



УДК 47.09.29: 31.15.35

Особенности формирования металлооксидных пористых структур в золь-гель системах $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ и $\text{SiO}_2 - \text{CoO}$

Левицкий В.С., Максимов А.И., Мараева Е.В., Мошников В.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург*

Леньшин А.С.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 28.11.2011 г.

Аннотация

В работе рассмотрены особенности применения метода тепловой десорбции азота для исследования удельной поверхности пористых материалов и наноструктур в системах $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ и $\text{SiO}_2 - \text{CoO}$. Показано, что исследование металлооксидных наноматериалов методом тепловой десорбции позволяет выработать технологические режимы получения образцов с наибольшей удельной поверхностью.

Ключевые слова: пористые материалы, наноструктуры, металлооксиды, удельная поверхность, золь-гель технология

Applying of nitrogen thermal desorption method for studying the specific surface area of porous materials and nanostructures in $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ and $\text{SiO}_2 - \text{CoO}$ systems is reported. It is shown that the investigation of metal oxide nanomaterials by thermal desorption method allows one to reveal the process conditions for obtaining the patterns with the highest specific surface area.

Keywords: Porous materials, nanostructures, metallic oxides, specific surface area, sol-gel technology

Введение

Пористые материалы имеют ряд несомненных преимуществ, делающих их незаменимыми во многих областях науки и техники, в том числе в медицине, химической промышленности, катализе, газовой сенсорике, водородной энергетике. Контроль параметров таких материалов является необходимым условием для создания эффективных приборов на их основе. Физические и химические свойства поверхности материалов являются определяющими для успешного применения каталитических систем. Для контроля свойств поверхности наноматериалов, помимо распространенных методов оптической, сканирующей зондовой, растровой электронной микроскопии, применяется метод тепловой десорбции азота,

позволяющий исследовать процессы адсорбции-десорбции и оценивать величину удельной поверхности материалов и наноструктур [1, 2].

В настоящее время одним из наиболее удобных способов получения композиционных материалов с высокой степенью пористости является золь-гель процесс [3-5]. Многие вопросы, связанные с условиями синтеза и свойствами ксерогелей в металлооксидных золь-гель системах, достаточно хорошо изучены [3], [5-7], однако данные о связи характера пористости, удельной поверхности наноконкомпозитов с условиями их формирования представлены в литературе недостаточно широко.

Целью работы, результаты которой представлены в статье, является исследование влияния состава и условий формирования материалов золь-гель систем $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ и $\text{SiO}_2 - \text{CoO}$ на величину удельной поверхности образующихся ксерогелей.

Металлооксидные пористые композиты являются перспективным типом материалов для формирования каталитических систем, использующихся в химической технологии, медицине, устройствах контроля окружающей среды, водородной энергетике и др. [6-8]. При этом поверхность, доступная для тех или иных молекул, является одним из ключевых параметров каталитического материала, так как развитость поверхности и наличие большого количества адсорбционных центров являются определяющими факторами, необходимым для эффективной работы катализатора.

Эксперимент

Все исследуемые образцы были получены методом золь-гель технологии. Синтез золь проводился путем смешивания исходных компонентов при комнатной температуре. Исходными материалами для синтеза растворов-золь служили: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЭОС), в качестве растворителя (дисперсионной среды) использовался $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ – бутиловый спирт. Порошки ксерогелей для исследования удельной поверхности были приготовлены путем перевода растворов-золь в гели с последующей сушкой при 100°C и термообработкой от 300 до 600°C в течение 1 часа.

Исследование процессов адсорбции – десорбции и измерение удельной поверхности материалов проводилось с использованием прибора серии Сорби (ЗАО «МЕТА», Новосибирск). Принцип работы прибора основан на сравнении объемов газа-адсорбата, поглощаемого исследуемым образцом, и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью [9]. В качестве газа-адсорбата использовался азот. Для измерения объема адсорбированного газа применяется метод тепловой десорбции. Определение удельной поверхности проводится по методу Брунауэра, Эммета, Теллера [10-12] при четырех различных относительных парциальных давлениях газа-адсорбата ($P/P_0 = 0.06; 0.09; 0.15; 0.2$).

