

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 54-31

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3305>

Расчет области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия (II)

А. М. Самойлов[✉], Д. И. Пелипенко, Н. С. Кураленко

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Нанокристаллические пленки оксида палладия (II) синтезированы термическим оксидированием в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия толщиной ~ 35 нм, полученных на подложках SiO₂/Si (100) методом термической сублимации в высоком вакууме. Методом рентгенографического анализа установлено, что в процессе термооксидирования в атмосфере кислорода в интервале температуры $T = 670\text{--}970\text{ K}$ значения параметров a и c тетрагональной решетки, а также объем элементарной ячейки нанокристаллических пленок PdO монотонно увеличивается с ростом температуры, достигая максимальных значений при $T = 950\text{--}970\text{ K}$. При повышении температуры оксидирования $T > 970\text{ K}$ обнаружено уменьшение параметров тетрагональной решетки и объема элементарной ячейки нанокристаллических пленок PdO. На основании анализа изменения отношения параметров c/a показано, что основной вклад в деформационные явления тетрагональной решетки обусловлен преимущественно увеличением элементарных трансляций по координатным осям OX и OY. В рамках допущения о существенной доли ионной составляющей химической связи в оксиде палладия (II) предложена методика расчета протяженности области нестехиометрии нанокристаллических пленок PdO с использованием литературных данных о радиусах катиона Pd²⁺ и аниона O²⁻ с учетом их координационного окружения. Результаты расчетов показали, что нанокристаллические пленки PdO, синтезированные при давлении кислорода ~ 105 кПа, характеризуются двусторонней областью гомогенности относительно стехиометрического соотношения компонентов. В области температуры $T = 770\text{--}1070\text{ K}$ область гомогенности нанокристаллических пленок PdO характеризуется ретроградным солидусом.

Ключевые слова: оксид палладия (II), наноструктуры, термооксидирование, кристаллическая структура, нестехиометрия, точечные дефекты, газовые сенсоры.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы, проект № FZGU-2020-0036.

Для цитирования: 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>

For citation: Samoylov A. M., Pelipenko D. I., Kuralenko N. S. Calculation of the nonstoichiometry area of nanocrystalline palladium (II) oxide films *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 62–72. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3305>

✉ Самойлов Александр Михайлович, e-mail: samoylov@chem.vsu.ru.

© Самойлов А. М., Пелипенко Д. И., Кураленко Н. С., 2021



1. Введение

Газовые сенсоры различного типа предназначены для точного, быстрого и надежного определения концентраций токсичных и взрывоопасных газов в атмосферном воздухе [1–3]. Такие приборы необходимы 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]. Создание эффективных газовых сенсоров резистивного типа на основе широкозонных металлоксидных полупроводников является актуальной научно-технической задачей, поскольку позволит производить портативные приборы индивидуального назначения [5–7]. На протяжении полувека основными объектами в научных исследованиях и опытно-конструкторских разработках являются металлоксидные полупроводники с *n*-типом проводимости, безусловным лидером среди которых остается диоксид олова SnO₂ [1–3, 5, 6].

Впечатляющие успехи в создании сенсоров на основе полупроводников *n*-типа проводимости обусловлены результатами изучения физико-химических закономерностей, которые описывают и предсказывают характер взаимодействия поверхности активного слоя с молекулами детектируемых газов [3–4, 8]. Установлено, что широкозонные полупроводники *n*-типа проводимости, и в частности SnO₂, характеризуются достаточно узкой областью гомогенности [1, 5–6, 8]. Как известно [1–2, 3, 9], точечные дефекты играют очень важную роль при взаимодействии поверхности полупроводников *n*-типа проводимости с молекулами анализируемых газов. Различными авторами доказана природа точечных дефектов, главным образом, кислородных вакансий, ответственных за нестехиометрию и электронный тип проводимости этих соединений [1, 5–6, 8, 9].

В последнее десятилетие отмечается рост интереса к изучению сенсорных свойств широкозонных металлоксидных полупроводников с *p*-типом проводимости и композитов на их основе [10]. В настоящее время функциональные свойства металлоксидных полупроводников с *p*-типом проводимости, таких как Cr₂O₃, Cu₂O, PdO и др., исследованы фрагментарно, несмотря на то, что эти материалы обладают большим потенциалом при их использовании в газовых сенсорах [10]. В ряде публикаций было высказано мнение, что металлоксидные полупровод-

ники *p*-типа проводимости будут очень эффективны при обнаружении таких токсичных газов, как озон, хлор, оксиды азота и диоксид серы [10].

Газочувствительные свойства наноструктур на основе оксида палладия (II), который характеризуется *p*-типом проводимости [11, 12], исследуют относительно недавно. В течение последних пяти лет экспериментально подтверждено, что наноструктуры различной морфологической организации на основе оксида палладия (II) обладают высокой чувствительностью, стабильностью сенсорного отклика, коротким периодом восстановления, а также хорошей воспроизводимостью сигнала датчика при детектировании в атмосферном воздухе водорода, угарного газа, паров органических соединений, оксида азота (IV) и озона [12–18].

Однако как показывает анализ литературных данных, в отличие от широкозонных металлоксидных материалов *n*-типа проводимости, до настоящего времени фазовая диаграмма системы палладий – кислород изучена недостаточно, область гомогенности оксида палладия (II) не определена экспериментально [18, 19]. Кроме того, о природе точечных дефектов в этом соединении авторы высказывают различные мнения [12, 18, 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.

Поэтому целью настоящей работы является расчет протяженности области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия (II) на основании экспериментальных рентгенографических данных об изменении параметров тетрагональной кристаллической решетки в зависимости от условий их синтеза.

