

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

УДК 621.315.592–02

НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ПОДЛОЖКАХ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© 2013 г. И. Е. Кононова, А. С. Леньшин*, М. Г. Аньчков, В. А. Мошников

Санкт–Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
ул. проф. Попова, д. 5, Санкт–Петербург, 197376, Россия,

*Воронежский государственный университет,
Университетская пл., д. 1, Воронеж, 394006, Россия

Из зольей в микрообъемах пористого кремния получены оксиды олова, железа и никеля. Морфология образцов изучена с помощью атомно–силовой микроскопии. Поперечные срезы пористого кремния исследованы с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Электрические свойства изучены методом спектроскопии импеданса в условиях изменения газовой среды и температуры детектирования газов–реагентов. В полулогарифмических координатах построены зависимости реальных и мнимых компонент комплексного сопротивления. Для обработки экспериментальных данных импеданса использован метод комплексной плоскости. Годографы импеданса проанализированы с помощью программ, написанных в среде LabVIEW. Экспериментальные данные спектроскопии импеданса интерпретированы в терминах «эквивалентной электрической схемы». Для описания резистивно–емкостных свойств нанокomпозиционных материалов в эквивалентной схеме использован элемент постоянной фазы. Рассчитано характеристическое время накопления заряда в атмосфере воздуха и в присутствии восстанавливающих газов. Значения чувствительности к восстанавливающим газам при температуре детектирования 300 °С в диапазоне частот от 1 Гц до 500 кГц рассчитаны двумя способами по реальной и мнимой компонентам комплексного сопротивления. Сопоставлены сенсорные характеристики металлооксидных пленок, полученных на подложках монокристаллического и пористого кремния, а также на стеклянных подложках.

Ключевые слова: металлооксиды, пористый кремний, спектроскопия импеданса, сенсорные характеристики.

Введение

В настоящее время большое число работ в области материаловедения посвящено исследованию способов формирования и улучшения свойств материалов для функциональной наноэлектроники и мультисенсорных систем [1, 2]. В связи с непрерывной угрозой загрязнения окружающей среды существует острая необходимость создания новых миниатюрных и надежных газочувствительных сенсоров [3]. Создание газочувствительных композитных материалов с высокой чувствительностью и селективностью и их совмещение с традиционной кремниевой технологией являются также актуальной задачей для неинвазивной медицинской экспресс–диагностики. В качестве химического метода создания таких материалов может быть использован золь–гель синтез [4, 5]. Определяющим фактором при синтезе газочувствительных сенсорных материалов является развитость поверхности, достигаемая путем создания наноструктур,

имеющих большую площадь поверхности [6]. Самостоятельный интерес представляют технологические приемы формирования наночастиц металлооксидов на пористых подложках [7]. Такие подложки могут быть созданы методом электрохимического анодирования материала, например кремния [8–11]. Цель работы — исследование особенностей формирования наноструктурированных материалов на основе оксидов олова, железа и никеля, полученных золь–гель методом, на подложках пористого кремния и сравнение их сенсорных характеристик с характеристиками металлооксидных пленок, полученных на подложках монокристаллического кремния и стекла.

Образцы и методы исследования

Наночастицы на основе оксидов никеля, железа и олова синтезировали из зольей на подложках монокристаллического кремния марки КЭФ (111), пористого кремния и стеклянных подложках. Золи

Кононова (Грачева) Ирина Евгеньевна — канд. физ.–мат. наук, доцент, e-mail: IEGrachova@mail.ru; **Леньшин Александр Сергеевич*** — канд. физ.–мат. наук, научный сотрудник, e-mail: lenshinas@mail.ru; **Аньчков Максим Геннадьевич** — аспирант, e-mail: qwer.neo@gmail.com; **Мошников Вячеслав Алексеевич** — доктор физ.–мат. наук, профессор, e-mail: VAMoshnikov@mail.ru

