- ФИЗИКА

УДК 621.793-036:678

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ МАГНИЕМ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА ЦИНКА

М.А. Ярмоленко¹, А.С. Руденков¹, А.В. Рогачёв¹, Е. Русу², А.В. Семченко¹, В.В. Сидский¹

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины ²Институт электронной инженерии и нанотехнологий имени Д.В. Гицу

ELECTRON BEAM SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF SINGLE-COMPONENT AND MAGNESIUM DOPED ZINC OXIDE COATINGS

M.A. Yarmolenko¹, A.S. Rudenkov¹, A.V. Rogachev¹, E. Rusu², A.V. Semchenko¹, V.V. Sidsky¹

¹*F. Scorina Gomel State University* ²*Gitsu Institute of Electronic Engineering and Nanotechnologies*

Установлены особенности электронно-лучевого осаждения, структуры и свойств покрытий ZnO и Zn_xMg_{1-x}O с использованием в качестве мишени механических смесей порошков ацетата цинка, металлического цинка, магния. Показано, что применение лазерного излучения, ассистирующего процесс электронно-лучевого испарения ацетата цинка, и последующая термообработка позволяют осаждать высокодисперсные тонкие покрытия на основе ZnO со стабильными значениями ширины запрещенной зоны. При этом использование ассистирующего излучения с длиной волны 266 нм за счет протекания фотохимического разложения соли инициирует образование менее дисперсных оксидных фаз. Введение в состав покрытий магния заметно не изменяет их молекулярную структуру и приводит к незначительному возрастанию ширины запрещенной зоны. На основании полученных данных сделан вывод о преимущественно независимом формировании оксидных фаз при изученных условиях синтеза, незначительном содержании в составе покрытия твердых растворов.

Ключевые слова: оксид цинка, магний, морфология, фазовый состав, структура, электронно-лучевое диспергирование.

Specific features of electron-beam deposition, structure and properties of ZnO and $Zn_xMg_{1-x}O$ coatings with the use of mechanical mixtures of powders of zinc acetate, metallic zinc, and magnesium as a target are established. It is shown that the use of laser radiation, which assists the electron-beam evaporation of zinc acetate, and the subsequent heat treatment make it possible to deposit highly dispersed thin coatings based on ZnO with stable values of the band gap. In this case, the use of assisting radiation with wavelength 266 nm due to the photochemical decomposition of the salt initiates the formation of less dispersed oxide phases. The introduction of magnesium into the composition of coatings does not noticeably change their molecular structure and leads to an insignificant increase in the band gap. Based on the data obtained, it was concluded that the formation of oxide phases was predominantly independent under the studied synthesis conditions and that the content of solid solutions in the coating composition was insignificant.

Keywords: zinc oxide, magnesium, morphology, phase composition, structure, electron beam dispersion.

Введение

Разработка новых фотоактивных материалов для создания светотехнических устройств преобразования УФ и рентгеновского излучения в видимое, методов их формирования является актуальной задачей. К числу таких наиболее перспективных материалов относят оксид цинка, характеризующийся широкой запрещенной зоной, высокой термической стабильностью, радиационной и химической стойкостью, чувствительностью к УФ излучению. При синтезе функциональных элементов на основе оксида цинка важными являются обеспечение стабильной проводимости *р*-типа и реализация возможности регулируемого изменения ширины запрещенной зоны.

Изменение ширины запрещенной зоны может быть достигнуто в результате частичного замещения атомов цинка атомами металлов той же группы Периодической системы элементов. Для увеличения ширины запрещенной зоны в пленках ZnO используются введенные в их состав более легкие (Mg), а для уменьшения – более тяжелые (Ca, Cd) элементы второй группы [1]–[4].

Разработаны многочисленные способы формирования тонкопленочных $Zn_xMg_{1-x}O$ структур: импульсное лазерное нанесение на нагретую до высокой температуры (> 400° C) подложку [5], различные схемы магнетронного нанесения [6], растворные методы [7], золь-гель методы [8], CVD и молекулярно-лучевой эпитаксии [9]–[11] и др. При использовании данных методов реализуются различные условия и режимы формирования слоев, что в конечном счете сказывается на их структуре и свойствах.

