

Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 548.1

Научная специальность ВАК – 1.4.15. Химия твердого тела
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13327>

Фазовый состав и текстура тонких пленок оксида палладия (II), синтезированных на SiO_2/Si

А. М. Самойлов¹, А. И. Донцов¹, А. С. Прижимов^{1✉}, С. Ю. Вахмин²

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
ул. Старых Большевиков, д. 54 а, Воронеж 394064, Российская Федерация

Аннотация

Объект исследования – наноструктуры на основе оксида палладия (II).

Цель работы – установление влияния условий синтеза на фазовый состав и текстуру тонких пленок оксида палладия (II), синтезированных посредством оксидирования в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия различной толщины на подложках $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$.

Выводы: Установлено, что оксидирование исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия толщиной ~ 95, ~ 190 и ~ 290 нм в атмосфере кислорода в интервале температур $T_{\text{ox}} = 873–1123$ К приводит к формированию гомогенных поликристаллических пленок оксида палладия (II) на подложках $\text{SiO}_2/\text{Si} (100)$. Показано, что поверхностные слои пленок $\text{PdO/SiO}_2/\text{Si} (100)$ имеют выраженную текстуру (001), степень которой возрастает с ростом температуры оксидирования.

Ключевые слова: оксид палладия (II), фазовый состав, рентгенофазовый анализ, дифракция быстрых электронов, 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-2023-006).

Благодарности: Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

Для цитирования: Самойлов А. М., Донцов А. И., Прижимов А. С., Вахмин С. Ю. Фазовый состав и текстура тонких пленок оксида палладия (II), синтезированных на SiO_2/Si . Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(4): 669–675. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13327>

For citation: Samoylov A. M., Dontsov A. I., Przhimov A. S., Vakhmin S. Yu. Phase composition and texture of palladium (II) oxide thin films on SiO_2/Si . Condensed Matter and Interphases. 2025;27(4): 669–675. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13327>

✉ Прижимов Андрей Сергеевич, e-mail: przhimov@chem.vsu.ru

© Самойлов А. М., Донцов А. И., Прижимов А. С., Вахмин С. Ю., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время различные типы бинарных, тройных и более сложных металлоксидных полупроводников интенсивно изучают в качестве материалов, пригодных для обнаружения газов с окислительными свойствами. В большинстве случаев для этой цели традиционно используют полупроводники *n*-типа проводимости, такие как SnO_2 [1–3], ZnO [4, 5], In_2O_3 [6] и TiO_2 [7]. Однако в последнее десятилетие началось изучение сенсорных свойств широкозонных металлоксидных полупроводников с *p*-типом проводимости и композитов на их основе [8]. Были синтезированы сенсорные материалы на основеnanoструктур Cu_2O [9], NiO [10], пористых микросфер NiO [11] и nanoструктур на основе оксида меди (II) [12]. Наиболее перспективными для обнаружения окисляющих газов считаются нанокомпозиты с *p-n*-гетеропереходом [13]. Исследования ученых Воронежского государственного университета в целом ряде публикаций доказали эффективность использования нанокристаллических и тонких пленок оксида палладия (II), характеризующихся *p*-типом проводимости [14].

Исследования физико-химических свойств металлоксидных полупроводников *n*-типа проводимости привели к созданию достаточно эффективных газовых сенсоров на их основе [15]. Огромный успех при использовании газовых сенсоров на основе диоксида олова SnO_2 не в последнюю очередь обязан точной информации о природе точечных дефектов (кислородных вакансиях), а также о химических и физических процессах с участием адсорбированных молекул кислорода и анализирующих газов.

К настоящему моменту газовые сенсоры резистивного типа получают двумя способами: толстопленочной и тонкопленочной технологиями. При этом необходимо подчеркнуть, что толстопленочные газовые сенсоры формируют различными методами из заранее синтезированных нанокристаллических порошков. Вследствие этого толстопленочные поликристаллические структуры в первом приближении можно считать изотропными. Поэтому критическими физико-химическими параметрами, которые определяют функциональные свойства сенсоров, являются нестехиометрия, размеры кристаллитов и удельная площадь поверхности. Для газовых сенсоров на основе тонких пленок еще одним важным критерием является морфология и ориентация поверхностных слоев, которые играют важнейшую роль в процессе детектирования токсичных или взрывоопасных газов [15].

