

УДК 539.216.2

## СИНТЕЗ ПЛЕНОК ТВЕРДОГО РАСТВОРА PdO–RuO<sub>2</sub> МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ И ИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

© 2019 г. С. Б. Кушев<sup>1, \*</sup>, С. В. Рябцев<sup>2</sup>, С. А. Солдатенко<sup>1</sup>,  
А. А. Синельников<sup>2</sup>, А. И. Донцов<sup>2</sup>, А. А. Максименко<sup>2</sup>, Т. Л. Тураева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, 394026 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, 394018 Воронеж, Россия

\*E-mail: kushev\_sb@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2018 г.

После доработки 08.04.2018 г.

Принята к публикации 08.04.2018 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии, дифракции быстрых электронов и дифракции быстрых электронов на отражение исследованы фазовые и структурные превращения в пленках твердого раствора Pd–Ru(7 ат. %) при термическом оксидировании в атмосфере кислорода в диапазоне температур 570–1070 К. Установлено, что с увеличением температуры оксидирования происходит изменение фазового состава в следующей последовательности: твердый раствор Pd–Ru(7 ат. %) → Pd–Ru(7 ат. %) + PdO + RuO<sub>2</sub> → PdO + RuO<sub>2</sub> → твердый раствор PdO–RuO<sub>2</sub>. Показано, что полное оксидирование пленок системы Pd–Ru(7 ат. %) с образованием однофазной пленки твердого раствора PdO–RuO<sub>2</sub> происходит при более высокой температуре (выше на 100 К) по сравнению с пленками чистого палладия. Впервые изучен резистивный отклик однофазных пленок оксида твердого раствора PdO–RuO<sub>2</sub> на озон в атмосфере воздуха, и показана перспектива использования этого материала в газовой сенсорике.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, фазовый состав, структура, оксидирование, оксид палладия, оксид рутения, твердый раствор, газочувствительные свойства.

**DOI:** 10.1134/S0207352819020082

### ВВЕДЕНИЕ

Оксидные полупроводниковые материалы занимают достойное место в современной полупроводниковой промышленности. Спектр их применения необычайно широк и разнообразен. Высокая термическая устойчивость, большие значения диэлектрической проницаемости, удельного сопротивления и пробивных напряжений, а также относительная простота получения пленок оксидов переходных металлов делают их перспективными для изготовления изолирующих слоев в схемах и приборах микроэлектроники. На их основе изготавливают нелинейные конденсаторы (варикапы и фотоварикапы), полевые транзисторы, электрические и тепловые переключатели, приборы с зарядовой связью, логические устройства [1]. Особую нишу оксиды металлов занимают в качестве материалов для активных элементов газовых датчиков [2]. Даже при отсутствии примесей многие оксиды проявляют заметную проводимость *n*-типа (SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) и небольшая их часть – *p*-типа (NiO, CuO, PdO, MnO<sub>3</sub>) [3, 4].

Оксид палладия PdO – один из наименее изученных в ряду полупроводниковых оксидов металлов. PdO характеризуется проводимостью *p*-типа с шириной запрещенной зоны 2.13–2.3 эВ, сильным оптическим поглощением в видимом диапазоне, высокой плотностью поверхностных состояний и относительно низкой работой выхода (3.9 эВ) [5, 6]. На сегодняшний день известно, что композитные пленки Pd–PdO используются только как селективные мембраны и как активные слои в сенсорных датчиках водорода и водяных паров [7, 8], а также в катализе [9]. Широкому применению оксида палладия в микроэлектронике, в частности как перспективного материала газовой сенсорике, препятствует нестабильность его электрофизических характеристик, тесно связанная с химической неустойчивостью данного соединения. Повысить химическую устойчивость PdO без ухудшения полупроводниковых свойств можно путем его модификации структурно по-

**Таблица 1.** Фазовый состав, ориентация и средний размер зерен  $D$  пленок Pd–Ru(7 ат. %), прошедших термический отжиг в атмосфере воздуха при различных температурах