2. Экспериментальная часть

В настоящей работе для синтеза нанокристаллических пленок оксида палладия (II) использовали двустадийный процесс. На первом этапе методом термической сублимации палладиевой фольги с чистотой 99.98 % в высоком вакууме (остаточное давление в реакционной камере ~ 10⁻⁵ Па) на подложках Si (100) с буферным слоем оксида SiO₂ толщиной *d* ~ 300 нм без нагревания были получены исходные микродисперсные пленки Pd. Методика формирования тонких и ультратонких слоев металлического Pd подробно описана в предыдущих работах [11, 13–16].

Как установлено в работе [20], термоокисление исходных ультрадисперсных слоев металлического Pd в сухом кислороде в интервале температур $T_{\text{ок}} = 670\text{--}1070\text{ K}$ приводит к формированию однофазных нанокристаллических пленок PdO. С учетом экспериментальных данных [20], в настоящей работе исходные гетероструктуры Pd/SiO₂/Si (100) термоокисливали в атмосфере сухого кислорода при давлении $p(\text{O}_2) \sim 1.1 \cdot 10^5\text{ Па}$ в проточном режиме с расходом кислорода 5 дм³ в час. В течение 2 часов гетероструктуры Pd/SiO₂/Si (100) выдерживали при температурах $T_{\text{ок}} = 570, 670, 770, 870, 1070, 1120\text{ K}$ и далее охлаждали до комнатной температуры в токе сухого кислорода.

Изменение фазового состава и параметров кристаллической решетки оксида палладия (II), синтезированного в результате термоокисления гетероструктур Pd/SiO₂/Si (100), характеризовали методом рентгеновской дифрактометрии на приборах ДРОН-4-07 и Philips PANanalytical X'Pert с использованием CuK_α и CoK_α -излучения. Дифрактограммы образцов регистрировали с вращением образцов, а профили рентгеновских рефлексов строили по точкам при движении счетчика ступенями с шагом 0.01° . Четко фиксируемый рефлекс (400) подложки Si (100) служил внутренним эталоном для предотвращения случайных погрешностей.

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 [21]. Значения постоянной решетки a и c тетрагональной структуры нанокристаллических пленок PdO были рассчитаны с использованием программного обеспечения MATHCAD 10 на основе алгоритма решения системы квадратных уравнений с двумя неочевидными параметрами. Искомое значение параметров решетки a_0 и c_0 получали линейной аппроксимацией функций:

$$a = k \times f(\sin \theta) + a_0 \quad (1 \text{ а})$$

$$c = k \times f(\sin \theta) + c_0 \quad (1 \text{ б})$$

по методу наименьших квадратов.

Значения параметров a и c тетрагональной кристаллической решетки нанокристаллических пленок PdO, рассчитанные на основании полученных экспериментальных рентгенографических данных, в зависимости от температуры окисления $T_{\text{ок}}$ представлены на рис. 1а и 1б в сопоставлении с величинами параметров решетки эталона ASTM [22, 23]. При этом необходимо подчеркнуть, что в результате окисления исходных ультрадисперсных пленок металлического Pd при $T_{\text{ок}} = 570\text{ K}$ и $T_{\text{ок}} = 1120\text{ K}$ были синтезированы гетерофазные пленки PdO + Pd. Образцы, синтезированные при $T_{\text{ок}} = 570\text{ K}$, следует рассматривать как продукты неполного превращения исходных слоев Pd в оксид PdO, в то время как образцы, полученные при $T_{\text{ок}} = 1120\text{ K}$, яв-

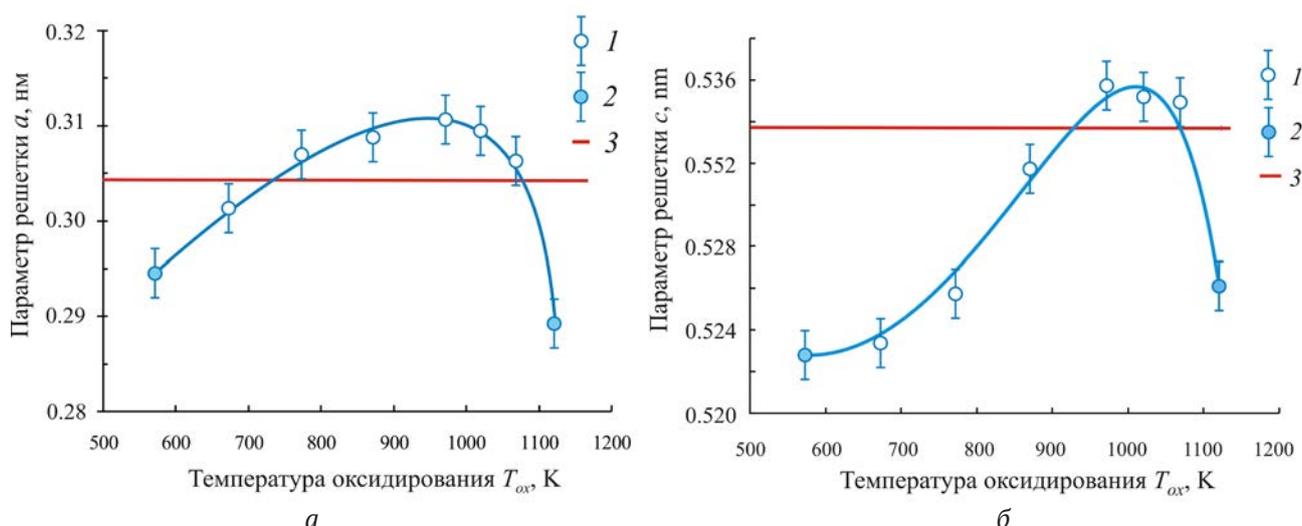


Рис. 1. Зависимости параметров a и c тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры окисления $T_{\text{ок}}$: 1 – однофазные пленки PdO, 2 – гетерофазные пленки PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [22, 23]

