



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006115277/28, 03.05.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.05.2006

(45) Опубликовано: 10.09.2007 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2143677 C1, 27.12.1999. RU 2274853  
C1, 20.04.2006. SU 1247734 A1, 30.07.1986. RU  
96111537 A, 20.10.1998. EP 1020721 A1,  
19.07.2000. US 5624640 A, 29.04.1977.Адрес для переписки:  
620051, г.Екатеринбург, 5, а/я 113, пат.пов.  
Т.Е. Стахровской

(72) Автор(ы):

Марков Вячеслав Филиппович (RU),  
Поликарпова Юлия Сергеевна (RU),  
Миронов Михаил Пантелеймонович (RU),  
Маскаева Лариса Николаевна (RU),  
Родин Валерий Николаевич (RU),  
Соловьев Леонид Сергеевич (RU),  
Берг Борис Викторович (RU),  
Потапов Виктор Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ГОУ ВПО "Уральский государственный  
технический университет-УПИ" УГТУ-УПИ (RU)(54) ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ДЕТЕКТОРА  
ОКСИДОВ АЗОТА И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Полупроводниковый материал для селективного детектора оксидов азота содержит в качестве чувствительного элемента тонкую пленку на основе сульфида свинца, нанесенного на диэлектрическую подложку. При этом чувствительный элемент дополнительно содержит сульфид кадмия в виде твердого раствора с сульфидом свинца. Соотношение кадмия и свинца в твердом растворе сульфидов  $Cd_xPb_{1-x}S$  задают диапазоном изменения  $x=0.133 \pm 0.07$ . Также предложен способ получения полупроводникового материала для селективного детектора оксидов азота, который заключается в одностадийном формировании чувствительной пленки, селективно

адсорбирующей оксиды азота. Формирование пленки осуществляется путем осаждения ее на диэлектрическую подложку из реакционного раствора, содержащего соли свинца и кадмия, тиомочевину, трехзамещенный лимоннокислый натрий, гидроокись аммония при концентрации, моль/л:  $Pb(CH_3COO)_2$  0.04,  $Na_3C_6H_5O$  0.3,  $NH_4OH$  0.4,  $CS(NH_2)_2$  0.6,  $CdCl_2$  0.005÷0.10. Техническим результатом данного изобретения является получение полупроводникового материала для селективного детектора оксидов азота, характеризующегося высокой чувствительностью и высокой динамичностью отклика чувствительного слоя к газам для разных условий замера. 2 н. и 2 з.п. ф-лы, 4 табл., 3 ил.

RU 2 305 830 C1

RU 2 305 830 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006115277/28, 03.05.2006**(24) Effective date for property rights: **03.05.2006**(45) Date of publication: **10.09.2007 Bull. 25**

Mail address:

**620051, g.Ekaterinburg, 5, a/ja 113, pat.pov.  
T.E. Stakhrovskoj**

(72) Inventor(s):

**Markov Vjacheslav Filippovich (RU),  
Polikarpova Julija Sergeevna (RU),  
Mironov Mikhail Pantelejmonovich (RU),  
Maskaeva Larisa Nikolaevna (RU),  
Rodin Valerij Nikolaevich (RU),  
Solov'ev Leonid Sergeevich (RU),  
Berg Boris Viktorovich (RU),  
Potapov Viktor Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**GOU VPO "Ural'skij gosudarstvennyj  
tehnicheskij universitet-UPI" UGTU-UPI (RU)**

(54) **SEMICONDUCTOR SENSITIVE MEMBER TO SELECTIVE DETECTOR OF NITROGEN OXIDES AND METHOD FOR PRODUCING IT**

(57) Abstract:

FIELD: manufacture of semiconductor material for selective detector of nitrogen oxides.