Несмотря на широкое применение оксида палладия (II) в различных областях науки и техники, многие фундаментальные свойства этого материала изучены недостаточно, в том числе процессы формирования тонких и нанокристаллических пленок. Поэтому цель настоящей работы – установление влияния условий синтеза на фазовый состав и текстуру тонких пленок оксида палладия (II), синтезированных посредством оксидирования в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия различной толщины на подложках $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$.

2. Методика эксперимента

Для синтеза тонких пленок оксида палладия (II) использовали процесс, состоящий из двух стадий. На первой стадии методом открытого испарения в вакууме были сформированы тонкие пленки металлического палладия. Метод открытого испарения в вакууме является самым простым способом получения пленок различных материалов. В тигель из графита или тугоплавкого металла помещают свежеприготовленный порошок распыляемого вещества, подложку закрепляют в подогреваемом держателе, и всю систему вакуумируют. Подложку нагревают до тех пор, пока ее температура не будет равна необходимой, а затем повышают температуру испарителя. Когда время процесса напыления достигает необходимого, заслонку, разделяющую испаритель и подложку закрывают, после чего подложка с пленкой остывает в вакууме. Кроме того, часто применяется модернизированная технология получения пленок, в которой используются дополнительные испарители. В настоящей работе для получения тонких пленок металлического Pd методом термического испарения в высоком вакууме использовали вольфрамовые нагреватели, с помощью которых нагревали палладиевую фольгу с содержанием основного компонента 99.99 ат. %. Высокий вакуум на уровне остаточного давления $\sim 10^{-8}$ мм рт. ст. в рабочей камере создавали при помощи турбомолекулярного насоса.

Для установления режимов процесса формирования пленок палладия давление его паров рассчитывали по уравнению:

$$\lg P(\text{Pd}^S, \text{Па}) = -\frac{20150}{T} + 13,670 - 0,419 \lg T - 0,302 \cdot 10^{-3} T, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура, К.

Пленки металлического палладия формировали на подложках SiO_2/Si (100). Толщина бу-

ферного слоя SiO_2 составляла ~ 300 нм. Буферный слой SiO_2 необходим для того, чтобы предотвратить непосредственное взаимодействие металлического палладия с материалом подложки. Оксидирование пленок металлического палладия в интервале температуры $T = 970\text{--}1070$ К, выращенных на подложках Si (100) без буферного слоя SiO_2 , приводило к образованию силицида палладия Pd_2Si [14].

Пленки металлического Pd выращивали на подложке SiO_2/Si (100) без нагревания для того, чтобы получить ультрадисперсные слои с размерами кристаллитов Pd от 2 до 6 нм. Такие размеры кристаллитов обеспечивают равномерное оксидирование с образованием оксида палладия (II). Толщина исходных пленок металлического палладия, установленная при исследовании сколов гетероструктур $\text{Pd}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) методом растровой электронной микроскопии, составляла от 95 ± 8 нм до 300 ± 15 нм. При выборе режимов оксидирования ультрадисперсных слоев палладия ориентировались по тем условиям, при которых проводили оксидирование в атмосфере кислорода пленок меньшей толщины. Режимы процесса оксидирования исходных пленок металлического палладия на воздухе представлены в табл. 1.

Гетероструктуры $\text{Pd}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) помещали в трубчатую печь при комнатной температу-

ре и далее производили нагрев печи со скоростью ~ 250 градусов в час до нужной температуры. После достижения необходимой температуры проводили изотермическую выдержку в течение 360 и 480 минут. Как показано в табл. 1, в нескольких случаях, в частности, при температуре оксидирования $T_{\text{ox}} = 773$ и $T_{\text{ox}} = 973$ К, продолжительность оксидирования на воздухе составляла 360 и 480 минут.