ляются продуктами частичного термического разложения нанокристаллических пленок PdO. Авторы [20] указывали, что на дифрактограммах пленок, синтезированных при $T_{\text{ок}} = 1120$ К, имеются рефлексы, которые могут соответствовать структуре оксида палладия (I) Pd₂O [24]. Тем не менее, образование Pd₂O нельзя считать полностью доказанным. Для точной идентификации фазы количество рефлексов малой интенсивности, установленное в данной работе, является недостаточным.

Как видно на рис. 1а и рис 1б, зависимости $a = f(T_{\text{ок}})$ и $c = f(T_{\text{ок}})$ для нанокристаллических пленок PdO характеризуются сходным поведением: значения обоих параметров монотонно увеличиваются с ростом температуры оксидирования до $T_{\text{ок}} = 970$ К, а при дальнейшем повышении $T_{\text{ок}} > 970$ К наблюдается их резкое уменьшение. При этом для интервала температур $T_{\text{ок}} = 770$ – 1070 К значения постоянной решетки a нанокристаллических пленок PdO выше, чем значение аналогичного параметра эталона ASTM [23] (рис. 1а). Интервал температур оксидирования, при котором значения параметра c выше эталонных значений ASTM [23], более узкий: от $T_{\text{ок}} = 870$ К до $T_{\text{ок}} = 1070$ К (рис. 1б). Следует отметить, что гетерогенные нанокристаллические пленки PdO, полученные при $T_{\text{ок}} = 570$ К и $T_{\text{ок}} = 1120$ К, характеризуются минимальными значениями параметров тетрагональной решетки (рис. 1а и 1б).

Результаты расчетов значений параметров тетрагональной решетки (рис. 1а и 1б) свиде-

тельствуют о том, что при неизменности пространственной группы в процессе термооксидирования структура нанокристаллических пленок PdO подвергается заметной трансформации.

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 [25].

Изменение значений c/a для нанокристаллических пленок PdO в зависимости от температуры оксидирования $T_{\text{ок}}$ представлено на рис. 2. Как видно на этом рисунке, для всех однофазных нанокристаллических пленок PdO, полученных оксидированием в кислороде в интервале температур $600 < T_{\text{ок}} < 1050$ К наблюдаются значения c/a , которые существенно ниже величины, рассчитанной для эталонного образца из базы данных ASTM [23]. Для гетерогенных образцов (PdO + Pd), а также (PdO + Pd + Pd₂O), наоборот, значения отношения c/a выше аналогичной величины эталонного образца.

На кривой $c/a = f(T_{\text{ок}})$, представленной на рис. 2, наблюдается пологий минимум в интервале температур $800 < T_{\text{ок}} < 850$ К. Установленный характер поведения кривой $c/a = f(T_{\text{ок}})$ свидетельствует о том, что увеличение параметров тетрагональной решетки нанокристаллических пленок

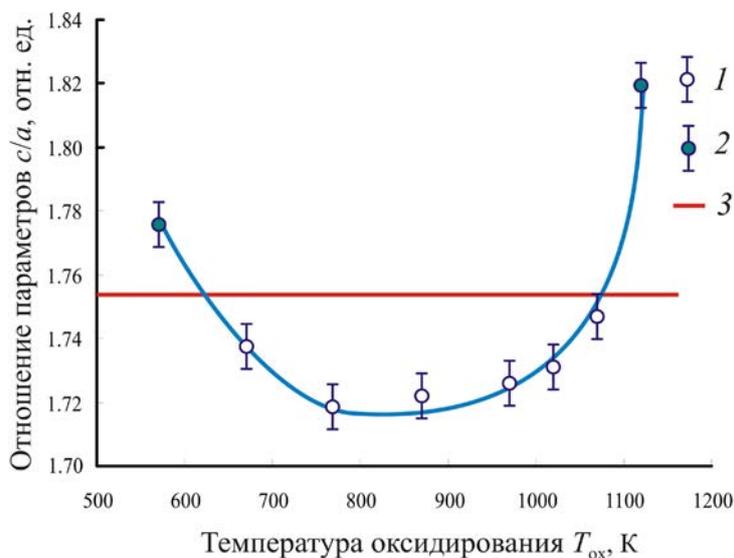


Рис. 2. Зависимость отношения параметров c/a тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры оксидирования $T_{\text{ок}}$: 1 – однофазные поликристаллические образцы PdO; 2 – гетерогенные поликристаллические образцы (PdO + Pd); 3 – данные эталона ASTM [23]

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 . Таким образом, деформация тетрагональной структуры нанокристаллических пленок PdO, которая наблюдается в интервале температур оксидирования $670 < T_{\text{ок}} < 1070$ К, сопровождается уменьшением величин параметрического соотношения c/a , что приводит к понижению степени анизотропии кристаллической решетки.

Анализ характера трансформации тетрагональной структуры нанокристаллических пленок PdO в процессе их синтеза необходимо дополнить расчетами объема элементарной ячейки кристаллической структуры по формуле:

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

где V_{uc} – объем элементарной ячейки; a и c – параметры тетрагональной решетки оксида палладия (II). Подобные вычисления позволяют оценить усредненную степень искажения тетрагональной структуры нанокристаллических пленок PdO в зависимости от температуры оксидирования за счет изменения величин обоих параметров a и c .