распределяли на поверхности подложек с помощью центрифуги (с частотой вращения 3000 об/мин) и подвергали термической обработке при температуре 600 °С. Подложки пористого кремния с развитой структурой пор получали электрохимическим анодированием монокристаллического кремния марки КЭФ (111) в электролитах на основе HF. Исходные компоненты, использованные для приготовления золь, представляли собой легко гидролизующиеся соединения, которые в результате взаимодействия с водой образовывали полимолекулы или полисольватированные группы. Для получения пленочных наноструктур на основе диоксида кремния был выбран представитель алкоксисоединений — этиловый эфир ортокремневой кислоты (ТЭОС, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Растворы ТЭОС обуславливали пленкообразующие качества и способность к растеканию по поверхности подложек. Реакции гидролиза и поликонденсации ТЭОС проводили в присутствии неорганических солей железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Исследования морфологии пленочных наноструктур выполняли с применением «полуконтактной» колебательной методики атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью нанолaborатории Ntegra Terma. Для диагностики поверхности полученных образцов использовали зондовые датчики с кантилевером (материал — монокристаллический кремний *n*-типа проводимости, легированный сурьмой) в виде балки прямоугольного сечения серий NSG 01 компании NT-MDT с резонансной частотой 150 кГц. АСМ-кадры представляли собой квадратные матрицы размером 256 × 256 элементов.

Поперечные срезы (кросс-секции) пористого кремния исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (SEM JEOL JSM-6380LV). Химический состав образцов определяли с помощью

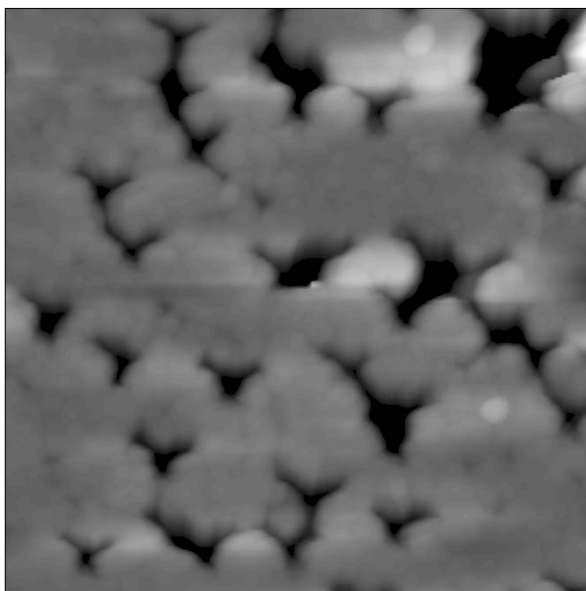


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пористого кремния с введенными наночастицами оксида железа. Область сканирования 5 × 5 мкм², диапазон высот по оси *z* составляет 700 нм

рентгеновского энерго-дисперсионного спектрометра INCAx-sight (фирма OXFORD INSTRUMENTS).

Исследование электрических свойств полупроводниковых нанокомпозитов проводили методом спектроскопии импеданса [12—14] с помощью импедансметра Z-500P (Элинс). Измерение частотных зависимостей модуля комплексного сопротивления и угла фазового сдвига между током и напряжением в емкостной цепи осуществляли в диапазоне частот от 1 Гц до 500 кГц на комбинированной лабораторной установке, сочетающей возможности исследования наноструктур методом спектроскопии импеданса в условиях изменения газовой среды и температуры детектирования газов-реагентов [15, 16]. Для обработки экспериментальных данных импеданса использовали метод комплексной плоскости, на которой импеданс, как и любое комплексное число, представляли в виде зависимостей реальных и мнимых компонент комплексного сопротивления.

Результаты и их обсуждение

Анализ АСМ-изображений исходных подложек пористого кремния показал наличие в нем крупных пор диаметром ~ 200 нм, проникающих на значительную глубину образца. На поверхности были выявлены мелкие неоднородности рельефа, островки диаметром до 200 нм, появляющиеся в результате растравливания и переосаждения элементарного кремния в процессе электрохимического травления монокристаллических пластин с последующим окислением пористого слоя на воздухе. При осаждении металлооксидных пленок на пористый слой на поверхности образцов формируется большое количество наноразмерных гранул (менее 100 нм, рис. 1) и крупных пор, что свидетельствует об островковом характере нанесенной композитной пленки и возможном проникновении металлов в глубь пор.

