



## 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 $\text{SiO}_2/\text{Si}$

А. М. Самойлов<sup>1</sup>, А. И. Донцов<sup>1</sup>, А. С. Прижимов<sup>1✉</sup>, С. Ю. Вахмин<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>ВУНЦ 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  $T_{\text{ок}} = 873\text{--}1123\text{ К}$  приводит к формированию гомогенных поликристаллических пленок оксида палладия (II) на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ . Показано, что поверхностные слои пленок  $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . *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., Prizhimov A. S., Vakhmin S. Yu. Phase composition and texture of palladium (II) oxide thin films on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 669–675. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13327>

✉ Прижимов Андрей Сергеевич, e-mail: [prizhimov@chem.vsu.ru](mailto:prizhimov@chem.vsu.ru)

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



## 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<sub>2</sub> [1–3], ZnO [4, 5], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6] и TiO<sub>2</sub> [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 основе наноструктур Cu<sub>2</sub>O [9], NiO [10], пористых микросфер NiO [11] и наноструктур на основе оксида меди (II) [12]. Наиболее перспективными для обнаружения окисляющих газов считаются нанокompозиты 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<sub>2</sub> 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: толсто пленочной и тонко пленочной технологиями. При этом необходимо подчеркнуть, что толсто пленочные газовые сенсоры формируют различными методами из заранее синтезированных нанокристаллических порошков. Вследствие этого толсто пленочные 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 окисления в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия различной толщины на подложках SiO<sub>2</sub>/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 ~ 10<sup>-8</sup> 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<sub>2</sub>/Si (100). Толщина бу-

ферного слоя SiO<sub>2</sub> составляла ~ 300 нм. Буферный слой SiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, приводило к образованию силицида палладия Pd<sub>2</sub>Si [14].

Пленки металлического Pd выращивали на подложке SiO<sub>2</sub>/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 Pd/SiO<sub>2</sub>/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 Pd/SiO<sub>2</sub>/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  $T_{\text{ок}} = 773$  и  $T_{\text{ок}} = 973$  К, продолжительность оксидирования на воздухе составляла 360 и 480 минут.

### 3. Результаты и обсуждение

Тонкие пленки PdO на подложках SiO<sub>2</sub>/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 CoK $\alpha$ -излучение. Кроме того, с той же целью были синтезированы тонкие пленки PdO на подложках SiO<sub>2</sub>/Si (100) толщиной от 95±5 до 290±15 нм (табл. 1). Повышение толщины тонких пленок PdO на подложках SiO<sub>2</sub>/Si (100) должно привести к изменению соотношения интенсивностей рефлексов оксида палладия (II) и крем-

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

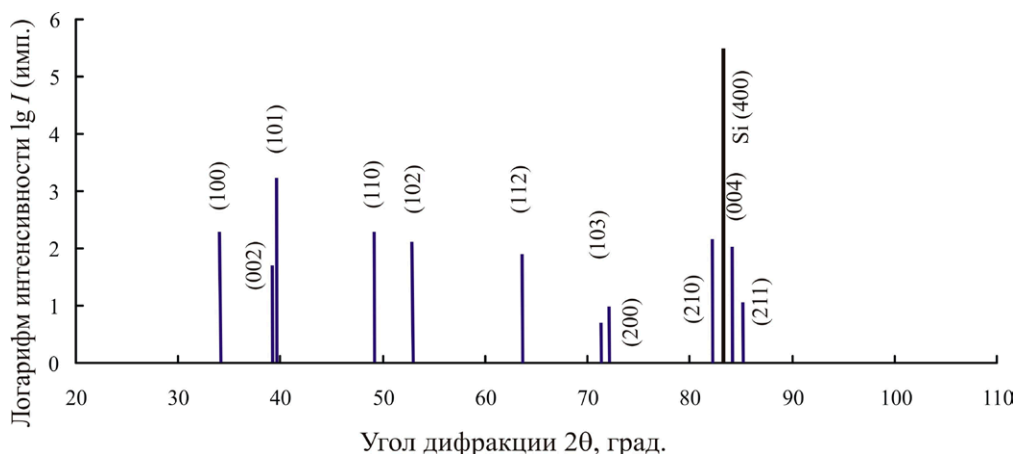
Толщина исходных пленок Pd $d_{\text{pd}}$ , нм	Продолжительность отжига $t$ , мин	Температура отжига		Фазовый состав образцов
		$T_{\text{ок}}$ , °C	$T_{\text{ок}}$ , К	
95 ± 5	480	400	673	PdO + Pd*
95 ± 5	480	500	773	PdO
95 ± 5	480	600	873	PdO
95 ± 5	480	700	973	PdO
95 ± 5	480	800	1073	PdO
95 ± 5	480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

