НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2022, том 58, № 1, с. 53–60

УДК 54-31

ПРЕДЕЛ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ПАЛЛАДИЯ(II)

© 2022 г. А. М. Самойлов[1, *], Д. И. Пелипенко[1], С. А. Ивков[1], Е. С. Тюлякова[1], Б. Л. Агапов[2]

[1]Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

[2]АО "Научно-исследовательский институт электронной техники", ул. Старых Большевиков, 5, Воронеж, 394033 Россия

*e-mail: samoylov@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.
После доработки 28.09.2021 г.
Принята к публикации 30.09.2021 г.

Методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии установлено, что предел термической стабильности тонких пленок PdO в атмосфере кислорода повышается от $T = 1083 \pm 5$ K до $T = 1133 \pm 5$ K с увеличением толщины исходных слоев Pd от 10 до 95 нм соответственно. В отличие от сплошных исходных слоев металлического палладия, наноструктуры Pd, образующиеся в результате полного термического разложения тонких пленок PdO, представляют собой совокупность изолированных друг от друга наноразмерных кристаллитов полусферической формы с явно выраженной огранкой. Методом рентгеновской дифракции установлено, что образующиеся кристаллиты Pd имеют преимущественные текстуры (111) и (100).

Ключевые слова: палладий, оксид палладия(II), наноструктуры, термическая стабильность, фазовые переходы, газовые сенсоры

DOI: 10.31857/S0002337X22010092

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованию газочувствительных свойств металлоксидных полупроводников с дырочным типом проводимости, например Cr_2O_3, Cu_2O и др., которые обладают большим потенциалом при их использовании в газовых сенсорах [1, 2].

Относительно недавние исследования газочувствительных свойств наноструктур на основе оксида палладия(II), который характеризуется *p*-типом проводимости [3–5], показали, что эти материалы могут успешно конкурировать с SnO_2, ZnO, In_2O_3, в особенности при детектировании газов с окислительными свойствами [2, 5]. Газовые сенсоры на основе наноструктур PdO различной морфологии обладают высокой чувствительностью, стабильностью сенсорного отклика, коротким периодом восстановления, а также хорошей воспроизводимостью сигнала датчика при детектировании в атмосферном воздухе угарного газа, водорода, паров летучих органических соединений, оксида азота(IV) и озона [6–13].

Оптимизации таких функциональных параметров газового сенсора, как чувствительность и селективность, можно добиться изменением температуры детектирования T_d [14–16]. При этом одним из важнейших критериев при выборе материала газового сенсора является его фазовая стабильность для всего интервала значений T_d [14–17]. Сведения о термической устойчивости оксида палладия(II), которые приводят авторы монографий по неорганической химии, достаточно противоречивы. Согласно этим данным, на воздухе оксид палладия(II) подвергается термическому разложению при $T = 1050–1170$ K [18–20]. Авторы [21, 22] сообщают, что оксидированием пленок металлического Pd толщиной ~35 нм на подложках SiO_2/Si(100) в атмосфере кислорода при $T_{ox} = 770–1070$ K были синтезированы однофазные нанокристаллические пленки PdO. Однако повышение температуры оксидирования до $T_{ox} = 1120$ K приводит к образованию гетерогенных образцов PdO + Pd [21, 22].

Целью работы является установление предела термической стабильности нанокристаллических пленок оксида палладия(II) в атмосфере кислорода в зависимости от толщины исходных слоев металлического палладия.

