~ 300 нм) были получены мелкодисперсные слои металлического Pd, которые оксидировали в диапазоне температуры  $T_{\text{ок}} = 620 - 1100$  К прокаливанием в атмосферном воздухе (парциальное давление O<sub>2</sub> составляет около 21 кПа). Установлено, что тетрагональная кристаллическая структура однофазных нанокристаллических пленок PdO подвергается деформации, что обусловлено увеличением параметров решетки с ростом температуры оксидирования, и достигает максимальных значений при  $T_{\text{ок}} \sim 970$  К. При сопоставлении с полученными ранее данными для гетероструктур PdO/SiO<sub>2</sub>/Si (100), синтезированных в атмосфере сухого кислорода (парциальное давление O<sub>2</sub> составляет около 101.3 кПа), показано, что оксидирование в атмосфере O<sub>2</sub> характеризуется более высокой степенью деформации кристаллической структуры.

Влияние температуры оксидирования и парциального давления O<sub>2</sub> на увеличение параметров тетрагональной решетки пленок PdO можно объяснить образованием междоузельных атомов кислорода в октаэдрических пустотах в центре элементарной ячейки оксида палладия (II).

**Ключевые слова:** палладий; оксид палладия (II); гетероструктуры; кристаллическая структура, газовые сенсоры

**Источник финансирования:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы (проект № FZGU-2023-0006).

**Благодарности:** Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, а также методом дифракции быстрых электронов были выполнены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

**Для цитирования:** Самойлов А. М., Копытин С. С., Ивков С. А., Ратьков Е. А., Тутов Е. А. Влияние условий синтеза на кристаллическую структуру нанопленок оксида палладия (II). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 225–236. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11104>

**For citation:** Samoylov A. M., Kopytin S. S., Ivkov S. A., Ratkov E. A., Tutov E. A. The effect of the synthesis conditions on the crystal structure of palladium(II) oxide nanofilms. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 225–236. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11104>

✉ Самойлов Александр Михайлович, e-mail: [samoylov@chem.vsu.ru](mailto:samoylov@chem.vsu.ru)

© Самойлов А. М., Копытин С. С., Ивков С. А., Ратьков Е. А., Тутов Е. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Одной из неотложных научно-технических задач XXI века является создание глобальной системы мониторинга состояния атмосферного воздуха [1]. В настоящее время для определения наличия в воздухе ядовитых и взрывоопасных газов применяются различные приборы и технологии, среди которых газовые сенсоры резистивного типа на основе широкозонных металлоксидных полупроводников получили широкое распространение благодаря своей надежности и относительно невысокой себестоимости производства [1–3].

Такие приборы необходимых для предотвращения технологических и бытовых инцидентов с взрывоопасными газами, а также для систем безопасности в различных промышленных процессах, использующих ядовитые или легко воспламеняющиеся летучие вещества [1–4]. На протяжении полувека лидирующими материалами в научных исследованиях и промышленном производстве газовых сенсоров резистивного типа остаются металлоксидные полупроводники с электронным типом проводимости, безусловным лидером среди которых остается оксид олова (IV)  $\text{SnO}_2$  [1–6]. Впечатляющие успехи в создании газовых сенсоров на основе  $\text{SnO}_2$  обусловлены результатами детального изучения физико-химических закономерностей, которые объясняют и предсказывают характер взаимодействия поверхности активного слоя с молекулами детектируемых газов [3, 6, 7]. Установлено, что широкозонные полупроводники n-типа проводимости, и в частности  $\text{SnO}_2$ , характеризуются чрезвычайно узкой областью гомогенности [3, 4, 6, 7]. Различными авторами доказана природа точечных дефектов, главным образом, кислородных вакансий, ответственных за нестехиометрию и электронный тип проводимости этих соединений [3–7].

Несмотря на широкое применение металлоксидных полупроводников с электронным типом проводимости в создании газовых сенсоров поиск материалов для так называемого «идеального» сенсора с оптимальными функциональными параметрами продолжается [8, 9]. В последнее десятилетие наблюдается повышенный интерес к изучению сенсорных свойств широкозонных металлоксидных полупроводников с дырочным типом проводимости и композитов на их основе [10].

Недавние исследования показали, что наноструктуры различной морфологической органи-

зации на основе оксида палладия (II) с дырочным типом проводимости являются перспективными материалами для создания газовых сенсоров, способных детектировать в атмосферном воздухе такие токсичные газы, как озон и оксиды азота даже в очень малых концентрациях [11–23].

Прототипы газовых сенсоров на основе нанокристаллических пленок PdO характеризуются коротким периодом восстановления, а также хорошей воспроизводимостью сигнала датчика при детектировании в атмосферном воздухе озона и диоксида азота  $\text{NO}_2$  [17, 20–22]. Помимо этого имеются доказательства высокой чувствительности сенсоров на основе PdO к парам органических соединений, монооксиду углерода, а также к водороду [24–25], что является чрезвычайно важным обстоятельством в связи с перспективой создания мощной водородной энергетики.

Как свидетельствуют полученные ранее экспериментальные данные [11–25], газовые сенсоры с использованием наноструктур оксида палладия (II) могут успешно конкурировать с аналогичными приборами на основе металлоксидных материалов с электронным типом проводимости [20, 24–25]. Однако, в отличие от диоксида олова  $\text{SnO}_2$ , многие фундаментальные физико-химические свойства оксида палладия (II) изучены недостаточно надежно. Например, фазовая диаграмма системы палладий – кислород до настоящего времени не построена, а природа точечных дефектов, ответственных за дырочный тип проводимости PdO является предметом дискуссий [11, 15, 17, 19, 20]. Отсутствие такой информации не позволяет установить механизмы взаимодействия молекул детектируемых газов с поверхностью наноструктур оксида палладия (II) и, во многом, сдерживает практическое применение газовых сенсоров на их основе. Детальное исследование изменения кристаллической структуры наноразмерных пленок PdO в зависимости от условий синтеза позволит приблизиться к решению проблемы нестехиометрии оксида палладия (II) и природе точечных дефектов [19].

Целью настоящей работы является исследование кристаллической структуры наноразмерных пленок Pd на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100) в процессе оксидирования в атмосферном воздухе в интервале температуры  $T_{\text{ок}} = 573\text{--}1148\text{ K}$  в сопоставлении с экспериментальными данными, полученными ранее при оксидировании гетероструктур Pd/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100) в атмосфере сухого кислорода [18–19].

## 2. Экспериментальная часть

Нанокристаллические пленки металлического палладия толщиной ~ 35 нм были сформированы методом термической сублимации в высоком вакууме (остаточное давления ~  $10^{-10}$  Па) палладиевой фольги с содержанием основного компонента 99.998 ат. % на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  без нагревания последних. Отсутствие нагрева подложек  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  приводило к формированию ультрадисперсных слоев с размерами кристаллитов Pd от 2 до 6 нм. Такие размеры кристаллитов обеспечивают равномерное окисление с образованием PdO [17–20]. Толщина исходных пленок металлического палладия, определенная при исследовании сколов гетероструктуры Pd/ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  методом сканирующей электронной микроскопии, составила ~ 35 нм (варьировалась в пределах 32–38 нм).