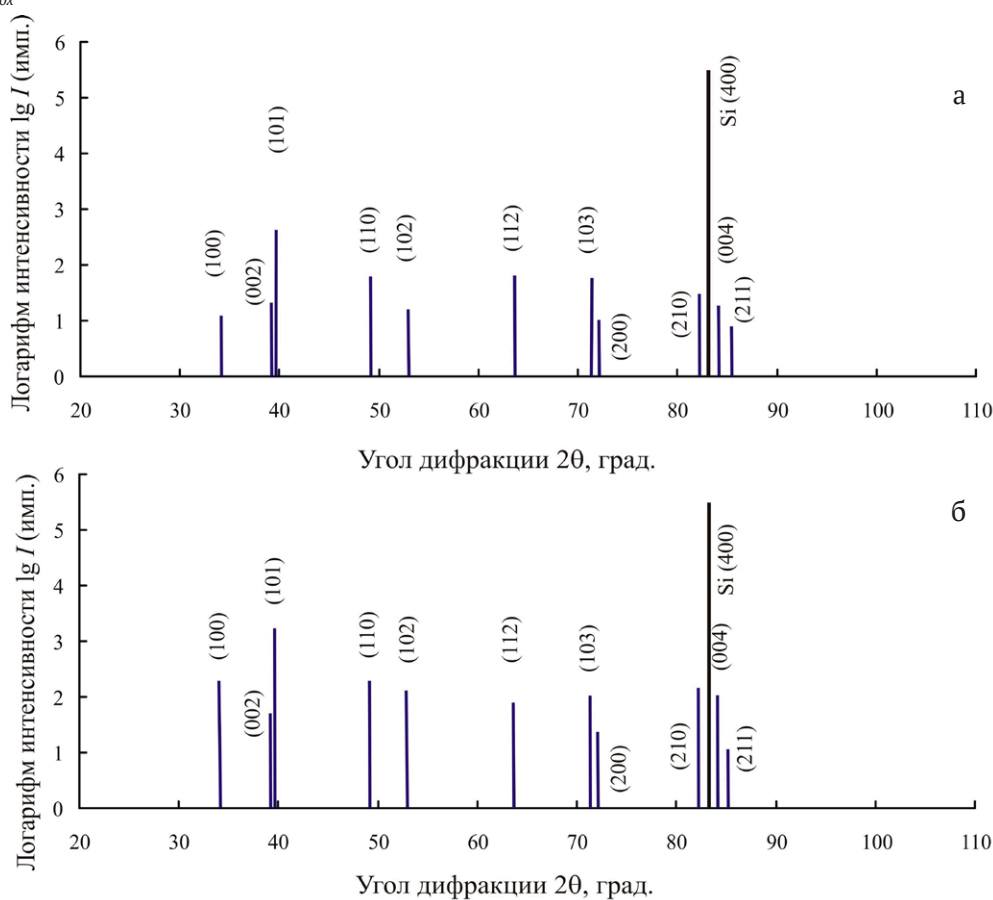
\*\* Интенсивные рефлексы Pd и несколько слабых рефлексов PdO.

