

УДК 538.97; 539.21; 541.183; 621.389

© С. А. Казаков, В. В. Каминский, С. М. Соловьёв, Н. В. Шаренкова

## ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ ДАТЧИКИ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА САМАРИЯ

Изготовлены датчики кислорода на основе сульфида самария. Разработаны методы нанесения тонких и толстых пленок полупроводникового сульфида самария (SmS) на диэлектрические подложки, а также методики формирования газочувствительных слоев полупроводниковых газовых датчиков кислорода на их основе. Выбрана модель описания процессов хемосорбции кислорода на поверхности такого рода детекторов, а также получены основные характеристики полупроводниковых датчиков кислорода: калибровочная зависимость, статические и динамические параметры преобразователей, постоянная времени отклика сенсоров на концентрационное воздействие (~0.5 с). В работе кратко описаны конструкционные особенности датчиков кислорода, изготовленных на стандартной базе. Показаны преимущества данного вида датчиков по сравнению с аналогами.

*Кл. сл.:* сульфид самария, датчик кислорода, взрывной метод напыления, золь-гель метод

### ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что поликристаллические оксидные полупроводники широко используются в качестве пропорциональных твердотельных газовых детекторов целого ряда компонентов, в том числе содержащихся в атмосферном воздухе. Однако в последнее время в литературе проявляется интерес к полупроводниковым сульфидам редкоземельных элементов, например сульфидам самария (SmS) и материалам на его основе в аспекте их практического применения в качестве тензочувствительных материалов. В частности, тонкие поликристаллические пленки сульфида самария находят свое применение для изготовления чувствительных элементов датчиков механических величин [2], а также в качестве портативных генераторов ЭДС [3]. Одним из свойств таких материалов (сульфидов редкоземельных элементов группы лантана) является их устойчивость при работе на атмосферном воздухе, а также их высокая радиационная стойкость [4, 5], что очень важно, например, для атомной промышленности. Напыляемые на диэлектрические подложки слои резистивных тензометрических датчиков составляют по толщине величины от нескольких долей микрона до нескольких микрон. Это по порядку величины совпадает с толщинами обычно применяемых в качестве газовых датчиков тонких пленок оксидных полупроводников ( $d \approx 0.01 \div 1$  мкм [1]). Технологии изготовления пленок SmS и оксидных

полупроводников также аналогичны (золь-гель метод нанесения покрытий и технология вакуумного напыления). Сульфиды редкоземельных элементов так же, как и оксиды металлов, имеют полупроводниковую природу, и в большинстве случаев это полупроводники "n-типа" проводимости. В связи с вышеизложенным представляет практический интерес расширить область применения полупроводниковых материалов на основе сульфидов редкоземельных элементов на область газовых твердотельных датчиков концентраций различных компонентов атмосферного воздуха [6]. Отметим, что технологии изготовления и формирования газочувствительных слоев для полупроводниковых датчиков концентраций различных газов достаточно широко представлены в литературе. Поэтому на первом этапе исследований целесообразно изготовить простейшие системы — датчики на кислород (основной компонент атмосферного воздуха), и в случае успеха расширить область применения редкоземельных полупроводников на другие газовые компоненты атмосферного воздуха и на бинарные газовые смеси, содержащие кислород.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Нанесение полупроводниковых покрытий на диэлектрические подложки для газовых датчиков кислорода осуществлялось двумя методами: золь-гель методом и методом взрывного напыления.