© Ярмоленко М.А., Руденков А.С., Рогачёв А.В., Руссу Е., Семченко А.В., Сидский В.В., 2020

Основной целью настоящей работы является изучение особенностей электроннолучевого осаждения, структуры и свойств покрытий ZnO и Zn_xMg_{1-x}O с использованием в качестве мишени механических смесей порошков ацетата цинка (АЦ), металлического цинка, магния.

1 Методика эксперимента

Нанесение покрытий на основе ZnO производилось путем воздействия на мишень потока электронов с энергией 800-1600 эВ и плотностью 0,01-0,03 А/см². Эффективную толщину покрытий определяли с помощью кварцевого измерителя толщины (КИТ). Процесс нанесения покрытий производился при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па. В качестве материала мишени были использованы порошки нитрата и ацетата цинка, металлического цинка, магния, а также механические смеси на их основе в различном массовом соотношении. В ряде случаев осаждали двухслойные покрытия путем испарения однокомпонентных мишеней. При изготовлении композиционных мишеней порошки тщательно смешивались с использованием вибромельницы.



Образование слоя ZnO осуществлялось в результате термообработки наносимого слоя на основе ацетата цинка. Процесс термического разложения нитрата цинка сопровождался формированием оксидного слоя. В работе предложено для активации процесса разложения соли использовать ассистирующее лазерное наносекундное воздействие. Схема нанесения покрытий в условиях ассистирующего воздействия лазерного излучения представлена на рисунке 1.1.

В качестве источника лазерного излучения был выбран лазер L-2137U+HG-5. Используемая

длина волны лазерного излучения λ = 266 нм. Выбор длины волны осуществлялся с целью инициирования дополнительной фотодеструкции продуктов электронно-лучевого диспергирования солей цинка. Длительность импульса накачки в режиме модулированной добротности составляла 6 нс. При использовании лазерного ассистирующего воздействия диаметр мишени соответствовал пятну лазерного излучения. Необходимо отметить, что энергии лазерного ассистирующего излучения недостаточно для реализации процесса лазерного диспергирования соли металла в вакууме. Максимальная энергия лазерного импульса в системе генератор-усилитель в режиме модулированной добротности составляла 120 мДж (λ = 266 нм). Частота следования импульсов – 10 Гц.

В качестве материала мишени использовали порошки нитрата цинка (zinc nitrate hexahydrate, reagent grade, 98%, Aldrich), ацетата цинка (Zn(CH₃COO)₂×2H₂O; ГОСТ 5823-78), магния (Aldrich). Композиционные мишени готовили смешением порошков исходных компонентов в различном массовом соотношении с помощью вибромельницы.

Термообработка сформированных покрытий проводилась в печи без использования защитной атмосферы. Температура отжига – 100 или 200° С, время отжига – 30 минут.

В качестве подложек при проведении спектроскопических измерений в видимой области использовали кварцевые пластины, при проведении ИК спектроскопических исследований – пластины NaCl и пленки металлизированного лавсана, при проведении микроскопических исследований – пластины монокристалла кремния.

ИК-спектроскопические исследования проводили с помощью ИК-Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker, Германия) с использованием стандартных приставок многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), на пропускание.

Значение ширины запрещенной зоны покрытий определяли на основании анализа электронных спектров поглощения, получаемых с помощью спектрофотометра Cary-50 (Varian, США), согласно модели Таунца [10], [11].

Рентгеноструктурный анализ нанесенных покрытий проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием источника излучения Cu K_a ($\lambda = 1,54056$ Å), 40 кB, 40 мА.

Рентгеновский фотоэлектронный спектроскопический анализ (РФЭС) проводили на спектрометре РНІ Quantera II Scanning XPS Місгоргове с использованием источника AlK_{α} монохроматического рентгеновского излучения (hv = 1486,7 эВ) мощностью 150 Вт (ULVAC-PHI, США). Исследование морфологии покрытия осуществлялось с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 PRO, в котором реализована схема сканирования образцом. В качестве зондов использовались кремниевые кантилеверы серии NSG11S с типичной силовой константой 5,5 H/м и резонансной частотой 220 кГц.