Толщина буферного слоя  $\text{SiO}_2$  составляла около 300 нм. Как установлено в работах [18, 19], буферный слой  $\text{SiO}_2$  позволяет избежать прямого взаимодействия металлического палладия с материалом подложки с образованием силицида палладия  $\text{Pd}_2\text{Si}$ . Окисление пленок Pd в атмосфере  $\text{O}_2$  в диапазоне температур  $T_{\text{ок}} = 970\text{--}1070$  К, выращенных на подложках Si(100) без буферного слоя  $\text{SiO}_2$ , приводило к образованию силицида палладия  $\text{Pd}_2\text{Si}$  [18].

В настоящей работе термическое окисление сформированных ультрадисперсных пленок Pd производили нагреванием на возду-

хе. Гетероструктуры Pd/ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  помещали в трубчатую печь резистивного нагрева при комнатной температуре, а затем нагревали со скоростью 250 градусов в час до установленной температуры. После достижения необходимой температуры проводили изотермическую выдержку в течение 120 минут.

В данной работе при выборе режимов окисления ультрадисперсных слоев Pd ориентировались на условия, при которых аналогичный процесс проводили в атмосфере кислорода [18, 19]. Режимы процесса окисления исходных пленок металлического Pd на воздухе приведены в табл. 1.

Как показано в табл. 1, в нескольких случаях, в частности, при температуре окисления  $T_{\text{ок}} = 773$  К и  $T_{\text{ок}} = 973$  К, продолжительность окисления на воздухе составляла 120 и 240 минут. После изотермической выдержки образцы охлаждали вместе с печью.

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов, полученных путем окисления исходных металлических слоев Pd на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ , исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и дифракции быстрых электронов (ДБЭ). При этом использовали дифрактометры ДРОН-4-07 и Philips PANalytical X'Pert с  $\text{CuK}\alpha$  или  $\text{CoK}\alpha$  излучением, а также электронограф ЭР-100. Рентгеновские дифрактограммы регистрировали с вращением образцов, а профили рентгеновских рефлексов строи-

**Таблица 1.** Режимы и условия синтеза нанокристаллических пленок оксида палладия (II) окислением ультрадисперсных пленок металлического палладия толщиной ~ 35 нм окислением на воздухе и в атмосфере кислорода [18, 19]

Температура $T_{\text{ок}}$ , К	Окисление в атмосфере кислорода [18, 19]			Окисление на воздухе (настоящая работа)		
	Продолжительность $\tau$	Фазовое состояние образцов	Фазовый состав пленок	Продолжительность $\tau$	Фазовое состояние образцов	Фазовый состав пленок
573	120	Гетерогенные	Pd + PdO	120	Однофазные	Pd
623	120	Однофазные	PdO	120	Гетерогенные	Pd + PdO
673	120	Однофазные	PdO	120	Однофазные	PdO
773	120	Однофазные	PdO	120	Однофазные	PdO
873	120	Однофазные	PdO	120 и 240	Однофазные	PdO
923	120	Однофазные	PdO	120	Однофазные	PdO
973	120	Однофазные	PdO	120 и 240	Однофазные	PdO
1023	120	Однофазные	PdO	120	Однофазные	PdO
1073	120	Однофазные	PdO	120	Однофазные	PdO
1098	120	Однофазные	PdO	120	Гетерогенные	Pd + PdO
1123	120	Гетерогенные	PdO + Pd	120	Однофазные	Pd
1148	120	Гетерогенные	Pd + PdO	120	Однофазные	Pd

ли по точкам при движении счетчика ступенями с шагом  $0.01^\circ$ . Наиболее интенсивный рефлекс (400) подложки Si (100) служил внутренним эталоном для предотвращения случайных погрешностей. Индексирование рентгеновских рефлексов подложки Si (100), а также пленок Pd и PdO проводили на основе международной базы данных [27–28].

Прецизионное определение периода тетрагональной кристаллической решетки пленок оксида палладия (II) проводили путем экстраполяции угла дифракции к  $\theta = 90$  градусов. Для этого подбирали экстраполяционную функцию  $f(\theta)$  так, чтобы зависимость параметров  $a$  и  $c$  от значения  $f(\theta)$  была наиболее близка к линейной. Лучшие результаты были получены при помощи экстраполяционной функции Нельсона–Райли [27]:

$$f(\theta) = 0,5 \left( \frac{\cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right), \quad (1)$$

где  $\theta$  – угол дифракции.

Значения постоянной решетки  $a$  и  $c$  тетрагональной структуры оксида палладия (II) рассчитывали с использованием специального программного обеспечения на основе алгоритма решения для системы квадратных уравнений с двумя неочевидными параметрами, а также и использованием программы UnitCell. Необходимо отметить, что результаты расчетов, проведенные двумя способами, коррелируют между собой в пределах погрешности эксперимента. Искомое значение параметров тетрагональной решетки получали линейной аппроксимацией функции по методу наименьших квадратов:

$$a = k \times f(\sin \theta) + a_0, \quad (2a)$$

$$c = k \times f(\sin \theta) + c_0. \quad (2б)$$

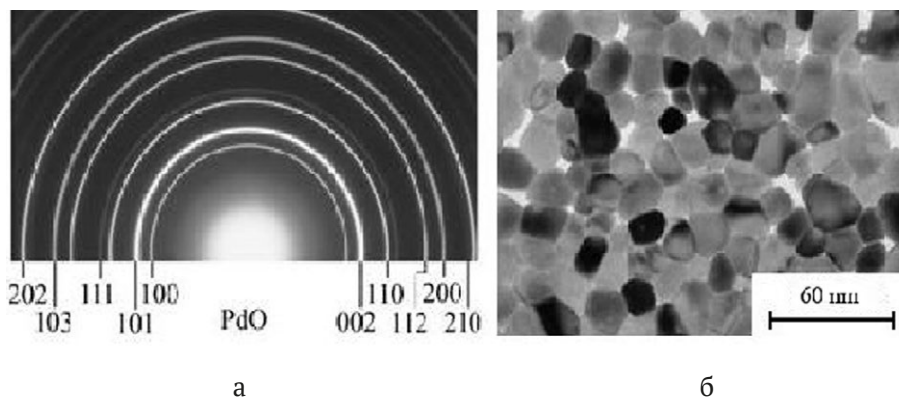
### 3. Результаты и обсуждение

Результаты исследования образцов, полученных оксидированием на воздухе ультрадисперсных слоев металлического Pd на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100) в интервале температур  $T_{\text{ок}} = 573\text{--}1148$  К методами ДБЭ и РФА, представлены на рис. 1 и рис. 2 соответственно. Типичная картина ДБЭ для однофазных нанокристаллических пленок PdO показана на рис. 1. Результаты, полученные методом РФА для гомогенных слоев Pd, а также гетерогенных образцов (PdO + Pd), представлены на рис. 2 в виде рентгеновских штрих-диаграмм. Поскольку интенсивности рентгеновских рефлексов от нанокристаллических пленок Pd и PdO на три – четыре порядка величины меньше интенсивности рефлекса Si (400) подложки, на рис. 2 значения интенсивности рентгеновских пиков представлены в логарифмической шкале.