$T$ , К	Фазовый состав	Текстура поверхности	$D$ , нм	Параметры решетки $a$ ; $c$ , нм
570	Твердый раствор Pd–Ru(7 ат. %), PdO, RuO <sub>2</sub>	[112]	8	0.304; 0.535
770	Твердый раствор Pd–Ru(7 ат. %), PdO, RuO <sub>2</sub>	[112], [001]	10	0.304; 0.535
870	PdO, RuO <sub>2</sub>	[001]	20	0.305; 0.535
1070	Твердый раствор PdO–RuO <sub>2</sub>	[001]	50	0.306; 0.534

добным оксидом металла с большей электроотрицательностью [10]. Ближайшим таким металлом является Ru. Еще одной причиной, сдерживающей применение PdO в полупроводниковой индустрии, является то, что его структура мало изучена, и она сильно зависит от условий синтеза. До сих пор не представлены доказательства того, что  $p$ -тип проводимости оксида палладия обусловлен структурными вакансиями металла.

Цель настоящей работы – исследование фазовых и структурных превращений в пленках Pd–Ru при термическом окислении, а также газочувствительных свойств синтезированных структур.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные металлические пленки толщиной около 50 нм получали методом магнетронного распыления в атмосфере Ag при давлении 0.1 Па спеченной мишени твердого раствора Pd–Ru(7 ат. %) и путем конденсации на подложки при температуре 300 К в высоковакуумной камере с турбомолекулярным насосом, обеспечивающим давление остаточной атмосферы не хуже  $10^{-4}$  Па. Скорость конденсации металлической пленки составляла  $1 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ . Окисление металлических пленок осуществляли методом термического отжига в атмосфере сухого кислорода ( $p = 10^5$  Па) при температурах 570, 770, 870, 1070 К в течение 1 ч.

Фазовый состав, структуру и субструктуру пленок определяли методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), дифракции быстрых электронов (ДБЭ) и дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) в электронных микроскопах Carl Zeiss Libra 120, ЭМВ-100БР и электронографе ЭГ-100. Интерпретацию электронограмм осуществляли с использованием данных международного банка порошковых ди-

фракционных стандартов JCPDS [11]. Распределение элементов по толщине контролировали методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС) при послойном ионном распылении на приборе ЭСО-3 с анализатором DESA-100.

Газочувствительные свойства пленок PdO исследовали на специальных тестовых поликорковых (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) подложках размером  $2 \times 3$  мм с платиновыми электродами.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Фазовый состав, структура и ориентация синтезированных пленок.** На рис. 1 представлены картина микродифракции, светлопольное и темнопольное ПЭМ-изображения, характеризующие фазовый состав и субструктуру исходной металлической пленки. Из анализа электронограммы и ПЭМ-изображений следует, что пленка состоит из одной фазы, имеющей ГЦК-решетку с параметром  $a = 0.389$  нм, соответствующим чистому Pd. Она характеризуется блочной нанокристаллической структурой с размерами блоков до 30 нм и размерами субзерен 0.6–5 нм. По данным ОЭС элементный состав исходных пленок соответствует твердому раствору Pd–Ru(7 ат. %) (приповерхностная область образцов обогащена углеродом и кислородом (рис. 2)). Как показано в [12], твердые растворы Pd–Ru формируются по типу замещения и образуют кристаллическую ГЦК-решетку с параметром, уменьшающимся с увеличением содержания Ru – от 0.389 нм для чистого Pd до 0.387 нм при 10 ат. % Ru. Для твердого раствора Pd–Ru(7 ат. %) ожидаемое значение параметра решетки составляет 0.388 нм. Отклонение параметра решетки твердого раствора в сторону увеличения, вероятно, связано с присутствием примеси водорода, не фиксируемой методом ОЭС. Известно, что Pd является хорошим геттером водорода и, как показано в [13], параметр ре-

<sup>1</sup> Мишень изготовлена в лаборатории Г.С. Бурханова в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова.