SUBSTANCE: semiconductor material for selective detector includes as sensitive member film on base of lead sulfide applied onto dielectric substrate. Sensitive member contains in addition cadmium sulfide in the form of solid solution with lead sulfide. Relation of cadmium and lead in hard solution of sulfides  $Cd_xPb_{1-x}S$  is set in changing range  $x = 0.133 \pm 0.07$ . Method for producing semiconductor material for selective detector of nitrogen oxides comprises steps of single-stage formation of sensitive film

selectively adsorbing nitrogen oxides. Such film is deposited on dielectric substrate from reaction solution containing lead and cadmium salts, thiourea, three substituted sodium citrate, ammonium hydroxide with concentration, mol/l:  $Pb(CH_3COO)_2$ , - 0.04;  $Na_3C_6H_5O_7$ , - 0.3;  $NH_4OH$ , - 0.4;  $H_2S$  - 0.6;  $CdCl_2$ , - 0.05.

EFFECT: possibility for producing semiconductor material for selective detector of nitrogen oxides having high sensibility and high dynamics of response of sensitive layer to gases at different detection condition.

4 cl, 3 tbl, 3 dwg

Изобретение относится к газоаналитическому приборостроению, а именно к созданию устройств детектирования газов на основе полупроводниковых чувствительных элементов, и может быть использовано для разработки высокоизбирательных газоанализаторов и сигнализаторов содержания оксидов азота в отходящих газах энергетических котлов, металлургических агрегатов, различных топливосжигающих устройств, в воздухе населенных пунктов и промзон, для других задач экологического контроля.

Известно несколько разновидностей пленочных детекторов оксидов азота, получаемых различными способами. У большинства из них газочувствительный элемент изготовлен на основе оксидов, в частности оксида олова, требующих высокотемпературных методов получения. Однако главной проблемой таких сенсоров является низкая избирательность к оксидам азота. Для повышения избирательности сенсоров такого типа выбирают оптимальную для каждого случая рабочую температуру или легирующую добавку. При этом интервал рабочих температур находится в диапазоне 423-1173 К и может значительно снижать срок эксплуатации и надежность сенсорного элемента, а также усложняет его конструкцию [Арутюнян В.М. Микроэлектронные технологии - магистральный путь для создания твердотельных сенсоров. // Микроэлектроника, 1991, т.20, №4, с.331-355].

Использование для детектирования оксидов азота чувствительных элементов на основе фталоцианинов, формируемых вакуумным напылением, отличающихся высокой избирательностью и чувствительностью, по мнению авторов, встречает значительные затруднения ввиду сложности и необратимости взаимодействия их с газами [Пахомов Г.А., Пахомов Л.Г. Багрев А.М. Взаимодействие  $\text{NO}_2$  с тонкими пленками фталоцианинов кобальта. // Хим. физика, 1995, т.14, №2, с.108-117].

Предложен полупроводниковый чувствительный элемент для определения оксидов азота на основе  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , позволяющий селективно адсорбировать газ в присутствии паров воды и кислорода, однако он отличается сложным многостадийным и высокотемпературным способом изготовления [Савенков А.С., Марющенко А.И., Ушаков Н.М. и др. Полупроводниковый элемент для анализа оксидов азота. // Авт.св. СССР, №1247734, МКИ G01N 27/02, опубли. БИ 1986, №28].