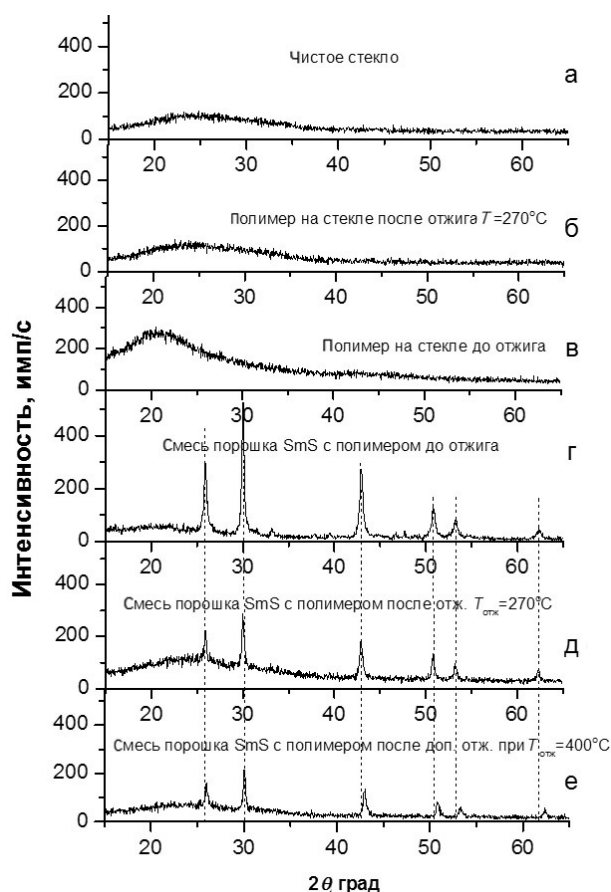
**Золь-гель технология** нанесения покрытий состояла в следующем. Исходный порошок сульфида самария предварительно размалывался в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния. Затем заданная навеска порошка SmS смешивалась с 20 %-м раствором полимера полипропиленкарбоната (Polypropylencarbonate) в пропиленгликольдиацетате (Propylenglycoldiacetate) до получения однородной пасты черно-фиолетового цвета. После этого паста наносилась на диэлектрические подложки газового сенсора, имеющего закрытый платиновый автономный нагреватель и платиновые контакты для измерения проводимости пленки SmS.

Из этой же партии раствора порошка сульфида самария в полимерном растворителе на предметные стекла наносились образцы для проведения рентгеноструктурных исследований процесса формирования пленки.

Было исследовано несколько образцов. Результаты рентгеноструктурного анализа представлены на рис. 1:

- а) рентгенограмма стеклянной подложки;
- б) рентгенограмма слоя полимера на стекле после отжига при  $T_{отж} = 270^\circ\text{C}$ ;
- в) рентгенограмма полимера на стекле до отжига;
- г) рентгенограмма раствора SmS в полимере без отжига;
- д) рентгенограмма раствора SmS в полимере после отжига при  $T = 270^\circ\text{C}$ ;
- е) рентгенограмма раствора SmS в полимере после дополнительного отжига при  $T = 400^\circ\text{C}$ .

Из них следует, что в результате проделанных операций структура, характерная для SmS (см. пунктирные линии на рис. 1), сохраняется и в толстой пленке. Однако в отожженном образце интенсивность пиков, характерных для сульфида самария, несколько уменьшалась. Уменьшение интенсивности и увеличение ширины пиков может свидетельствовать об образовании дефектных областей в местах спекания кристаллитов SmS. Такое спекание, по нашим данным, происходит при  $T$ , больше чем  $240\text{--}270^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что при напылении взрывным способом тонких пленок SmS при  $T$  подложки менее  $240^\circ\text{C}$  полученные пленки имеют сажистый характер, что свидетельствует об отсутствии спекания кристаллитов. Как следует из рис. 1, д, е, структура сохраняется и при отжиге при более высоких температурах,  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ , необходимых для формирования газочувствительного слоя. Отжиг суспензии в вакууме приводил к разложению полимера, вплоть до  $\text{CO}_2$  и воды. Растворитель при этом улетучивался, и на поверхности предметного стекла осаждался слой SmS. Перед вакуумированием капля подсушивалась на воздухе на центрифуге со скоростью вращения  $\sim 1000\text{--}1500$  об./мин, что позво-

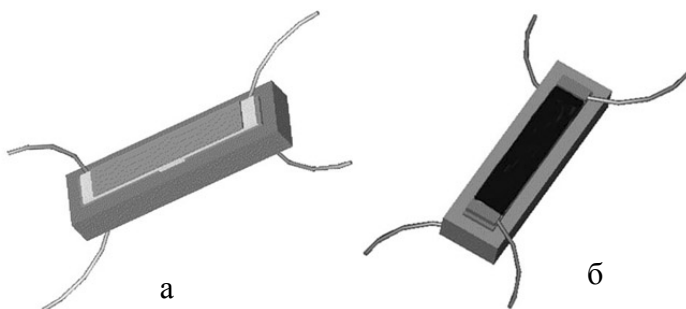


**Рис. 1.** Дифракционные спектры, снятые на различных стадиях получения поликристаллических пленок SmS золь-гель методом из суспензии с полимером.