Перед измерениями все образцы подвергались предварительной обработке с использованием станции подготовки образцов SorbiPrep. Предварительная подготовка заключается в нагревании материала в потоках инертного газа (гелия) для освобождения образца от воды, адсорбированной им из воздуха. Станция позволяет задавать температуру и время нагрева в диапазоне $50 - 400^\circ\text{C}$, $0 - 99$ мин.

Обсуждение результатов

Исследование удельной поверхности материалов в системе $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$.

Для исследования влияния температурно-временных режимов получения на величину удельной поверхности ксерогелей были приготовлены растворы-золи в системе $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ определенного состава. После перевода растворов в гели проводилась их сушка при комнатной температуре и термическая обработка при температурах 300 и 600 °С.

В результате отжигов при 300 °С порошки, высушенные при комнатной температуре, приобретали черный цвет. Последующий отжиг при $T = 550 - 600$ °С приводил к возвращению цвета к исходному белому. Причинами изменения цвета порошков при $T = 300$ °С являются пиролиз остатков органических компонентов, заключающийся в разрыве углеродных связей с образованием чистого углерода, а также промежуточное формирование монооксида олова. Последующий отжиг порошков на воздухе, в присутствии кислорода, приводит к активному взаимодействию углерода с кислородом с образованием углекислого газа, который удаляется в атмосферу, и к доокислению олова до SnO_2 .

Увеличение продолжительности отжигов при высоких температурах также приводило к уменьшению удельной поверхности порошков ксерогелей. По всей видимости, причиной этого является протекающий процесс рекристаллизации и увеличение размеров кристаллитов, а также спекание порошка с образованием крупных агрегатов и, как следствие, уменьшение количества пор и поверхности материала.

Для исследования концентрационной зависимости удельной поверхности были выбраны материалы золь-гель системы $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ с различным содержанием диоксида олова (0...100 %), полученные при прочих одинаковых условиях синтеза (рН среды, температурно-временные режимы сушки и термообработки, тип растворителя).

На рисунке 1 приведена зависимость удельной поверхности нанокompозитов золь-гель системы $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$, отожженных при 600 °С, от содержания фазы SnO_2 .

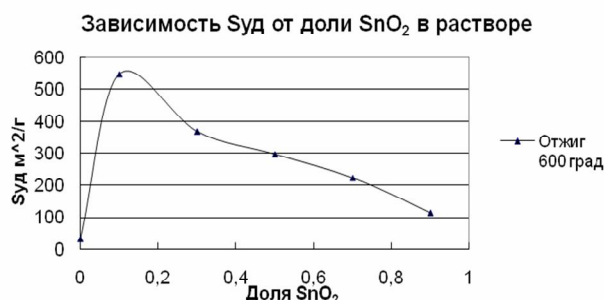


Рис. 1. График зависимости удельной площади поверхности от доли SnO_2 в растворе

Характер концентрационной зависимости воспроизводился при исследовании нескольких партий ксерогелей, следовательно, можно считать, что полученная зависимость удельной поверхности отражает закономерность, общую для золь-гель системы $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$.

Как видно из рис. 1, по характеру изменения удельной поверхности ксерогелей от состава полученную зависимость можно условно разделить на две области. В каждой из областей экспериментальные точки можно аппроксимировать линейными функциями. В одной из них, отвечающей низкому содержанию олова в

системе от 0 до 10 % SnO_2 , наблюдается резкий рост удельной поверхности ксерогелей при добавлении диоксида олова. Вторая область (10...100 % SnO_2) соответствует постепенному спаду значения удельной поверхности при увеличении доли SnO_2 .

Остановимся сначала на результатах исследования нанокомпозитов, полученных на основе ТЭОС (100 % SiO_2). Как видно из рисунка 1, ксерогели этого состава имеют низкую удельную поверхность, около $50 \text{ м}^2/\text{г}$. Золь-гель процесс на основе ТЭОС достаточно хорошо изучен. Из данных литературы [3], [10], [13] следует, что в поликремневой кислоте, образующейся в растворе ТЭОС, атомы кремния связаны силоксановыми связями $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$. Продуктом полимеризации являются мицеллы, поверхность которых при $\text{pH} > 3,5$ несет отрицательный заряд, препятствующий образованию связей между глобулами при их столкновениях.