Микроанализ образцов также подтверждает наличие фаз, содержащих металл (железо, никель или олово, в зависимости от того в присутствии каких неорганических солей металлов проводили реакции гидролиза и поликонденсации ТЭОС), на поверхности. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии выявлено, что толщина поперечного среза (глубина пор) составляет порядка 9,7 мкм (рис. 2). Размер крупных пор — порядка 1 мкм.

На рис. 3 для образцов пористого кремния в полулгарифмических координатах представлены типичные зависимости реальных $\text{Re}Z$ и мнимых $\text{Im}Z$ компонент комплексного сопротивления в атмосфере воздуха при температуре детектирования 300 °С (от частоты f). На графике зависимости реактивной составляющей комплексного сопротивления от частоты наблюдается релаксационный максимум (см. рис. 3, кривая 2), удовлетворяющий условию $\omega\tau = 1$, где ω — угловая частота, τ — время релаксации поляризации.

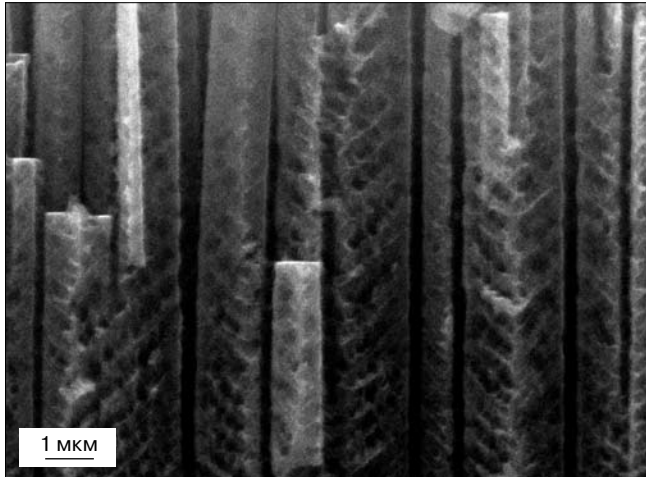


Рис. 2. Изображение поперечного среза пористого кремния с осажденными наночастицами, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

На рис. 4 приведены диаграммы Найквиста в атмосфере воздуха и в присутствии паров ацетона при температуре детектирования 300 °С для образца, частотные зависимости активной и реактивной составляющих комплексного сопротивления в атмосфере воздуха которого были представлены на рис. 3.

Экспериментальные данные спектроскопии импеданса, полученные в работе, интерпретировали в терминах «эквивалентной электрической схемы», основанной на вероятной физической модели, каждый элемент которой представляет и характеризует электрохимические свойства оксидных слоев, их структурные особенности либо протекающий в исследуемой системе физико-химический процесс.

Годографы импеданса образцов анализировали с помощью программ, написанных в среде LabVIEW. Для описания резистивно-емкостных свойств нанокпозиционных материалов в эквивалентной схеме использовали элемент постоянной фазы CPE (*constant phase element*). Введение элемента CPE является обобщенным и универсальным приемом при моделировании импеданса обширного класса систем с экспоненциальным распределением параметров, связанных с преодолением энергетического барьера при переносе заряда, а также описывает импедансное поведение, вызванное проявлением свойств фрактальности исследуемых структур в определенном диапазоне частот. Импеданс элемента с постоянной фазой описывали формулой

$$Z = \frac{1}{A(j\omega)^n},$$

где A — фактор пропорциональности, n — экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение $-1 \leq n \leq 1$; j — мнимая единица.

Годографы импеданса для полученных образцов, построенные для цепи, состоящей из параллельно соединенных резистора R и элемента постоянной фазы, представляли собой полуокружности с центром, лежащим ниже оси абсцисс, что свидетельствует о

дробном значении экспоненциального показателя для исследуемых образцов.

Для цепи, состоящей из параллельно соединенных резистора R и элемента постоянной фазы, характеристическое время накопления заряда можно выразить как

$$\tau = (RA)^{1/n} = \frac{1}{\omega},$$

где ω — угловая частота для максимального значения реактивной составляющей комплексного сопротивления (в точке релаксационного максимума на годографе импеданса).