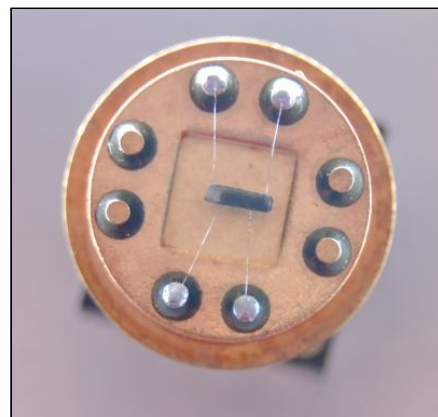
Пояснения в тексте

ляло достичь равномерного по толщине покрытия. Следует отметить, что некоторое количество  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  можно обнаружить и в тонких пленках SmS полученных взрывным методом [7]. Таким образом, золь-гель методика получения толсто-пленочных покрытий на основе SmS приводит к получению слоев примерно такого же состава, как и состав тонких пленок SmS полученных взрывным напылением.

**Метод взрывного напыления** описан в литературе [7, 8] и использовался нами для получения тонких поликристаллических пленок SmS из исходного порошка сульфида самария стехиометрического состава. Характерные толщины получаемых пленок находились в области десятых долей микрона. Осаждение паров SmS осуществлялось на подложку, находящуюся при температуре  $440\text{--}470^\circ\text{C}$ . Процесс происходил в вакууме



**Рис. 2.** Конструкция чувствительного элемента датчика кислорода на основе SmS на базе стандартного сенсора типа СГ-21ХХ для корпуса ТО-8.  
а — вид со стороны нагревателя, б — вид со стороны газочувствительного слоя



**Рис. 3.** Макетный образец датчика кислорода на основе SmS (см. рис. 2) в корпусе типа ТО-8

$\sim 10^{-5}$  мм рт. ст. Формирование и отжиг проводящей газочувствительной тонкой пленки полупроводника осуществляется непосредственно во время напыления.

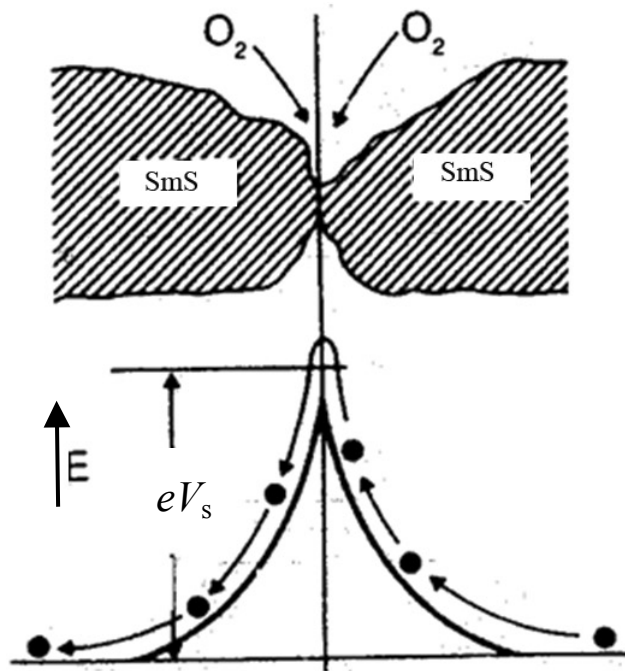
**Конструкция датчиков** приведена на рис. 2, 3. Датчики выполнены по стандартной схеме типа "сэндвич", т. е. на диэлектрическую подложку нанесены нагревательный платиновый элемент и газочувствительный слой, полученный из стехиометрической смеси на основе сульфида самария. Его толщина составляла для золь-гель метода  $1 \div 10$  мкм, а для взрывного —  $0.1 \div 0.2$  мкм. Чувствительный элемент датчика представлен на рис. 2. Такие элементы помещались в стандартный корпус типа ТО-8, обычно применяемый для различных видов газоанализаторов (рис. 3).

