

воздействии. Для  $\text{SnO}_2$  десорбция кислорода сопровождается увеличением концентрации электронов, т.е. увеличением проводимости, а в случае  $\text{CuO}$  она сопровождается уменьшением концентрации дырок, т.е. уменьшением проводимости. На участке десорбции «слабосвязанного» кислорода преобладает влияние увеличения концентрации электронов в  $\text{SnO}_2$ . Следующее из этого увеличение проводимости носит более ярко выраженный характер, чем для чистого  $\text{SnO}_2$ , что объясняется меньшей концентрацией свободных носителей заряда. Область сильного изменения проводимости начинается при больших парциальных давлениях, чем в  $\text{CuO}$  и  $\text{SnO}_2$ , и сопровождается более плавным изменением (увеличением) проводимости за счет того, что вклад влияния уменьшения концентрации дырок в  $\text{CuO}$  на проводимость образца становится более существенным. Более того, при дальнейшей десорбции кислорода уменьшение проводимости за счет уменьшения концентрации дырок в  $\text{CuO}$  начинает превалировать над увеличением проводимости за счет увеличения концентрации электронов в  $\text{SnO}_2$ , что в итоге приводит к смене типа проводимости двухфазной системы  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  с  $n$ - на  $p$ -проводимость. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что при адсорбции-десорбции кислорода на поверхности тонких пленок  $\text{SnO}_2$  и  $\text{CuO}$  наблюдаются два характерных участка в изменении проводимости. В двухфазных пленках  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  в области низких парциальных давлений кислорода наблюдается эффект смены типа проводимости. Пленки всех составов практически не изменяют свои электрофизические параметры при изменении парциального давления кислорода в довольно широком диапазоне, что является существенным фактором при детектировании различных газовых компонентов в кислородсодержащих средах с переменным парциальным давлением кислорода.

Авторы благодарят дипломника Березняцкого А.В. за участие в работе.

УДК 546.814+539.23

Н.Я. Шишкин, О.А. Чеботарь, О.И. Курбачев,  
Д.В. Косов, Л.А. Башкиров, И.М. Жарский  
(БГТУ, г. Минск)

### СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СЛОЕВ $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ГАЗАМ

С целью создания пленок с заданной чувствительностью и селективностью газовых сенсоров на основе оксидов металлов используют введение легирующих добавок. Однако интерес также представляют

смешанные оксидные системы (т.е. иначе - системы на основе твердых растворов или гомогенных смесей оксидов), которые могут иметь свойства, не характерные для каждого из них в отдельности.

Нами изучены оксидные тонкопленочные композиции на основе  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  с содержанием меди - 10, 20, 30, 40, 50 ат.% по отношению к олову. Диаграмма состояния данной оксидной системы имеет простую эвтектику с точкой эвтектики при температуре  $1222^\circ\text{C}$  и содержанием  $\text{CuO}$  2.13 масс. %. Возможность использования  $\text{SnO}_2$  с малыми добавками  $\text{CuO}$  для детектирования серосодержащих газов изучена ранее. В ряде работ обнаружена высокая чувствительность двухфазных керамических образцов  $\text{SnO}_2+5\%\text{CuO}$  к присутствию  $\text{H}_2\text{S}$ . Однако исследования сенсорных свойств тонких пленок  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  с высоким содержанием оксида меди в литературе отсутствуют.

**Методика эксперимента.** Тонкие оксидные двухфазные пленки  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  получали термическим окислением смешанного металлического слоя при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Напыление слоя производили на стационарной установке ВУП-5М при давлении рабочего газа (аргона) в интервале от 0.1 до 2 Па.

В качестве мишени использовали металлическое гранулированное олово марки «ч.д.а.», в поверхность которого мозаичным способом вплавливали медь марки «ч.д.а.» таким образом, чтобы получить концентрацию меди 10, 20, 30, 40, 50 ат.% по отношению к олову с учетом коэффициентов распыления. В качестве подложек применяли предварительно очищенную слоду-мусковит ( $\text{KH}_2\text{Al}(\text{SiO}_3)_3$ ). На слой методом магнетронного распыления наносились платиновые токосъемные контакты, терморезистор (лицевая сторона) и нагреватель (обратная сторона) толщиной 250 нм. Для улучшения адгезии платины к поверхности предварительно напыляли слой тантала толщиной 50 нм. Все операции напыления производили через соответствующие металлические маски. Толщина полученных пленок составляла 45-50 нм. Измерение толщины производилось с использованием профилографа-профилометра и микроинтерферометра МИИ-4.

Исследования сенсорных характеристик образцов производили на измерительной установке с рабочим объемом  $1100\text{ см}^3$ , в который помещали образец. С помощью калибратора В1-13 задавали постоянное напряжение между контактами и снимали ток в цепи, который затем пересчитывали в проводимость слоя. Ток измеряли цифровым вольтметром В7-40/5. Нагрев пленки производили пропуском тока через платиновый нагреватель с помощью стабилизированного источника питания ТЕС-42. Температуру контролировали по показаниям терморезистора, предварительно откалиброванного по хромель-алюмелевой термопаре. Газы ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ )

смешанные оксидные системы (т.е. иначе - системы на основе твердых растворов или гомогенных смесей оксидов), которые могут иметь свойства, не характерные для каждого из них в отдельности.