2 Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований основное внимание было уделено определению кинетических особенностей нанесения, молекулярной структуры покрытий, сформированных из активной газовой фазы в процессе электроннолучевого диспергирования порошка уксуснокислого цинка в условиях лазерного ассистирующего воздействия и без лазерной обработки мишени. На рисунке 2.1 представлены кинетические зависимости процесса нанесения покрытий путем электронно-лучевого диспергирования ацетата цинка в условиях наносекундного лазерного ассистирования и без него.

Установлено, что заметное осаждение покрытия фиксировалось только после образования под действием потока электронов в мишени расплава соли и наибольшее значение скорости нанесения покрытия (55,4 Гц/с) фиксируется при отсутствии на мишень дополнительного лазерного воздействия. При этом значительно снижается и длительность индукционного периода, в течение которого отсутствует образование летучих продуктов. Наименьшее значение скорости роста и наибольшее давление продуктов диспергирования регистрировались при осаждении покрытия на основе ацетата цинка в условиях УФ ассистирующего воздействия, хотя значение плотности мощности такого излучения $(7,1\cdot10^{11} \text{ Вт/м}^2)$ значительно ниже плотности мощности оптического излучения $(2,1\cdot10^{12} \text{ Вт/м}^2)$.

Кинетические зависимости роста покрытия и давления в камеры позволяют предположить, что действие УФ лазерного ассистирования, в основном, обусловлено фотохимическим инициированием процесса отщепления воды и преимущественным образованием летучих продуктов в результате испарения оксоацетата цинка, так как энергии потока низкоэнергетических электронов недостаточно для испарения оксида цинка.

Известно, что ацетат цинка разлагается в несколько стадий. На первой стадии происходит отщепление молекул воды:

$$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Zn(CH_3COO)_2 +$$

$$+ 2H_2O (\sim 130^{\circ} C).$$

В дальнейшем происходит образование оксоацетата цинка:

$$4Zn(CH_3COO)_2 \rightarrow Zn_4O(CH_3COO)_6 +$$

$$+ (CH_3)_2CO + CO_2.$$

Оксид цинка является результатом последующего термического разложения оксоацетата цинка.

При электронно-лучевом диспергировании уксуснокислого цинка в условиях импульсного лазерного ассистирования наблюдалось периодическое, синхронное с изменениями лазерного воздействия возрастание давления летучих продуктов на 20–25%. При этом при отсутствии электронно-лучевого воздействия на мишень



Рисунок 2.1 – Кинетические зависимости толщины покрытия, давления в камере при диспергировании ацетата цинка без лазерного ассистирования (*a*) и при ассистировании излучением с λ = 266 нм (*б*), λ = 532 нм (*в*)



Рисунок 2.2 – Кинетические зависимости толщины покрытия, давления в камере при электроннолучевом испарении мишени из смеси порошков Zn + Mg с мольным соотношением 2:1 (*a*), 1:1 (*б*), 1:2 (*в*)

Problems of Physics, Mathematics and Technics, № 4 (45), 2020

поток ультрафиолетового излучения не способен вызвать образование летучих продуктов. Полученные данные о влиянии длины излучения на скорость роста покрытий подтверждают преимущественно фотохимическое влияние лазерного излучения на процессы, протекающие в зоне диспергирования ацетат цинка.

Кинетические зависимости процесса формирования покрытий с использованием механических смесей порошков цинка и магния представлены на рисунке 2.2. С увеличением молярной доли магния в мишени фиксируется снижение скорости нанесения покрытия (100, 77 и 29 Гц/с при мольном соотношении Zn и Mg в мишени 2:1, 1:1, 1:2 соответственно). Следует отметить, что процесс нанесения покрытия характеризуется достаточно большим индукционным периодом, в течение которого наблюдается значительное повышение давление летучих неконденсирующихся продуктов, по-видимому, адсорбированных низкомолекулярных газов вследствие нагрева смеси порошков.