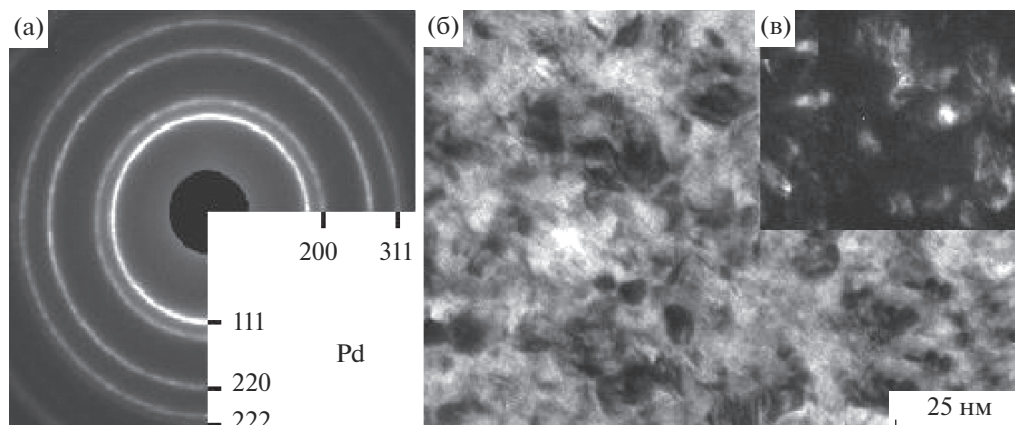


Рис. 1. Картина микродифракции (а), светлопольное (б) и темнопольное (в) ПЭМ-изображения исходной пленки состава Pd–Ru(7 ат. %).

сетки палладия, содержащего водород, изменяется от 0.3891 нм при содержании 2.5% водорода до 0.3894 нм при 3%.

Термический отжиг исходных пленок в атмосфере кислорода приводит к образованию оксидов Pd и Ru. На рис. 3 приведены фрагменты электронограмм и ПЭМ-изображения, характеризующие фазовый состав и структуру пленок, прошедших термический отжиг в атмосфере кислорода. Фазовый состав образцов для различных температур отжига по результатам ДБЭ представлен в табл. 1.

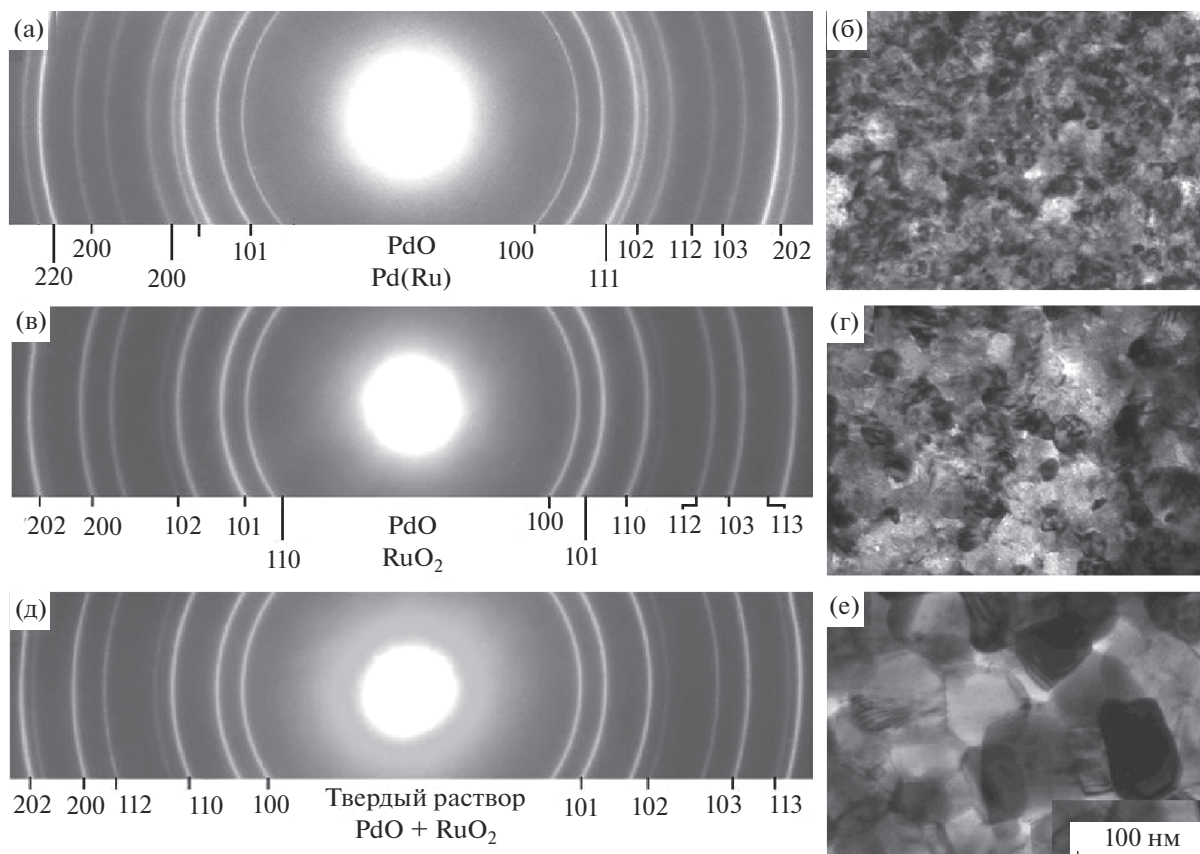
Как видно из табл. 1, после отжига при температуре 570 К пленки помимо твердого раствора Pd–Ru(7 ат. %) содержат фазу PdO (тетрагональная решетка,  $a = 0.3043$  нм,  $c = 0.5337$  нм (№ 43-1024)) [11]. Средний размер зерен каждой из фаз составлял  $\sim 8$  нм. Увеличение температуры отжига до 770 К приводит к образованию еще одной оксидной фазы – RuO<sub>2</sub> (тетрагональная решетка,  $a = 0.4491$  нм,  $c = 0.3107$  нм (№ 73-1469)) [11]). В результате отжига металлической пленки при 870 К происходит полное окисление с образованием двух оксидных фаз PdO и RuO<sub>2</sub>. Слабые интенсивности дифракционных колец, соответствующих RuO<sub>2</sub>, свидетельствуют о незначительном количестве этой фазы по сравнению с PdO. Дальнейшее увеличение  $T_{\text{отж}}$  до 1070 К приводит к образованию однофазных поликристаллических пленок PdO с измененными параметрами решетки, со средним размером зерен  $\sim 50$  нм. Изменение параметров решетки фазы PdO, очевидно, связано с растворением фазы RuO<sub>2</sub> в PdO и с образованием твердого раствора PdO–RuO<sub>2</sub> (система PdO–RuO<sub>2</sub> характеризуется непрерывной взаимной растворимостью [14]).