Результаты расчетов представлены на рис. 3 в виде зависимости $V_{\text{uc}} = f(T_{\text{ок}})$. Как видно на этом рисунке, объем элементарной ячейки V_{uc} кристаллической структуры однофазных нанокри-

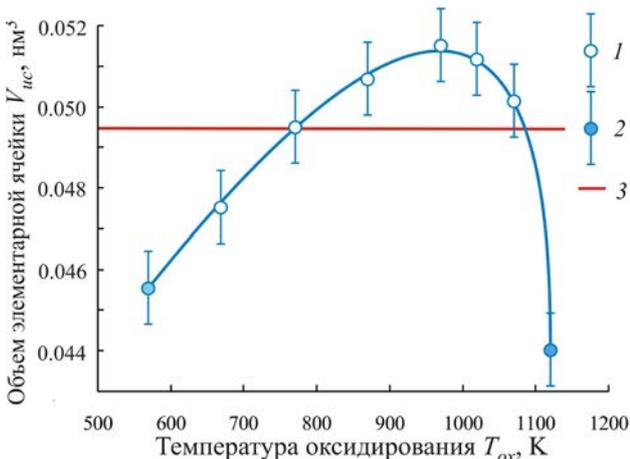


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки V_{uc} тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры оксидирования $T_{\text{ок}}$: 1 – однофазные поликристаллические образцы PdO; 2 – гетерогенные поликристаллические образцы (PdO + Pd); 3 – данные эталона ASTM [23]

сталлических пленок оксида палладия (II) монотонно возрастает при повышении температуры оксидирования от $T_{\text{ок}} = 670$ К до $T_{\text{ок}} = 970$ К. Максимальные значения V_{uc} отмечены в интервале температур $950 < T_{\text{ок}} < 970$ К. При этом в интервале температур $T_{\text{ок}} = 770–1070$ К значения объема элементарной ячейки V_{uc} для гомогенных пленок PdO превышают объем эталонной элементарной ячейки ASTM [23].

Для более полной картины анализа деформаций в структуре нанокристаллических пленок PdO в зависимости от температуры оксидирования в настоящей работе рассчитали значения рентгенографической плотности синтезированных образцов. С учетом того, что в элементарной ячейке содержатся две формульных единицы оксида палладия (II) [20, 23], расчет рентгенографической плотности $\rho_{\text{Xray}}(\text{PdO})$ проводили по формуле:

$$\rho_{\text{Xray}}(\text{PdO}) = \frac{2M(\text{PdO})}{V_{\text{uc}} \cdot N_A}, \quad (3)$$

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

Результаты расчета по формуле (3) для оксида палладия (II) стехиометрического состава в виде зависимости $\rho_{\text{Xray}}(\text{PdO}) = f(T_{\text{ок}})$ представлены на рис. 4. Как видно на этом рисунке, значения $\rho_{\text{Xray}}(\text{PdO})$ монотонно уменьшаются с ростом температуры оксидирования в интервале $570 < T_{\text{ок}} < 970$ К. Минимальные значения $\rho_{\text{Xray}}(\text{PdO})$ установлены для температуры оксидирования $T_{\text{ок}} \sim 970$ К. Дальнейшее повышение температуры оксидирования $T_{\text{ок}} > 970$ К сопровождается резким увеличением рентгенографической плотности. Необходимо отметить, что максимальные значения плотности получены для гетерогенных образцов (PdO + Pd) и (PdO + Pd + Pd₂O), синтезированных при $T_{\text{ок}} = 570$ К и $T_{\text{ок}} = 1120$ К соответственно.

Сопоставление полученных экспериментальных данных об изменении параметров тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO, синтезированных при различной температуре (рис. 1), а также рассчитанных зависимостей изменения объема элементарной ячейки $V_{\text{uc}} = f(T_{\text{ок}})$ и рентгенографической плотности $\rho_{\text{Xray}}(\text{PdO}) = f(T_{\text{ок}})$, представленных на рис. 3 и 4 соответственно, свидетельствует о правомерности предположения авторов [20] о причинах, вызывающих искажения тетрагональной структуры оксида палладия (II). Увеличение объема

элементарной ячейки тетрагональной решетки PdO с ростом температуры оксидирования при постоянном значении давления кислорода, по всей видимости, обусловлено встраиванием в кристаллическую структуру PdO атомов кислорода [20]. Как известно [26], поверхность наноструктур широкозонных металлоксидных полупроводников адсорбирует молекулы кислорода. Более того, в зависимости от температуры наблюдается ионизация адсорбированных молекул O_2 с образованием кислородных двух- и одноатомных анионов: O_2^- , O^- и O^{2-} [26]. Природа ионизированных частиц кислорода зависит от температуры [26]. Было показано, что двукратно заряженные одноатомные анионы кислорода O^{2-} образуются при температуре $T_{ox} > 570$ K [26].

В пользу этой гипотезы также свидетельствуют полученные расчетные данные об изменении рентгенографической плотности ρ_{Xray} (PdO) нанокристаллических пленок PdO с ростом температуры оксидирования (рис. 4). Уменьшение значений плотности ρ_{Xray} (PdO) может быть обусловлено встраиванием в решетку атомов кислорода, относительная атомная масса которых в 6.6515 раз меньше массы атомов палладия:

$$\frac{A_r(O)}{A_r(Pd)} = \frac{15.9994}{106.42} = 0.150342. \quad (4)$$

3. Методика расчета области нестехиометрии

В настоящей работе на основе полученных экспериментальных и расчетных данных предложена методика вычисления протяженности области нестехиометрии нанокристаллических пленок PdO в рамках изложенной выше гипотезы, объясняющей деформацию кристаллической решетки в зависимости от температуры оксидирования.