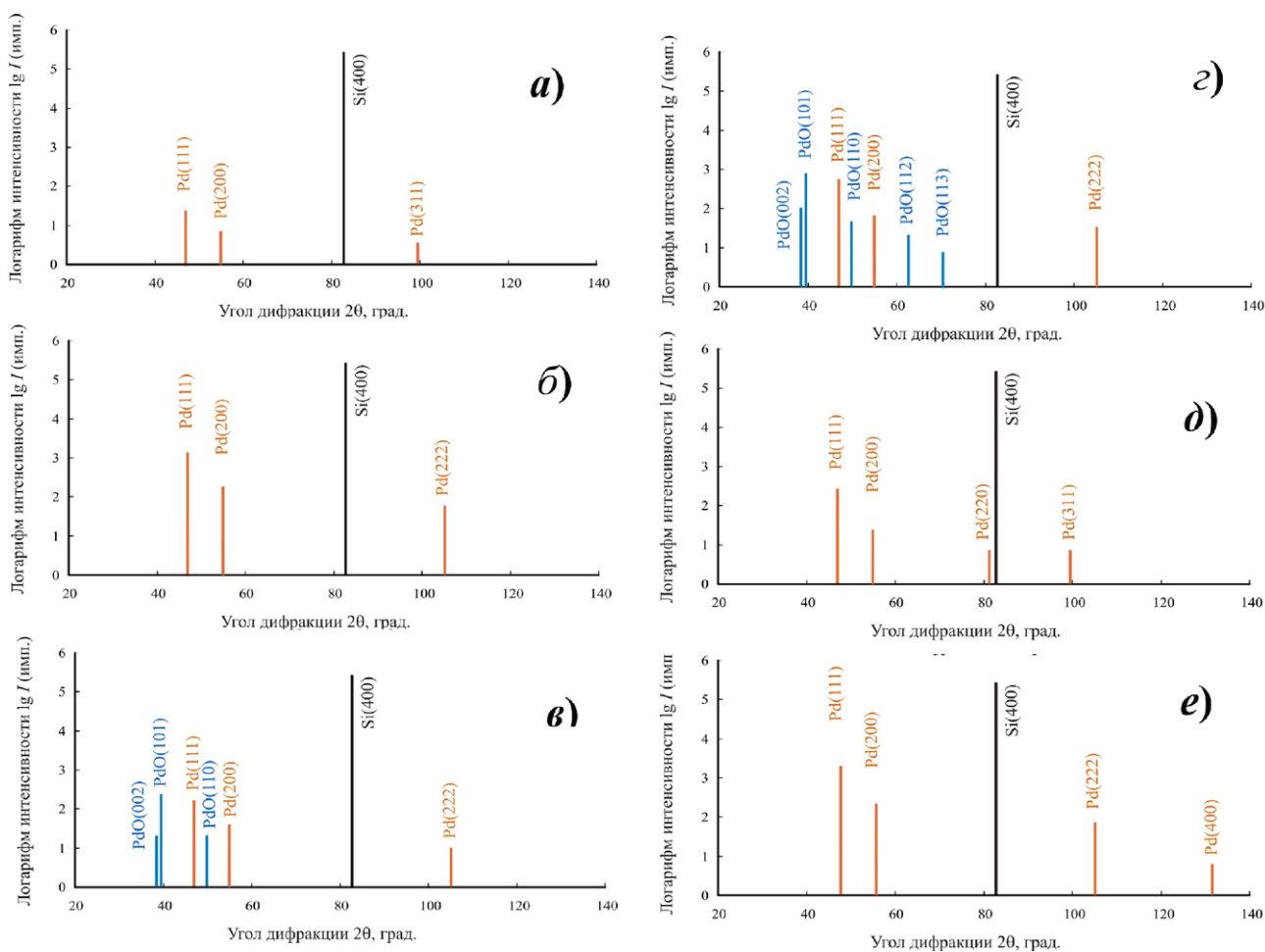
В сопоставлении с экспериментальными данными, полученными ранее при оксидировании гетероструктур Pd/SiO<sub>2</sub>/Si (100) в атмосфере кислорода [18, 19], результаты исследования фазовой природы пленок, полученных оксидированием на воздухе исходных слоев металлического Pd, представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Как видно на рис. 2б и в табл. 1, после оксидирования исходных пленок Pd при  $T_{\text{ок}} = 573$  К в атмосферном воздухе методом РФА не обнаружено изменения фазового состава. Другими словами, при этой температуре на воздухе Pd не окисляется, так как образования фазы PdO не установлено.

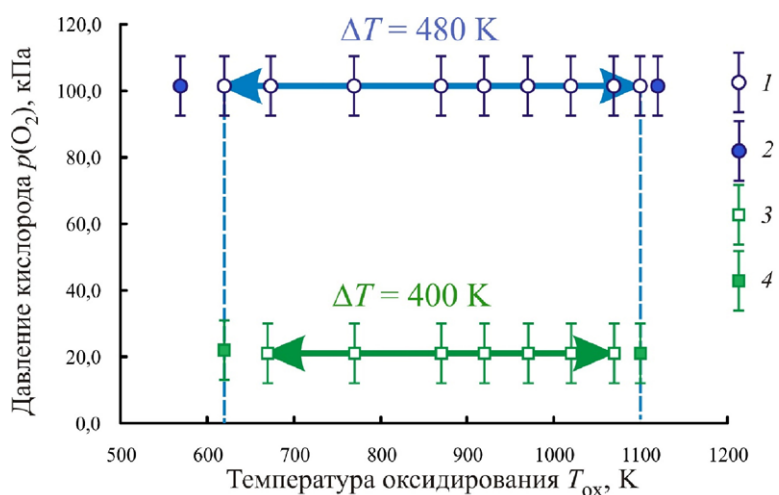
При температурах оксидирования  $T_{\text{ок}} = 873$  К и  $T_{\text{ок}} = 973$  К, напротив, протекает полно и быстро. При этом увеличение продолжительности оксидирования в два раза не привело к изменению



**Рис. 1.** Картина дифракции быстрых электронов (а) и светлопольное ПЭМ изображение (б) однофазных (гомогенных) нанокристаллических пленок PdO, полученных оксидированием в атмосферном воздухе исходных ультрадисперсных слоев палладия при  $T_{\text{ок}} = 873$  К