Полученные результаты показывают, что полное окисление пленок системы Pd–Ru(7 ат. %) происходит при более высокой температуре по сравнению с пленками чистого палладия [15]. Разность температур составляет  $\sim 100$  К, что свидетельствует о повышении активационного барьера образования PdO в присутствии Ru. Энтальпия образования PdO практически не изменяется [16]. Этот факт указывает на увеличение устойчивости PdO в восстановительной атмосфере.

Поскольку чувствительность газовых датчиков зависит от морфологии и ориентации поверхности, в настоящей работе методом ДБЭО были проведены исследования ориентации поверхностных слоев синтезируемых структур (рис. 4). Анализ электронограмм показал, что поверхностные области всех окисированных пленок текстурированы. Так, поверхность пленки, сформированной при 579 К, характеризуется основной текстурой зерен PdO [112] с угловым рассеянием более 20°. С увеличением температуры окисления наряду с текстурой [112] появляется тексту-



Рис. 2. Профили концентраций химических элементов, входящих в состав пленок Pd–Ru(7 ат. %), полученных методом магнетронного распыления.



**Рис. 3.** Фрагменты электронограмм (а, в, д) и ПЭМ-изображения (б, г, е) пленок Pd–Ru(7 ат. %), прошедших отжиг в среде кислорода при температурах 770 (а, б), 870 (в, г), 1070 К (д, е).

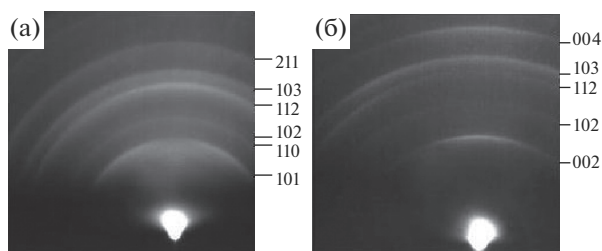
ра [001]. Первая текстура ослабевает, а вторая усиливается, и при  $T \geq 870$  К поверхность характеризуется только текстурой [001] с угловым рассеянием около  $20^\circ$ .