Известен чувствительный элемент для селективного детектора оксидов азота, полученный одностадийным химическим осаждением на диэлектрическую подложку тонкой пленки сульфида свинца. Формирование пленки осуществляется из реакционной смеси, содержащей соль свинца, тиомочевину, трехзамещенный лимоннокислый натрий, гидроокись аммония, хлористый, бромистый или йодистый аммоний в мольном соотношении 1:12:7:80:(2-6). Процесс осаждения осуществляется в течение 60-100 мин. При этом на подложке формируется пленка, фазовый состав которой соответствует сульфиду свинца. Осаждение основано на реакции гидролитического разложения тиомочевины в щелочной среде с образованием сульфид-ионов и их последующего взаимодействия с ионами свинца. Введение в реакционную смесь трехзамещенного лимоннокислого натрия уменьшает скорость протекания реакции синтеза сульфида свинца за счет образования прочных комплексных ионов свинца с цитрат-ионами, что обеспечивает устойчивый рост пленки  $\text{PbS}$  на подложке до толщины 0,5-1,0 мкм. Введение в реакционную смесь галогеносодержащих солей создает условия для легирования полупроводниковой пленки галогенами, что обеспечивает за счет явления суперкомпенсации носителей полупроводникового материала высокую чувствительность и избирательность синтезируемой пленки к оксидам азота [патент РФ №213677]. Известно использование в качестве диэлектрической подложки ситаллов [В.В.Пасынков, В.С.Сорокин. Материалы электронной техники // С.Петербург: Лань, 2001. 368 с].

Этот чувствительный элемент на основе легированного  $\text{PbS}$  для определения оксидов азота, выбранный в качестве прототипа, позволяет селективно определять  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  в присутствии паров воды,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , однако отличается чувствительностью в малом диапазоне концентраций оксидов азота, относительно высокой их пороговой концентрацией обнаружения и сравнительно низкими динамическими характеристиками.

Технической задачей данного изобретения является получение полупроводникового

чувствительного элемента для селективного детектора оксидов азота (NO и NO<sub>2</sub>), характеризующегося высокой чувствительностью и высокой динамичностью отклика к газам чувствительного слоя для разных условий замера.

Решение поставленной задачи достигается тем, что полупроводниковый чувствительный элемент для селективного детектора оксидов азота содержит пленку на основе сульфида свинца, нанесенную на диэлектрическую подложку. При этом чувствительный элемент дополнительно содержит сульфид кадмия в виде твердого раствора с сульфидом свинца, а соотношение кадмия и свинца в твердом растворе сульфидов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S задают диапазоном изменения x от 0.133±0.07. В качестве подложки используют пористое стекло (ПС) с интервалом значений размера пор 2-200 нм (не менее 95% общего объема пор) и удельной поверхностью не менее 10 м<sup>2</sup>/г.

Для этого применяется способ получения полупроводникового чувствительного элемента для селективного детектора оксидов азота, который заключается в одностадийном формировании пленки, селективно адсорбирующей оксиды азота. При этом формирование пленки осуществляется путем осаждения ее на диэлектрическую подложку из реакционного раствора, содержащего соли свинца и кадмия, тиомочевину, трехзамещенный лимоннокислый натрий, гидроокись аммония при концентрации, моль/л; Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 0.04, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> 0.3, NH<sub>4</sub>OH 0.4, CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 0.60, CdCl<sub>2</sub> 0.005-0.10.

Температуру формирования синтеза чувствительного слоя выбирают в диапазоне 353±20 К. При температуре, меньшей 333 К, пленка или не образуется, или образуется слишком тонкая (менее 0.3 мкм) и обедненная по кадмию, при температуре, большей 373 К, процесс, осложненный кипением, требует корректировки состава раствора.

Изменение соотношения сульфидов металлов в пленке позволяет варьировать состав и свойства детектора и, как следствие этого, создавать более высокую в разных условиях замера чувствительность и избирательность синтезируемой пленки к оксидам азота. В качестве реакции на адсорбцию газов принято изменение ее омического сопротивления.

При варьировании состава реакционной смеси установлен диапазон оптимальных соотношений солей свинца и кадмия, обеспечивающих для полупроводникового материала наибольшие значения отклика к газам. Значение отклика выражается соотношением: «разность исходного сопротивления (R<sub>o</sub>) и сопротивления после контакта с газом (R<sub>t</sub>) к исходному сопротивлению слоя»,  $\left( \frac{R_o - R_t}{R_o} \right)$ . Значение концентрации оксидов азота в

газовоздушной смеси, находящейся в контакте с полупроводниковой пленкой, коррелирует с этой величиной.