В условиях $\text{pH} > 7$, когда отрицательный заряд на поверхности мицелл весьма значителен, глобулы с течением времени продолжают расти без агрегации вплоть до размеров 100 - 200 нм. Конечный ксерогель в этом случае представляет собой структуру, состоящую из частиц сферической или овальной формы аморфного диоксида кремния и имеет малую удельную поверхность.

Приведенные выше сведения позволяют объяснить причину низких значений удельной поверхности ксерогелей, сформированных на основе ТЭОС в наших условиях, соответствующих высоким значениям $\text{pH} > 8$. Добавление раствора аммиака в определенный момент созревания геля вызывало быструю коагуляцию глобул в агрегаты, выпадающие в осадок. Визуально можно было наблюдать процесс студнеобразования (желеобразования). В этом случае можно считать, что гель имеет бидисперсную пористую структуру: его первичная пористость образована промежутками между рыхло упакованными первичными глобулами, вторичная пористость - пространством между агрегатами.

Известно [10], [11], [14], что объем пор в моноглобулярной дисперсной системе (SiO_2) зависит от размера глобул и плотности их упаковки, размер пор — от промежутков между глобулами и агрегатами. Исходя из низких значений удельной поверхности порошков ксерогелей, сформированных на основе ТЭОС, можно сделать вывод о том, что основными видами пор в данных условиях являются макро- и мезопоры.

Подобное заключение о причине низкой удельной поверхности можно сделать и в отношении монодисперсной системы (SnO_2), соответствующей другому краю диаграммы SiO_2 - SnO_2 (рисунок 1).

При добавлении в исходный раствор-золь небольшого количества раствора соли олова (в соотношении $\text{SiO}_2 : \text{SnO}_2 = 90 : 10$) резко увеличивается удельная поверхность конечных образцов ксерогелей до $570 \text{ м}^2/\text{г}$ (рисунок 1).

Атом олова имеет значительно больший атомный радиус и массу по сравнению с кремнием, поэтому встраивание его мономерных звеньев в полимерную структуру диоксида кремния расширяет последнюю в локальных местах, деформируя её, приводя к увеличению объема, а, соответственно, пористости и удельной поверхности полимерной структуры. Возможно, что в этих условиях олово проявляет более низкую валентность — 2, что также вызывает деформацию полимерной сетки.

При дальнейшем увеличении содержания олова в золе (выше 10 %) растворение мономерных звеньев олова в полимерной структуре кремния становится энергетически невыгодным. По-видимому, диоксид олова формирует свои независимые полимерные цепи. Высокие молекулярные массы мономерных цепей

диоксида олова приводят к фазовому разделению в материале. В итоге система становится двухфазной [15].

В окрестности точки перехода от однофазного раствора к двухфазному (в нашем случае - вблизи 10 % диоксида олова) взаимодействие между звеньями слабое. Это состояние золь-гель системы называют режимом слабой сегрегации [16]. Из системы, находящейся в таком переходном состоянии, в процессе последующего отжига формируется наиболее пористая структура.

Обратим внимание на особенность композиционных полимерных структур (сополимеров), образованных двумя или более олигомерами (блок-сополимеров), состоящую в том, что даже при наличии нескольких (в нашем случае – двух) фаз полное расслоение структуры оказывается невозможным. В блок-сополимерах возникает так называемое микрофазное расслоение, т.е. расслоение на уровне размеров блоков. Характер микрофазного расслоения зависит от соотношения блоков в сополимере (компонентов в растворе-золе) и приводит к образованию однофазных наночастиц [16].

В свете вышеизложенного становится понятной и причина уменьшения удельной поверхности ксерогелей с ростом содержания диоксида олова в растворе-золе (выше 10%). Увеличение содержания олова в гетерогенной двухфазной системе приводит к образованию однофазных агрегатов диоксида олова, размер которых увеличивается в процессе термообработки гелей. Следует также учесть, что в условиях отжига при температурах выше 550 °С диоксид олова формирует кристаллическую фазу [17], что вызывает уменьшение пористости образцов, а соответственно и их удельной поверхности.