Нами изучены оксидные тонкопленочные композиции на основе  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  с содержанием меди- 10, 20, 30, 40, 50 ат.% по отношению к олову. Диаграмма состояния данной оксидной системы имеет простую эвтектику с точкой эвтектики при температуре  $1222^\circ\text{C}$  и содержанием  $\text{CuO}$  2.13 масс. %. Возможность использования  $\text{SnO}_2$  с малыми добавками  $\text{CuO}$  для детектирования серосодержащих газов изучена ранее. В ряде работ обнаружена высокая чувствительность двухфазных керамических образцов  $\text{SnO}_2+5\%\text{CuO}$  к присутствию  $\text{H}_2\text{S}$ . Однако исследования сенсорных свойств тонких пленок  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  с высоким содержанием оксида меди в литературе отсутствуют.

**Методика эксперимента.** Тонкие оксидные двухфазные пленки  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  получали термическим окислением смешанного металлического слоя при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Напыление слоя производили на стационарной установке ВУП-5М при давлении рабочего газа (аргона) в интервале от 0.1 до 2 Па.

В качестве мишени использовали металлическое гранулированное олово марки «ч.д.а.», в поверхность которого мозаичным способом вплавляли медь марки «ч.д.а.» таким образом, чтобы получить концентрацию меди 10, 20, 30, 40, 50 ат.% по отношению к олову с учетом коэффициентов распыления. В качестве подложек применяли предварительно очищенную слюду-мусковит ( $\text{KH}_2\text{Al}(\text{SiO}_3)_3$ ). На слой методом магнетронного распыления наносились платиновые токосъемные контакты, терморезистор (лицевая сторона) и нагреватель (обратная сторона) толщиной 250 нм. Для улучшения адгезии платины к поверхности предварительно напыляли слой тантала толщиной 50 нм. Все операции напыления производили через соответствующие металлические маски. Толщина полученных пленок составляла 45-50 нм. Измерение толщины производилось с использованием профилографа-профилометра и микроинтерферометра МИИ-4.

Исследования сенсорных характеристик образцов производили на измерительной установке с рабочим объемом  $1100\text{ см}^3$ , в который помещали образец. С помощью калибратора В1-13 задавали постоянное напряжение между контактами и снимали ток в цепи, который затем пересчитывали в проводимость слоя. Ток измеряли цифровым вольтметром В7-40/5. Нагрев пленки производили пропусканием тока через платиновый нагреватель с помощью стабилизированного источника питания ТЕС-42. Температуру контролировали по показаниям терморезистора, предварительно откалиброванного по хромель-алюмелевой термопаре. Газы ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ )

подавали в рабочий объем с помощью шприца в количестве, необходимом для получения заданной концентрации. Температуру максимальной чувствительности (рабочую температуру датчика) определяли путем последовательного установления определенной температуры детектирования (20-350 °С) и напуска одинакового количества анализируемого газа. После снятия воздействия газа образец выдерживали до полного восстановления его проводимости при данной температуре. Быстродействие определяли как время, необходимое для выхода значения тока на величину, составляющую 90% от максимального значения.

Образцы с содержанием оксида меди более 10% демонстрируют высокое сопротивление, непригодное для надежных измерений. Зависимость чувствительности и быстродействия образца  $\text{SnO}_2$ -(10 ат.% CuO) к воздушной среде, содержащей 1 об.% CO, от температуры детектирования показывает, что при комнатной температуре проводимость тонкопленочного образца  $\text{SnO}_2$ -(10 ат.% CuO) практически не чувствительна к CO и отношение  $G_{\text{CO}}/G_{\text{возд}}$ , где  $G_{\text{CO}}$  - проводимость пленки в CO содержащей среде,  $G_{\text{возд}}$  - проводимость на воздухе, не превышает 1.2. С ростом температуры детектирования растет и чувствительность, достигая своего максимума ( $G_{\text{CO}}/G_{\text{возд}}=3.55$ ) при температуре 300 °С, которая и принята за рабочую. С дальнейшим ростом температуры чувствительность образца уменьшается. CO, адсорбируясь на поверхности пленки, взаимодействует с адсорбированным отрицательно заряженным кислородом с образованием адсорбированного комплекса  $\text{CO}_2^-$ , также отрицательно заряженного. Далее десорбируется  $\text{CO}_2$ , сбрасывая электрон в зону проводимости. Время срабатывания датчика, составляющее при комнатной температуре ~5 мин, с ростом температуры детектирования непрерывно уменьшается, причем после 300 °С это уменьшение незначительно (53 с при 300 °С и 50 с при 350 °С).

Аналогичный ход зависимостей наблюдается и при изменении концентрации CO в воздухе.

Авторы благодарят аспиранта Лутина В.Г. и дипломника Березняцкого А.В. за участие в работе.

УДК 669.018.95

Н.А. Дубинский  
(ВГТУ, г. Витебск)

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ (КЭМ)

Коррозионная стойкость покрытия является одним из самых главных свойств композиционных электрохимических материалов. Известно, что