Характерной особенностью электронограмм пленок PdO является относительно высокая интенсивность дифракционных колец 100 и 102, не свойственная дифракции электронов на идеальной решетке PdO. Столь высокая интенсивность отражений может быть объяснена только присут-

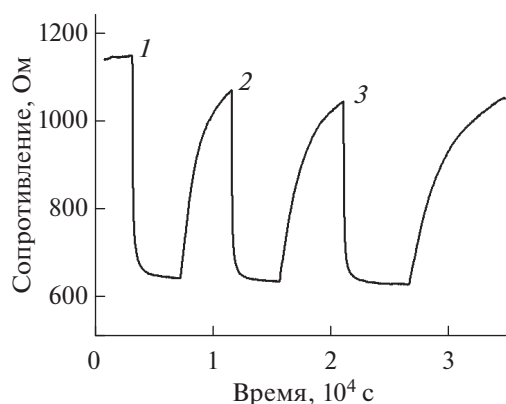
ствием структурных вакансий в катионной подрешетке, так как наибольший вклад в интенсивность отражений дает рассеяние электронов на ионах Pd [17]. Данное предположение хорошо согласуется с результатами [18], где на основе рассмотрения механизма термического оксидирования обоснована возможность образования вакансий в катионной подрешетке PdO, объясняющих проводимость *p*-типа в пленках PdO.

**Газосенсорные исследования.** В полупроводниках *p*-типа при хемосорбции газов с большим сродством к электрону приповерхностная область оказывается обогащенной основными носителями заряда. Электропроводность пленки при этом возрастает. Измерения электропроводности при хемосорбции восстановительных и окислительных газов, например водорода и кислорода, позволяют определить тип проводимости полупроводника.

В сенсорных экспериментах был использован озон — один из наиболее сильных окислителей. Исследования газочувствительных свойств проведены на тестовых структурах с пленкой PdO + RuO<sub>2</sub>, полученной термическим оксидирова-



**Рис. 4.** Электронограммы на отражение от поверхности пленок Pd–Ru(7 ат. %), прошедших отжиг при температурах: а – 570; б – 1070 К.



**Рис. 5.** Изменение сопротивления пленки PdO + RuO<sub>2</sub> (толщина ~80 нм) в зависимости от времени для различных концентраций озона в воздухе (измерения выполнены при температуре 470 К): 100 (1); 150 (2); 250 млрд<sup>-1</sup> (3).

нием пленки Pd–Ru(7 ат. %) при 870 К. Резистивный отклик пленки при температуре 470 К представлен на рис. 5.

Воспроизводимость отклика сенсорной структуры на основе пленок PdO + RuO<sub>2</sub> подтверждена повторными циклами измерений с теми же концентрациями озона в воздухе (100, 150, 250 млрд<sup>-1</sup>). Как видно из рис. 5, направление резистивного отклика на озон соответствует *p*-типу проводимости оксида палладия. Представленные данные о величине резистивного отклика, воспроизводимости и его кинетике свидетельствуют о высокой эффективности пленок PdO + RuO<sub>2</sub> при использовании в качестве газосенсорного материала в сравнении с другими материалами, применяемыми для детектирования газов с окислительными свойствами [19–21].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при термическом окислении пленок твердого раствора Pd–Ru(7 ат. %) с увеличением температуры происходит изменение фазового состава в следующей последовательности: твердый раствор Pd–Ru(7 ат. %) → Pd–Ru(7 ат. %) + PdO + RuO<sub>2</sub> → PdO + RuO<sub>2</sub> → твердый раствор PdO–RuO<sub>2</sub>. Показано, что полное окисление пленок системы Pd–Ru(7 ат. %) с образованием однофазной пленки твердого раствора PdO–RuO<sub>2</sub> происходит при более высокой температуре (выше на 100 К) по сравнению с пленками чистого палладия.

Поверхность оксидных пленок текстурирована: для фазы PdO — [112], а для оксида твердого раствора PdO–RuO<sub>2</sub> — [001].