**Рис. 2.** Рентгеновские штрих-дифрактограммы образцов, синтезированных оксидированием ультрадисперсных пленок металлического Pd на подложках SiO<sub>2</sub>/Si (100) в атмосферном воздухе в интервале температуры  $T_{ox} = 573 - 1148$  К: а) исходная гетероструктура Pd/SiO<sub>2</sub>/Si; б)  $T_{ox} = 573$  К; в)  $T_{ox} = 623$  К; г)  $T_{ox} = 1098$  К; д)  $T_{ox} = 1123$  К; е)  $T_{ox} = 1148$  К; СоКа-излучение



**Рис. 3.** Схема, иллюстрирующая результаты РФА и ДБЭ пленок, полученных оксидированием на воздухе и в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического Pd на подложках SiO<sub>2</sub>/Si (100): 1, 3 – однофазные образцы PdO; 2, 4 – гетерофазные образцы PdO + Pd; 1, 2 – оксидирование в атмосфере кислорода, данные [18, 19]; 3, 4 – оксидирование на воздухе, результаты, полученные в настоящей работе

дифракционных картин образцов, оксидированных в течение 120 минут. Следовательно, можно сделать вывод о том, что в течение 120 минут достигаются практические термодинамические условия оксидирования.

Как показано на рис. 2в, только после оксидирования на воздухе при  $T_{\text{ок}} = 623$  К образуются гетерогенные образцы (Pd + PdO). На диффрактограмме зафиксированы рефлексы Pd и несколько наиболее интенсивных рефлексов PdO. На основании данных РФА и ДБЭ установлено, что однофазные пленки PdO формируются при оксидировании на воздухе в интервале температур  $T_{\text{ок}} = 673$ – $1073$  К (табл. 1, рис. 3). При дальнейшем повышении температуры оксидирования до  $T_{\text{ок}} = 1098$  К установлено образование гетерогенных образцов (рис. 2г). На диффрактограммах таких образцов зафиксированы рефлексы PdO и несколько рефлексов металлического Pd. Оксидирование на воздухе при  $T_{\text{ок}} > 1098$  К приводит к полному термическому разложению пленок оксида палладия (II) с образованием металлического палладия (рис. 2д и рис. 2е).

На рис. 3 сопоставлены полученные в настоящей работе экспериментальные результаты с данными авторов [18, 19] о фазовой природе ультрадисперсных пленок Pd после оксидирования в атмосфере кислорода. Как видно на этом рисунке, полученные нами результаты качественно совпадают с данными авторов [18, 19]. Существуют только количественные различия. Например, формирование гомогенных пленок PdO при оксидировании в атмосфере  $O_2$  [18, 19] установлено при  $T_{\text{ок}} = 623$  К, в то время как при оксидировании на воздухе гомогенные образцы PdO были получены только при  $T_{\text{ок}} = 673$  К (рис. 3). Кроме того, в настоящей работе было установлено, что термическое разложение гомогенных слоев PdO на воздухе с образованием металлического Pd происходит при более низкой температуре по сравнению с оксидированием в кислороде. Образование гетерофазных слоев PdO + Pd при оксидировании на воздухе обнаружено при  $T_{\text{ок}} = 1098$  К, в то время как при оксидировании в атмосфере кислорода термическое разложение гомогенных пленок оксида палладия (II) зафиксировано только при  $T_{\text{ок}} = 1123$  К (рис. 3).

Таким образом, можно сделать вывод, что замена кислорода на атмосферный воздух как окисляющей среды приводит к существенному сужению (практически на 80 К) области температур оксидирования, обеспечивающих формирование гомогенных пленок PdO. Принимая во

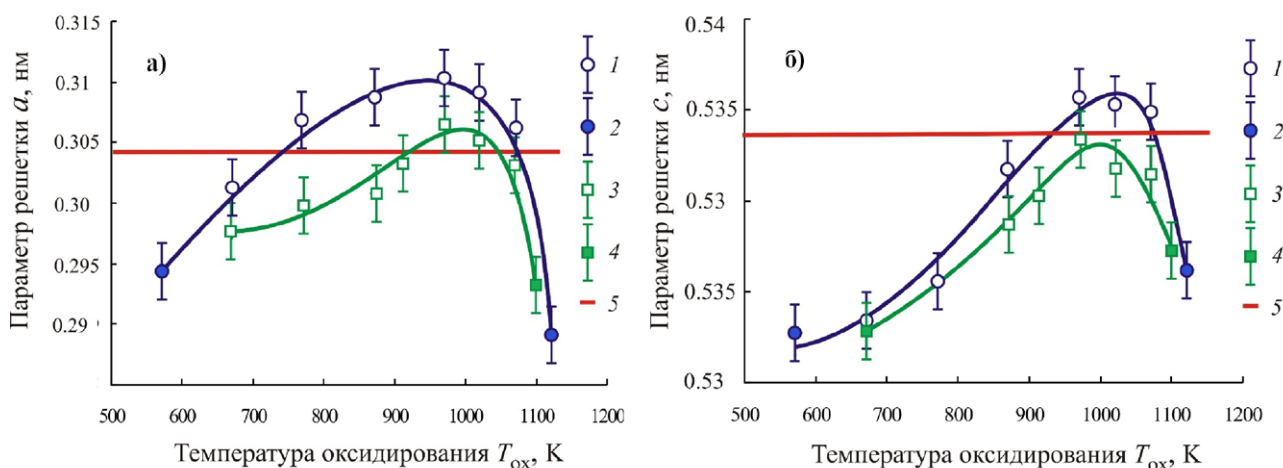
внимание тот факт, что Pd не реагирует с азотом в изученном интервале температур [30], можно сделать вывод о том, что на процесс оксидирования Pd с образованием PdO существенным образом влияет парциальное давление кислорода (рис. 3).

На основании полученных дифракционных картин образцов Pd/SiO<sub>2</sub>/Si (100) после термического оксидирования на воздухе были рассчитаны значения параметров тетрагональной кристаллической решетки оксида палладия (II). Результаты проведенных вычислений в сопоставлении с полученными ранее данными авторов [18, 19] представлены на рис. 4.

Как видно на рис. 4, для нанокристаллических пленок PdO на подложках SiO<sub>2</sub>/Si(100) наблюдается немонотонное изменение параметров тетрагональной решетки в зависимости от температуры оксидирования. Немонотонный характер изменения параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной кристаллической решетки наблюдается для пленок PdO, полученных оксидированием как на воздухе, так и в атмосфере кислорода (рис. 4). С ростом температуры оксидирования до  $T_{\text{ок}} \sim 973$  К наблюдается монотонное увеличение параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной кристаллической решетки однофазных пленок PdO независимо от того, в какой окислительной атмосфере был осуществлен синтез образцов. Дальнейшее повышение температуры оксидирования при  $T_{\text{ок}} > 973$  К сопровождается уменьшением параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной кристаллической решетки (рис. 4). При этом наиболее резкое уменьшение параметров  $a$  и  $c$  зафиксировано при  $T_{\text{ок}} > 1073$  К.