Выявлено, что в присутствии восстанавливающего газа (паров ацетона или этанола) релаксационный максимум сдвигался в более высокочастотную область. При этом ω увеличивалась в присутствии газа в 2–7 раз. В качестве иллюстрирующего примера в табл. 1 представлены значения угловых частот для максимальных значений реактивных составляющих комплексного сопротивления в некоторых образцах наночастиц SnO_2 и NiO в присутствии паров ацетона.

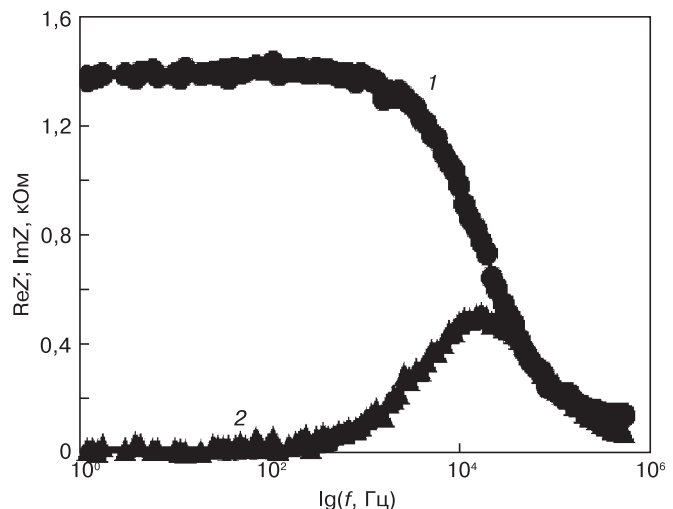


Рис. 3. Частотные зависимости реальных (1) и мнимых (2) компонент комплексного сопротивления для образцов пористого кремния в атмосфере воздуха при температуре детектирования 300 °С

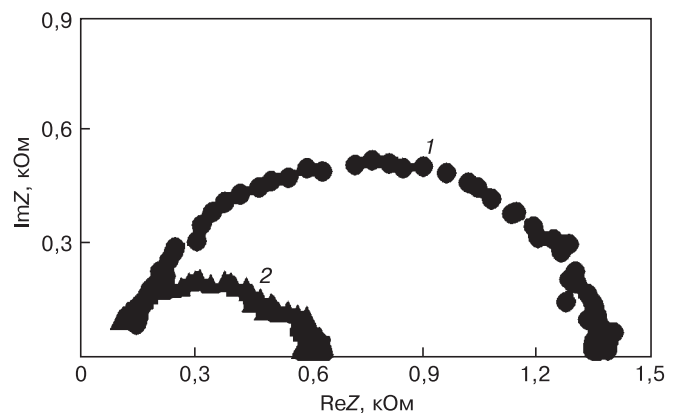


Рис. 4. Годографы импеданса для образца на основе пористого кремния в атмосфере воздуха (1) и в присутствии паров ацетона (2)

Таблица 1

Значения угловых частот для максимальных значений реактивных составляющих ImZ_r комплексного сопротивления образцов наночастиц оксидов металлов в присутствии паров ацетона

Осажденный металлооксид	Материал подложки	ω_a, c^{-1}	ω_g, c^{-1}	ω_a/ω_g
—	Пористый кремний	98018	282743	2,9
SnO ₂		60	124	2,1
NiO		28903	191009	6,6

Обозначения: ω_a — характеристическая частота в атмосфере воздуха; ω_g — характеристическая частота в присутствии паров ацетона.

Таблица 2

Расчетные значения характеристического времени накопления заряда для образцов наночастиц SnO₂, осажденных на различные подложки

Материал подложки	Осажденный металлооксид	$\tau_a, мкс$	$\tau_g, мкс$
Пористый кремний	—	10,2	3,5
	SnO ₂	16648,0	8078,9
Стекло		4,1	0,1
Кремний		3002,9	772,6
Пористый кремний	NiO	34,6	5,2

Обозначения: τ_a, τ_g — характеристическое время накопления заряда в атмосфере воздуха и в присутствии восстанавливающих газов соответственно.