3. Результаты и обсуждение

Тонкие пленки PdO на подложках SiO_2/Si (100), полученные термооксидированием в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия толщиной от 95 ± 5 нм до 290 ± 15 нм, исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). С целью повышения точности расчетов параметров тетрагональной решетки тонких пленок PdO при проведении РФА исследований использовали $\text{CoK}\alpha$ -излучение. Кроме того, с той же целью были синтезированы тонкие пленки PdO на подложках SiO_2/Si (100) толщиной от 95 ± 5 до 290 ± 15 нм (табл. 1). Повышение толщины тонких пленок PdO на подложках SiO_2/Si (100) должно привести к изменению соотношения интенсивностей рефлексов оксида палладия (II) и кремния.

Таблица 1. Режимы термооксидирования в атмосфере кислорода ультрадисперсных пленок металлического Pd различной толщины и фазовый состав образцов (по данным РФА) после термообработки

Толщина исходных пленок Pd d_{pd} , нм	Продолжительность отжига t , мин	Температура отжига		Фазовый состав образцов
		T_{ox} , °C	T_{ox} , K	
95 ± 5	480	400	673	$\text{PdO} + \text{Pd}^*$
95 ± 5	480	500	773	PdO
95 ± 5	480	600	873	PdO
95 ± 5	480	700	973	PdO
95 ± 5	480	800	1073	PdO
95 ± 5	480	850	1123	PdO
190 ± 10	480	400	673	$\text{Pd} + \text{PdO}^{**}$
190 ± 10	480	500	773	$\text{PdO} + \text{Pd}^*$
190 ± 10	480	600	873	PdO
190 ± 10	480	700	973	PdO
190 ± 10	480	800	1073	PdO
190 ± 10	480	850	1123	PdO
290 ± 15	480	400	673	$\text{Pd} + \text{PdO}^{**}$
290 ± 15	480	500	773	$\text{PdO} + \text{Pd}^*$
290 ± 15	480	600	873	PdO
290 ± 15	480	700	973	PdO
290 ± 15	480	800	1073	PdO
290 ± 15	480	850	1123	PdO

* Интенсивные рефлексы PdO и слабые рефлексы Pd.

** Интенсивные рефлексы Pd и несколько слабых рефлексов PdO .

Для проведения рентгенографических исследований были отобраны гетероструктуры $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100), термооксидированные при условиях, которые позволяли синтезировать гомогенные поликристаллические пленки оксида палладия (II). Полученные эксперименталь-

ные данные в виде штрих-диаграмм образцов $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100), полученных оксидированием в кислороде исходных слоев металлического палладия различной толщины, представлены на рис. 1–3. Поскольку интенсивность рефлекса Si (400) от подложки кремния в некоторых случаях

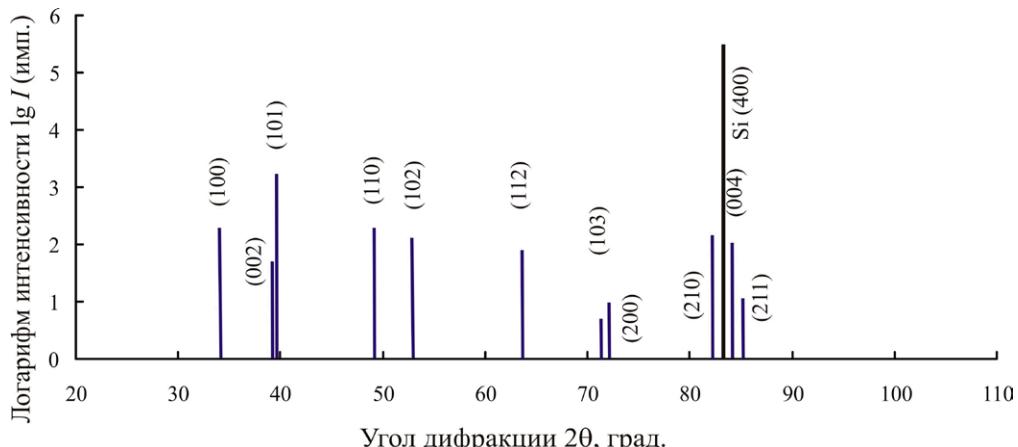


Рис. 1. Рентгеновская штрих-диаграмма нанокристаллической пленки PdO на подложке SiO_2/Si (100), полученной термооксидированием в кислороде исходного слоя палладия толщиной ~ 35 нм при температуре $T_{\text{ox}} = 1073$ К

