

СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК Cu_2Se — Ga_2Se_3

© 2012 Е. А. Федорова¹, Л. Н. Маскаева^{1,2}, С. С. Туленин¹, В. Ф. Марков^{1,2},
М. В. Кузнецов³, А. Ю. Чуфаров³

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Россия

² Уральский институт ГПС МЧС, ул. Мира 22, 620062 Екатеринбург, Россия

³ Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская 91, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 31.07.2012 г.

Аннотация. Расчетом ионных равновесий с использованием термодинамических констант в системе « $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ — CuCl_2 — Na_2SeSO_3 » определены граничные условия образования селенидов меди Cu_2Se и галлия Ga_2Se_3 и их гидроксидов с учетом образования зародышей критического радиуса. Экспериментально показана возможность получения гидрохимическим осаждением тонких пленок $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{2-y}$ на двух типах подложек. Проведены исследования их составов и морфологии.

Ключевые слова: тонкие пленки, селенид меди (I), селенид галлия, гидрохимическое осаждение.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание исследователей привлекают тонкопленочные структуры на основе соединений I-III-VI₂ в связи с возможностью их применения для изготовления солнечных элементов с КПД до 16—17 % [1—4]. Особое место среди них занимают халькопиритные тонкие пленки CuGaSe_2 (CGS), обладающие высоким коэффициентом поглощения (10^4 см^{-1}) [5] и оптимальной шириной запрещенной зоны (1,68 эВ) [5—7].

Для синтеза тонких пленок Cu_2Se , Ga_2Se_3 и твердых растворов на их основе применяются различные технологические приемы, в основе которых лежат как физические, так и химические процессы. Известно получение пленок CuGaSe_2 термическим испарением в вакууме, пульверизацией водных растворов с пиролизом на нагретой подложке [8], молекулярно-лучевой эпитаксией [9], высококачественным ионным распылением, селенизацией отдельных слоев Cu-Ga [10, 11]. Большинство перечисленных методов синтеза полупроводниковых соединений в системе Cu_2Se — Ga_2Se_3 обладают общими недостатками, связанными с высокотемпературным характером процессов, лежащих в их основе, и использованием достаточно сложного технологического оборудования, создания глубокого вакуума и т.п. Это с одной стороны сужает

возможности получения метастабильных фаз, легирования материалов, а с другой удорожает их синтез. Более простым и менее энергоемким методом с широкими возможностями варьирования состава и функциональных свойств является коллоидно-химическое осаждение из водных сред.

Целью работы является получение пленок в системе Cu_2Se — Ga_2Se_3 гидрохимическим соосаждением индивидуальных селенидов меди (I) и галлия, а также исследование их состава и морфологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбор состава реакционной смеси и определение условий химического осаждения пленок Cu_2Se и Ga_2Se_3 значительно облегчается после проведения термодинамических расчетов, позволяющих найти граничные условия осаждения указанных соединений из водных растворов. Анализ литературных данных и проведение предварительных исследований позволили выбрать основные компоненты реакционной смеси для синтеза при использовании в качестве халькогенизатора селеносульфата натрия.

В ходе синтеза селенидов меди (I) и галлия в качестве источников ионов металлов были использованы растворы соответствующих солей: CuCl_2 и

$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$. Щелочность среды создавали добавлением раствора едкого натра NaOH . Селеносульфат натрия Na_2SeSO_3 получали путем растворения аморфного селена в растворе сульфита натрия Na_2SO_3 при температуре 363 К. Гидрохимическое осаждение пленок в системе $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ проводилось на предварительно обезжиренные подложки двух типов: ситалл марки СТ-50-1 размером 30×24 мм и матированное фотостекло размером 24×24 мм. Синтез пленок осуществлялся при температуре 333 К в течение 120 минут в герметичных стеклянных реакторах, в которые помещали подложки, закрепленные в специально изготовленные фторопластовые держатели. Реакторы устанавливали в термостат ТС-ТБ-10, обеспечивающий точность поддержания температуры $\pm 0,1^\circ$.