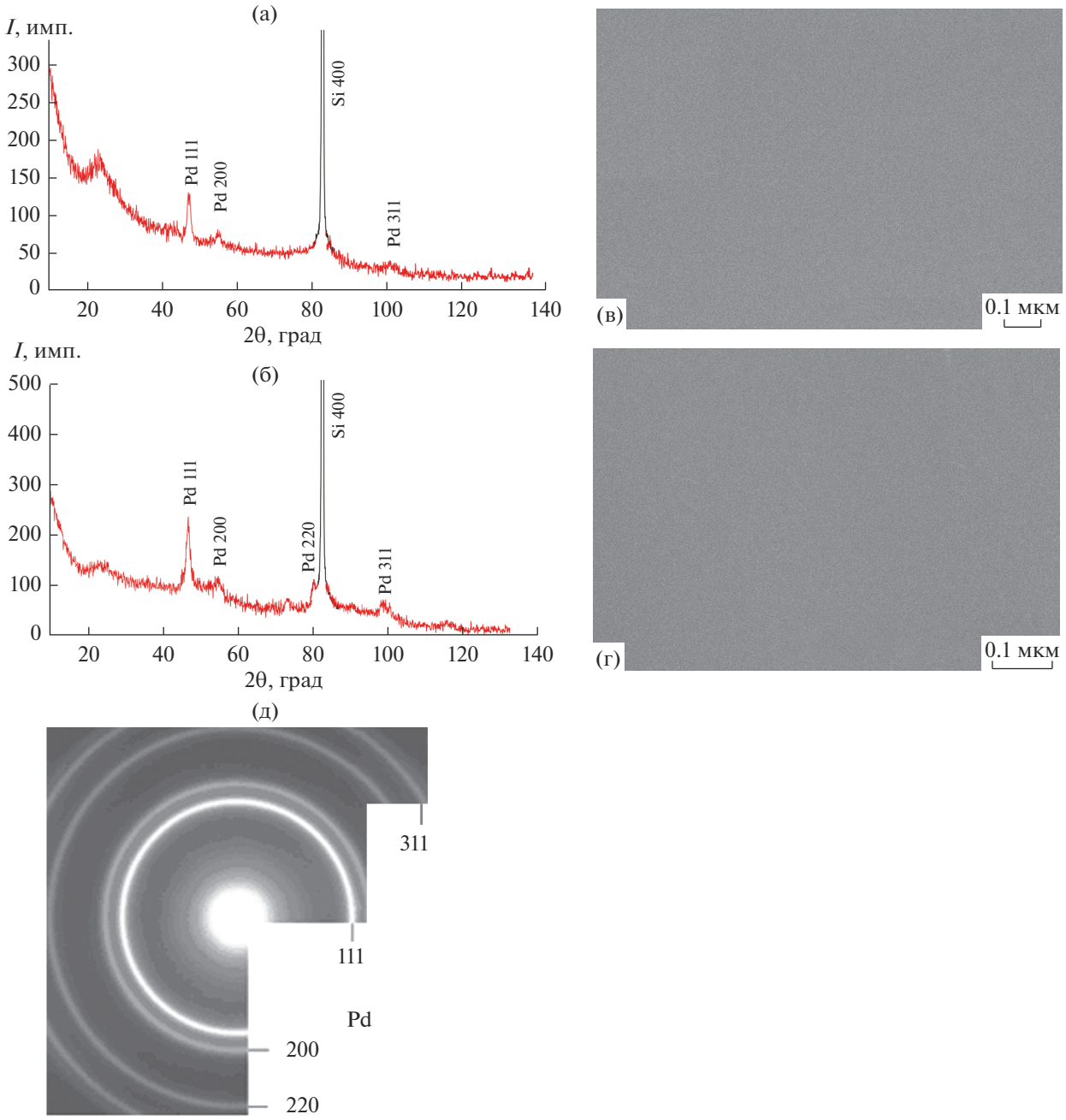

Рис. 1. Результаты исследования исходных гетероструктур $Pd/SiO_2/Si(100)$: а – дифрактограмма (толщина пленки Pd ~ 35 нм); б – дифрактограмма (толщина пленки Pd ~ 95 нм); в – РЭМ-изображение поверхности (толщина пленки Pd ~ 35 нм); г – РЭМ-изображение поверхности (толщина пленки Pd ~ 95 нм); д – электронограмма на просвет (толщина пленки Pd ~ 95 нм).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные пленки Pd толщиной $d \sim 10$, 35 и 95 нм (рис. 1) были получены методом термической сублимации палладиевой фольги с чистотой 99.99% в высоком вакууме (остаточное давление в камере $\sim 10^{-5}$ Па) на ненагретых подложках Si(100) с буферным слоем SiO_2 толщиной ~100 и 300 нм. Ранее установлено, что использование подложек Si(100) с буферным слоем SiO_2 толщиной ≥100 нм позволяет предотвратить взаимодействие Pd и Si с образованием силицидов палладия [21, 22].

Исходные гетероструктуры $Pd/SiO_2/Si(100)$ отжигали в атмосфере сухого кислорода при давлении $p(O_2) \sim 1.1 \times 10^5$ Па в проточном режиме с расходом кислорода 5 дм^3/ч (табл. 1).

Фазовый состав гетероструктур $Pd/SiO_2/Si(100)$ до и после отжига в атмосфере кислорода иссле-

довали методом рентгеновской дифрактометрии на приборах ДРОН-4-07 и Philips PANanalitical X'Pert с использованием CuK_α- и CoK_α-излучений. Дифрактограммы регистрировали с вращением образцов, при этом четко фиксируемый рефлекс 400 подложки Si(100) служил внутренним эталоном для предотвращения случайных погрешностей (рис. 1а, 1б).

Индицирование рентгеновских рефлексов подложки Si(100), а также пленок Pd и PdO проводили на основе международной базы данных [23–25].