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

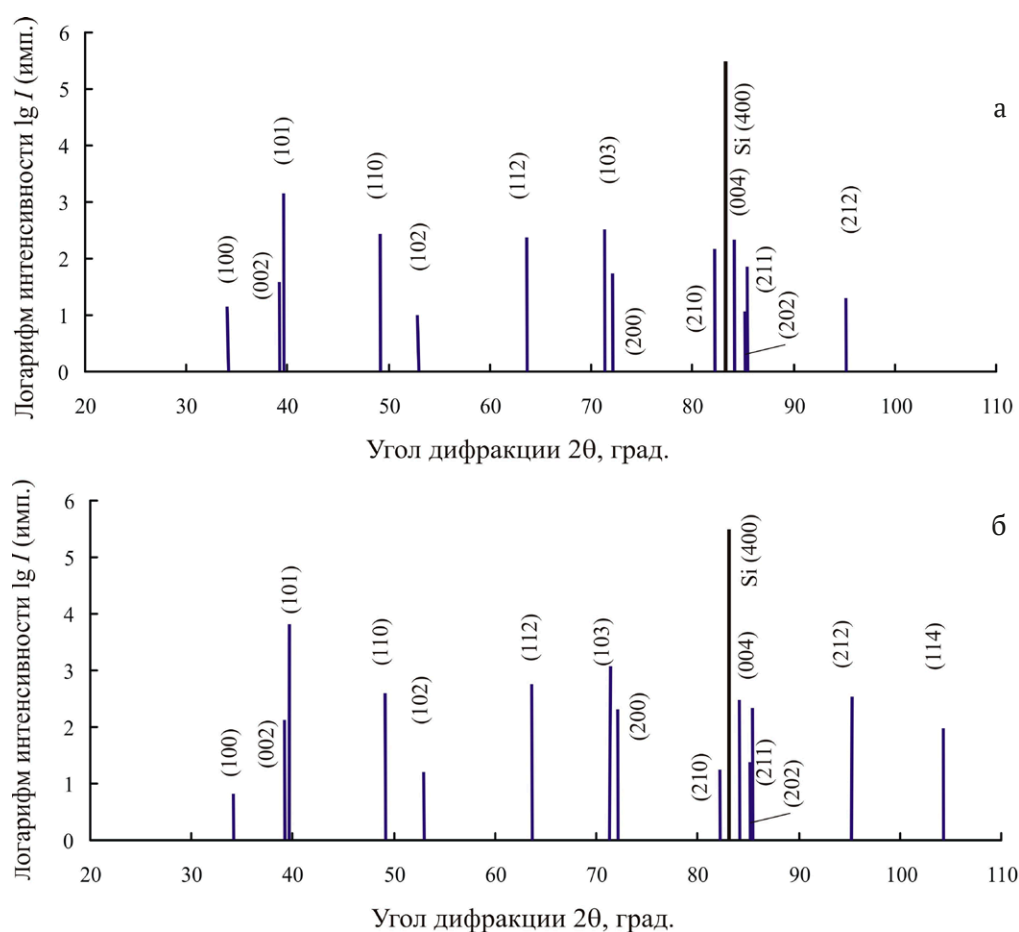
ные данные в виде штрих-диаграмм образцов  $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), полученных окислением в кислороде исходных слоев металлического палладия различной толщины, представлены на рис. 1–3. Поскольку интенсивность рефлекса Si (400) от подложки кремния в некоторых случаях



**Рис. 1.** Рентгеновская штрих-диаграмма нанокристаллической пленки PdO на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), полученной термоокислением в кислороде исходного слоя палладия толщиной ~ 35 нм при температуре  $T_{\text{ок}} = 1073$  K



**Рис. 2.** Рентгеновские штрих-диаграммы тонких пленок PdO на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), полученных термоокислением в кислороде исходного слоя палладия толщиной ~ 190±10 нм: а) при температуре  $T_{\text{ок}} = 873$  K; б) при температуре  $T_{\text{ок}} = 973$  K