Исследование удельной поверхности материалов в системе $\text{SiO}_2 - \text{CoO}$.

Порошковые образцы в системе $\text{SiO}_2 - \text{CoO}$ были приготовлены из растворов-золей с различным содержанием оксида кобальта путем перевода растворов в гели с последующей термообработкой. Термическая обработка полученных гелей проводилась при температурах 400 и 600 °С. Затем образцы исследовались с помощью прибора Сорби.

На рис. 2 приведена зависимость изменения удельной поверхности синтезированных материалов от состава и температуры отжига.

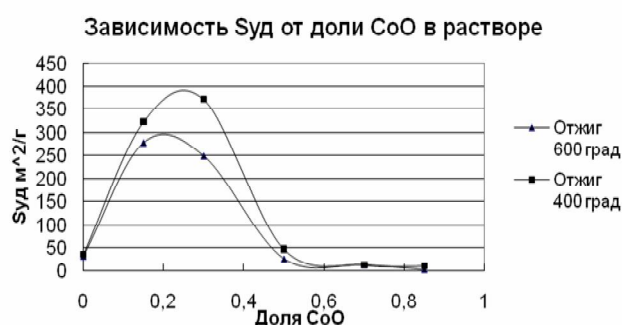


Рис. 2. График зависимости удельной площади поверхности от доли CoO в растворе

Начальный участок концентрационной зависимости в данной системе повторяет ход аналогичной зависимости для системы $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$. При этом в случае малых количеств хлорида кобальта (до 30 %), добавляемых при синтезе растворов-золей, резко возрастает удельная площадь поверхности конечных ксерогелей. Атомы кобальта, встраиваясь в конечную сетку оксида кремния, замыкают ветви цепи.

Неорганические полимерные агрегаты становятся менее упорядоченными и приобретают рыхлую структуру. Следует отметить, что увеличение удельной площади поверхности происходит вплоть до 30 % оксида кобальта в ксерогеле.

Дальнейшее увеличение содержания кобальта в материале сопровождается уменьшением удельной площади поверхности. Повышение концентрации хлорида кобальта в растворе-золе выше 30 % в пересчете на оксид в ксерогеле приводит к двум значимым процессам, протекающим при формировании геля, а затем ксерогеля. Во-первых, двухвалентные атомы (ионы) кобальта теперь не столько замыкают неорганические полимерные цепи, разрыхляя структуру, сколько ограничивают пространственный рост агрегатов по всем направлениям. Разветвленность агрегатов в растворе-золе уменьшается, что существенно сказывается на удельной площади поверхности системы. Во-вторых, за счет флуктуаций состава повышается вероятность локального скопления атомов (ионов) кобальта, что приводит к образованию двухфазной системы. Этот процесс образования второй фазы усугубляется по мере развития гелеобразования, так как разветвленные неорганические агрегаты в основном состоят из силоксановых цепочек $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$.

Как видно из рисунка 2, удельная площадь поверхности резко уменьшается при изменении состава системы от 30%CoO-70%SiO₂ к 50%CoO-50%SiO₂, в отличие от системы SiO₂-SnO₂, в которой концентрационное уменьшение происходит постепенно. По-видимому, атомы олова (как изовалентные атомам кремния) легче замещают атомы кремния в силоксановых цепях развивающегося геля, увеличивая развитость агрегатов. Процесс замещения останавливается с появлением цепей, состоящих только из атомов олова и кислорода, и такие цепи релаксируют с образованием новой фазы SnO₂. В противоположность этому атомы кобальта завершают собой распространение пространственной сетки. При этом образуются плотные неразветвленные агрегаты.

Таким образом, технологические особенности синтеза (в данном случае – соотношение прекурсоров) уже на стадии создания и созревания золя определяют характеристики конечного образующегося материала. Образование отдельного кластера в растворе-золе и окончание развития процессов золеобразования прослеживаются в конечном ксерогеле, который формируется после отжига. Результаты измерения удельной поверхности могут служить исходными данными для анализа процессов, происходящих при формировании золя.