Морфологию поверхности и сколы гетероструктур Pd/SiO_2/Si(100) до и после отжига в атмосфере кислорода изучали методом растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) с использованием прибора JEOL JCM 6380 LV при кратности увеличения от ×2000 до ×150000. Для исследования методом дифракции быстрых электронов (**ДБЭ**) пленки Pd отделяли от подложки SiO_2/Si(100) утонением подложки с помощью методики шарового шлифа с последующим химическим травлением слоя оксида кремния [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных рентгеновской дифрактометрии (рис. 1а, 1б) и дифракции быстрых электронов (рис. 1д) следует, что исходные пленки палладия различной толщины являются однофазными и поликристаллическими. Исследование морфологии поверхности полученных гетероструктур Pd/SiO_2/Si(100) методом РЭМ свидетельствует (рис. 1в, 1г), что использованный метод формирования слоев Pd обеспечивает сплошное покрытие поверхности подложки (поры и трещины отсутствуют).

Методом РФА изучен фазовый состав нанокристаллических образцов, полученных в результате отжига в атмосфере O_2 исходных пленок Pd различной толщины в интервале температур T_{ox} = = 1053–1153 K (рис. 2). Вследствие малой толщины пленок Pd и PdO интенсивность рентгеновских рефлексов представлена в логарифмической шкале, поскольку интенсивность пика Si 400 на два или три порядка величины превышает интенсивность пиков Pd и PdO. Результаты РФА обобщены в табл. 1.

Как следует из рис. 2б, 2д, а также из табл. 1, отжиг в атмосфере O_2 при $T > 1083$ K приводит к термическому разложению пленок PdO с образованием металлического Pd по уравнению

$$2\mathrm{PdO}(S) \xrightarrow{T > 1073\,\mathrm{K}} 2\mathrm{Pd}(S) + \mathrm{O_2}(G). \qquad (1)$$

На дифрактограммах таких образцов присутствуют рефлексы PdO и Pd (рис. 2б, 2д). Повышение температуры отжига в атмосфере O_2 приводит к полному разложению (деструкции) PdO с образованием металлического Pd (рис. 2в, 2е).

Таблица 1. Режим отжига в атмосфере кислорода пленок металлического Pd различной толщины и фазовый состав образцов после отжига

d_{Pd}, нм	τ_{ox}, мин	T_{ox}, K	Фазовый состав образцов
10 ± 2	120	1053	PdO
10 ± 2	120	1073	PdO
10 ± 2	120	1083	PdO + Pd
10 ± 2	120	1103	Pd
35 ± 5	240	1103	PdO
35 ± 5	240	1113	PdO
35 ± 5	240	1123	PdO + Pd*
35 ± 5	240	1133	Pd + PdO**
35 ± 5	240	1153	Pd
95 ± 5	360	1103	PdO
95 ± 5	360	1113	PdO
95 ± 5	360	1123	PdO
95 ± 5	360	1133	PdO + Pd*
95 ± 5	360	1143	Pd + PdO**
95 ± 5	360	1163	Pd

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

Установлено, что предел термической стабильности пленок PdO в атмосфере O_2, определенный как минимальная температура отжига, после которого на дифрактограммах одновременно обнаружены рефлексы PdO и Pd, зависит от толщины исходных слоев металлического палладия. Для пленок PdO, полученных оксидированием исходных слоев Pd толщиной ~10 нм, предел термической стабильности составляет 1083 ± 5 K (табл. 1). С увеличением толщины исходных слоев Pd до ~95 нм предел термической устойчивости пленок PdO смещается в сторону более высоких температур и составляет 1133 ± 5 K (табл. 1).

Для объяснения установленного повышения предела термической стабильности тонких пленок PdO с ростом толщины исходных слоев Pd были проведены РЭМ-исследования поверхности однофазных пленок PdO (рис. 3а, 3б) на подложках SiO_2/Si(100), а также образцов, полученных в результате термического разложения пленок PdO (рис. 3в–3е). Как видно на рис. 4, с ростом толщины исходных слоев Pd увеличиваются средние латеральные размеры кристаллитов PdO. Результаты статистической обработки РЭМ-изображений (рис. 3а, 3б, рис. 4) в сопоставлении с известными литературными данными представлены в табл. 2. На основании экспериментальных и литературных данных (табл. 2) можно предположить, что повышение температуры, соответствующей тер-