При сравнении образцов с наночастицами диоксида олова (SnO₂), осажденных на три типа подложек (стекло, кремний, пористый кремний), наименьшие значения характеристического времени накопления заряда наблюдали для образцов, осажденных на

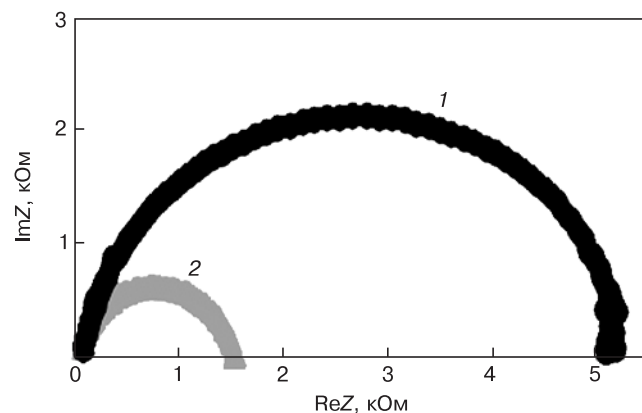


Рис. 5. Нодографы импеданса для образца на основе пористого кремния с введенными наночастицами оксида никеля в атмосфере воздуха (1) и в присутствии паров ацетона (2)

стеклянные подложки, наибольшие — на пористый кремний (табл. 2). В среде восстанавливающих газов (паров ацетона и паров этанола) значение сопротивления R уменьшалось, т. е. значения стрелы (высоты) сегмента и радиуса окружности уменьшались, а релаксационный максимум сдвигался в более высокочастотную область (см. табл. 1). Это связано с суммарным эффектом уменьшения области обедненного заряда, модулированием каналов протекания и перезарядки поверхностных состояний. Значения чувствительности S_{Re} и S_{Im} к восстанавливающим газам при температуре детектирования 300 °C в диапазоне частот от 1 Гц до 500 кГц рассчитывали двумя способами:

$$S_{Re} = \frac{ReZ_B}{ReZ_r},$$

где ReZ_B — реальная компонента комплексного сопротивления в атмосфере воздуха; ReZ_r — реальная компонента комплексного сопротивления в присутствии газа-реагента;

$$S_{Im} = \frac{ImZ_B}{ImZ_r},$$

где ImZ_B — мнимая компонента комплексного сопротивления в атмосфере воздуха; ImZ_r — мнимая компонента комплексного сопротивления в присутствии газа-реагента.

В табл. 3 приведены результаты расчетов чувствительности к восстанавливающим газам для

Таблица 3

Значения чувствительности к газам-реагентам образцов наночастиц оксидов металлов, осажденных на различные подложки

Осажденный металлооксид	Материал подложки	Атмосфера	S_{Re}	S_{Im}
—	Пористый кремний	В присутствии паров ацетона	1,44	1,61
Fe ₂ O ₃	Кремний		0,35	0,11
	Пористый кремний		0,63	0,54
SnO ₂	Кремний		1,02	0,84
	Пористый кремний		0,76	1,28
NiO	Кремний		0,45	0,54
	Пористый кремний		2,84	2,39
	Кремний		0,31	0,46
	Пористый кремний	В присутствии паров этанола	1,94	1,9

образцов наночастиц оксидов металлов. Выявлено, что наибольшая чувствительность к парам ($S_{Re} = 2,84$; $S_{Im} = 3,39$) наблюдалась на образцах пористого кремния с введенными наночастицами оксида никеля, при этом чувствительность к парам этанола была наименьшей ($S_{Re} = 1,94$; $S_{Im} = 1,9$). Из данных табл. 3 также следует, что чувствительность к газам-реагентам выше для пленочных структур на основе металлооксидов, сформированных на подложках пористого кремния.

Заключение

Золь-гель методом сформированы наноструктурированные материалы, содержащие наночастицы на основе оксидов олова, железа и никеля на подложках монокристаллического кремния, пористого кремния и стекла. Установлено, что в присутствии восстанавливающих газов (паров ацетона или этанола) релаксационный максимум на диаграммах Найквиста сдвигается в более высокочастотную область. При этом угловая частота для максимального значения реактивной составляющей комплексного сопротивления возрастала в присутствии газа в 2–7 раз. При введении наночастиц металлооксидов в пористый кремний характеристическое время накопления заряда в присутствии паров ацетона увеличивается на несколько порядков.