Проведение вычислений области нестехиометрии нанокристаллических пленок PdO были установлены граничные условия и оговорены три основных допущения.

1. Высокая доля ионной составляющей химической связи в оксиде палладия (II).

Как показывает обзор литературных данных, по своим химическим свойствам оксид палладия (II) является труднорастворимым основным оксидом, подобно MnO, NiO, FeO и др. [25, 27, 28]. Этот факт свидетельствует о том, что несмотря на невысокие значения координационных чисел в тетрагональной структуре: $KЧ(Pd_o) = KЧ(O_{pd}) = 4$, доля ионной составляющей химической оксиде палладия (II) связи достаточно высока.

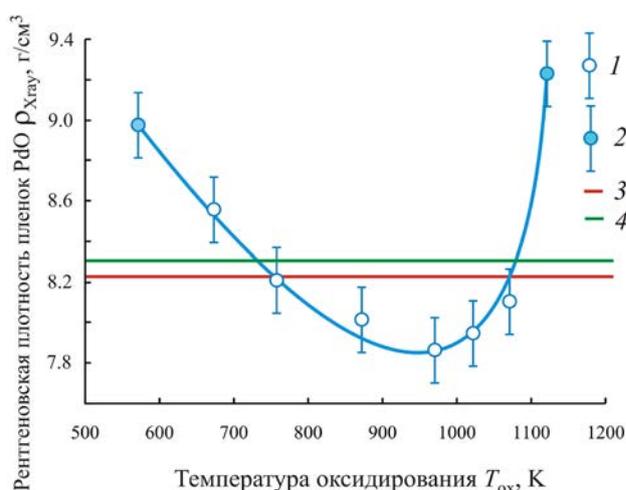


Рис. 4. Зависимость рентгеновской плотности ρ_{Xray} нанокристаллических пленок PdO от температуры оксидирования T_{ox} : 1 – однофазные поликристаллические образцы PdO; 2 – гетерофазные поликристаллические образцы PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [23]; 4 – значения плотности поликристаллических образцов PdO, полученные методом гидростатического взвешивания [26]

Долю ионной связи в оксиде палладия (II) можно оценить по методике, предложенной авторами [29] на основе сопоставления относительной электроотрицательности (ОЭО) элементов, образующих бинарное соединение состава АВ. В рамках этой методики простое вещество с полупроводниковыми свойствами, например, монокристаллический Si, имеет долю ионности, равную нулю, а фторид цезия CsF характеризуется долей ионности, равной 1 (рис. 5). Значения относительной электроотрицательности (ОЭО) химических элементов, образующих некоторые бинарные соединения состава АВ, представлены в табл. 1.

Сопоставление значений относительной электроотрицательности (ОЭО) по Полингу для химических элементов [30] показывает (табл. 1):

$$\Delta\chi(CsF) = \chi(F) - \chi(Cs) = 3.98 - 0.79 = 3.19. \quad (5 \text{ а})$$

$$\Delta\chi(NaCl) = \chi(Cl) - \chi(Na) = 3.16 - 0.93 = 2.27. \quad (5 \text{ б})$$

$$\Delta\chi(PdO) = \chi(O) - \chi(Pd) = 3.44 - 2.20 = 1.24. \quad (5 \text{ в})$$

Пользуясь данной методикой [29] и ее графической интерпретацией (рис. 5), можно установить долю ионной составляющей химической связи в оксиде палладия (II). Как видно на рис. 5, на основании вычисленной по формуле (5 в) величины разности ОЭО кислорода и палладия $\Delta\chi(PdO) = 1.24$, доля ионной составляющей химической связи в оксиде палладия (II) равна приблизительно 39 %.

Таблица 1. Значения относительной электроотрицательности (ОЭО) некоторых химических элементов [30] и доля ионной составляющей химической связи в бинарных соединениях состава АВ, образованных этими элементами

Соединение	Относительная электроотрицательность элементов (ОЭО) χ , отн. ед.		Разность ОЭО элементов $\Delta\chi$, отн. ед.	Степень ионности, отн. ед.
CsF	$\chi(\text{Cs}) = 0.79$	$\chi(\text{F}) = 3.98$	$\Delta\chi = 3.19$	1.0
CsCl	$\chi(\text{Cs}) = 0.79$	$\chi(\text{Cl}) = 3.16$	$\Delta\chi = 2.37$	0.76
NaF	$\chi(\text{Na}) = 0.93$	$\chi(\text{F}) = 3.98$	$\Delta\chi = 3.05$	0.92
NaCl	$\chi(\text{Na}) = 0.93$	$\chi(\text{Cl}) = 3.16$	$\Delta\chi = 2.23$	0.68
MnO	$\chi(\text{Mn}) = 1.55$	$\chi(\text{O}) = 3.44$	$\Delta\chi = 1.89$	0.59
PdO	$\chi(\text{Pd}) = 2.20$	$\chi(\text{O}) = 3.44$	$\Delta\chi = 1.24$	0.39
ZnO	$\chi(\text{Zn}) = 1.65$	$\chi(\text{O}) = 3.44$	$\Delta\chi = 1.79$	0.5
ZnS	$\chi(\text{Zn}) = 1.65$	$\chi(\text{S}) = 2.58$	$\Delta\chi = 0.93$	0.28