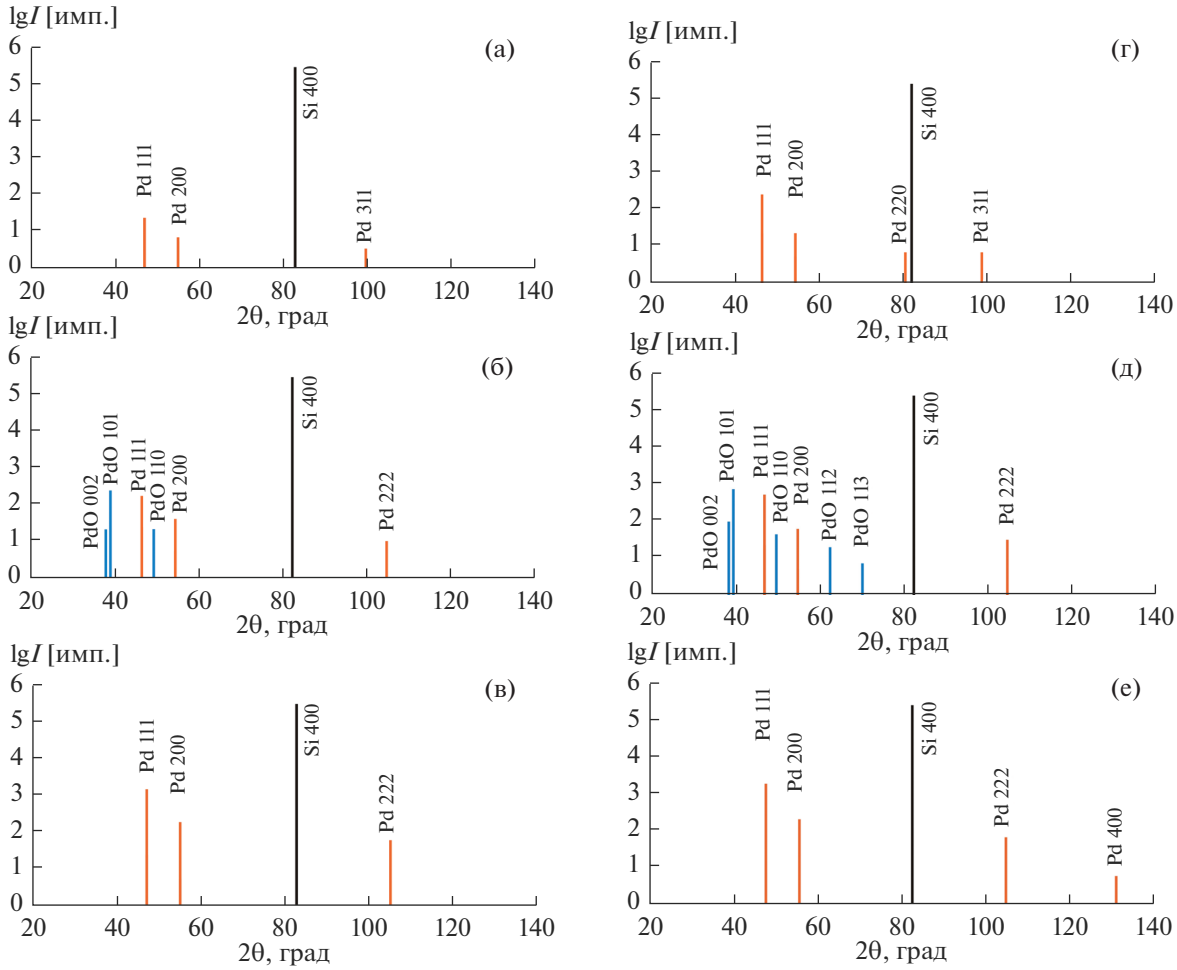

Рис. 2. Рентгеновские штрих-диаграммы, иллюстрирующие эволюцию фазового состава гетероструктур $Pd/SiO_2/Si(100)$ в процессе отжига в атмосфере кислорода (излучение CoK_α): а–в – толщина исходной пленки Pd ~ 35 нм; г–е – толщина исходной пленки Pd ~ 95 нм; а, г – исходные гетероструктуры $Pd/SiO_2/Si(100)$; б – отжиг при T_{ox} = 1123 K; в – T_{ox} = 1153 K; д – T_{ox} = 1133 K; е – T_{ox} = 1163 K.

модинамическому равновесию (1), обусловлено размерным эффектом, т.е. увеличением размеров кристаллитов, формирующих пленку PdO.