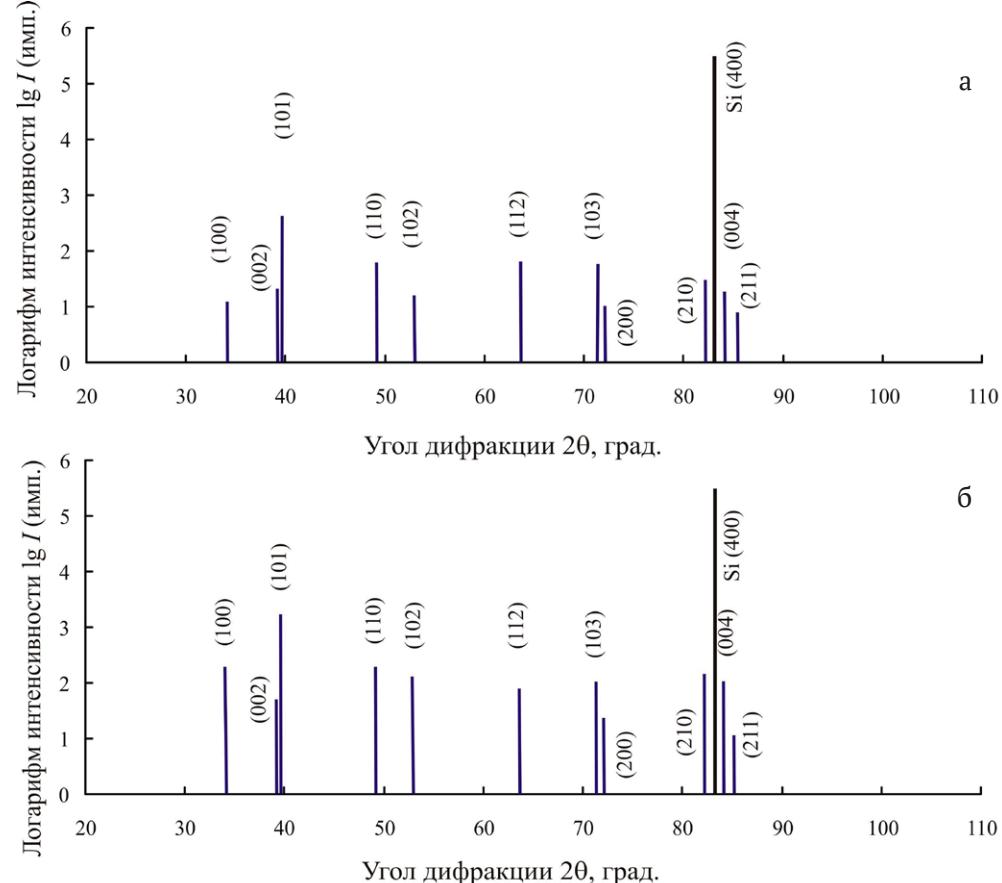


Рис. 2. Рентгеновские штрих-диаграммы тонких пленок PdO на подложке SiO_2/Si (100), полученных термооксидированием в кислороде исходного слоя палладия толщиной $\sim 190 \pm 10$ нм: а) при температуре $T_{\text{ox}} = 873$ К; б) при температуре $T_{\text{ox}} = 973$ К