Выявлено, что при осаждении наночастиц металлооксидов наибольшая чувствительность к газам-реагентам наблюдалась на подложках пористого кремния. Анализ экспериментальных результатов позволяет сделать вывод о том, что в условиях изменения газовой среды можно управлять импедансным откликом путем наложения на систему сенсорных структур возмущающего воздействия с переменной частотой, что раскрывает новые перспективы для увеличения чувствительности и селективности мультисенсорных систем типа «электронный нос».

Библиографический список

1. Sun, Yu-Feng. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review / Yu-Feng Sun, Shao-Bo Liu, Fan-Li Meng, Jin-Yun Liu, Zhen Jin, Ling-Tao Kong, Jin-Huai Liu // *Sensors*. – 2012. – V. 12, N 3. – P. 2610–2631.
2. Сысоев, В. В. Применение метода нейронных сетей для анализа отклика однокристалльной мультисенсорной системы идентификации газов / В. В. Сысоев, В. Ю. Мусатов, А. В. Силаев, А. А. Машенко, Т. Р. Залялов // *Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та*. – 2007. – № 1(21), вып. 1. – С. 80–87.

3. Gracheva, I. E. AFM techniques for nanostructures materials used in optoelectronic and gas sensors / I. E. Gracheva, Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov // *IEEE Eurocon-2009*. – St. Petersburg, 2009. – P. 1250–1253.

4. Грачева, И. Е. Анализ газочувствительных фрактальных структур на основе диоксида олова методом атомно-силовой микроскопии / И. Е. Грачева, В. А. Мошников // *Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. – 2008. – № 5. – С. 3–10.

5. Гареев, К. Г. Получение и анализ порошков-ксерогелей с наночастицами гематита / К. Г. Гареев, И. Е. Грачева, В. И. Альмяшев, В. А. Мошников // *Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. – 2011. – № 5. – С. 26–32.

6. Леньшин, А. С. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азот / А. С. Леньшин, Е. В. Мараева // *Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. – 2011. – № 6. – С. 9–16.

7. Moshnikov, V. A. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications / V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, A. S. Lenshin, Y. M. Spivak, M. G. Anchkov, V. V. Kuznetsov, J. M. Olchowik // *J. Non-Crystal. Solids*. – 2012. – V. 358, N 3. – P. 590–595.

8. Kashkarov, V. Electron structure of porous silicon obtained without the use of HF acid / V. Kashkarov, I. Nazarikov, A. Lenshin, V. Terekhov, S. Turishchev, B. Agapov, K. Pankov, E. Domashevskaya // *Physica status solidi C*. – 2009. – V. 6, N 7. – P. 1557–1560.

9. Кашкаров, В. М. Получение нанокмполитов пористого кремния с железом и кобальтом и исследование их электронного строения методами рентгеновской спектроскопии / В. М. Кашкаров, А. С. Леньшин, Б. Л. Агапов, С. Ю. Турищев, Э. П. Домашевская // *Письма в журн. техн. физики*. – 2009. – Т. 35, № 17. – С. 89–96.

10. Афанасьев, А. В. Синтез нано- и микропористых структур электрохимическими методами / А. В. Афанасьев, В. А. Ильин, В. А. Мошников, Е. Н. Соколова, Ю. М. Спивак // *Биотехносфера*. – 2011. – № 1–2. – С. 39–45.

11. Травкин, П. Г. Исследование закономерностей формирования структуры пористого кремния при многостадийных режимах электрохимического травления / П. Г. Травкин, Н. В. Воронцова, С. А. Высоцкий, А. С. Леньшин, Ю. М. Спивак, В. А. Мошников // *Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. – 2011. – № 4. – С. 3–9.

12. Грачева, И. Е. Возмущающее электрическое воздействие с переменной частотой как новая перспектива для увеличения чувствительности и селективности в системах типа «электронный нос» / И. Е. Грачева, В. А. Мошников // *Изв. Рос. гос. пед. ун-та им. А. И. Герцена*. – 2009. – № 79. – С. 100–107.