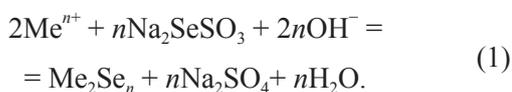
Анализ состава и определение химических форм элементов в пленках, полученных путем гидрохимического осаждения, выполнен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [12] на электронном спектрометре ESCALAB МК II (VG Scientific, Великобритания) с магниевым катодом в качестве источника немонахроматического рентгеновского излучения $\text{MgK}\alpha$ (1253,6 эВ). В камере электронного спектрометра поддерживался сверхвысокий вакуум (до 10^{-8} Па). Для определения типа химических связей элементов по сдвигу полос в РФЭС-спектрах в качестве калибровочной использовали линию $\text{Cu}2p$ (932,5 эВ).

Изучение структурно-морфологических характеристик полученных тонких пленок проводилось методом растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-6390LA с приставкой для энергодисперсионного анализа JED-2300).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления условий гидрохимического соосаждения индивидуальных селенидов меди (I) и галлия расчетным путем предварительно находили концентрационную область и pH их совместного образования. С этой целью был проведен анализ ионных равновесий в многокомпонентной системе: хлорид меди — нитрат галлия — селеносульфат натрия.

Реакцию образования селенида металла при использовании в качестве халькогенизатора селеносульфата натрия можно представить в следующем виде:



Условием образования твердой фазы селенида металла принималось равенство его произведения растворимости ионному произведению концентраций свободных (незакомплексованных) ионов металла и селенид-ионов. В основу анализа условий осаждения селенидов металлов из растворов, содержащих селеносульфат натрия, легло положение об обратимом характере его гидролитического разложения [13]. Необходимо иметь в виду, что в процессе взаимодействия селеносульфата натрия с водой происходит образование селеноводорода H_2Se .

Для определения концентрационных граничных условий осаждения селенидов меди и галлия селеносульфатом натрия, т.е. минимально необходимых концентраций солей металлов, обеспечивающих образование твердой фазы, использовали выражение [13, 14]:

$$\begin{aligned} pC_n = \frac{1}{2} p\text{PP}_{\text{Me}_2\text{Se}_n} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \frac{n}{2} (pk_{\text{H}_2\text{Se}} - 2p\text{H} + \\ + pK_{\text{CC}} + p[\text{SeSO}_3^{2-}]_n - p[\text{SO}_4^{2-}]_n) - \frac{2\sigma V_m}{2,3RT r_{\text{кр}}} \end{aligned} \quad (2)$$

где p — показатель (отрицательный десятичный логарифм); C_n — минимально необходимая для образования твердой фазы концентрация соли металла; $\text{PP}_{\text{Me}_2\text{Se}_n}$ — произведение растворимости селенида металла; $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$ — долевая концентрация свободных ионов металла, способных вступать в химическую реакцию; $k_{\text{H}_2\text{Se}}$ — константа ионизации селеноводорода, продукта разложения халькогенизатора; K_{CC} — константа гидролитического разложения селеносульфата натрия; $[\text{SeSO}_3^{2-}]_n$ — начальная концентрация селеносульфат-ионов в растворе; $[\text{SO}_4^{2-}]_n$ — начальная концентрация сульфат-ионов в растворе; σ — удельная поверхностная энергия селенида металла ($\text{Дж}/\text{м}^2$); V_m — мольный объем селенида металла ($\text{м}^3/\text{моль}$); $r_{\text{кр}}$ — радиус зародыша критического размера (м); R — универсальная газовая постоянная; T — температура процесса.

Последнее слагаемое в выражении (2) характеризует соотношение Томпсона — Оствальда для критического пересыщения [15], учитывающее зарождение и устойчивое формирование твердой фазы, т.е. образование зародышей критического размера. Уравнение (2) достаточно полно описывает граничные условия образования твердой фазы селенида металла при взаимодействии его соли с селеносульфатом натрия. Анализ этого выражения показывает, что условия образования селенидов, т.е. начальная концентрация соли металла, зависит

от следующих параметров системы: pH реакционной смеси, концентрации селеносульфата натрия и величины долевой концентрации свободных ионов металла $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$, способных вступать в химическую реакцию, которая определяется прочностью комплексных ионов металла в растворе.

Наряду с селенидом металла в растворе возможно образование его гидроксида. Минимальную начальную концентрацию соли металла $pC_{\text{н}}$, обеспечивающую образование фазы гидроксида металла, определяли по уравнению [14]:

$$pC_{\text{н}} = p\text{PP}_{\text{Me}(\text{OH})_n} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}} - npK_{\text{w}} + np\text{H} \quad (3)$$

где $\text{PP}_{\text{Me}(\text{OH})_n}$ — произведение растворимости гидроксида металла; K_{w} — ионное произведение воды.