В результате термической деструкции пленок PdO морфология поверхности изученных образцов заметно меняется (рис. 3). При сопоставлении РЭМ-изображений исходных пленок Pd (рис. 1в, 1г) и образцов, полученных в результате полного разложения PdO (рис. 3в–3е), также установлены изменения морфологии поверхности. В результате термической деструкции пленок PdO, процессов коалесценции и собирательной рекристаллизации на поверхности подложек $SiO_2/Si(100)$ образуются изолированные друг от друга наноразмерные кристаллиты металлического Pd (рис. 3в–3е). Необходимо подчеркнуть, что факт разруше-

Таблица 2. Средний латеральный размер кристаллитов тонких и ультратонких пленок PdO, синтезированных оксидированием исходных слоев Pd при различных условиях

d_{Pd}, нм	τ_{ox}, мин	T_{ox}, K	l, нм	Метод анализа	Источник
10 ± 2	120	873	24–28	РЭМ, ПЭМ	[5]
35 ± 5	240	873	35–45	РЭМ, ПЭМ	[5]
35 ± 5	240	973	55 ± 5	РЭМ	Данная работа
95 ± 5	360	973	85 ± 5	РЭМ	Данная работа

Примечание. ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия.

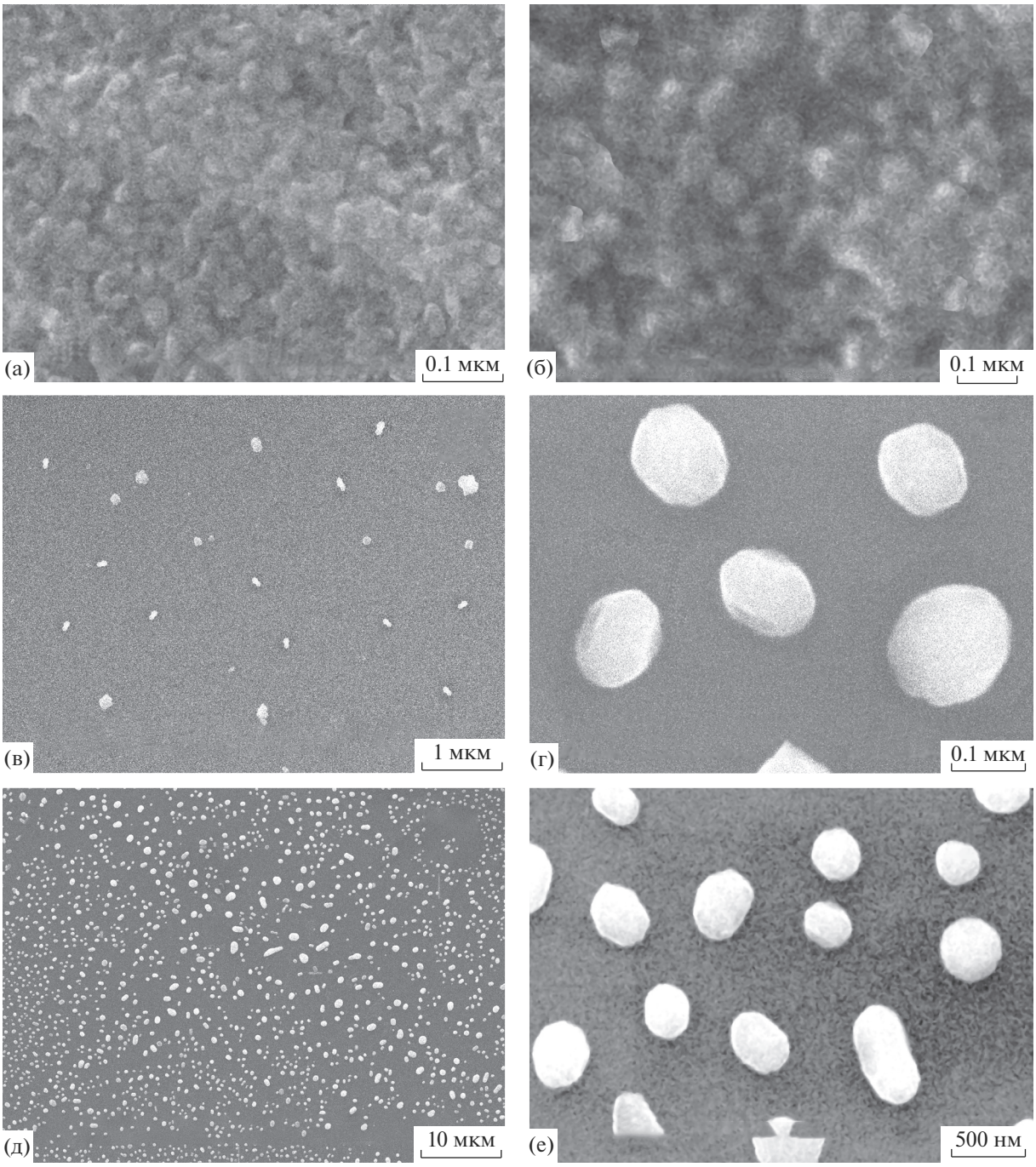

Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности гетероструктур $Pd/SiO_2/Si(100)$ после отжига в атмосфере кислорода: а – отжиг при $T_{ox} = 973$ K, $d_{Pd} \sim 35$ нм; б – $T_{ox} = 973$ K, $d_{Pd} \sim 95$ нм; в – $T_{ox} = 1103$ K, $d_{Pd} \sim 10$ нм; г – $T_{ox} = 1163$ K, $d_{Pd} \sim 95$ нм; д – $T_{ox} = 1153$ K, $d_{Pd} \sim 35$ нм; е – $T_{ox} = 1163$ K, $d_{Pd} \sim 95$ нм.

ния сплошного покрытия, характерного для исходных пленок Pd, установлен при температуре, которая практически на 700 K ниже точки плавления палладия ($T_m = 1825$ K) [27].

В большинстве случаев наноразмерные кристаллиты Pd имеют форму, близкую к полусферической (рис. 3в–3е). Поперечные сколы гетероструктур $Pd/SiO_2/Si(100)$, полученных в результате термической деструкции пленок PdO (рис. 5б), свидетельствуют о наличии огранки у кристаллитов металлического палладия. Ограничение кристаллитов Pd осуществляется либо параллельно поверхности подложки, либо под углами, значения которых близки к 45° (рис. 5б), что подтверждает установленное методом РФА наличие выра-

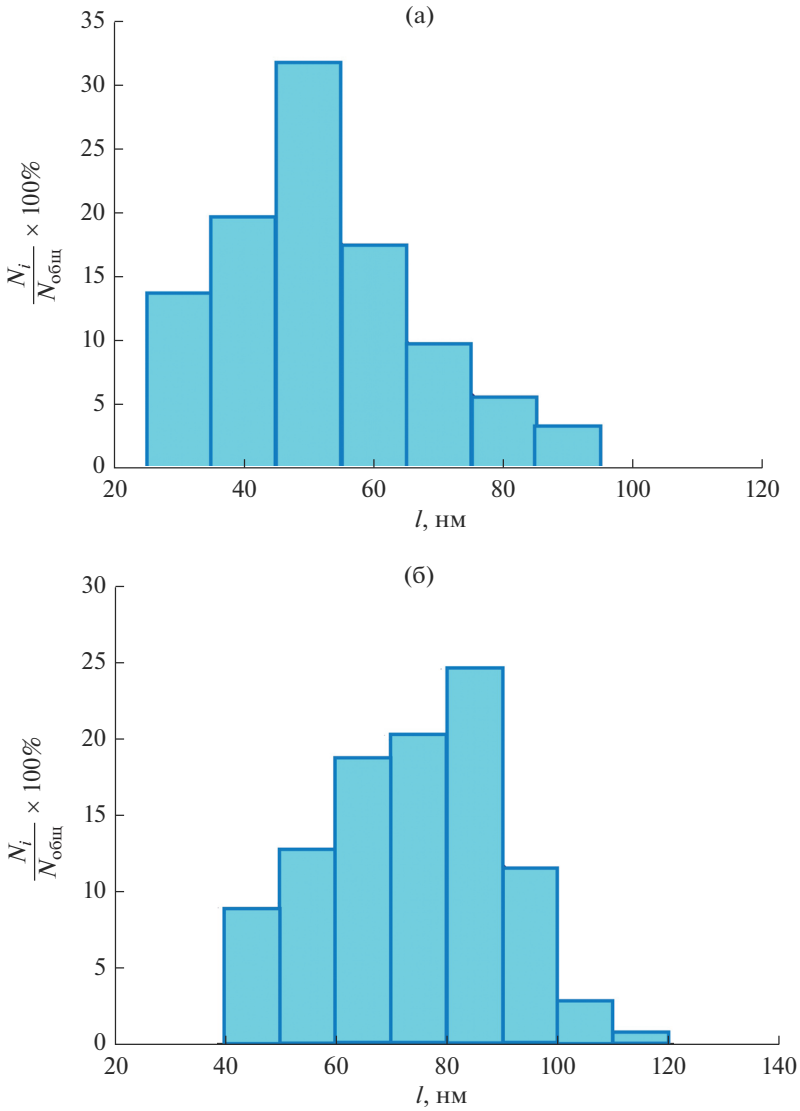

Рис. 4. Латеральные размеры кристаллитов однофазных пленок PdO, синтезированных термооксидированием в кислороде исходных пленок Pd при T_{ox} = 973 K: толщина исходной пленки Pd ~ 35 (а), ~95 нм (б).