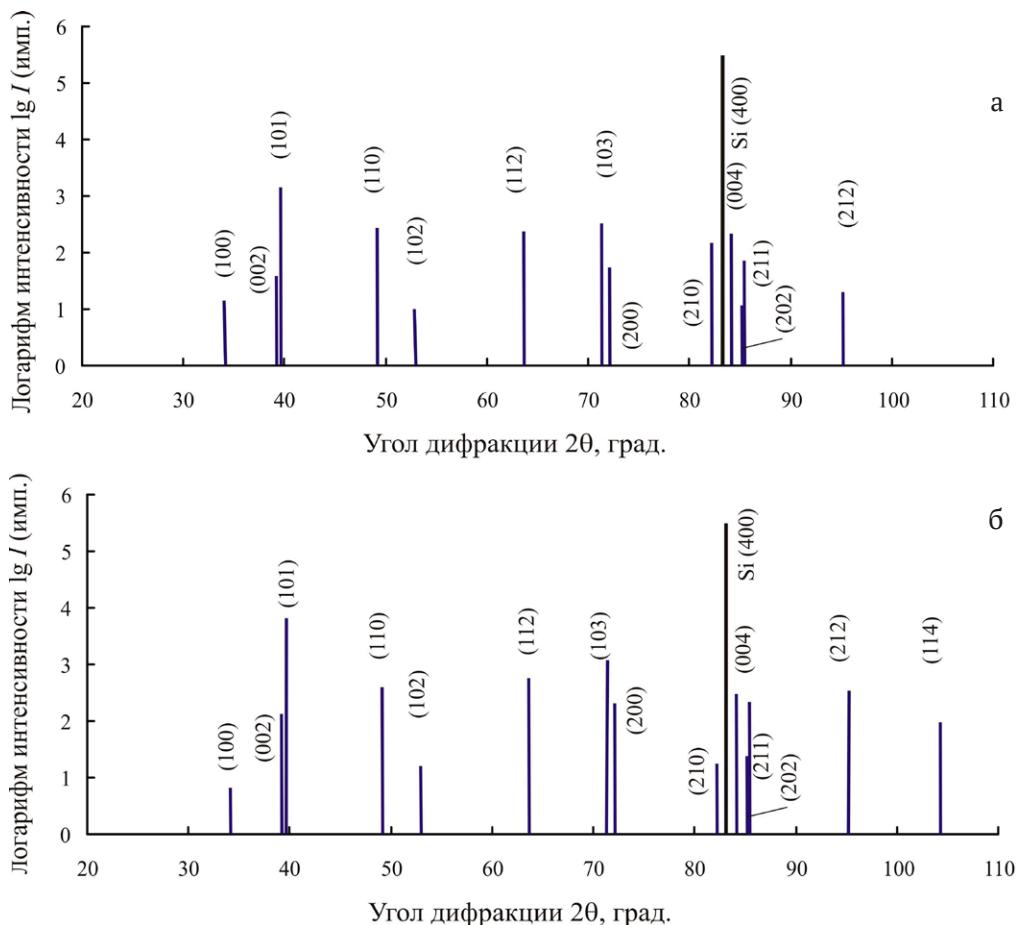


Рис. 3. Рентгеновские штрих-диаграммы тонких пленок PdO на подложке SiO_2/Si (100), полученных термооксидированием в кислороде исходного слоя палладия толщиной $\sim 190 \pm 10 \text{ нм}$: а) при температуре $T_{\text{ox}} = 1073 \text{ К}$; б) при температуре $T_{\text{ox}} = 1123 \text{ К}$

превышает интенсивность самых сильных рефлексов пленки оксида палладия (II) на два или три порядка величины, интенсивность рентгеновских рефлексов представлена в логарифмических координатах.

При сопоставлении рис. 1 и 2 становится очевидным тот факт, что с ростом толщины исходных ультрадисперсных слоев палладия интенсивность рентгеновских рефлексов пленок оксида палладия (II) на подложках SiO_2/Si (100) увеличивается. Кроме того, как видно при сравнении рис. 1 и рис. 3, для пленок оксида палладия (II), полученных термооксидированием исходных слоев палладия толщиной $\sim 190 \text{ нм}$ при $T_{\text{ox}} = 1073 \text{ К}$ фиксируются рентгеновские рефлексы на дальних углах дифракции, например, (202) и (212), которые не проявлялись на дифрактограммах пленок, синтезированных термооксидированием исходных слоев палладия толщиной $\sim 35 \text{ нм}$. На дифрактограммах образцов PdO/ SiO_2/Si (100), син-

тезированных при $T_{\text{ox}} = 1123 \text{ К}$, обнаруживается еще один дальний рефлекс (114).

Общий анализ рентгеновских дифракционных картин гетероструктур PdO/ SiO_2/Si (100), полученных термооксидированием исходных слоев палладия толщиной $\sim 190 \text{ нм}$ в интервале температур $T_{\text{ox}} = 873\text{--}1123 \text{ К}$ позволяет сделать вывод о том, что синтезированные пленки оксида палладия (II) являются однофазными и поликристаллическими без признаков какой-либо текстуры. Об этом свидетельствует соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов, которые в большинстве случаев соответствуют аналогичным характеристикам эталона ASTM для порошкообразного образца оксида палладия (II) [42].