Также из рис. 2 видно, что в большинстве образцов после высокотемпературного отжига при 600 °С удельная площадь поверхности уменьшилась. Это уменьшение прогнозируемо, и его можно интерпретировать как увеличение размеров агломератов в неравновесных наносистемах. Наиболее заметные изменения характерны для диапазона составов от 0 до 50 % CoO.

По результатам измерения удельной площади поверхности, в предположении, что частицы однородны и имеют сферическую форму, был произведен оценочный расчет диаметра агломератов в образце. При расчете использовались данные о плотностях CoO, SnO₂ и SiO₂, которые составляют 6.45, 7.00 и 2.65 г/см³. Результаты расчета диаметра агломератов представлены в табл. 1.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что с увеличением концентрации оксида кобальта выше 30 % происходит изменение размеров агломератов в сторону их увеличения. Термообработка образцов приводит к разрастанию наночастиц при повышенных температурах, причем увеличение концентрации оксида кобальта в системе сопровождается увеличением размеров наночастиц.

Таблица 1. Результаты расчета диаметра агломератов

Образец	Средняя плотность частиц, г/м ³	D, нм (отжиг 400 °С)	D, нм (отжиг 600 °С)
100% SiO ₂	2650000	64.69	72.06
15% CoO-85% SiO ₂	3220000	5.78	6.72
30% CoO-70% SiO ₂	3790000	4.27	6.36
50% CoO-50% SiO ₂	4550000	28.63	51.40
70% CoO-30% SiO ₂	5310000	10.21	89.30
85% CoO-15% SiO ₂	5880000	111.15	496.05
10% SnO ₂ -90% SiO ₂	3085000	–	3.55
30% SnO ₂ -70% SiO ₂	3955000	–	4.11
50% SnO ₂ -50% SiO ₂	4825000	–	4.18
70% SnO ₂ -30% SiO ₂	5695000	–	4.70
90% SnO ₂ -10% SiO ₂	6565000	–	7.97

Заключение

Результаты измерения удельной площади поверхности показывают, что при малых концентрациях оксида кобальта и олова в композите структура композита определяется в основном кремниевой составляющей. Вклад оксида кобальта и олова в удельную поверхность мал, а высокая удельная площадь поверхности является следствием наличия аморфного пористого диоксида кремния, который наиболее часто формируется в результате золь-гель процессов. Когда диоксид кремния образует гель, образуется пространственная сетка, в основном состоящая из связей $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$. При больших концентрациях кобальта в растворе образуются агломераты, а пространственная сетка, присущая силикатным гелям, практически не образуется, так как цепь $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Co}$ - завершается ионом кобальта. Образующиеся в растворе фрактальные структуры, содержащие кобальт, в процессе отжига изменяют свои размеры и превращаются в частицы с характерным диаметром около 150 нм [18]. Постепенный спад площади поверхности ксерогелей в системе SiO₂ - SnO₂ при высоких концентрациях SnO₂ связан с частичным замещением кремния в силоксановых цепях $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ изовалентным атомом олова. Исследование удельной поверхности методом тепловой десорбции азота позволяет оценить величины концентрационных пересыщений, при которых из аморфной пористой фазы в результате отжига образуется кристаллическая фаза, как это обычно происходит в материалах, полученных золь-гель методом [19].

Работа проводилась при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», 2009-2013гг, ГК № П1249, ГК № 16.740.11.0211.

Список литературы

1. Schneider P., Hudec P., Solcova O. Pore-volume and surface area in microporous–mesoporous solids // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. 115. p.491–496.
2. Passe-Coutrin N., Altenor S., Cossement D., Jean-Marius C., Gaspard S. Comparison of parameters calculated from the BET and Freundlich isotherms obtained by nitrogen

adsorption on activated carbons: A new method for calculating the specific surface area. // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. 111. p.517–522.

3. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. 2-е издание. СПб.: Элмор, 2008. 225с.

4. Удалов Ю.П., Германский А.М., Жабрев В.А., и др. Технология неорганических порошковых материалов и покрытий функционального назначения. СПб. : Янус, 2001. 428 с.

5. Мошников В.А., Шилова О.А. Золь-гель-нанотехнология // В кн. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. В.В. Лучинина, Ю.М. Таирова. М.: Физматлит, 2006. С.205–249.