лазерного ассистирования (1), в условиях лазерного ассистирования (2) ([′] – отжиг при 100° C; ^{′′′} – отжиг при 200° C)

Анализ представленных на рисунке 2.3 ИК-спектров покрытий, сформированных при электронно-лучевом диспергировании ацетата цинка, указывает на присутствие в их составе карбоксилатов ($v_{as}(COO^{-}) \approx 1560 \text{ см}^{-1}$, $v_s(COO^{-}) \approx$ $\approx 1420 \text{ cm}^{-1}, \delta(\text{OCO}) \approx (1050-1026) \text{ cm}^{-1}, 665 \text{ cm}^{-1}$ [12], [13]). Полосы являются составными, образованными двумя перекрывающимися областями поглощения. Известно, что образование водородной связи с ионизованной карбоксильной группой приводит к смещению поглощения в область более низких значений волновых чисел [12]. Наличие близко расположенных полос может быть связано с частичным разрушением молекул соли при нанесении. Однако в ИК-спектре покрытия отсутствует поглощение при 1700 см⁻¹ – валентные колебания карбонильных групп, появление которых могло бы указывать на присутствие неионизированных карбоксильных групп. Ионизация карбоксильных групп является причиной высокой сорбционной активности покрытия

в отношении атмосферной влаги. На присутствие молекул воды в тонком слое указывает широкая полоса поглощения в области валентных колебаний ОН-групп (3600–3000 см⁻¹). Отсутствие в ИК спектре характеристических полос поглощения оксидов при частоте валентных колебаний связи Ме – О при 490 и 558 см⁻¹ можно объяснить высокой дисперсностью образовавшихся фаз. Характерный резкий запах уксусной кислоты в вакуумной камере после нанесения может служить косвенным подтверждением процесса частичного разложения соли под действием потока электронов и лазерного излучения. При этом образующийся под действием энергетического воздействия на уксуснокислый цинк оксид цинка способен в дальнейшем, взаимодействуя с уксусной кислотой, переходить в соль.



Рисунок 2.4 – Электронные спектры покрытий на основе ацетата цинка, полученные при отсутствии лазерного ассистирования (1), в условиях лазерного ассистирования (2) (⁷ – отжиг при 100° С; ⁷⁷ – отжиг при 200° С)

Анализ электронных спектров покрытий на основе ацетата цинка, представленных на рисунке 2.4, показывает, что слои, сформированные в условиях лазерного ассистирования, характеризуются наличием максимума поглощения вблизи 310 нм, смещающегося в область коротких длин волн в процессе отжига (100° С) и нехарактерного для покрытий, осажденных в отсутствие лазерного излучения.

Отжиг слоев в течение 30 минут при температуре 200° С сопровождается существенным уменьшение значений оптических плотностей рассматриваемых полос, что указывает на процессы разложения соли при термообработке.

Установленные особенности влияния лазерного УФ наносекундного излучения на процесс разложения ацетата подтверждаются данными микроскопических исследований (рисунки 2.5, 2.6).

Для покрытий, сформированных в условиях лазерного ассистирующего воздействия, характерно наличие крупных поверхностных образований, нетипичных для покрытий, нанесенных без лазерного ассистирующего влияния. Подобные структуры формируют слои с перепадом высот не превышающим 10 нм. Покрытие, Электронно-лучевой синтез, структура и свойства однокомпонентных и легированных магнием покрытий оксида цинка



Рисунок 2.5 – АСМ-изображения покрытий в режиме топографии (*a*, *b*) и фазового контраста (*б*, *г*) на основе ацетата цинка, полученные при отсутствии лазерного ассистирования (*a*, *б*) и при лазерном ассистировании (*b*, *c*)



Рисунок 2.6 – АСМ-изображения фазового контраста покрытий на основе ацетата цинка, полученные при отсутствии лазерного ассистирования (*a*, *б*) и при лазерном ассистировании (*в*, *г*) после отжига при температуре 100° С (*a*, *в*), 200° С (*б*, *г*)

Problems of Physics, Mathematics and Technics, № 4 (45), 2020

Параметры	Покрытие на основе ацетата цинка							
	без лазерно	го ассистирования	в условиях лазерного ассистирования					
	без отжига	ез отжига отжиг при 200° С б		отжиг при 200° С				
Высота выступов (нм)	2,5	42	8	24				
Шероховатость Ra (нм)	0,4	5,9	1,6	5,4				