Максимальные значения соотношения  $\frac{R_o - R_t}{R_o}$  установлены для твердых растворов

Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S при изменении x в диапазоне 0.133±0.07. Эти соотношения реализуются варьированием концентрации хлорида кадмия в реакционной смеси в диапазоне от 0.005 до 0.10 моль/л. При x, большем, чем 0.203, и при x, меньшем, чем 0.063, величина отклика полупроводникового чувствительного элемента к присутствию газов резко снижается.

Следует отметить, что при сравнении величины отклика пленок установлено, что максимальной чувствительностью к оксидам азота обладают слои, осажденные из реакционной смеси, содержащей хлорид кадмия, и представляющие собой твердый раствор замещения Cd<sub>0.133</sub>Pb<sub>0.867</sub>S. Возможно, это связано с текстурой и морфологией пленок. При этом наиболее чувствительные слои твердого раствора на подложке из пористого стекла с вышеуказанными характеристиками обеспечивают устойчивое обнаружение NO<sub>2</sub> в воздухе при концентрации 0.02 мг/м<sup>3</sup>, что значительно ниже величины, полученной при использовании ситалловых подложек, и меньше справочного значения ПДК (0.085 мг/м<sup>3</sup>).

Использование пористого стекла с вышеуказанными характеристиками в качестве

подложки, кроме всего прочего, обеспечивает высокую динамичность отклика пленок особенно на начальной стадии контакта с газами. Так величина отклика пленок, синтезированных на пористом стекле, уже за 40 с контакта с любой исследованной концентрацией газа составляет 80-90% от максимального значения.

5 Этот факт может быть использован для уменьшения времени определения содержания газа в анализируемой среде путем ограничения времени контакта сенсора с газом без значительного уменьшения точности анализа.

На фиг.1 приведено изменение отклика пленок PbS (I) по прототипу (кривые 2, 3) и пленок  $Cd_{0.133}Pb_{0.867}S$ , осажденных на пористом стекле (кривые 1, 2) и ситалле (кривая 3) от концентрации в воздухе диоксида азота. Температура синтеза пленок 353 К. Время контакта пленок с газом 2 мин.

Из фиг.1 следует, что для пленок, синтезированных на пористом стекле, величина отклика, выражающегося в относительном изменении их омического сопротивления слоя, существенно выше, чем для пленок, осажденных на ситалле. Причем для твердого раствора замещения  $Cd_{0.133}Pb_{0.867}S$  отклик имеет максимальное значение, чем для прототипа при использовании той или другой подложек.

На фиг.2 приведено изменение величины отклика  $Cd_{0.133}Pb_{0.867}S$  от времени их контакта с газовой смесью, содержащей  $NO_2$ ,  $mg/m^3$ : 10 кривая (1), 50 кривая (2), 200 кривая (3) и 600 кривая (4). Состав реакционной смеси,  $mol/l$ :  $Pb(CH_3COO)_2$  0.04,  $Na_3C_6H_5O_7$  0.30,  $NH_4OH$  4.0,  $CS(NH_2)_2$  0.60,  $CdCl_2$  0.06. Подложка - пористое стекло. Температура синтеза 353К. Для сравнения приведена та же зависимость по прототипу для пленки, нанесенной на ситалл, при концентрации  $NO_2$  200  $mg/m^3$  (кривая 5).

На фиг.3 изображены зависимости изменения отклика пленок о времени контакта с  $NO - 220 mg/m^3$ : для сульфида свинца, легированного иодом (кривая 2) и  $Cd_{0.133}Pb_{0.867}S$ , осажденных на пористом стекле (кривая 1) и, для сравнения, сульфида свинца на ситалловой подложке (кривая 3). Из анализа кривых видно, что наибольший отклик имеют пленки  $Cd_{0.133}Pb_{0.867}S$ , осажденные на ПС. На пористом стекле наиболее резкое изменение отклика пленок происходит в интервале 5-15 с, а равновесное состояние наступает в среднем по истечении 5 мин. Кроме того, выявлено, что для заявленного чувствительного элемента минимальное пороговое значение концентрации монооксида азота, надежно определяемое в течение 25 с, составляет около 0.1  $mg/m^3$ .