## ТЕОРИЯ

### Механизм газовой чувствительности

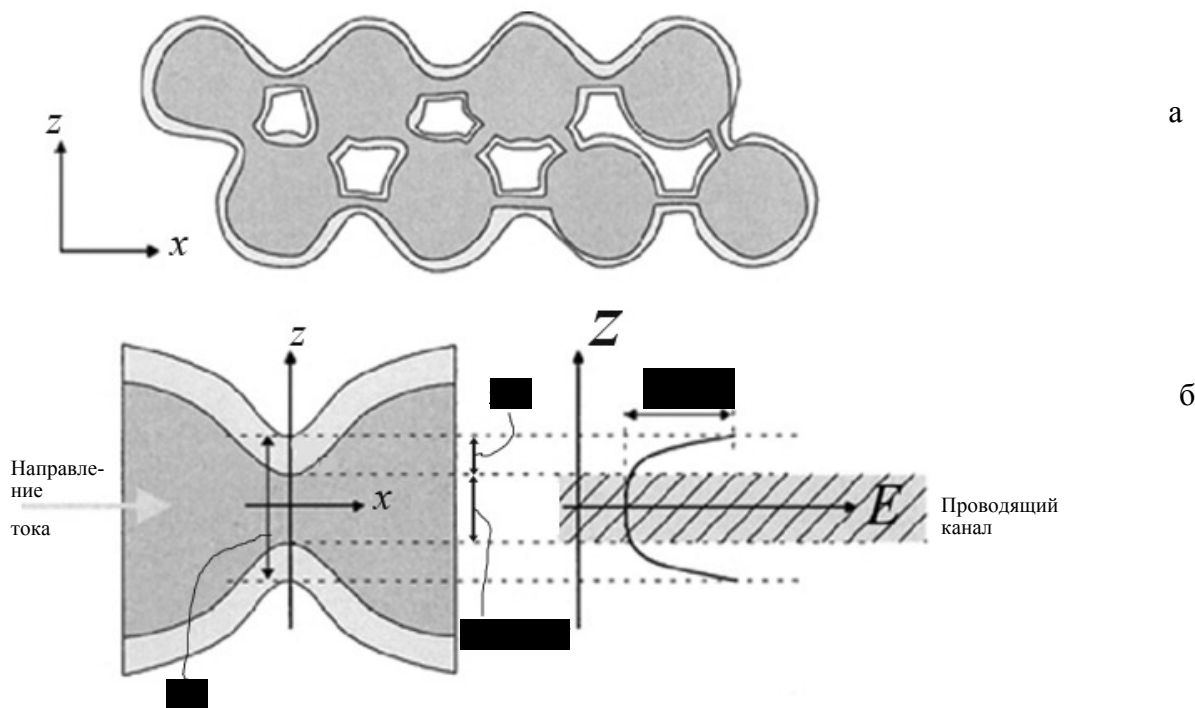
Газовая чувствительность датчика кислорода, изготовленного из полупроводникового SmS в виде спеченой поликристаллической пленки, обусловлена токопереносом основных носителей заряда (электронов) через образовавшиеся при формировании газочувствительного слоя межкристаллитные шейки, что поясняется на рис. 4.

При адсорбции кислорода происходит захват электронов проводимости и образование потенциального барьера, препятствующего дальнейшему переносу электронов [9], в результате чего проводимость такой структуры уменьшается, а измене-



**Рис. 4.** Образование потенциального барьера высотой  $eV_s$ , в спеченой пленке сульфида самария при хемосорбции молекул кислорода. Показан потенциальный барьер, возникающий в местах контакта поликристаллов сульфида самария

ние проводимости пленки SmS оказывается пропорциональным концентрации кислорода, содержащегося в атмосферном воздухе. Проведенный



**Рис. 5.** Образование межкристаллитных шеек при формировании проводящей структуры в поликристаллической пленке сульфида самария. Показаны: проводящая "сетка" (а); на (б) — диаметр перемычки  $z_n$ , обедненный слой  $z_o$ , проводящий канал в направлении тока через межзеренную границу

анализ показал, что механизм влияния хемосорбции кислорода на поверхности SmS на его электропроводность аналогичен предложенному ранее для других полупроводников [10].

**Особенности формирования газочувствительных слоев**

На рис. 5 показано, что при некоторой температуре спекания поликристаллической пленки сульфида самария по всему объему полупроводника возникает так называемая проводящая "сетка", причем в направлении приложенного электрического поля (для измерения проводимости такой структуры), перенос электронов от одного кристаллита к другому осуществляется через межзеренную границу (перемычку, или межкристаллитную шейку). Диаметр перемычки  $z_n$  в зависимости от температуры отжига может быть или меньше толщины обедненного слоя  $z_o$ , или равен ему (сравним по величине), или много больше толщины обедненного слоя. Величина  $z_o$  определяется длиной экранирования Дебая  $L_D$  и величиной потенциального барьера  $eV_s$ :

$$z_o = \frac{L_D \cdot eV_s}{kT}, \tag{1}$$

где:  $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2 n}}$ ,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума;  $n$  — концентрация носителей заряда в объеме кристалла.