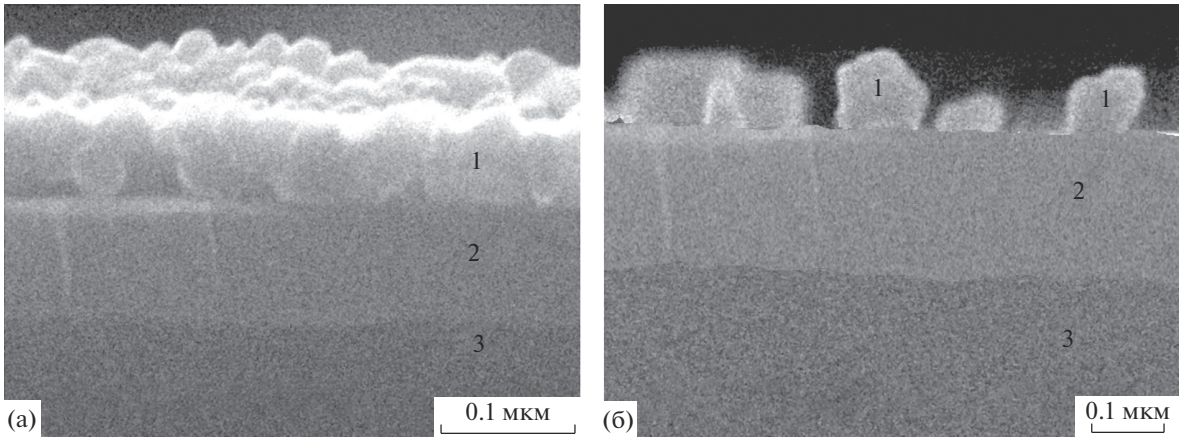

Рис. 5. РЭМ-изображения сколов гетероструктур $Pd/SiO_2/Si(100)$ после отжига в атмосфере кислорода: а – T_{ox} = 1073 K, d_{Pd} ~ 95 нм; 1 – пленка PdO, 2 – буферный слой SiO_2 (d ~ 100 нм), 3 – подложка Si(100); б – T_{ox} = 1153 K, d_{Pd} ~ 35 нм; 1 – нанокристаллиты Pd, 2 – буферный слой SiO_2 (d ~ 300 нм), 3 – подложка Si(100).

женной текстуры (100) и (111). Полученные данные о форме кристаллитов Pd и их текстуре коррелируют с результатами исследования процесса зародышеобразования при эпитаксии на подложках MgO(100) сверхтонких слоев Pd [28, 29]. В этих работах установлена форма кристаллитов Pd в виде усеченных октаэдров, что характерно для ряда металлов с ГЦК-решеткой. Как правило, поверхность таких кристаллитов формируют преимущественно грани (111) и (100). Авторы [28, 29] объясняют такую форму кристаллитов Pd балансом между поверхностной энергией кристаллита и энергией раздела между пленкой и подложкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РФА, ДБЭ и РЭМ установлено, что предел термической стабильности тонких пленок PdO повышается от 1083 ± 5 K при толщине исходной пленки Pd ~ 10 нм до 1133 ± 5 K при толщине исходной пленки Pd ~ 95 нм.

В отличие от сплошных исходных слоев наноструктуры Pd, образующиеся в результате полного термического разложения тонких пленок PdO, представляют собой совокупность изолированных друг от друга наноразмерных кристаллитов полусферической формы с явно выраженной огранкой.

Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что образующиеся наноразмерные кристаллиты Pd имеют преимущественную текстуру (111) и (100).