При аналогичном поведении кривых  $a = f(T_{\text{ок}})$  и  $c = f(T_{\text{ок}})$  для пленок PdO, синтезированных оксидированием исходных ультрадисперсных слоев палладия на воздухе и в атмосфере кислорода, необходимо отметить количественные различия. Как видно на рис. 4, с этой целью данные настоящей работы и результаты [18, 19], были сопоставлены с новейшей информацией из Международной базы кристаллографических данных [28]. На этом рисунке видно, что существуют области температур оксидирования, для которых значения параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной кристаллической решетки наноразмерных пленок PdO превышают аналогичные значения для эталона из Международной базы кристаллографических данных [28].

Как видно на рис. 4а, особенно ярко это явление отмечено для параметра  $a$  тетрагональной



**Рис. 4.** Зависимость параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной кристаллической решетки наноразмерных пленок PdO, синтезированных оксидированием на воздухе и в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического Pd на подложках SiO<sub>2</sub>/Si (100), от температуры оксидирования  $T_{ox}$ : 1, 3 – однофазные образцы PdO; 2, 4 – гетерофазные образцы PdO + Pd; 1, 2 – оксидирование в атмосфере кислорода, данные [18, 19]; 3, 4 – оксидирование на воздухе, результаты, полученные в настоящей работе; 5 – эталон ASTM [28]

кристаллической решетки пленок оксида палладия (II). При этом область таких температур для образцов, синтезированных оксидированием в атмосфере кислорода ( $\Delta T_{ox} = 773\text{--}1073$  K), существенно превышает аналогичную область для пленок, полученных оксидированием на воздухе ( $\Delta T_{ox} = 923\text{--}1073$  K). Кроме того, была рассчитана абсолютная величина увеличения параметра  $\Delta a$ , рассчитанная по формуле:

$$\Delta a = a_{\text{эксп}} - a_{\text{этал}}, \tag{3}$$

где  $a_{\text{эксп}}$  – экспериментальные данные;  $a_{\text{этал}}$  – эталон ASTM.

Для пленок, синтезированных оксидированием в кислороде, значение  $\Delta a$  практически в три раза превышает аналогичную величину для образцов, полученных оксидированием на воздухе.

Как видно на рис. 4б, значение параметра  $c$  тетрагональной кристаллической решетки пленок оксида палладия (II), полученных оксидированием на воздухе, не достигают величины этого параметра, установленного для эталона ASTM [28]. В то же время по данным [18, 19], значения параметра  $c$  тетрагональной кристаллической решетки пленок оксида палладия (II), синтезированных оксидированием в атмосфере O<sub>2</sub>, превышают величину этого параметра для эталона ASTM в области температур оксидирования  $T_{ox} = 923\text{--}1073$  K.

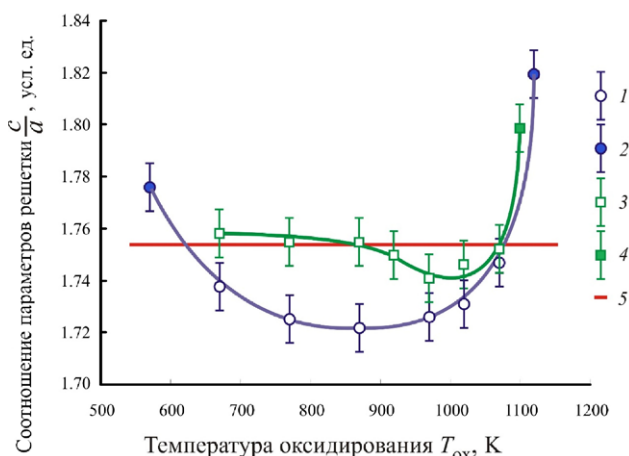
Таким образом, можно сделать вывод, что искажение тетрагональной кристаллической

решетки пленок оксида палладия (II), полученных оксидированием на воздухе, по сравнению с эталоном ASTM [28] происходит, главным образом, за счет увеличения значений параметра  $a$  (рис. 4а).

В целях более точной оценки вклада изменения параметров  $a$  и  $c$  в общую картину деформационных явлений в тетрагональной решетке нанокристаллических пленок PdO в настоящей работе были рассчитаны значения отношения параметров  $c/a$ . Как известно, отношение  $c/a$  является параметрическим признаком кристаллов средней категории и отражает степень анизотропии кристаллической структуры и ряда физических свойств.

Изменение значений  $c/a$  для нанокристаллических пленок PdO в зависимости от температуры оксидирования  $T_{ox}$  представлено на рис. 5. Как видно на этом рисунке, для всех однофазных нанокристаллических пленок PdO, полученных оксидированием в кислороде в интервале температур  $600\text{ K} < T_{ox} < 1050\text{ K}$  [18, 19], наблюдаются значения  $c/a$ , которые существенно ниже величины, рассчитанной для эталонного образца из базы данных ASTM [28]. Для гетерогенных образцов (PdO + Pd), наоборот, значения отношения  $c/a$  выше аналогичной величины эталонного образца.

Для гомогенных пленок PdO, полученных оксидированием на воздухе, значения отношения  $c/a$  превышают эталонные значения только в очень узком интервале температур оксидиро-



**Рис. 5.** Зависимость отношения параметров  $c/a$  тетрагональной кристаллической решетки наноразмерных пленок PdO, полученных окислением на воздухе и в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического Pd на подложках SiO<sub>2</sub>/Si (100) от температуры окисления  $T_{ox}$ : 1, 3 – однофазные образцы PdO; 2, 4 – гетерофазные образцы (PdO + Pd); 1, 2 – окисление в атмосфере кислорода [18, 19]; 3, 4 – окисление на воздухе (результаты, полученные в настоящей работе); 5 – эталон ASTM [28]

вания  $923\text{ K} < T_{ox} < 1050\text{ K}$  (рис. 5). В области низких температур окисления на воздухе  $673\text{ K} < T_{ox} < 873\text{ K}$  значения отношения  $c/a$  практически совпадают с эталонными.

На кривой  $c/a = f(T_{ox})$ , представленной на рис. 5, наблюдается пологий минимум в интервале температур  $800 < T_{ox} < 850\text{ K}$  для пленок PdO, полученных окислением в кислороде. Для нанокристаллических образцов PdO, синтезированных окислением на воздухе, минимум на кривой  $c/a = f(T_{ox})$  смещен в область более высоких температур при  $T_{ox} \sim 973\text{ K}$  (рис. 5).