Таким образом, электрические свойства газочувствительного слоя определяются свойствами проводящей "сетки", и качество датчика определяется технологией создания этой "сетки".

Проводящая сетка создается непосредственно в слое, содержащем SmS и уже нанесенном на подложку чувствительного элемента датчика (рис. 2). Необходимый для формирования сетки нагрев осуществляется с помощью платинового нагревателя самого датчика. Для толстопленочных датчиков процесс формирования выглядит следующим образом:

- 1) плавное повышение температуры образца в вакууме до 240÷270 °С;

2) разложение полимерной основы до  $\text{CO}_2$  и паров воды в течение 30 мин;

3) постепенное повышение температуры до  $450 \div 600$  °С и формирование проводящей "сетки";

4) пропускание тренировочного тока для стабилизации электрических контактов, возникающих в местах соприкосновения кристаллитов.

В случае тонкопленочных датчиков необходимо плавное повышение температуры образца в вакууме до 450 °С и выдержка в течение одного часа.

Для тонкопленочных датчиков (взрывное напыление) энергия активации проводимости ( $E_i$ ) составляла по усредненным данным  $E_i \sim 0.045$  эВ, что согласуется с литературными данными [7]. Для толстопленочных датчиков кислорода (зольгель технология нанесения) энергия активации проводимости составила  $E_i \sim 0.112$  эВ. Отсюда следует, что тонкопленочные датчики должны иметь меньшие рабочие температуры, что предпочтительнее.

### Основные характеристики датчиков

Характеристики созданных датчиков были сняты экспериментально и получены расчетным путем, исходя из предложенной выше модели газовой чувствительности и разработанной для нее в [10] теории. Не вдаваясь в математические подробности выводов уравнений, описывающих экспериментальные данные, сравним полученные в результате расчета кривые с экспериментальными точками (рис. 6, 7). Наблюдаемое хорошее соответствие эксперимента и теории говорит о правильности ее выбора. Рассмотрим динамическую и статическую характеристики датчика.

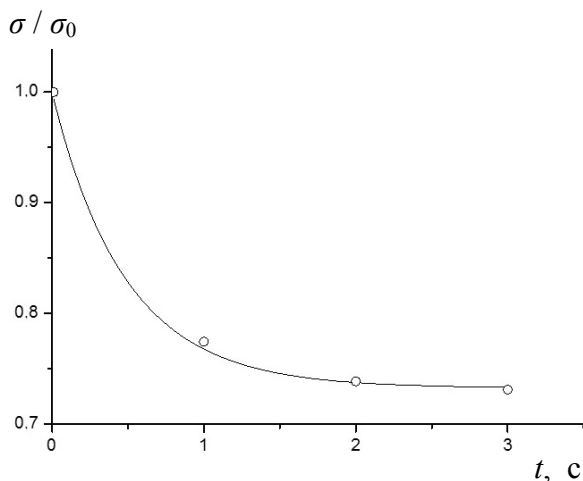


Рис. 6. Переходная характеристика тонкопленочного датчика на SmS при ступенчатом напуске кислорода.

Линия — расчет, точки — эксперимент,  $\tau \sim 0.5$  с

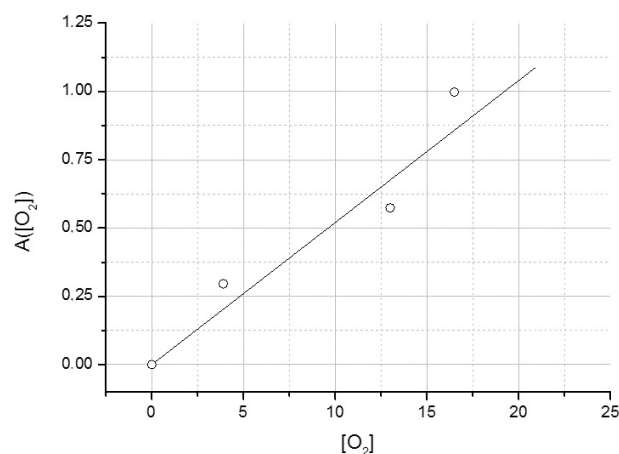


Рис. 7. Калибровочная зависимость для тонкопленочного датчика кислорода на основе SmS.