Синтезированный чувствительный элемент в виде пленки твердого раствора сульфидов свинца и кадмия обладает большей чувствительностью и лучшими динамическими характеристиками к оксидам азота по сравнению с прототипом. Данные факты позволяют использовать этот чувствительный элемент в качестве перспективного сенсора для экологически значимых концентраций  $NO$  и  $NO_2$  в воздухе.

При превышении содержания сопутствующих газов ( $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CH_4$ ) над концентрацией оксидов азота в смеси в десятки и даже сотни раз ошибка детектирования не превышает  $\pm 3$  отн.%. Оптимальными рабочими температурами полученного по указанной технологии полупроводникового материала являются 283-343 К. Для конкретной газовой смеси рабочая температура должна превышать температуру «точки росы» во избежание конденсации влаги на поверхности чувствительного элемента. Полнота регенерации чувствительного элемента после предыдущего измерения обеспечивается восстановлением в воздушной среде в течение 40-60 мин. Для уменьшения времени регенерации может быть осуществлен кратковременный (до 1 мин) нагрев чувствительного элемента до 353-373 К. Чувствительный и полупроводниковый элемент сохраняет свои характеристики на протяжении нескольких сотен циклов «измерение-регенерация».

В табл. 1 и 2 приведено сравнение характеристик прототипа и предложенного технического решения. В табл. 3 приведено сравнение величины отклика пленок для материалов с заявленными характеристиками и характеристиками, находящимися вне заявленного диапазона.

Таким образом, изменение материала подложки, состава реакционной смеси и соответственно состава пленки по сравнению с прототипом привело к улучшению

чувствительности полученных пленок к оксидам азота, а также к более высоким их динамическим характеристикам. Кроме того, у предложенных полупроводниковых чувствительных элементов значительно ниже, чем у прототипа, пороги обнаружения оксидов азота: 0.1 мг/м<sup>3</sup> - по монооксиду азота и 0.2 мг/м<sup>3</sup> - по диоксиду азота.

5 Чувствительный элемент предлагаемого состава получается одностадийным формированием чувствительного слоя в виде пленки, которая образуется путем осаждения ее на диэлектрическую подложку - пористое стекло - из реакционного раствора, содержащего соли свинца и кадмия, тиомочевину, трехзамещенный лимоннокислый натрий, гидроокись аммония при концентрации, моль/л: Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 0.04, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> 10 0.3, NH<sub>4</sub>OH 0.4, CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 0.60, CdCl<sub>2</sub> 0.005-0.10. Процесс осаждения пленки осуществляется в течение 60-100 мин при температуре 333-373 К. При этом на подложке формируется пленка толщиной до 1 мкм, фазовый состав которой соответствует твердому раствору сульфидов свинца и кадмия. Влияние на состав и свойства пленки конкретных условий формирования представлены в табл.4.

15 Таблица 1

Зависимость изменения отклика пленок от времени контакта с диоксидом азота при концентрации 200 мг/м<sup>3</sup>

Время, с	$\frac{R_o - R_t}{R_o}$	
	Ситалл - PbS(l) (прототип)	ПС-Cd <sub>0.133</sub> Pb <sub>0.867</sub> S
0	0	0
5	0.25	0.79
10	0.40	0.85
15	0.45	0.87
20	0.50	0.88

25 Таблица 2

Зависимость изменения отклика пленок при 298 К от концентрации оксида азота при времени контакта 3 мин