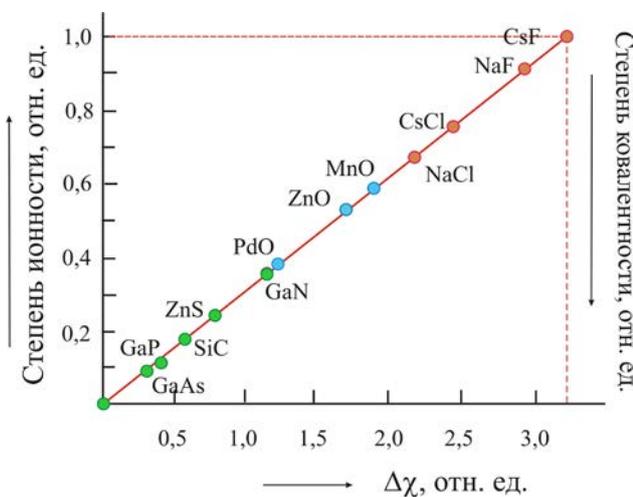


Рис. 5. Зависимость доли ионной составляющей химической связи в бинарных соединениях общего состава АВ от величины разности относительной электроотрицательности элементов, рассчитанная по методике авторов [29]

Полученные значения $\Delta\chi(\text{PdO})$ элементов и значение доли ионности позволяет сделать вывод, что химическая связь в оксиде палладия (II) является ковалентной с существенной долей ионной составляющей. Следовательно, вполне обоснованным является допущение о возможности рассмотрения в кристаллической структуре оксида палладия (II) частиц палладия и кислорода как ионов со сферической симметрией. Поэтому для проведения расчетов целесообразно использование данных об ионных радиусах элементов $R(\text{Pd}^{2+})$ и $R(\text{O}^{2-})$, представленных в табл. 2 [30–32].

2. За образец оксида палладия (II), состав которого соответствует стехиометрическому соотношению компонентов, принят эталон базы данных ASTM [23], параметры тетрагональной решетки которого равны: $a = 0.30434$ нм,

$c = 0.5337$ нм. Таким образом, объем элементарной ячейки V_{uc}^0 эталонного образца PdO можно выразить следующим уравнением:

$$V_{\text{uc}}^0 = 2V(\text{Pd}^{2+}) + 2V(\text{O}^{2-}) + V_{\text{void}}, \quad (6)$$

где $V(\text{Pd}^{2+})$ и $V(\text{O}^{2-})$ – объемы катиона палладия и аниона кислорода соответственно; V_{void} – суммарный объем тетраэдрических и октаэдрических пустот.

3. Для проведения расчета протяженности области гомогенности (нестехиометрии) нанокристаллических пленок PdO в настоящей работе принят вариант элементарной ячейки кристаллической структуры оксида палладия (II), предложенный в работе [20]. Этот вариант отображения элементарной ячейки PdO (рис. 6) полностью соответствует последним экспериментальным данным [23], а именно, набору элементов симметрии пространственной группы (ПГС) $P4_1/mmc$, символу Пирсона $tP4$, позициям Уайкоффа атомов Pd и O, а также их кратности [20, 23].

При расчете значений отклонения от стехиометрии δ нанокристаллических пленок оксида палладия (II) использовали понятие «эффективного объема» частиц палладия $V_{\text{eff}}(\text{Pd}^{2+})$ и кислорода $V_{\text{eff}}(\text{O}^{2-})$ в элементарной ячейке. «Эффективный объем» частиц палладия и кислорода определяли из соотношения:

$$2V_{\text{eff}}(\text{Pd}^{2+}) + 2V_{\text{eff}}(\text{O}^{2-}) = V_{\text{uc}}^0, \quad (7)$$

где V_{uc}^0 – объем элементарной ячейки эталона данных ASTM [23].

Значения δ определяли при решении системы уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned} V_{\text{uc}}^0(T_{\text{ox}}) &= 2V_{\text{eff}}(\text{Pd}^{2+}) + 2V_{\text{eff}}(\text{O}^{2-}) + 2\delta \times V_{\text{eff}}(\text{O}^{2-}) \\ \frac{V_{\text{eff}}(\text{Pd}^{2+})}{V_{\text{eff}}(\text{O}^{2-})} &= \frac{R^3(\text{Pd}^{2+})}{R^3(\text{O}^{2-})} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Таблица 2. Значения ионных радиусов палладия Pd²⁺ и кислорода O²⁻ [30–32]

Ион	Координационное число КЧ	Координационный многогранник	Значения ионных радиусов R _{ион} , нм
Pd ²⁺	4	Квадрат (прямоугольник)	0.078 [30]; 0.086 [31]; 0.078 [32]
O ²⁻	4	Тетрагональный тетраэдр	0.132 [30]; 0.140 [31]; 0.124* [31]; 0.132 [32]

* Значения ионного радиуса получены на основании квантово-механических расчетов.