Кроме того, необходимо отметить, что наноразмерные пленки PdO, синтезированные окислением в атмосфере O<sub>2</sub> [18, 19], обнаруживают существенно бóльшую деформацию тетрагональной кристаллической решетки по сравнению с эталоном ASTM [28], чем образцы, полученные окислением на воздухе (рис. 5). Это проявляется не только в абсолютных значениях изменения значений параметрического отношения  $c/a = f(T_{ox})$ , но и в увеличении области температур окисления, для которых зафиксированы эти искажения (рис. 5).

Установленный характер поведения кривых  $c/a = f(T_{ox})$  для наноразмерных пленок PdO независимо от условий их синтеза еще раз свиде-

тельствует о том, что увеличение параметров тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO осуществляется неравномерно. Основной вклад в искажения тетрагональной кристаллической структуры оксида палладия (II) происходит преимущественно за счет увеличения значений параметра  $a$ , т. е. за счет увеличения элементарных трансляций вдоль координатных осей OX и OY.

Анализ характера трансформации тетрагональной структуры нанокристаллических пленок PdO в зависимости от температуры окисления, представленный выше, свидетельствует о неравномерном ее искажении преимущественно за счет увеличения параметра  $a$ . Такой анализ необходимо дополнить расчетами объема элементарной ячейки кристаллической структуры оксида палладия (II). Подобные вычисления позволяют оценить усредненную степень искажения тетрагональной структуры нанокристаллических пленок PdO.

В настоящей работе на основании экспериментальных данных (рис. 3), проведен расчет объема элементарной ячейки  $V_{uc}$  тетрагональной структуры нанокристаллических пленок PdO по формуле:

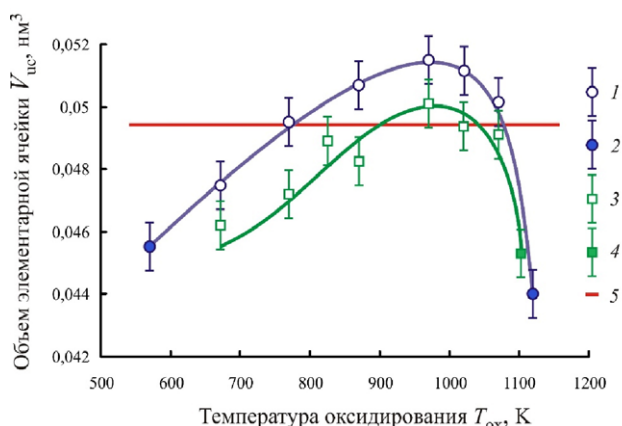
$$V_{uc} = a^2c, \quad (4)$$

где  $V_{uc}$  – объем элементарной ячейки;  $a$  и  $c$  – параметры тетрагональной решетки оксида палладия (II).

Результаты расчетов в сопоставлении с данными [18, 19], представлены на рис. 6 в виде зависимости  $V_{uc} = f(T_{ox})$ . Как видно на этом рисунке, объем элементарной ячейки  $V_{uc}$  кристаллической структуры однофазных нанокристаллических пленок PdO монотонно возрастает при повышении температуры окисления от  $T_{ox} = 673\text{ K}$  до  $T_{ox} = 973\text{ K}$  независимо от природы окислительной атмосферы. Максимальные значения  $V_{uc}$  отмечены в интервале температур  $950 < T_{ox}^{э.я.} < 980\text{ K}$ . При этом для пленок PdO, синтезированных в атмосфере кислорода, значения объема элементарной ячейки  $V_{uc}$  в интервале температур  $T_{ox} = 773\text{--}1073\text{ K}$  превышают объем эталонной элементарной ячейки ASTM [28]. Для пленок PdO, полученных окислением на воздухе, область температур, для которой значения  $V_{uc}$  превышают аналогичную величину эталона, существенно меньше –  $T_{ox} = 873\text{--}1050\text{ K}$ .

Для более полной картины анализа деформаций в структуре нанокристаллических пленок PdO были рассчитаны значения рентгеногра-





**Рис. 6.** Зависимость объема элементарной ячейки  $V_{uc}$  тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO, полученных оксидированием на воздухе и в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического Pd на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), от температуры оксидирования  $T_{ox}$ : 1, 3 – однофазные поликристаллические образцы PdO; 2, 4 – гетерогенные образцы (PdO + Pd); 1, 2 – оксидирование в атмосфере кислорода [18, 19]; 3, 4 – оксидирование на воздухе, результаты, полученные в настоящей работе; 5 – эталон ASTM [28]

фической плотности синтезированных образцов. Расчет рентгенографической плотности  $\rho_{Xray}(\text{PdO})$  проводили по формуле:

$$\rho_{Xray}(\text{PdO}) = \frac{2M(\text{PdO})}{V_{uc} \cdot N_A}, \tag{5}$$

где  $M(\text{PdO})$  – молярная масса оксида палладия (II);  $V_{uc}$  – объем элементарной ячейки;  $N_A$  – число Авогадро.

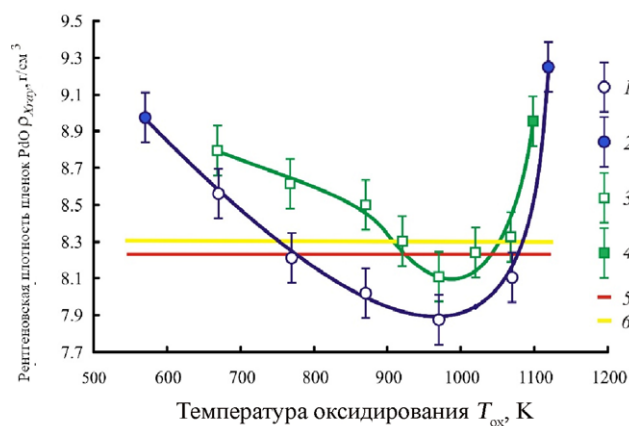
Результаты расчета по формуле (5) для образцов пленок, полученных оксидированием на воздухе, в виде зависимости  $\rho_{Xray}(\text{PdO}) = f(T_{ox})$  представлены на рис. 7 в сопоставлении с данными, полученными ранее [18, 19]. Как видно на этом рисунке, для пленок PdO, синтезированных оксидированием как в кислороде, так и на воздухе, значения  $\rho_{Xray}(\text{PdO})$  монотонно уменьшаются с ростом температуры до минимальных значений при  $T_{ox} \sim 970$  К. Необходимо отметить, что максимальные значения плотности  $\rho_{Xray}(\text{PdO})$  получены для гетерогенных образцов (PdO + Pd), синтезированных при  $T_{ox} = 573$  К и  $T_{ox} = 1123$  К соответственно [18, 19].