6. Ильин А.С., Максимов А.И., Мошников В.А., Ярославцев Н.П. Внутреннее трение в полупроводниковых тонких пленках, полученных методом золь-гель технологии // ФТП. 2005. Т.39. Вып. 3. С.300-304.

7. Cantalini C., Post M., Buso D., Guglielmi M., Martucci A. Gas sensing properties of nanocrystalline NiO and Co₃O₄ in porous silica sol-gel films // Sensors and Actuators. 2005. V 108. P 184–192.

8. Pavelko R.G., Vasiliev A.A., Llobet E., Vilanova X., Barrabes N., Medina F., Sevastyanov V.G. Comparative study of nanocrystalline SnO₂ materials for gas sensor application: thermal stability and catalytic activity // Sensors and Actuators. 2009. V 137. P 637–643.

9. Леньшин А.С., Мараева Е.В.. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азота // Известия государственного электротехнического университета. 2011. Вып 6. С. 9-16.

10. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.

11. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 310 с.

12. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J.Amer.Chem.Soc. 1938. Vol.60. p.309.

13. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель-технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. 208 с.

14. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.

15. Грачева И.Е., Мошников В.А., Максимов А.И., Луцкая О.Ф. Фазовые и структурные превращения в нанокompозитах на основе системы SnO₂ – SiO₂ – In₂O₃ // Известия государственного электротехнического университета. 2006. Вып. 2. С. 40-44.

16. Рамбиди Н.Г. Структура полимеров – от молекул до наноансамблей. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009. 264 с.

17. Максимов А.И., Мошников В.А., Кощев С.В. и др. Исследование структуры поверхности газочувствительных слоев SnO₂, полученных методом золь-гель технологии // Вестник Новгородского государственного университета. 2003. Вып. 23. С. 10–13

18. Левицкий В.С., Максимов А.И., Землякова С.Ю. Исследование каталитических материалов, полученных методом золь-гель технологии, в системе Si-Co-O // Известия государственного электротехнического университета. 2011. Вып. 9. С. 24-31.

19. Можерова И.В., Луцкая О.Ф., Максимов А.И., Мошников В.А. Фазовый анализ процессов получения нанокompозитов на основе диоксида олова, кремния и меди. //

Известия государственного электротехнического университета. 2004. Вып. 1. С. 10-13.

Левицкий Владимир Сергеевич – студент, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), кафедра микро- и наноэлектроники, Санкт-Петербург

Леньшин Александр Сергеевич - к.ф.-м.н., ст. научный сотрудник, Воронежский государственный университет, Воронеж

Максимов Александр Иванович – доц., к.ф.-м.н., доцент, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина), кафедра микро- и наноэлектроники, Санкт-Петербург

Мараева Евгения Владимировна – асс., Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина), кафедра микро- и наноэлектроники, Санкт-Петербург

Мошников Вячеслав Алексеевич - проф. д.физ.-мат.наук, проф., Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина), кафедра микро- и наноэлектроники, Санкт-Петербург

Levitskiy Vladimir S. - student, Saint-Petersburg state electrotechnical university “LETI” named after V.I. Ulyanov (Lenin), department of Micro- and nanoelectronics, Saint-Petersburg, Lev-vladimir@yandex.ru.

Lenshin Alexander S. - Candidate of Science (Physics and Mathematics), senior scientific researcher, Voronezh State University, Voronezh, lenshinas@mail.ru

Maximov Alexander I. – docent, Candidate of Science (Physics and Mathematics), docent, Saint-Petersburg state electrotechnical university “LETI” named after V.I. Ulyanov (Lenin), department of Micro- and nanoelectronics, Saint-Petersburg

Maraeva Evgenia V. - assistant, Saint-Petersburg state electrotechnical university “LETI” named after V.I. Ulyanov (Lenin), department of Micro- and nanoelectronics, Saint-Petersburg

Moshnikov Vyatcheslav A. – professor, Doctor of Science (Physics and Mathematics), professor, Saint-Petersburg state electrotechnical university “LETI” named after V.I. Ulyanov (Lenin), department of Micro- and nanoelectronics, Saint-Petersburg