Концентрация, мг/м <sup>3</sup>	Ситалл PbS(l) - (прототип)	ПС Cd <sub>0.133</sub> Pb <sub>0.867</sub> S
0	0	0
10	-	0.82
20	0.20	-
50	0.30	0.89
100	0.50	-
200	0.65	0.93
300	0.72	-
400	0.78	0.96

35 Таблица 3

Изменение отклика пленок твердых растворов, нанесенных на различные подложки  $\left(\frac{R_o - R_t}{R_o}\right)$ , при контакте с концентрацией диоксида азота 200 мг/м<sup>3</sup> в течение 3 мин\*

Ситалл -PbS(l) -(прототип)	ПС 1)- Cd <sub>0.133</sub> Pb <sub>0.867</sub> S	ПС 2)- Cd <sub>0.133</sub> Pb <sub>0.867</sub> S	ПС 3)- Cd <sub>0.133</sub> Pb <sub>0.867</sub> S	ПС 1)- Cd <sub>0.203</sub> Pb <sub>0.797</sub> S	ПС 1)- Cd <sub>0.063</sub> Pb <sub>0.757</sub> S	ПС 1)- Cd <sub>0.055</sub> Pb <sub>0.945</sub> S	ПС 3)- Cd <sub>0.3</sub> Pb <sub>0.7</sub> S
0.65	0.93	0.70	0.58	0.69	0.67	0.45	0.12

40

1) пористое стекло имеет 95% пор в диапазоне 2-200 нм, удельную поверхность 100 м<sup>2</sup>/г;  
 2) пористое стекло имеет 80% пор в диапазоне 2-200 нм, удельную поверхность 20 м<sup>2</sup>/г;  
 3) пористое стекло имеет 99% пор в диапазоне 2-200 нм, удельную поверхность 6 м<sup>2</sup>/г;

45 \*Приемлемым считаем  $\frac{R_o - R_t}{R_o}$  более 0.65.

50 Таблица 4

Влияние условий формирования пленки чувствительного элемента на ее состав (величину x в соотношении Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S)

№ п/п	Условия формирования					Состав пленки x в Cd <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S	Отклик пленки при времени контакта 3 мин при концентрации NO <sub>2</sub> 50 мг/м <sup>3</sup>
	Концентрация в растворе CdCb, моль/л	T, К	Удельная поверхность пор, м <sup>2</sup> /г	Доля пор в диапазоне 2-200 нм, %	Время формирования, мин		
1	0.053	353	65	95	80	0.130	0.84

2	0.053	353	90	98	80	0.133	0.89
3	0.024	333	65	98	80	0.072	0.70
4	0.005	370	65	98	100	0.063	0.65
5	0.100	363	10	95	60	0.203	0.62
6	0.006	353	6	80	100	0.049	0.35
7	0.003	353	65	95	100	0.041	0.30
8	0.120	353	65	95	60	0.020	0.25