Тангенс угла наклона прямой определяет величину  $K$

1. Динамическая (переходная) характеристика датчика кислорода представлена на рис. 6. Это отклик электропроводности датчика на ступенчатое изменение концентрации кислорода,  $\sigma$  и  $\sigma_0$  — электропроводность SmS в кислороде и в вакууме соответственно. Из рис. 6 следует, что постоянная времени отклика сенсора составляет  $\sim 0.5$  с.

2. Статическая характеристика датчика кислорода (имеется в виду взаимосвязь между изменением сопротивления пленки сульфида самария и концентрацией кислорода  $[\text{O}_2]$  в об.%), или концентрационная зависимость, согласно [1], может быть представлена в виде

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{1}{2} \cdot \left( 1 + \sqrt{1 + 4 \cdot K \cdot [\text{O}_2]} \right). \quad (2)$$

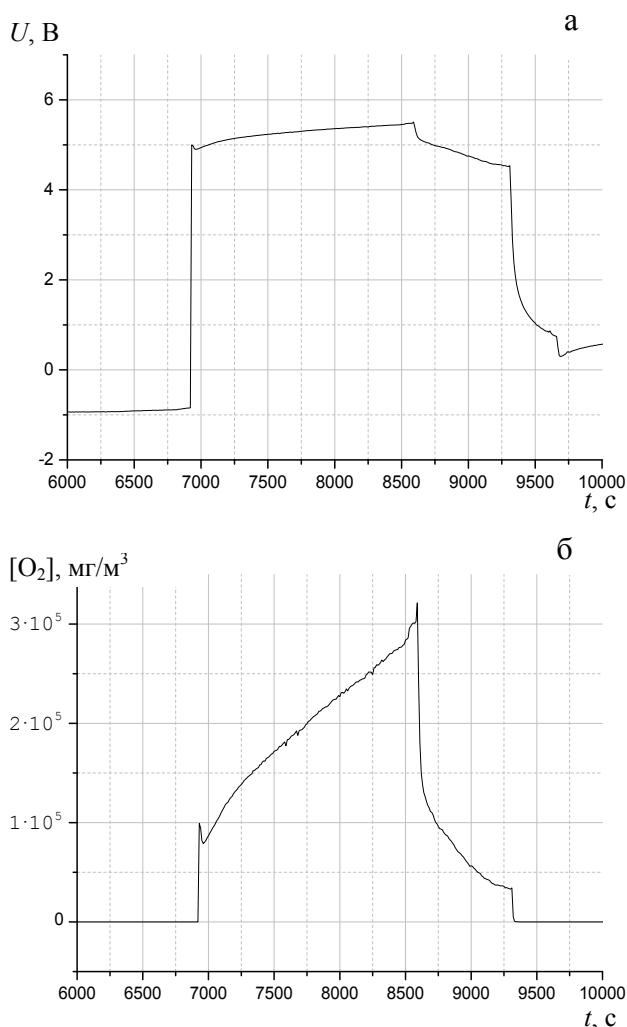
Здесь коэффициент  $K$  определяется из калибровочной зависимости между величиной  $A([\text{O}_2]) =$

$$= \left( 1 - \frac{\sigma}{\sigma_0} \right) / \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^2$$

и концентрацией кислорода в газовой фазе (рис. 7). По своему физическому смыслу величина  $A([\text{O}_2])$  представляет собой количество кислорода, адсорбированного на поверхности датчика. В нашем случае  $K = 0.052$  (об.%)<sup>-1</sup>.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 8 показаны: а — аналоговый сигнал с датчика в координатах  $U = f(t)$  и б — полученная из него с помощью формулы (2) с учетом того, что  $\sigma_0 / \sigma = U / U_0$ , зависимость концентрации кислорода от времени. В данном эксперименте до  $t = 6800$  с датчик находился в вакууме, после чего производилась подача атмосферного воздуха (1 атм, 20.9 об.% кислорода). В момент времени



**Рис. 8.** Полезный сигнал датчика кислорода на основе SmS в аналоговой форме в зависимости от времени (а) и в пересчете на абсолютные концентрации кислорода в окружающем воздухе (б).

Ход эксперимента описан в тексте

$t = 8600$  с включался форвакуумный насос, откачивавший воздух из измеряемого объема. А при  $t = 9300$  с включался цеолитовый насос, производивший более глубокую откачку. Все это отражено на кривых рис. 8, а и б.