Тем не менее, необходимо отметить, что повышение температуры оксидирования проводит к повышению степени структурного совершенства пленок оксида палладия (II). Этот факт подтверждается не только повышением ин-

тенсивности соответствующих рентгеновских пиков, но появлением дополнительных рефлексов на дальних углах дифракции с большими значениями индексов Миллера, например, пиков (212) и (114).

С целью установления ориентации поверхностных слоев образцы $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) были изучены методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ), который позволяет получить информацию от слоев в несколько нанометров. Электронограммы, полученные при исследовании некоторых гетероструктур/ SiO_2/Si (100), представлены на рис. 4.

Сопоставление экспериментальных РФА данных о кристаллической структуре по всему объему тонких пленок $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) и результатов, полученных методом ДБЭ от приповерхностных слоев, позволяет сделать следующие выводы. Метод РФА фиксирует все рефлексы, в то же время, метод ДБЭ не регистрирует целый ряд смешанных рефлексов (hkl), характерных для гомогенной поликристаллической пленки оксида палладия (II). Кроме того, с ростом температуры оксидирования от $T_{\text{ox}} = 873$ К и $T_{\text{ox}} = 1073$ К наряду с исчезновением смешанных рефлексов (hkl), на электронограммах наиболее интенсивными становятся рефлексы (002) и (004). Все это свидетельствует о том, что в отличие от всего объема тонких поликристаллических пленок оксида палладия (II) поверхностные слои толщиной в несколько нанометров приобретают ярко выраженную ориентацию (001).

Кристаллографические плоскости (001) и (002) в элементарной ячейке оксида палладия

(II) сформированы исключительно атомами палладия, что позволяет сделать вывод о наличии преимущественной ориентации (001) поверхностных слоев тонких пленок PdO с ростом температуры оксидирования и может оказать важное значение для формирования газовых сенсоров с повышенной селективностью.

4. Заключение

1. Методом РФА установлено, что оксидирование исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия толщиной ~ 95, ~ 190 и ~ 290 нм в атмосфере кислорода в интервале температур $T_{\text{ox}} = 873$ –1123 К приводит к формированию гомогенных поликристаллических пленок оксида палладия (II) на подложках SiO_2/Si (100).

2. Методом ДБЭ установлено, что поверхностные слои пленок $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) имеют выраженную текстуру (001), степень которой возрастает с ростом температуры оксидирования.

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

- Korotcenkov G., Brinzar, V., Cho B. K. In_2O_3 - and SnO_2 -based thin film ozone sensors: fundamentals. *Journal of*

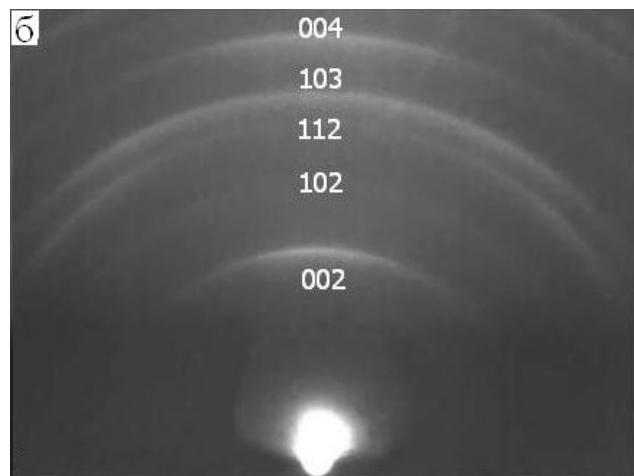
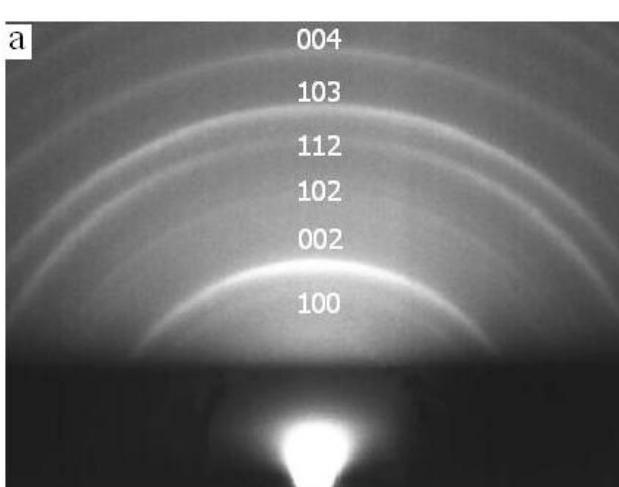