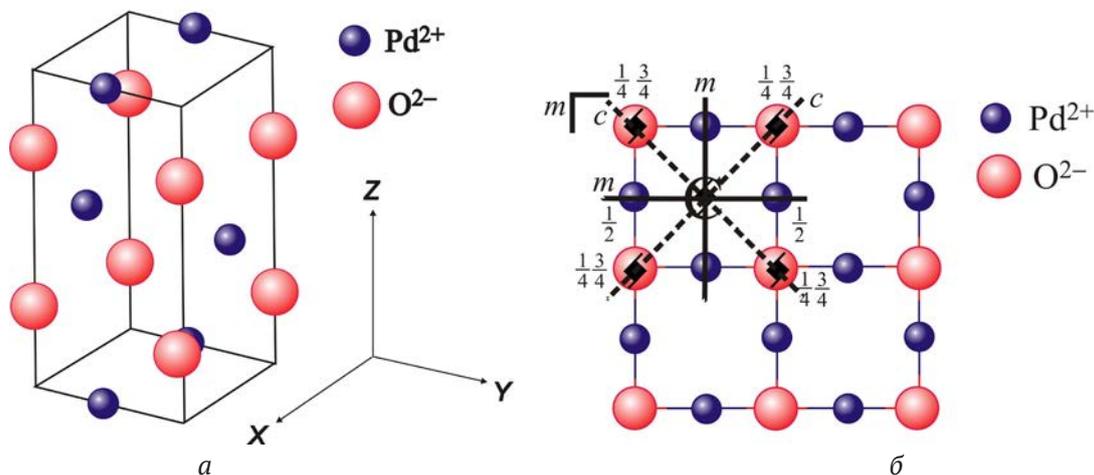


Рис. 6. Элементарная ячейка кристаллической структуры оксида палладия (II) (а) и проекция четырех элементарных ячеек на плоскость XOY (б) с указанием элементов симметрии, характерных для ПГС $P4_2/mmc$ [20]

Решение осуществляли с использованием программы MATCAD 10.

Результаты выполненных вычислений в виде расчетной диаграммы области гомогенности нанокристаллических пленок PdO показаны на рис. 7. Как видно на этом рисунке, значения температуры оксидирования T_{ox} представлены как функция отклонения от стехиометрического отношения δ элементов в составе нанокристаллических пленок оксида палладия (II). Расчеты значений δ были выполнены для двух различных величин радиуса аниона кислорода $R(O^{2-}) = 0.124$ нм и $R(O^{2-}) = 0.140$ нм, известных из литературных данных (табл. 2). Расчет значений отклонения от стехиометрии δ с использованием этих величин радиусов аниона кислорода приводит к очень близким результатам (рис. 7).

Согласно результатам расчета, область нестехиометрии нанокристаллических пленок PdO, полученных оксидированием в кислороде, довольно широка и изменяется в интервале от $-0.20 + 0.04 \leq \delta \leq 0.12 + 0.04$ мол. д. (рис. 6). Как видно на рис. 7, наименьшим содержанием атомов кислорода (область отрицательных значений δ) характеризуются гетерогенные образцы (Pd + PdO), синтезированные при температуре $T_{ox} = 570$ К и $T_{ox} = 1120$ К. В последнем случае нанокристаллические пленки имеют все признаки термического разложения. При оди-

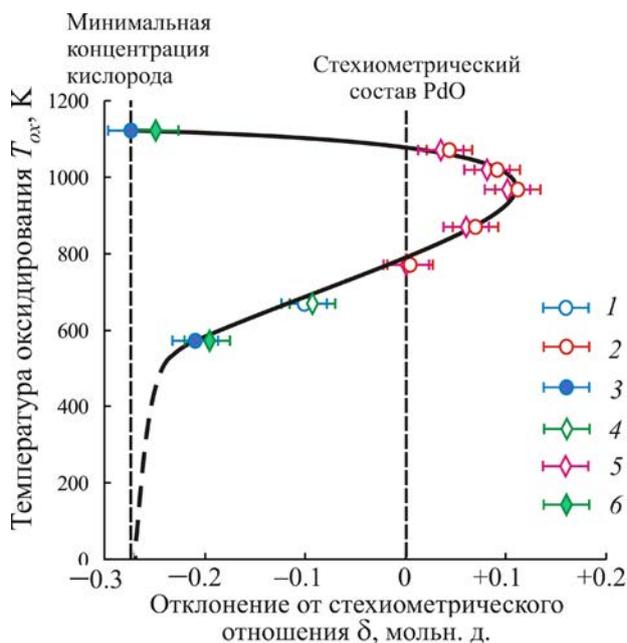


Рис. 7. Рассчитанная модель области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия (II), полученных оксидированием в атмосфере кислорода (парциальное давление $O_2 = 105–110$ кПа); 1, 4 – однофазные образцы PdO с дефицитом атомов кислорода; 2, 5 – однофазные образцы PdO с избытком атомов кислорода; 3, 6 – гетерогенные образцы PdO + Pd; 1, 2, 3 – расчет для радиуса иона кислорода O^{2-} $R(O^{2-}) = 0.124$ нм; 4, 5, 6 – расчет для радиуса иона кислорода $R(O^{2-}) = 0.140$ нм

наковом значении парциального давления O_2 , повышение температуры окисления с $T_{ox} = 570$ до $T_{ox} = 970$ – 1020 К приводит к увеличению концентрации атомов кислорода в нанокристаллических пленках PdO, что сопровождается анизотропным увеличением объема элементарной ячейки кристаллической структуры (рис. 3) и уменьшением рентгенографической плотности (рис. 4).

Обобщение экспериментальных и расчетных данных, полученных в данной работе, позволяет констатировать сильное влияние температуры окисления на изменение концентрации атомов кислорода в нанокристаллических пленках PdO, вследствие чего происходит искажение их кристаллической структуры.

В совокупности полученные экспериментальные и расчетные данные указывают на то, что отклонение от стехиометрии может быть вызвано точечными дефектами в анионной подрешетке. В нанокристаллических пленках PdO, которые синтезировали при $T_{ox} = 570$ – 670 К, дефицит атомов кислорода можно объяснить образованием кислородных вакансий V_O . Вероятно, эти вакансии заполняются атомами кислорода при повышении температуры окисления до $T_{ox} = 770$ К. Образцы PdO, полученные при $T_{ox} = 870$ – 1070 К, характеризуются избытком атомов кислорода относительно стехиометрии и минимальными значениями плотности благодаря внедренным межузельным атомам кислорода O_i . Дальнейшее повышение температуры окисления приводит к снижению концентрации атомов кислорода в пленках PdO, что указывает на ретроградный характер линии солидус в этой области состава и температуры (рис. 7).