		1	
12010002 - 120	паметпы моро	потогии покрытии	апетата пинка
1 aomini a 2.1 11a	рамстры морс	posioi nn nokpbiinn	ацетата ципка

Таблица	a 2 2 -	Значения	ширины '	запреш	енной	зоны	покрытий	на	основе ан	етата	пинка(AID)	۱.
гаолица	1 Z.Z –	Эпачения	ширипы	запреш	сппои	зопы	покрытии	па	оспове ан	Clara	ципка	лц	,

Покрытие	AЦ	АЦ+ Мg (4:1)	АЦ+ Mg (2:1)	Слои АЦ и Мд	Zn+Mg (1:1)
Режим термообработки	300° C,	300° C,	300° C,	300° C,	400° C,
	60 мин	60 мин	60 мин	60 мин	120 мин
<i>Ед</i> , эВ	3,07	3,07	3,14	3,13	3,20

электронно-лучевого воздействия на мишень более шероховатых слоев и при использовании излучения с длиной волны 532 нм Ra покрытий более чем в 20 раз превышает значение, характерное для покрытий, полученных без ассистирования и в 12 раз – полученных при ассистировании излучением с длиной волны 266 нм.

Отжиг нанесенных слоев при температуре 100° С существенно меняет их морфологию, приводит к образованию «зернистой» структуры (рисунок 2.6). В сравнении с покрытием, сформированным без лазерной обработки мишени, для слоя, осажденного в условиях лазерного ассистирующего воздействия, характерно наличие большого количества мелких зерен наряду с крупными. При этом крупные зернистые образования представляют собой агломерацию более мелких. Указанное различие в размере структурных образований, формирующих покрытия, частично сохраняется и после отжига при 200° С. Если предположить, что лазерная обработка инициирует разложение соли с образованием частиц оксида цинка, при отжиге способных выполнять функцию готовых центров структурообразования и роста частиц оксида, то фиксируемые изменения в морфологии слоев закономерны.

Следствием протекания процессов разложения органической соли и формирование тонкого слоя оксида цинка является изменение значений ширины запрещенной зоны для покрытий при различных режимах их термообработки (таблица 2.2).

Введение малых количеств магния не оказывает заметное влияние на значение ширины *Eg.* Это может быть связано с особенностями электронно-лучевого диспергирования ацетата цинка и металлического магния. Нанесение магниевых слоев возможно только при использовании значительно более высоких значений ускоряющего напряжения и накального тока, чем при нанесении покрытий на основе ацетата цинка. Увеличение параметров электронно-лучевого испарения приводит к возрастанию доли ацетата цинка в генерируемом потоке. С возрастанием содержания магния в исходной мишени увеличивается его содержание и в осаждаемом покрытии. Это приводит к росту значения Eg. Отмеченные различия в скорости диспергирования соли цинка и металлического магния препятствуют нанесению покрытий с равномерным распределением ингредиентов по толщине слоя и, соответственно, с прогнозируемым значением ширины запрещенной зоны. С учетом данных особенностей синтеза покрытий, а также изменений молекулярной структуры и морфологии при введении в состав покрытий на основе оксида цинка магния можно заключить, что формирование высокодисперсных оксидных фаз цинка и магния протекает преимущественно независимо и образование твердых растворов на их основе при данных условиях синтеза затруднено.

В этой связи более перспективным является формирование двухслойной системы на основе ацетата цинка и магния. Следует отметить, что цвет осажденного двухслойного покрытия был серым. После отжига покрытия цвет изменился и стал молочно-белым, а значение *Eg* стало равным 3,13 эВ. Таким образом, в процессе термообработки покрытия ацетат цинка – магний металл легко окисляется и происходит формирование однородного слоя.

Таким образом, значение температуры отжига и его продолжительности, являются определяющими параметрами, влияющими на значение ширины запрещенной зоны осаждаемых покрытий.