**Рис. 3.** Рентгеновские штрих-диаграммы тонких пленок PdO на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), полученных термоокислением в кислороде исходного слоя палладия толщиной  $\sim 190 \pm 10$  нм: а) при температуре  $T_{\text{ox}} = 1073$  К; б) при температуре  $T_{\text{ox}} = 1123$  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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100) увеличивается. Кроме того, как видно при сравнении рис. 1 и рис. 3, для пленок оксида палладия (II), полученных термоокислением исходных слоев палладия толщиной  $\sim 190$  нм при  $T_{\text{ox}} = 1073$  К фиксируются рентгеновские рефлексы на дальних углах дифракции, например, (202) и (212), которые не проявлялись на дифрактограммах пленок, синтезированных термоокислением исходных слоев палладия толщиной  $\sim 35$  нм. На дифрактограммах образцов  $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), син-

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

Общий анализ рентгеновских дифракционных картин гетероструктур  $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), полученных термоокислением исходных слоев палладия толщиной  $\sim 190$  нм в интервале температур  $T_{\text{ox}} = 873$ – $1123$  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 окисления приводит 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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (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  $T_{\text{ок}} = 873$  К и  $T_{\text{ок}} = 1073$  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  $\text{PdO}$  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  $\sim 95$ ,  $\sim 190$  и  $\sim 290$  нм в атмосфере кислорода в интервале температур  $T_{\text{ок}} = 873$ – $1123$  К приводит к формированию гомогенных поликристаллических пленок оксида палладия (II) на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (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

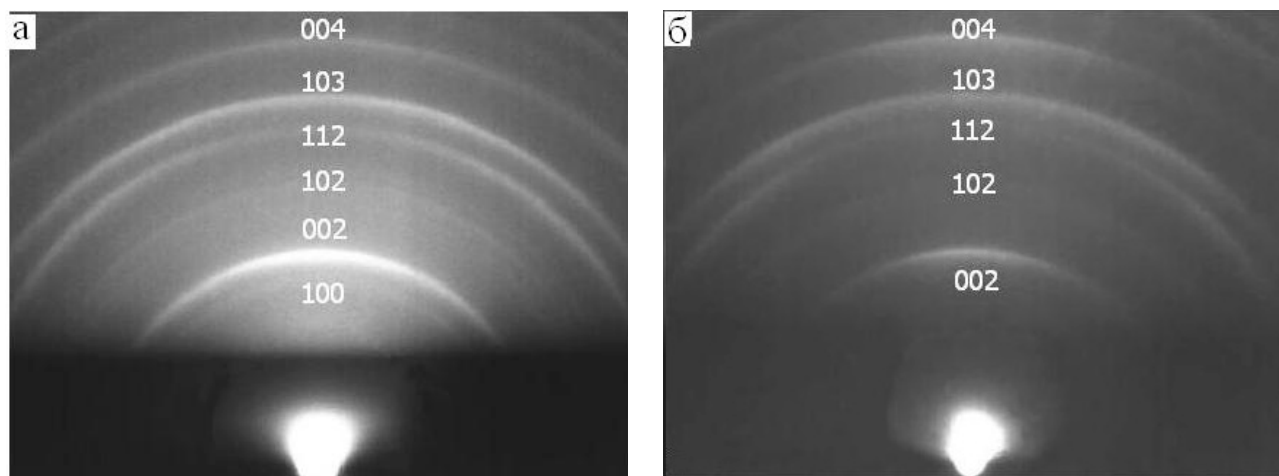
Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### 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

1. Korotcenkov G., Brinzar, V., Cho B. K.  $\text{In}_2\text{O}_3$ - and  $\text{SnO}_2$ -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  $T_{\text{ок}} = 873$  К; б)  $T_{\text{ок}} = 1073$  К

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

2. Oros C., Horprathumb M., Wisitsoraat A., ... Chindaudom P. Ultra-sensitive NO<sub>2</sub> sensor based on vertically aligned SnO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> detection under humid background and associated sensing mechanism for mesoporous SnO<sub>2</sub>. *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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> sensing properties of nanocrystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub> gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;227: 554–560. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.104>

12. Kneer J., Wöllenstein 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<sub>2</sub> is better than MWCNT/SnO<sub>2</sub> as NO<sub>2</sub> 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., 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>

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.