13. Грачева, И. Е. Анализ процессов на поверхности газочувствительных наноструктур методом спектроскопии полной проводимости / И. Е. Грачева, В. А. Мошников, Ю. В. Осипов // *Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. – 2008. – № 6. – С. 19–24.

14. Карпова, С. С. Об особенностях спектров полной проводимости сетчатых нанокмполитных слоев на основе диоксида олова / С. С. Карпова, И. Е. Грачева, В. А. Мошников // *Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. – 2010. – № 4. – С. 3–7.

15. Грачева, И. Е. Автоматизированная установка для измерения газочувствительности сенсоров на основе полупроводниковых нанокмполитов / И. Е. Грачева, А. И. Максимов, В. А. Мошников, М. Е. Плех // *Приборы и техника эксперимента*. – 2008. – № 3. – С. 143–146.

16. Грачева, И. Е. Автоматизированная комбинированная установка для исследования газочувствительности полупроводниковых наноматериалов в постоянном и переменном электрических полях / И. Е. Грачева, В. А. Мошников, М. Г. Аньчков // *Приборы и техника эксперимента*. – 2013. – № 2. – С. 93.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № 14.В37.21.1089 от 13.09.2012).

Статья поступила в редакцию 25 июля 2012 г.

Nanoparticles of Metal Oxides Obtained on Porous Silicon Substrates

Irina Evgenievna Kononova (Gracheva)¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (IEGrachova@mail.ru); **Aleksandr Sergeevich Lenshin**² — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher (lenshin@mail.ru); **Maksim Gennad'evich An'chkov**¹ — Postgraduate Student (qwer.neo@gmail.com); **Vyacheslav Alekseevich Moshnikov**¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor (VAMoshnikov@mail.ru)

¹*Saint–Petersburg Electrotechnical University LETI,
5 Professora Popova Str., Saint–Petersburg 197376, Russia*
²*Voronezh State University,
1 University Sq., Voronezh 394006, Russia*

Abstract. Tin, iron and nickel oxides were prepared in micro porous silicon from sols. The morphology of the samples was studied using atomic force microscopy. The cross–sections of porous silicon were investigated using scanning electron microscopy. The electrical properties were investigated by impedance spectroscopy in a changing environment and temperature of gas detection reagents. The dependencies of real and imaginary components of the complex impedance were constructed in the semi–logarithmic coordinates. The method of complex plane was used for processing the experimental impedance data. Hodographs of impedance were analyzed using programs writting in the LabVIEW environment. The experimental impedance spectroscopy data were interpreted in terms of «equivalent electrical circuit». Constant phase element was used to describe the resistive–capacitive properties of nanocomposite materials in the equivalent electrical circuit. The characteristic charge accumulation time in air and in the presence of reducing gases was calculated. The sensitivity to reducing gases for the real and imaginary components of the complex impedance was calculated using two methods at 300 °C in the frequency range from 1 Hz to 500 kHz. The sensor characteristics of metal oxide films grown on single–crystal substrates, porous silicon and glass substrates were compared.

Key words: metal oxides, porous silicon, impedance spectroscopy, sensor characteristics.