Рис. 4. Электронограммы, полученные методом ДБЭ на отражение, пленок оксида палладия (II), синтезированных оксидированием в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического Pd толщиной $\sim 190 \pm 10$ нм: а) температура $T_{\text{ox}} = 873$ К; б) $T_{\text{ox}} = 1073$ К

Sensors. 2016;2016: 1–31. <https://doi.org/10.1155/2016/3816094>

2. Oros C., Horprathumb M., Wisitsoraat A., ... Chindaodom P. Ultra-sensitive NO_2 sensor based on vertically aligned SnO_2 nanorods deposited by DC reactive magnetron sputtering with glancing angle deposition technique. *Sensors and Actuators B.* 2016;223: 936–945. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.104>

3. Stanoi A., Somacescu S., Calderon-Moreno J. M., ... Simion C. E. Low level NO_2 detection under humid background and associated sensing mechanism for mesoporous SnO_2 . *Sensors and Actuators B.* 2016;231: 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.02.137>

4. Jiao M., Chien N. V., Duy N. V., ... Nguyen H. On-chip hydrothermal growth of ZnO nanorods at low temperature for highly selective NO_2 gas sensor. *Materials Letters.* 2016;169: 231–235. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.123>

5. Katoch A., Sun G.-J., Choi S., Byun J., Kim S. S. Competitive influence of grain size and crystallinity on gas sensing performances of ZnO nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2013;185: 411–416. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.030>

6. Ilin A., Martyshov M., Forsh E., ... Kashkarov P. UV effect on NO_2 sensing properties of nanocrystalline In_2O_3 . *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2016;231: 491–496. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.051>

7. Navale S. T., Tehare K. K., Shaikh S. F., ... Mane R. S. Hexamethylenetetramine-mediated TiO_2 films: facile chemical synthesis strategy and their use in nitrogen dioxide detection. *Materials Letters.* 2016;173: 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.140>

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

9. Cao S., Chen H., Han T., Zhao C., Peng L. Cu_2O nanoflowers via hydrothermal synthesis and their gas sensing properties. *Materials Letters.* 2016;180: 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.105>

10. Choia J.-M., Byun J.-H., Kim S. S. Influence of grain size on gas-sensing properties of chemiresistive *p*-type NiO nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2016;227: 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.014>

11. Tian K., Wang X. X., Li H. Y., Nadimicherla R., Guo X. Lotus pollen derived 3-dimensional hierarchically porous NiO microspheres for NO_2 gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2016;227: 554–560. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.104>

12. Kneer J., Wöllenste J., Palzer S. Manipulating the gas–surface interaction between copper (II) oxide and mono-nitrogen oxides using temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2016;229: 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.104>

13. Srivastava V., Jain K. At room temperature graphene/ SnO_2 is better than MWCNT/ SnO_2 as NO_2 gas sensor. *Materials Letters.* 2016;169: 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.115>

14. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kuschev 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>

15. 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;52:1311–1338. <https://doi.org/10.1134/s002016851513004x>

Информация об авторах

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

<https://orcid.org/0000-0003-4224-2203>
rnileme@mail.ru

Донцов Алексей Игоревич, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3645-1626>
dontalex@mail.ru

Прижимов Андрей Сергеевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0052-0826>
rnileme@mail.ru

Вахмин Сергей Юрьевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики и химии, Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина (Воронеж, Российская Федерация).

vax_serg@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2025; одобрена после рецензирования 10.04.2025; принята к публикации 15.05.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.