Следует отметить, что осаждение гидроксида металла определяется величинами pH и долей свободных ионов металла $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$ в реакционной ванне [16].

В рассматриваемой системе CuCl_2 — $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ — Na_2SeSO_3 галлий будет находиться в виде нескольких комплексных соединений со следующими показателями констант нестойкости: GaOH^{2+} ($pK_{\text{н}} = 11,4$ [17, 18]), $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$ ($pK_{\text{н}} = 22,18$ [17, 18]), $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ($pK_{\text{н}} = 31,78$ [17, 18]), $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ ($pK_{\text{н}} = 34,3$ [17, 18]), а медь образует комплексы CuOH ($pK_{\text{н}} = 14,7$ [18]), CuOH^+ ($pK_{\text{н}} = 7,0$ [18]), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($pK_{\text{н}} = 13,68$ [18]), $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ($pK_{\text{н}} = 17,0$ [18]), $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ ($pK_{\text{н}} = 18,5$ [18]). При определении усло-

вий образования твердой фазы селенида меди учитывались комплексные соединения, образованные одно- и двухвалентной медью.

Расчеты для построения зависимостей начальной концентрации металла от pH реакционной смеси $pC_{\text{н}} = f(\text{pH})$ проведены при следующих значениях термодинамических величин и констант: $p\text{PP}_{\text{Ga}_2\text{Se}_3} = 83,65$ [17], $p\text{PP}_{\text{Cu}_2\text{Se}} = 60,8$ [17], $p\text{PP}_{\text{Ga}(\text{OH})_3} = 35,15$ [17], $p\text{PP}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 19,66$ [17], $p\text{PP}_{\text{CuOH}} = 14,7$ [17], $pK_{\text{w}} = 14$ [18], $pK_{\text{CC}} = 30,75$ [13], $pK_{\text{H}_2\text{Se}} = 14,89$ [18], $pK_{\text{HSe}^-} = 3,89$ [18], $\sigma = 1,5$ Дж/м² [19], $V_{\text{M}}^{\text{Ga}_2\text{Se}_3} = 76,5 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, $V_{\text{M}}^{\text{Cu}_2\text{Se}} = 30,5 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, $r_{\text{кр}} = 3,5 \cdot 10^{-9}$ м, $T = 333$ К. Концентрацию селеносульфата натрия принимали равной 0,05 моль/л.

На рис. 1 представлены графические зависимости $pC_{\text{н}} = f(\text{pH})$, характеризующие граничные условия образования селенидов Cu_2Se (кривая 1), Ga_2Se_3 (кривая 5) при осаждении селеносульфатом натрия, а также показана возможность образования гидроксидов металлов $\text{Ga}(\text{OH})_3$ (кривая 3), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (кривая 2) и CuOH (кривая 4).

Как видно из результатов расчета, представленных на рис. 1, введение селеносульфата натрия в количестве 0,05 моль/л обеспечивает образование селенида меди (I) в диапазоне $\text{pH} = 0$ —14. Осаждение же твердой фазы селенида галлия в диапазоне реально достижимых концентраций его соли невозможно. Однако, учитывая низкое значение произведения растворимости Ga_2Se_3 , его образова-