Сопоставление расчетных зависимостей  $\rho_{Xray}(\text{PdO}) = f(T_{ox})$  с аналогичной величиной эталонного образца ASTM (рис. 7) показывает, что нанокристаллические гомогенные пленки PdO, полученные оксидированием на воздухе в интервале температуры  $970 < T_{ox} < 1050$ , характе-

ризуются значениями плотности, которые ниже эталонной величины [28]. Для образцов PdO, синтезированных в атмосфере  $\text{O}_2$ , минимальные значения рентгенографической плотности обнаружены для существенного более широкого температурного интервал  $770 < T_{ox} < 1070$  К. Нанокристаллические пленки PdO, синтезированные при более низкой температуре  $570 < T_{ox} < 770$ , а также при  $T_{ox} > 1070$  К, характеризуются большей рентгенографической плотностью по сравнению с эталонным образцом ASTM [28].

На рис. 7. также указано значение плотности  $\rho(\text{PdO})$  поликристаллических порошков оксида палладия (II), установленное методом гидростатического взвешивания [30]. Как видно на этом рисунке, величина  $\rho_{Xray}(\text{PdO})$  эталонного образца ASTM и значение  $\rho(\text{PdO})$ , установленное методом гидростатического взвешивания, очень близки между собой.

При анализе характера деформаций нанокристаллических гомогенных пленок PdO (рис. 4 – рис. 7) необходимо подчеркнуть, что степень искажения кристаллической решетки нанокристаллических гомогенных пленок PdO зависит не столько от температуры, сколько от природы окислительной атмосферы. Максимальная деформация тетрагональной решетки установлена для пленок PdO, полученных окси-



**Рис. 7.** Зависимость рентгенографической плотности нанокристаллических пленок PdO, полученных оксидированием на воздухе и в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического Pd на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), от температуры оксидирования  $T_{ox}$ : 1, 3 – однофазные поликристаллические образцы PdO; 2, 4 – гетерогенные образцы (PdO + Pd); 1, 2 – оксидирование в атмосфере кислорода [18, 19]; 3, 4 – оксидирование на воздухе, результаты, полученные в настоящей работе; 5 – эталон ASTM [28]; 6 – данные, полученные методом гидростатического взвешивания [30]

дированием в кислороде при значении парциального давления  $p(O_2) \sim 101-103$  кПа (рис. 3).

При обсуждении полученных результатов следует учитывать дырочный тип проводимости этих образцов PdO [12, 15, 17], который с позиций химии твердого тела авторы объясняли наличием отрицательно заряженных междоузельных атомов кислорода. Встраивание избыточных относительно стехиометрического соотношения PdO атомов кислорода подтверждает уменьшение плотности за счет увеличения доли более легкого компонента – кислорода. Исходя из этого, с учетом модели элементарной ячейки оксида палладия (II), построенной в работе [18], возможные варианты встраивания атомов кислорода в кристаллическую решетку оксида палладия (II) представлены на рис. 8.

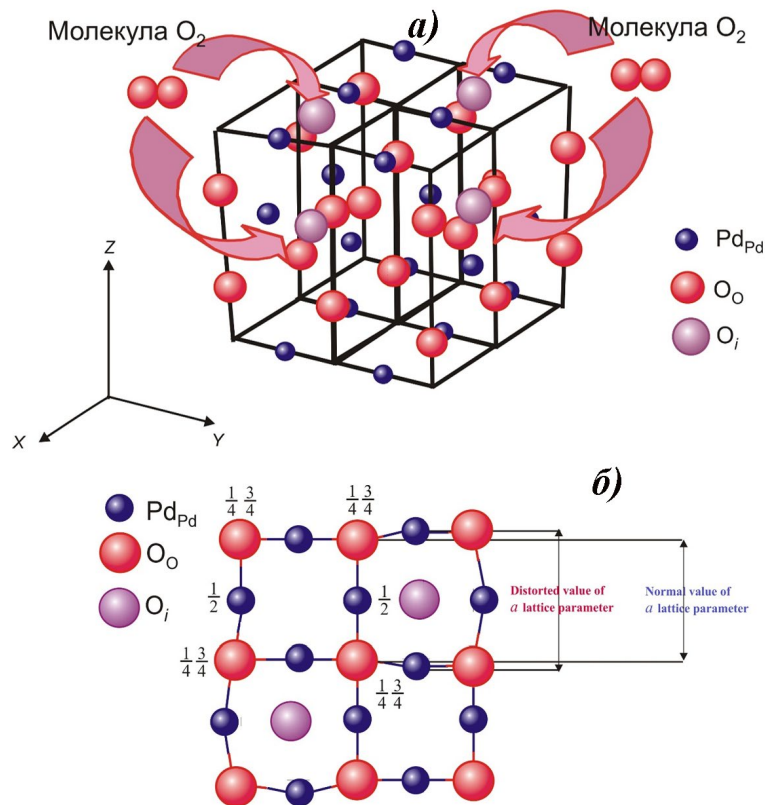
Кроме того, известно [30], что палладий может образовывать соединения в степени окисления (+4). Оксид палладия (IV) характеризуется кристаллической структурой типа рутила  $TiO_2$ . При этом координационное число палладия по кислороду равно 6, а координационным многогранником является октаэдр. Вследствие этого, возможно встраивание атомов кислорода между соседними атомами палладия в кристаллической структуре оксида палладия (II), как показано на рис. 8.

Учитывая модель элементарной ячейки оксида палладия (II) [18], предпочтительным местом для размещения междоузельных атомов кислорода является октаэдрическая пустота, расположенная в центре ячейки с координатами

$$\left[ \left[ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{matrix} \right] \right]$$

#### 4. Выводы

1. Методами РФА и ДБЭ установлено, что оксидирование исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия на воздухе приводит к формированию гомогенных поликристаллических пленок оксида палладия (II) на подложках  $SiO_2/Si(100)$  в интервале температур  $T_{ox} = 673-1073$  К, в то время как при оксидировании в атмосфере кислорода этот диапазон температуры существенно шире.



**Рис. 8.** Схема, объясняющая появление деформаций в тетрагональной кристаллической структуре нанокристаллических пленок PdO за счет встраивания междоузельных атомов кислорода: а) пространственная 3D модель четырех элементарных ячеек кристаллической решетки оксида палладия (II); б) проекция четырех элементарных ячеек PdO на плоскость XOY

2. На основании расчетов изменения отношения параметров тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO показано, что искажения кристаллической решетки обусловлены, главным образом, увеличением значения параметра  $a$ .

3. Показано, что степень искажения кристаллической решетки нанокристаллических гомогенных пленок PdO зависит не столько от температуры, сколько от природы окислительной атмосферы, а максимальная деформация тетрагональной решетки установлена для пленок PdO, полученных оксидированием в кислороде при значении парциального давления  $p(\text{O}_2) \sim 101\text{--}103$  кПа.

4. Предложена модель, объясняющая искажения тетрагональной решетки нанокристаллических пленок оксида палладия (II) встраиванием избыточных атомов кислорода в междоузлия элементарной ячейки, предпочтительно в октаэдрическую пустоту, расположенную в центре ячейки с координатами  $\left[ \left[ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{array} \right] \right]$ .