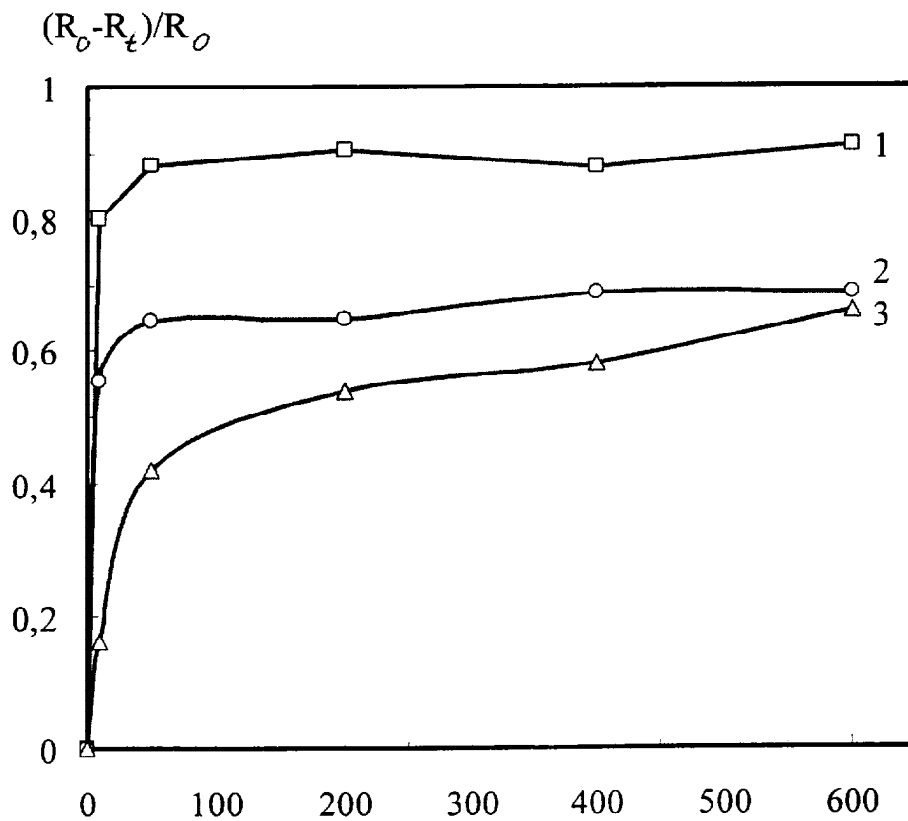
#### Формула изобретения

1. Полупроводниковый чувствительный элемент для селективного детектора оксидов азота, содержащий тонкую пленку на основе сульфида свинца, нанесенную на диэлектрическую подложку, отличающийся тем, что пленка дополнительно содержит сульфид кадмия в виде твердого раствора с сульфидом свинца, при этом соотношение кадмия и свинца в твердом растворе сульфидов  $Cd_xPb_{1-x}S$  задают диапазоном изменения  $x=0,133\pm 0,07$ .

2. Полупроводниковый чувствительный элемент по п.1, отличающийся тем, что в качестве подложки используют пористое стекло с диапазоном изменения размера пор 2-200 нм (не менее 95% общего объема пор) и удельной поверхностью не ниже 10 м/г.

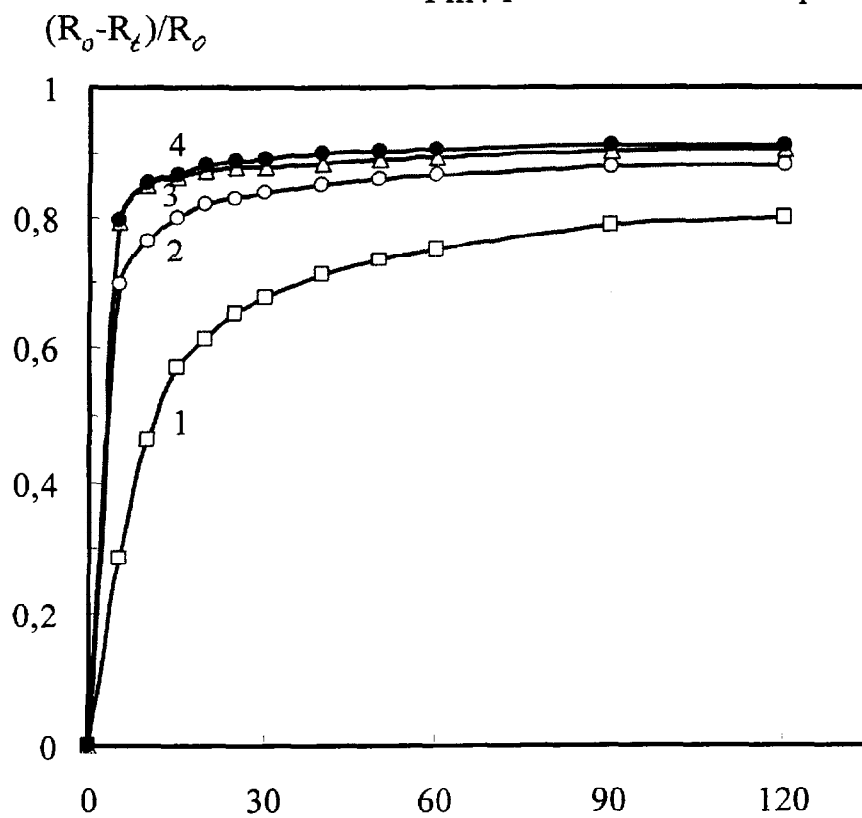
3. Способ получения полупроводникового чувствительного элемента для селективного детектора оксидов азота, заключающийся в одностадийном формировании пленки, селективно адсорбирующей оксиды азота, отличающийся тем, что формирование пленки осуществляется путем осаждения ее на диэлектрическую подложку из реакционного раствора, содержащего соли свинца и кадмия, тиомочевину, трехзамещенный лимоннокислый натрий, гидроокись аммония при концентрации, моль/л:  $Pb(CH_3COO)_2$  0,04,  $Na_3C_6H_5O_7$  0,3,  $NH_4OH$  0,4,  $CS(NH_2)_2$  0,60,  $CdCl_2$  0,005±0,10.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что температуру формирования пленки выбирают в диапазоне  $353\pm 20$  К.