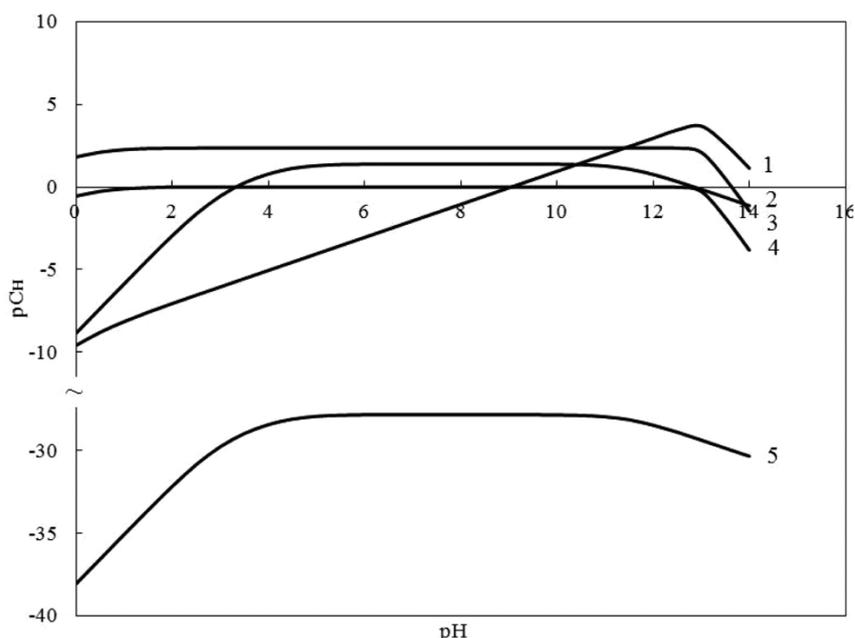


Рис. 1. Область совместного осаждения Cu_2Se и Ga_2Se_3 из системы « $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ — CuCl_2 — Na_2SeSO_3 » при температуре 333 К и концентрации халькогенизатора $[\text{Na}_2\text{SeSO}_3] = 0,05$ моль/л. Линии образования: 1 — Cu_2Se ; 2 — $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 3 — $\text{Ga}(\text{OH})_3$; 4 — CuOH ; 5 — Ga_2Se_3

Таблица. Состав поверхности слоев пленки $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ по данным РФЭС. Угол регистрации фотоэлектронов 90° (глубина анализируемого слоя 2—4 нм)

Образец	Концентрация анализируемых элементов, ат. %			
	Cu, ат. %	Ga, ат. %	Se, ат. %	O, ат. %
$\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{2-y}$ (ситалл)	26,08	20,75	17,56	35,61
$\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{2-y}$ (мат. стекло)	36,76	19,67	12,35	31,22
CuGaSe_2 (монокр.)	25,00	25,00	50,00	—

ние может протекать по пути селенизации гидроксида. Гидроксиды галлия и меди (I, II) образуются в широком диапазоне pH от 3,75 до 13, затрудняя возможность прямого совместного осаждения Cu_2Se и Ga_2Se_3 , обеспечивающего формирование твердого раствора на их основе.

Как показали проведенные предварительные эксперименты, несмотря на то, что отсутствует потенциальная область совместного осаждения Cu_2Se и Ga_2Se_3 селеносульфатом натрия при 298 К, соосаждение этих селенидов оказалось возможным при повышении температуры до 333 К и проведении процесса при pH = 3,5. Этот факт может быть объяснен тем, что в реакционной смеси были созданы условия для активной селенизации гидроксида галлия, образование которого прогнозировалось расчетом ионных равновесий.

По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхностного слоя синтезированных пленок были идентифицированы атомы

Cu, Ga, Se и O (табл.). Для сравнения в таблице представлен состав монокристалла CuGaSe_2 .

Наличие кислорода в синтезированных пленках объясняется, в первую очередь, спецификой гидрохимического синтеза, механизм которого предполагает возможность образования и включения кислородсодержащих примесей в объем и поверхностные слои получаемых пленок.

Химическое состояние элементов в поверхностных слоях исследуемых материалов определялось по положению линий на РФЭ-спектрах внутренних электронных уровней атомов Cu, Ga и O: $\text{Cu}2p$ -, $\text{Ga}2p$ - и $\text{O}1s$ -уровни. Для сравнения были записаны участки спектров пленок от 10 до 100 эВ, содержащие линии $\text{Se}3d$ -, $\text{Cu}3p$ -, $\text{Ga}3d$ -уровней.

На рис. 2 а приведены РФЭ-спектры $\text{Cu}2p$ -уровня синтезированных пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ с энергией связи 932,50 эВ. На представленных спектрах отчетливо видно, что медь в слоях полностью находится в одновалентном состоянии. Ис-