References

1. Sun Yu–Feng, Liu Shao–Bo, Meng Fan–Li, Liu Jin–Yun, Jin Zhen, Kong Ling–Tao, Liu Jin–Huai. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review. *Sensors*. 2012, vol. 12, no. 3, pp. 2610–2631.
2. Cysoev V. V., Musatov V. Yu., Silaev A. V., Mashchenko A. A., Zalyalov T. R. Application of the neural networks to analyze the response of a single–chip multi–sensor system for identifying gases. *Vestn. Saratovskogo gos–go tekhn. un–ta*. 2007, no. 1(21), iss. 1, pp. 80–87. (In Russ.)
3. Gracheva I. E., Spivak Yu. M., Moshnikov V. A. AFM techniques for nanostructures materials used in optoelectronic and gas sensors. *IEEE Eurocon–2009*. St. Petersburg, 2009. pp. 1250–1253.
4. Gracheva I. E., Moshnikov V. A. Atomic force microscopy of gas sensitivities fractal structures based on tin dioxide. *Izvestiya SPbGETU «LETI» = Journal Proceedings of the ETU LETI*. 2008, no. 5, pp. 3–10. (In Russ.)
5. Gareev K. G., Gracheva I. E., Almjashv V. I., Moshniko V. A. Synthesis and analysis of xerogel powders containing hematite nanophase. *Izvestiya SPbGETU «LETI» = Journal Proceedings of the ETU LETI*. 2011, no. 5, pp. 26–32. (In Russ.)
6. Lenshin A. S., Maraeva E. V. Studying specific surface area of perspective porous materials and nanostructures by nitrogen thermal desorption method. *Izvestiya SPbGETU «LETI» = Journal Proceedings of the ETU LETI*. 2011, no. 6, pp. 9–16. (In Russ.)
7. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Lenshin A. S., Spivak Yu. M., Anchkov M. G., Kuznetsov V. V., Olchowik J. M. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications. *J. Non–Crystal. Solids*. 2012, vol. 358, no. 3, pp. 590–595.
8. Kashkarov V., Nazarikov I., Lenshin A., Terekhov V., Turishchev S., Agapov B., Pankov K., Domashevskaya E. Electron structure of porous silicon obtained without the use of HF acid. *Physica status solidi (C). Current Topics in Solid State Physics*. 2009, vol. 6, no. 7, pp. 1557–1560.
9. Kashkarov V. M., Lenshin A. S., Agapov B. L., Turishchev S. Yu., Domashevskaya E. P. Preparation of nanocomposite porous silicon with iron and cobalt, and the study of the electronic structure by X–ray spectroscopy. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters*. 2009, vol. 35, no. 17, pp. 89–96. (In Russ.)
10. Afanas'ev A. V., Il'in V. A., Moshnikov V. A., Sokolova E. N., Spivak Yu. M. Synthesis of nanoand microporous structures by electrochemical methods. *Biotekhnosfera*. 2011, no. 1–2, pp. 39–45. (In Russ.)
11. Travkin P. G., Vorontsova N. V., Vysotskii S. A., Lenshin A. S., Spivak Yu. M., Moshnikov V. A. Study of regularities of porous silicon structure formation with multistage modes of electrochemical etching. *Izvestiya SPbGETU «LETI» = Journal Proceedings of the ETU LETI*. 2011, no. 4, pp. 3–9. (In Russ.)
12. Gracheva I. E., Moshnikov V. A. Disruptive electric influence with alternating frequency as a new perspective for sensitivity and selectivity increase in systems of «electron nose» type. *Izvestiya Rossiiskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A. I. Gertsena*. 2009, no. 79, pp. 100–107.
13. Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Osipov Yu. V. Analysis of processes on gas sensitive nanostructures surface by full conductivity spectroscopy method. *Izvestiya SPbGETU «LETI» = Journal Proceedings of the ETU LETI*. 2008, no. 6, pp. 19–24. (In Russ.)
14. Karpova S. S., Gracheva I. E., Moshnikov V. A. About peculiarities of full conductivity spectrums of netting nanocomposite layers based on TIN dioxide. *Izvestiya SPbGETU «LETI» = Journal Proceedings of the ETU LETI*. 2010, no. 4, pp. 3–7. (In Russ.)
15. Gracheva I. E., Maksimov A. I., Moshnikov V. A., Plekh M. E. A computer–aided setup for gas–sensing measurements of sensors based on semiconductor nanocomposites. *Instruments and Experimental Techniques*. 2008, vol. 51, no. 3, pp. 462–465. DOI: 10.1134/S0020441208030251
16. Gracheva I. E., Moshnikov V. A., An'chkov M. G. An automated combined system for studying gas–sensitive semiconductor nanomaterials in constant and alternating electric fields. *Instruments and Experimental Techniques*. 2013, vol. 56, no. 2, pp. 209–214. DOI: 10.1134/S0020441213020061

Acknowledgements. The work was performed as part of the Federal Program «Scientific and scientific–pedagogical personnel of innovative Russia» for 2009–2013 (No. 14.V37.21.1089 from 13.09.2012).

Received July 25, 2012