Фиг. 1

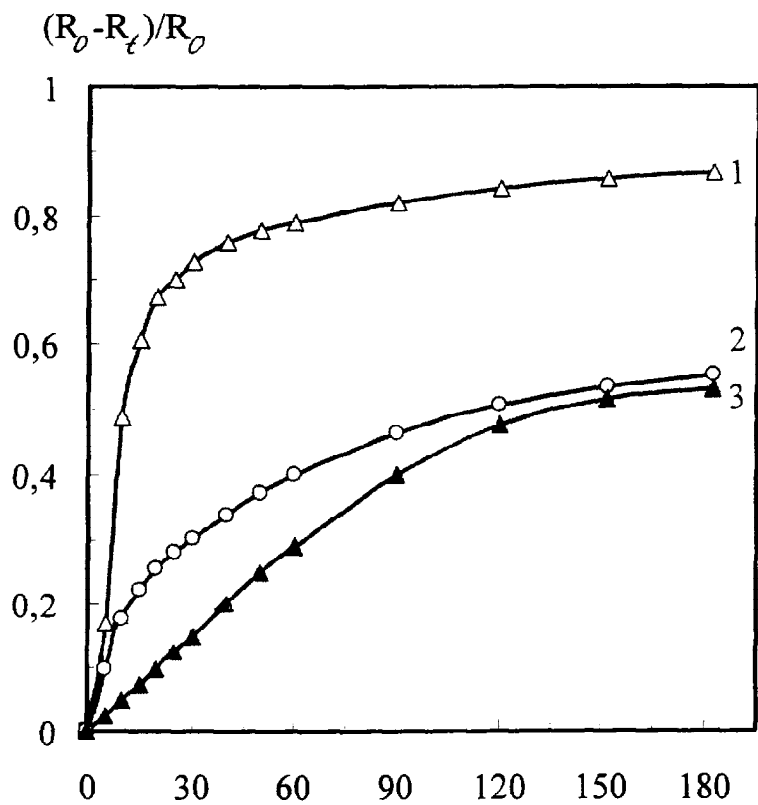
Время, с



Фиг. 2

Время, с





Фиг. 3

Время, с





**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

**(12) ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

---

**ММ4А - Досрочное прекращение действия патента СССР или патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе**

(21) Регистрационный номер заявки: **2006115277**

Дата прекращения действия патента: **04.05.2008**

Извещение опубликовано: **10.06.2010**      БИ: **16/2010**

---

**RU 2 305 830 C1**

**RU 2 305 830 C1**