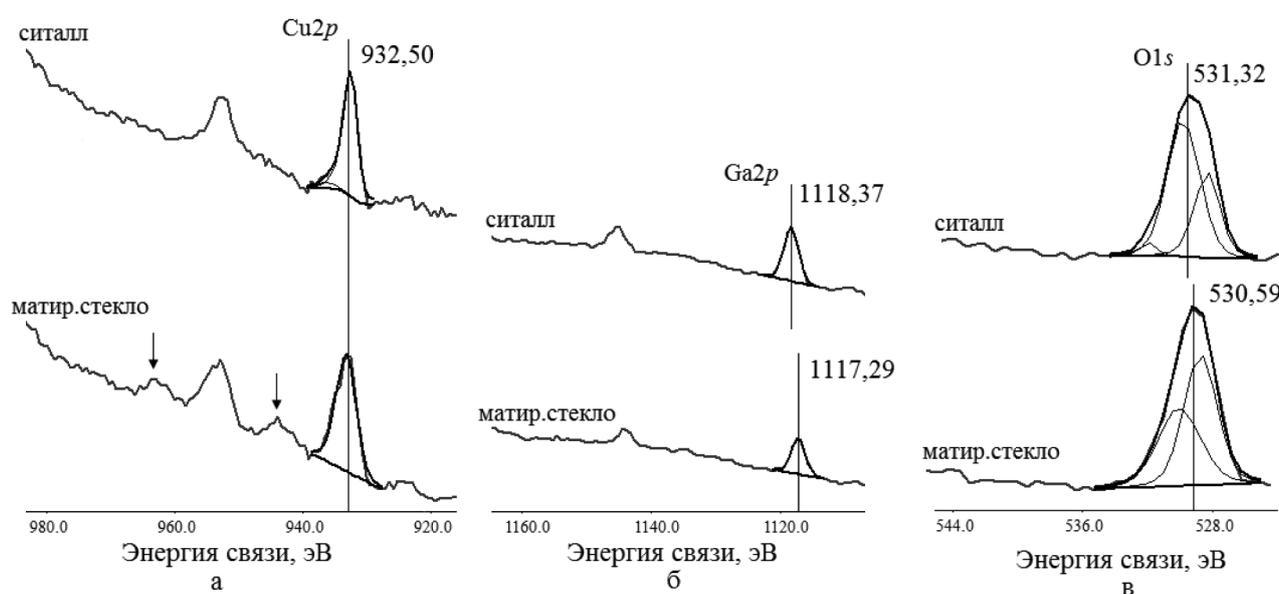
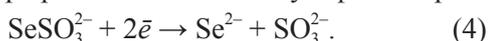


Рис. 2. Рентгеноэлектронные спектры внутренних электронных уровней атомов $\text{Cu}2p$ (а), $\text{Ga}2p$ (б), и $\text{O}1s$ (в) в пленках $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{2-y}$. Угол регистрации фотоэлектронов 90° (глубина анализируемых слоев 2—4 нм)

ключением может быть пленка, осажденная на матированное стекло, в которой часть меди находится в двухвалентном состоянии, о чем свидетельствует дополнительный пик рядом с основными $\text{Cu}2p$ -линиями.

Отметим, что в реакционную смесь медь вводилась в двухвалентном состоянии Cu^{2+} в виде соли CuCl_2 , однако по результатам РФЭ-анализа осажденной пленки установлена только ее одновалентная форма Cu^+ . Согласно работе [20], это связано с созданием восстановительной среды в реакционной смеси при разложении селеносульфата натрия:



Стандартный потенциал реакции восстановления селеносульфата натрия имеет высокий восстановительный потенциал, значение которого равно $-0,87$ В.

На наличие галлия в синтезированных слоях указывает $\text{Ga}2p$ -уровень с энергией связи $1118,37$ эВ (рис. 2 б). Однако галлий частично находится в приповерхностном слое осажденной пленки в виде оксидсодержащей фазы. Об этом свидетельствует смещение линии $\text{Ga}3d$ -уровня. На высокое содержание кислорода указывает спектр на рис. 2 в. Энергия связи $\text{Ga}3d$ -уровня галлия $20,86$ эВ (рис. 3) интерпретируется нами, как оксидная составляющая, а энергия связи $\text{Ga}3d$ -уровня галлия $19,39$ эВ относится к формированию селенидной формы