Впервые изучен резистивный отклик оксидных пленок PdO + RuO<sub>2</sub> на озон в атмосфере воздуха, и показана перспектива использования этого материала в газовой сенсорике.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты исследований получены на оборудовании КЦ СЭХС Воронежского государственного технического университета и ЦКПНО Воронежского государственного университета. Работа выполнена в рамках государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности Минобрнауки РФ (проект № 4.7972.2017/8.9).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramanathan S.* Thin Film Metal-Oxides: Fundamentals and Applications in Electronics and Energy. Springer, 2010. 340 p.
2. *Irkha V.I., Vikiyin I.M.* // Naukovi pratsi ONAZ im. O.S. Popova. 2013. № 1. P. 49.
3. *Zhang S.B., Wie S.H., Zunger A.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 75201.
4. *Van de Krol R., Tuller H.L.* // Solid State Ionics. 2002. V. 150. P. 167.
5. *Rey E., Kamal M.R., Miles R.B., Royce B.S.N.* // J. Mater. Sci. 1978. V. 13. P. 812.
6. *McBride J.R., Hass K.C., Weber W.H.* // Phys. Rev. 1991. V. 44. P. 5016.
7. *Dolan M.D., Dave N.C., Ilyushechkin A.Y. et al.* // J. Membrane Sci. 2006. V. 285. P. 30.
8. *García-Serrano O., Peña-Sierra R., Romero-Paredes R.G., Perez-Bautista C.* // Proceed. 6<sup>th</sup> Intern. Conf. on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE 2009). P. 1.
9. *Cabezas M.D., Lamas D.G., Bellino M.G.* // Electrochem. Solid State Lett. 2009. V. 12. P. B34.
10. *Киселев Ю.М.* // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 1. С. 3.
11. JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 1998.
12. *Wu D., Kusada K., Kitagawa H.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2016. V. 17. № 1. P. 583.
13. *Коротеев Ю.М., Гимранова О.В., Чернов И.П.* // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 5. С. 842.
14. *Hrovat M., Bernik S., Kolar D.* // J. Mater. Sci. Lett. 1988. V. 7. P. 637.
15. *Рябцев С.В., Шапошник А.В., Самойлов А.М. и др.* // ДАН. Физ. химия. 2016. Т. 470. № 5. С. 550.
16. *Базилевский М.В., Фаустов В.И.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 7. С. 1185.
17. *Waser J., Levy H.A., Peterson S.W.* // Acta Crystallogr. 1953. V. 6. P. 661.
18. *García-Serrano O., Andraca-Adame A., Baca-Arroyo R.* // Proceed. 8<sup>th</sup> Intern. Conf. on Electrical Engineering,

- Computing Science and Automatic Control. (CCE 2011). P. 1.
19. *Spinelle L., Gerboles M., Villani M.G. et al.* // Sensors and Actuators. B. 2015. V. 215. P. 249.
20. *Kenanakis G., Vernardou D., Koudoumas E. et al.* // Sensors and Actuators. B. 2007. V. 124. P. 187.
21. *Zhou S., Fang X., Deng Z. et al.* // Sensors and Actuators. B. 2009. V. 143. № 1. P. 119.

## Synthesis of the PdO–RuO<sub>2</sub> Solid Solution Films by Thermal Oxidation and Their Gas-Sensitive Properties

S. B. Kushev, S. V. Ryabtsev, S. A. Soldatenko, A. A. Sinelnikov, A. I. Dontsov,  
A. A. Maksimenko, T. L. Turaeva

The phase and structural transformations in the films of Pd–Ru(7 at. %) solid solution under thermal oxidation in an oxygen atmosphere in a temperature range 570–1070 K were studied by transmission electron microscopy, high-energy electron diffraction, and reflection high-energy electron diffraction. With an increase in the oxidation temperature, the phase composition was found to change in the next sequence: solid solution Pd–Ru(7 at. %) → Pd–Ru(7 at. %) + PdO + RuO<sub>2</sub> → PdO + RuO<sub>2</sub> → solid solution PdO–RuO<sub>2</sub>. Complete oxidation of Pd–Ru(7 at. %) films to form a single-phase film of PdO–RuO<sub>2</sub> solid solution was shown to take place at a higher temperature (higher by 100 K) than pure palladium films. For the first time, the resistive response of single-phase films of PdO–RuO<sub>2</sub> solid solution oxide to ozone in an air atmosphere was studied and the prospect of using this material in gas sensorics was shown.

**Keywords:** thin films, phase composition, structure, oxidation, palladium oxide, ruthenium oxide, solid solution, gas sensitive properties.