Выводы

Определены особенности формирования покрытий ZnO и Zn_xMg_{1-x}O электронно-лучевым испарением ацетата цинка и его смеси с магнием в условиях лазерного ассистирования и без него. Показано, что использование лазерного излучения, ассистирующего процесс электронно-лучевого испарения ацетата цинка, и последующая термообработка позволяют осаждать высокодисперсные тонкие покрытия на основе ZnO со стабильными значениями ширины запрещенной зоны. Кинетические зависимости роста покрытия и давления летучих продуктов свидетельствуют о многостадийности процесса испарения и фотохимическом инициировании процесса при УФ лазерном ассистировании. Установлено, что последующая термообработка осажденных слоев приводит к образованию высокодисперсных оксидных фаз, для покрытий, сформированных в условиях лазерного ассистирующего воздействия, особенно УФ, характерно наличие более крупных поверхностных образований. Введение в состав покрытий магния заметно не изменяет их структуру и приводит к незначительному возрастанию ширины запрещенной зоны.

С учетом данных особенностей синтеза покрытий, а также изменений молекулярной структуры и морфологии при введении в состав покрытий на основе оксида цинка магния можно заключить, что формирование высокодисперсных оксидных фаз цинка и магния протекает преимущественно независимо и образование твердых растворов на их основе при данных условиях синтеза затруднено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mg-doped ZnO nanostructures for efficient Organic Light Emitting Diode / P. Manzhi [et al.] // Vacuum. – 2019. – Vol. 166. – P. 370–376.

2. Effect of Cd Doping on the Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique / S. Khan, H. Khatun, M. Kundu, Md. Shahjahan // IOSR Journal of Applied Physics. – 2019. – Vol. 11. – P. 50–57.

3. Solar Light Photodetectors Based on Nanocrystalline Zinc Oxide Cadmium Doped/p-Si Heterojunctions / B.A.H. Ameen, A. Yildiz, W.A. Farooq, F. Yakuphanoglu // Silicon. – 2019. – Vol. 11. – P. 563–571.

4. The investigation of hydrogen evolution using Ca doped ZnO catalysts under visible light illumination / A. Irshad [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2020. – Vol. 105. – P. 104748.

5. *Mostafa*, *A.M.* Laser-assisted for preparation ZnO/CdO thin film prepared by pulsed laser deposition for catalytic degradation / A.M. Mostafa, A.A. Menazea // Radiation Physics and Chemistry. – 2020. – Vol. 176. – P. 109020.

6. Electrical and magnetic properties of (Al, Co) co-doped ZnO films deposited by RF magnetron

sputtering / H. Sun [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 359. – P. 390–395.

7. Investigating Zinc Ketoiminates as a New Class of Precursors for Solution Deposition of ZnO Thin Films / A. Sadlo [et al.] // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2019. – Vol. 19. – P. 867–876.

8. Structural, optical and photocatalysis properties of sol-gel deposited Al-doped ZnO thin films / M.R. Islam, M. Rahman, S.F.U. Farhad, J. Podder // Surfaces and Interfaces. – 2019. – Vol. 16. – P. 120– 126.

9. Epitaxial ZnO Layer Growth on Si (111) Substrates with an Intermediate AlN Nucleation Layer by Methane-Based Chemical Vapor Deposition / R. Müller [et al.] // Crystal Growth & Design. – 2020. – Vol. 20. – P. 6170–6185.

10. Паршина, Л.С. Импульсное лазерное напыление эпитаксиальных пленок ZnO *n*- и *p*-типа при легировании элементами III и V группы: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 05.27.03 / Институт проблем лазерных информационых технологий. – Шатура, 2011. – 19 с.

11. Characterization of zinc oxide nanoparticles synthesized by polymer assisted deposition method / R.C. Pawar, J.S. Shaikh, P.S. Shewale, P.S. Patil // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 1716–1721.

12. *Беллами*, *А*. Инфракрасные спектры сложных молекул / А. Беллами. – М.: Мир, 1963. – 592 с.

13. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Общие теоретические основы. Качественный анализ: учеб. пособие / Ю.Я. Харитонов. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2003. – 615 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ в рамках договора №Т19МЛДГ-008 «Разработка и исследование фотоактивных материалов для коротковолновой области спектра на основе многокомпонентных оксидных твердых растворов» и при поддержке АН Молдовы в рамках проекта 19.80013.50.07.02A/BL.

Поступила в редакцию 03.11.2020.