БЛАГОДАРНОСТЬ

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hyo-Joong Kim, Jong-Heun Lee*. Highly Sensitive and Selective Gas Sensors Using *p*-type Oxide Semiconductors: Overview // Sens. Actuators B. 2014. V. 192. P. 607–627.
2. *Samoylov A.M., Ryabtsev S.V., Popov V.N., Badica P.* Palladium (II) Oxide Nanostructures as Promising Materials for Gas Sensors // Novel Nanomaterials: Synthesis and Applications / Ed. George Kyzas. London: IntechOpen Publishing House, 2018. P. 211–229.
3. *Rey E., Kamal M.R., Miles R.B., Royce B.S.H.* The Semiconductivity and Stability of Palladium Oxide // J. Mater. Sci. 1978. V. 13. P. 812–816.
4. *García-Serrano O., Andraca-Adame A., Baca-Arroyo R., Peña-Sierra R., Romero-Paredes G.R.* Thermal Oxidation of Ultra Thin Palladium (Pd) Foils at Room Conditions // Proceedings of Electrical Engineering Computing Science and Automatic Control (CCE). 8th Int. Conf. (26–28 Oct. 2011). Mexico: Merida City, 2011. P. 456–460.
5. *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. V. 636. P. 751–759.
6. *Chiang Yu-Ju, Pan Fu-Ming*. PdO Nanoflake Thin Films for CO Gas Sensing at Low Temperatures // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 15593–15601.
7. *Yangong Zheng, Qiao Qiao, Jing Wang, Xiaogan Li, Jiawen Jian*. Gas Sensing Behavior of Palladium Oxide for Carbon Monoxide at Low Working Temperature // Sens. Actuators B. 2015. V. 212. P. 256–263.
8. *Choudhury Sipra, Bettya C.A., Bhattacharyyaa Kaustava, Saxenab Vibha, Bhattacharya Debarati*. Nanostructured PdO Thin Film from Langmuir-Blodgett Precursor for Room Temperature H_2 Gas Sensing // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 16997–17003.
9. *Рябцев С.В., Шапошник А.В., Самойлов А.М., Синельников А.А., Солдатенко С.А., Кущев С.Б., Иевлев В.М.* Тонкие пленки оксида палладия для газовых сенсоров // Докл. Академии наук. Сер. Физ. химия. 2016. Т. 470. № 5. С. 550–553.
10. *Ievlev V.M., Ryabtsev S.V., Shaposhnik A.V., Samoylov A.M., Kuschev S.B., Sinelnikov A.A.* Ultrathin Films of Palladium Oxide for Oxidizing Gases Detecting // Procedia Eng. 2016. V. 168. P. 1106–1109.
11. *Samoylov A., Ryabtsev S., Chuvenkova O., Ivkov S., Sharov M., Turishchev S.* Crystal Structure and Surface Phase Composition of Palladium Oxides Thin Films for Gas Sensors // SATF 2018. Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition. Proceeding Book. Izmir: Izmir Institute of Technology, 2018. P. 43–56.
12. *Ievlev V.M., Ryabtsev S.V., Samoylov A.M., Shaposhnik A.V., Kuschev S.B., Sinelnikov A.A.* Thin and Ultrathin Films of Palladium Oxide for Oxidizing Gases Detection // Sens. Actuators B. 2018. V. 255. № 2. P. 1335–1342.
13. *Kushchev S.B., Ryabtsev S.V., Soldatenko S.A., Sinel'nikov A.A., Dontsov A.I., Maksimenko A.A., Turaeva T.L.* On the Synthesis of PdO–RuO_2 Solid-Solution Thin Films by Thermal Oxidation and Investigation of Their Gas-Sensing Properties // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. P. 87–91.
14. *Yamazoe N.* Toward Innovations of Gas Sensor Technology // Sens. Actuators B. 2005. V. 108. P. 2–14.
15. *Korotcenkov G.* Handbook of Gas Sensor Materials. Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches. N.Y.: Springer, 2013. 442 p.
16. *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 // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 13. P. 1329–1347.
17. *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 // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 13. P. 1311–1338.
18. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. Т. 2. СПб.: Лань, 2003. 688 с.

19. *Wiberg E., Wiberg N., Holleman A.F.* Inorganic Chemistry. San Diego: Academic, 2001. 1884 p.

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

21. *Самойлов А.М., Ивков С.А., Пелипенко Д.И., Шаров М.К., Цыганова В.О., Агапов Б.Л., Тутов Е.А., Badica P.* Трансформация кристаллической структуры наноразмерных пленок палладия в процессе термического оксидирования // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1074–1080.

22. *Самойлов А.М., Пелипенко Д.И., Кураленко Н.С.* Расчет области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия(II) // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23. № 1. С. 62–72.

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

24. *Swanson H.E., Tatge E.* National Bureau of Standards (U.S.). 1953. Circ. 539, 1. P. 21. pdf card 27-1402.

25. *Grier D., McCarthy G.* PDF card 43-1024. Fargo: JCPDS-ICDD, 1991.

26. *Иевлев В.М., Кущев С.Б., Синельников А.А., Солдатенко С.А., Рябцев С.В., Босых М.А., Самойлов А.М.* Структура гетеросистем пленка SnO_2–островковый конденсат металла (Ag, Au, Pd) // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 7. С. 757–764.

27. *Emsley J.* The Elements. 3-d Edition. Oxford: Clarendon Press, 1998. 298 p.

28. *Henry C.R., Becker C.* Nucleation, Growth, and Organization of Metal Nanoparticles on Oxide Surfaces // Surface and Interface Science. V. 4. N.Y.: Wiley–VCH, 2014. P. 815–862.

29. *Revenant C., Leroy F., Lazzari R., Renaud G., Henry C.R.* Quantitative Analysis of Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering: Pd/MgO (001) Growth // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. 035411.