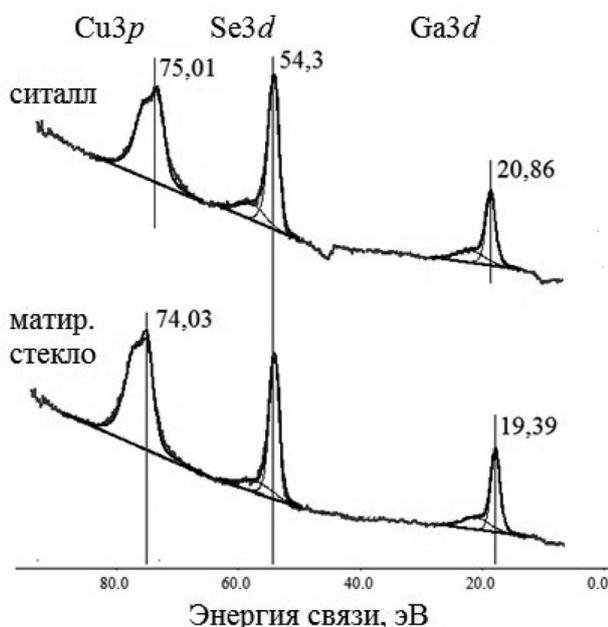


Рис. 3. Рентгеноэлектронные спектры внутренних электронных уровней атомов $\text{Cu}3p$, $\text{Se}3d$ и $\text{Ga}3d$ в пленках $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{2-y}$. Угол регистрации фотоэлектронов 90° (глубина анализируемых слоев $2-4$ нм)

металла. Оба этих уровня свидетельствуют о формировании на поверхности пленки соединения сложного состава $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{2-y}$.

Анализ спектров осажденных пленок показывает, что основной фазой селена в поверхностных слоях толщиной $\sim 2-4$ нм является селенид меди (I) (рис. 3). Это связано с тем, что в реакционной ванне созданы благоприятные условия для образования фазы Cu_2Se , которая активизирует селенизацию гидроксида галлия и формирование пленки $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$. Поэтому энергия связи $\sim 54,3$ эВ, характерная для уровня $\text{Se}3d$ -уровня селена, во всех случаях интерпретирована нами, как образование твердой фазы селенида меди (I). Дополнительная полоса рядом с $\text{Se}3d$ -уровнем селена, по всей вероятности, связана с образованием связей $\text{Se}-\text{O}$ в синтезированных слоях. Кроме того, на участке до 100 эВ хорошо видны линии $\text{Cu}3p$ -уровня атома меди с энергиями связи $\sim 74,03$ и $75,01$ эВ.

Что касается галлия, нельзя утверждать, что он полностью находится в оксидных (гидроксидных) фазах, так как расположение линий основных уровней атомов исследуемых соединений очень близко друг к другу, что позволяет говорить о формировании фазы селенида галлия.

Таким образом, из реакционных смесей, где халькогенизатором выступает селеносульфат натрия, в низкотемпературных условиях ($T = 333$ К) удалось получить соединения, составы которых могут быть описаны формулой $\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_y\text{O}_{2-y}$.

Электронно-микроскопическое исследование морфологии пленок, синтезированных на ситалле (рис. 4), показало, что при увеличении в 3000 раз наблюдаемый средний размер кристаллитов в плоскости подложки составляет ~ 500 нм, однако при увеличении в 20000 раз становится ясно, что эти зерна являются агломератами частиц с размерами не более $150-200$ нм. При этом пленка покрывает поверхность подложки полностью.

На рис. 5 приведены микроэлектронные фотографии свежесоздаваемых пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ на матированном стекле. Увеличение в 3000 раз позволяет увидеть рельефную поверхность полупроводникового слоя, в котором наблюдаются глобулы с размерами от 50 до 400 нм. При увеличении в 15000 раз проявляется слоистая структура осажденной пленки.

Стоит отметить, что на ситалле в большинстве случаев получены слои, обладающие лучшим сцеплением с подложкой по сравнению с матированным фотостеклом, что свидетельствует о предпо-