Результаты проведенных расчетов дают основания утверждать, что однофазные нанокристаллические пленки PdO обладают двусторонней областью гомогенности относительно стехиометрического соотношения компонентов. Полученные в настоящей работе данные будут способствовать разработке эффективных газовых сенсоров с лучшими функциональными параметрами на основе наноструктур оксида палладия (II).

4. Выводы

1. На основании рентгенографического анализа установлено, что параметры тетрагональной структуры нанокристаллических пленок оксида палладия (II) монотонно увеличиваются с ростом температуры окисления

от $T_{ox} = 570$ К до $T_{ox} = 970$ К и уменьшаются при $T_{ox} > 970$ К.

2. Показано, что искажения тетрагональной решетки нанокристаллических пленок оксида палладия (II) обусловлены, главным образом, увеличением значения параметра a .

3. На основании полученных экспериментальных и расчетных данных сделано предположение о том, что искажения тетрагональной решетки нанокристаллических пленок оксида палладия (II) обусловлены встраиванием избыточных атомов кислорода.

4. В рамках допущения о существенной доли ионной составляющей химической связи разработан методика расчета области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия (II).

5. На основании проведенных расчетов построена модель области нестехиометрии нанокристаллических пленок PdO. Показано, что область нестехиометрии является двусторонней относительно стехиометрического состава и характеризуется ретроградным видом линии солидус.

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. *Handbook of gas sensor materials. Properties, advantages and shortcomings for applications. Volume 1: Conventional approaches*. New York, Heidelberg Dordrecht London: Springer, New York, NY; 2013. 442 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7165-3>
2. 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>
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. 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>
5. Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M. A new detector for gaseous components using

semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*. 1962;34(11): 1502–1503. <https://doi.org/10.1021/ac60191a001>

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

7. 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>

8. Chin Boon Ong, Law Yong Ng, Abdul Wahab Mohammad. 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>

9. 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>

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. 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>

12. 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(1-3): 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.064>

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. *Докл. Академии наук, сер. Физическая химия*. 2016;470(5): 550–553. <https://doi.org/10.7868/S0869565216290168>

14. Samoylov A., Ryabtsev S., Shaposhnik A., Kushev S., Soldatenko S., Ievlev V. Palladium oxide thin film for oxidizing gases detecting. In: *The 16-th International Meeting on Chemical Sensors IMCS 2016. Jeju, Jeju Island, Korea, July 10–13, 2016: Final Program & Abstracts Book*. Korea: 2016. 96 p.

15. 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*

Abstract: Izmir Institute of Technology. Izmir: 2016. 44 p.

16. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Shaposhnik A. V., Samoylov A. M., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Ultrathin films of palladium oxide for oxidizing gases detecting. *Procedia Engineering*. 2016;168: 1106–1109. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.357>

17. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Samoylov A. M., Shaposhnik A. V., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Thin and ultrathin films 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. 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; 2018. pp. 211 – 229. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72323>

19. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 томах / Под ред. Лекишева Н. П. М.: Металлургия; 1996 – 2000.*

20. Самойлов А. М., Ивков С. А., Пелипенко Д. И., Шаров М. К., Цыганова В. О., Агапов Б. Л., Тутов Е. А., Вадика Р. Трансформация кристаллической структуры наноразмерных пленок палладия в процессе термического оксидирования. *Неорганические материалы*. 2020;56(10): 1074–1080. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20100139>

21. Hammond C. *The basics of crystallography and diffraction. Fourth edition. International Union of Crystallography*. Oxford University Press; 2015. 519 p. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198738671.003.0009>

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

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

24. Kumar J., Saxena R. Formation of NaCl- and Cu₂O-type oxides of platinum and palladium on carbon and alumina support films. *Journal of the Less Common Metals*. 1989;147(1): 59–71. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90148-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90148-3)

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

26. Al-Hashem M., Akbar S., Morris P. Role of oxygen vacancies in nanostructured metal-oxide gas sensors: A Review. *Sensors and Actuators B*. 2019;301: 126–154. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126845>

27. Угай Я. А. *Неорганическая химия*. М.: Высшая школа; 1989. 483 с.

28. Гринвуд Н. Н., Эрншо А. М. *Химия элементов*. М.: Лаборатория знаний, 2008, Т. 1. 601 с., Т. 2. 666 с.

29. Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Угай Я. А. *Химия полупроводников*. Воронеж: Изд-во Воронежского государственного университета; 1995. 272 с.

30. https://www.webelements.com/palladium/atom_sizes.html WebElements: The periodic table on the WWW [www.webelements.com] Copyright 1993–2018 Mark Winter [The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK]. All rights reserved.

31. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976;32(5): 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>

32. Emsley J. *The elements*. 3-d Edition. United Kingdom, Oxford: Clarendon Press; 1998. 298 p.

Информация об авторах

Самойлов Александр Михайлович, д. х. н., доц., профессор кафедры материаловедения и инду-

стрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: samoylov@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4224-2203>.

Пелипенко Дмитрий Иванович, аспирант кафедры материаловедения и промышленности наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: pelipenko.dmitry@yandex.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7698-7249>

Кураленко Наталия Сергеевна, студентка химического факультета, кафедра материаловедения и промышленности наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: nataliprosto99@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9604-1058>

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 09.02.2021; одобрена после рецензирования 15.02.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.