По данным этого эксперимента, рабочий диапазон разработанного датчика кислорода, составил примерно 7 порядков по концентрации кислорода. Это видно из рис. 8, а, где калибровка датчика проведена таким образом, что 1 В сигнала соответствует 1 порядку концентрации кислорода. В других экспериментах данная величина доходила до 8 порядков.

Анализ получаемых экспериментальных данных при работе с датчиками кислорода на основе

полупроводниковых пленок сульфида самария, нанесенных на диэлектрические подложки, показывает, что технические характеристики наших датчиков существенно превосходят характеристики известных датчиков концентраций кислорода (на основе оксидных полупроводников [10, 11]) как по измеряемым диапазонам концентраций кислорода (до 8 порядков против 5–6), так и по величинам минимально обнаруживаемых концентраций кислорода в вакуумных условиях ( $\sim 10^{-2}$  против  $0.1 \div 10$  мг/м<sup>3</sup>). Такое существенное улучшение характеристик обусловлено уникальными электрофизическими свойствами полупроводникового SmS. Они заключаются в следующем.

1) Очень низкая энергия ионизации примесных донорных уровней, поставляющих основные носители заряда при взаимодействии с молекулами кислорода (0.045 против 0.15 эВ у SnO<sub>2</sub> [11]) приводит к увеличению чувствительности и быстродействия датчика (0.5 против  $3 \div 10$  с у других датчиков [1]) и к уменьшению рабочей температуры датчика, что весьма важно при применении.

2) Высокая диэлектрическая проницаемость SmS ( $\epsilon = 18 \div 20$ ; в оксидах металлов  $\epsilon = 8 \div 10$  [1]) приводит к увеличению толщины активного при поглощении кислорода слоя  $z_0$  (см. формулу (1)).

3) Существенно более высокие концентрации примесных донорных центров (ионов самария)  $10^{20} \div 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, что на несколько порядков выше аналогичных данных для других полупроводников, определяют более высокую радиационную стойкость [4, 5], упрощают создание омических контактов и уменьшают электросопротивление до приемлемых для стандартной электроники значений ( $10^3 \div 10^5$  Ом). Таким образом, результаты работы показывают перспективность SmS для создания нового семейства датчиков различных газов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
2. Каминский В.В., Соловьев С.М., Голубков А.В., Володин Н.М. Тензорезистор (варианты). Патент РФ № 110472, 10.05.2011.
3. Каминский В.В., Голубков А.В., Казанин М.М. и др. Термоэлектрический генератор (варианты) и способ изготовления термоэлектрического генератора. Патент РФ № 2303834, 22.06.2005.
4. Каминский В.В., Васильев Л.Н., Горнушкина Е.Д. и др. Влияние  $\gamma$ -облучения на электрические параметры тонких пленок SmS // ФТП. 1995. Т. 29, № 2. С. 306–308.
5. Васильев Л.Н., Каминский В.В., Соловьев С.М., Шаренкова Н.В. Механизм высокой радиационной стойкости электрических параметров тонких пленок SmS // ФТП.

2000. Т. 34, № 9. С. 1066–1068.
6. Каминский В.В., Казаков С.А. Полупроводниковый датчик кислорода. Патент РФ № 2546849, 05.07.2013.
  7. Шаренкова Н.В. Влияние структурных особенностей на физические свойства редкоземельных полупроводников на основе сульфида самария. Авторефер. дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 2009. 19 с.
  8. Васильев Л.Н., Каминский В.В., Курапов Ю.М. и др. Электропроводность тонких пленок SmS // ФТТ. 1996. Т. 38, № 3. С. 779–785.
  9. Каминский В.В., Казаков С.А., Романова М.В. и др. Модель барьерной проводимости в поликристаллах сульфида самария // ФТТ. 2015. Т. 57, № 2. С. 264–266.
  10. Румянцева М.Н., Макеева Е.А., Гаськов А.М. Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности // Рос. хим. ж. 2008. Т. LI, № 2. С. 122–129.
  11. Epifani M., Forleo A., Capone S. et al. Hall effect measurements in gas sensors based on nanosized Os-doped sol-gel derived SnO<sub>2</sub> thin films // Sensors Journal. 2003. Vol. 3, no. 6. P. 827–834. doi: 10.1109/JSEN.2003.820322.