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Yamazoe N. Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B*. 2005;108: 2–14. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.075>

2. Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*. 1962;34: 1502–1503. <https://doi.org/10.1021/ac60191a001>

3. Marikutsa A. V., Rumyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena. Part I. Physical and chemical properties and sensor signal formation. *Inorganic Materials*. 2015;51(13): 1329–1347. <https://doi.org/10.1134/S002016851513004X>

4. Ong C. B., Ng L. Y., Mohammad A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;81: 536–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>

5. Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering: B*. 2007; 139: 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.044>

6. Marikutsa A. V., Rumyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena. Part II. Active centers and sensor behavior. *Inorganic Materials*. 2016;52(13): 1311–1338. <https://doi.org/10.1134/S0020168516130045>

7. Al-Hashem M., Akbar S., Morris P. Role of oxygen vacancies in nanostructured metal-oxide gas sensors: a review. *Sensors Actuators B*. 2019;301: 126845. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126845>

8. Korotcenkov G. *Handbook of gas sensor materials. Properties, advantages and shortcomings for applications. Volume 1: Conventional approaches*. Springer: New York Heidelberg Dordrecht London; 2013. 442 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7165-3>

9. Toda K., Furue R., Hayami S. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. *Analytica Chimica Acta*. 2015;878: 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.002>

10. Kim H.-J., Lee J.-H. Highly sensitive and selective gas sensors using  $p$ -type oxide semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators B*. 2014;192: 607–627. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>

11. García-Serrano O., López-Rodríguez C., Andraca-Adame J. A., Romero-Paredes G., Pena-Sierra R. Growth and characterization of PdO films obtained by thermal oxidation of nanometric Pd films by electroless deposition technique. *Materials Science and Engineering B*. 2010;174: 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.064>

12. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kushev S. B., Soldatenko S. A. Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection. *Thin Solid Films*. 2017;636: 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.009>

13. Рябцев С. В., Шапошник А. В., Самойлов А. М., Синельников А. А., Солдатенко С. А., Кушев С. Б., Иевлев В. М. Тонкие пленки оксида палладия для газовых сенсоров. *Доклады Академии наук*. 2016;470(5): 550–553. <https://doi.org/10.7868/S0869565216290168>

14. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kushev S. B., Soldatenko S. A. Real microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detecting. In: *Science and Application of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF-2016) Çeşme, Izmir, Turkey, September 19–23, 2016. Book of Abstracts: Izmir Institute of Technology*. 2016: 44.

15. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Shaposhnik A. V., Samoylov A. M., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Ultra-thin films of palladium oxide for oxidizing gases de-

testing. *Procedia Engineering*. 2016;168: 1106–1109. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.357>

16. Samoylov A. M., Gvarishvili L. J., Ivkov S. A., Pelipenko D. I., Badica P. Two-stage synthesis of pPalladium (II) oxide nanocrystalline powders for gas sensor application. *Research & Development in Material Science*. 2018;8(2). <https://doi.org/10.31031/rdms.2018.08.000682>

17. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Samoylov A. M., Shaposhnik A. V., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Thin and ultrathin of palladium oxide for oxidizing gases detection. *Sensors and Actuators B*. 2018;255(2): 1335–1342. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.121>

18. Самойлов А. М., Ивков С. А., Пелипенко Д. И., ... Badica P. Трансформация кристаллической структуры наноразмерных пленок палладия в процессе термического оксидирования. *Неорганические материалы*. 2020;56(10): 1074–1080. <https://doi.org/10.31857/s0002337x20100139>

19. Самойлов А. М., Пелипенко Д. И., Кураленко Н. С. Расчет области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия (II). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 62–72 <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3305>

20. Samoylov A. M., Ryabtsev S. V., Popov V. N., Badica P. Palladium (II) oxide nanostructures as promising materials for gas sensors. In: *Novel nanomaterials synthesis and applications*. (George Kyzas ed.). UK, London: IntechOpen Publishing House; 2018. p. 211–229. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72323>

21. Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А., Синельников А. А., Турищев С. Ю., Обвинцева Л. А., Шапошник А. В. Детектирование озона в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами на основе оксида палладия (II). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 56–61. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3303>

22. Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А., Турищев С. Ю., Обвинцева Л. А., Шапошник А. В., Домашевская Э. П. Структурные и газочувствительные характеристики тонких полупроводниковых пленок PdO различной толщины при детектировании озона. *Физика и техника полупроводников*. 2021;55(11): 1034–1039. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.11.51557.9684>

23. Самойлов А. М., Пелипенко Д. И., Ивков С. А., Тюлякова Е. С., Агапов Б. Л. Предел термической стабильности тонких пленок оксида палладия(II). *Неорганические материалы*. 2022;58(1): 53–60. <https://doi.org/10.31857/s0002337x22010092>

24. Choudhury S., Bettya C. A., Bhattacharyya K., Saxenab V., Bhattacharya D. Nanostructured PdO thin film from Langmuir–Blodgett precursor for room temperature H<sub>2</sub> gas sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016;8(26): 16997–17003. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04120>

25. Yang S., Li Q., Li C., ... Fu Y. Enhancing the hydrogen-sensing performance of p-type PdO by modulating the conduction model. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021;13: 52754–52764. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c13034>

26. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 томах / под ред. Лякишев Н. П. М.: Металлургия; 1996 – 2000.*

27. Hammond C. *The basics of crystallography and diffraction*. Fourth edition. International union of crystallography. Oxford University Press; 2015. 519 p.

28. *ASTM JCPDS - International Centre for Diffraction Data*. © 1987–2009. JCPDS-ICDD. Newtown Square, PA 19073. USA.

29. Grier D., McCarthy G., North Dakota: State University, Fargo, N. Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, JCPDS-ICDD, 1991. Card no. 43-1024.

30. Wiberg, E., Wiberg, N., Holleman, A. F. *Inorganic Chemistry*. 1st English Edition. San Diego: Academic Press; Berlin, New York: De Gruyter, USA; 2001. 1884 p.

#### Информация об авторах

Самойлов Александр Михайлович, д. х. н., доцент, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4224-2203>  
samoylov@chem.vsu.ru

Копытин Станислав Сергеевич, аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9353-0219>  
kopytin-stanislav@rambler.ru

Ивков Сергей Александрович, к. ф.-м. н., ведущий электроник, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1658-5579>  
ivkov@phys.vsu.ru

Егор Александрович Ратьков, магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0005-6848-1773>  
ratkov1511@gmail.com

Тутов Евгений Анатольевич, д. х. н., доцент, профессор кафедры физики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5481-8137>  
tutov\_ea@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2022; одобрена после рецензирования 10.01.2023; принята к публикации 15.02.2023; опубликована онлайн 25.06.2023