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
РАН, г. Санкт-Петербург**

Контакты: Каминский Владимир Васильевич,  
vladimir.kaminski@mail.ioffe.ru

Материал поступил в редакцию 1.06.2015

## SEMICONDUCTOR GAS OXYGEN SENSORS BASED ON POLYCRYSTALLINE FILMS OF SAMARIUM SULFIDE

S. A. Kazakov, V. V. Kaminski, S. M. Soloviev, N. V. Sharenkova

*Ioffe Physical Technical Institute of the RAS, Saint-Petersburg, Russia*

Oxygen sensors based on samarium sulfide were made. The methods of coating of semiconductor samarium sulfide (SmS) thin and thick films on the dielectric substrates, as well as methods of forming of gas-sensitive layers of semiconductor oxygen sensors based on them were developed. A model describing the processes of oxygen chemisorption on the surface of such detectors was chosen, and main characteristics of semiconductor oxygen sensors were obtained: calibration dependence, static and dynamic parameters of converters, sensors time constant of the response to the concentration effect ( $\sim 0.5$  s). The paper briefly describes the construction features of oxygen sensors, made on the basis of a standard design. The advantages of this type of sensors in comparison with analogs are given.

*Keywords:* samarium sulfide, oxygen sensor, explosive sputtering method, sol-gel method

### REFERENCES

1. Myasnikov I.A., Sucharev V.Ya., Kupriyanov L.Yu., Zavyalov S.A. *Poluprovodnikovye sensory v fiziko-khimicheskikh issledovaniyach* [Semiconductor sensors in physical and chemical researches]. Moscow, Nauka Publ., 1991. 327 p. (In Russ.).
2. Kaminski V.V., Soloviev S.M., Golubkov A.V., Vo-Iodin N.M. *Tenzorezistor (varianty)* [Tensoresistor (options)]. Patent RF, no. 110472, 10.05.2011. (In Russ.).
3. Kaminski V.V., Golubkov A.V., Kazanin M.M. et al. *Termoelektricheskiy generator (varianty) i sposob izgotovleniya termoelektricheskogo generatora* [Thermoelectric generator (options) and way of production of the thermoelectric generator]. Patent RF, no. 2303834, 22.06.2005. (In Russ.).
4. Kaminski V.V., Vasil'ev L.N., Gornushkina E.D. et al. [Influence  $\gamma$ -radiations on electric parameters of thin films of the SmS]. *Fizika i tehnika poluprovodnikov* [Physics and equipment of semiconductors], 1995, vol. 29, no. 2, pp. 306–308. (In Russ.).
5. Vasil'ev L.N., Kaminski V.V., Soloviev S.M., Sharenkova N.V. [Mechanism of high radiation resistance of electric parameters of thin films of the SmS]. *Fizika i tehnika poluprovodnikov* [Physics and equipment of semiconductors], 2000, vol. 34, no. 9, pp. 1066–1068. (In Russ.).
6. Kaminski V.V., Kazakov S.A. *Poluprovodnikovyy datchik kisloroda* [Semiconductor sensor of oxygen]. Patent RF, no. 2546849, 05.07.2013. (In Russ.).
7. Sharenkova N.V. *Vliyanie strukturnykh osobennostey na fizicheskie svoystva redkozemel'nykh poluprovodnikov na osnove sul'fida samariya* [Influence of structural features on physical properties of rare-earth semiconductors on the basis of samarium sulfide]. Autoref. Doct. Diss., Saint-Petersburg, 2009. 19 p.
8. Vasil'ev L.N., Kaminski V.V., Kurapov Yu.M. et al. [Conductivity of thin films of the SmS]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of a Solid Body], 1996, vol. 38, no. 3, pp. 779–785. (In Russ.).
9. Kaminski V.V., Kazakov S.A., Romanova M.V. et al. [Model of barrier conductivity in samarium sulfide polycrystals]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of a Solid Body], 2015, vol. 57, no. 2, pp. 264–266. (In Russ.).
10. Rumyanzeva M.N., Makeeva E.A., Gas'kov A.M. [Influence of a microstructure of semiconductor touch materials on an oxygen chemisorption on their surfaces]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian chemical journal], 2008, vol. LII, no. 2, pp. 122–129. (In Russ.).
11. Epifani M., Forleo A., Capone S. et al. Hall effect measurements in gas sensors based on nanosized Os-doped sol-gel derived SnO<sub>2</sub> thin films. *Sensors Journal*, 2003, vol. 3, no. 6, pp. 827–834. doi: 10.1109/JSEN.2003.820322.

Contacts: Kaminski Vladimir Vasil'evich,  
vladimir.kaminski@mail.ioffe.ru

Article received in edition: 1.06.2015