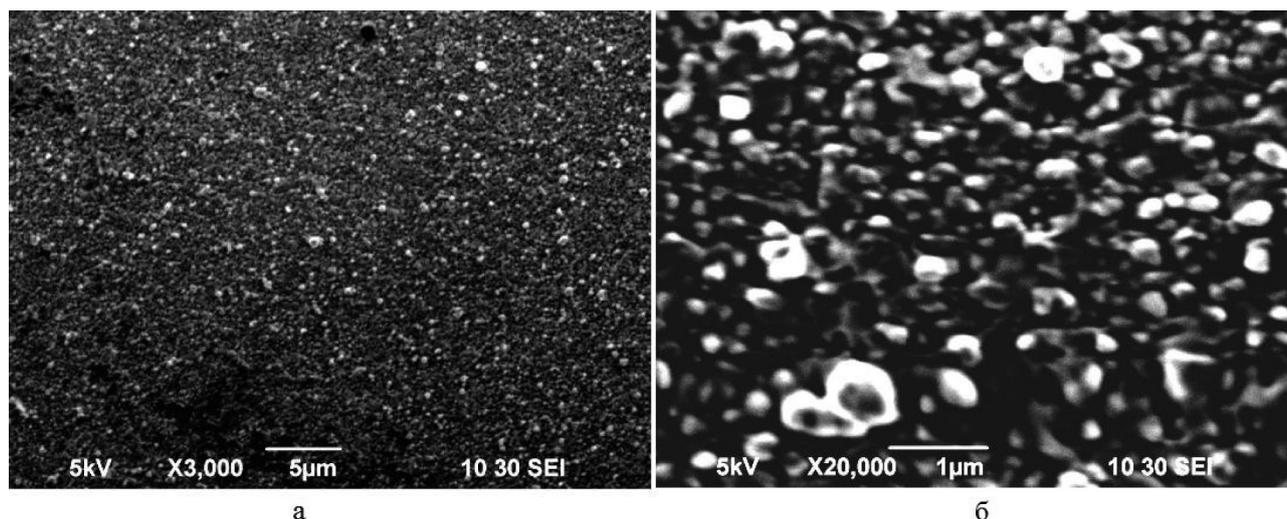


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение свежесажженных пленок $Ga_xCu_{1-x}Se_yO_{2-y}$ на ситалловой подложке при концентрациях хлорида меди и нитрата галлия в растворе соответственно 0,05 и 0,09 моль/л и температуре синтеза 333 К. Увеличение 3000 (а) и 20000 (б) раз.

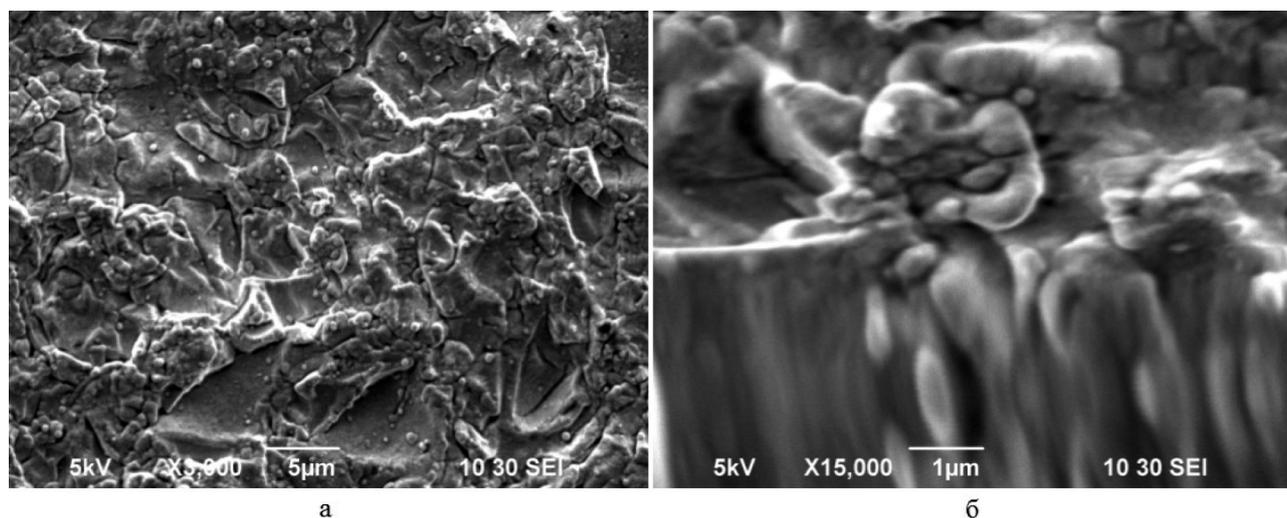


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение свежесажженных пленок $Ga_xCu_{1-x}Se_yO_{2-y}$ на матированном фотостекле при концентрациях хлорида меди и нитрата галлия в растворе соответственно 0,05 и 0,09 моль/л и температуре синтеза 333 К. Увеличение 3000 (а) и 15000 (б) раз

читительном использовании ситалла при гидрохимическом осаждении по сравнению с последним.

ВЫВОДЫ

Расчетом ионных равновесий в системе « $Ga(NO_3)_3 — CuCl_2 — Na_2SeSO_3$ » определены минимально необходимые концентрации солей металлов для образования Cu_2Se и Ga_2Se_3 с учетом кристаллизационного фактора при их формировании, а также примесных фаз в виде гидроксидов меди (I, II) и галлия. Показано, что область образования $Ga(OH)_3$ практически совпадает с граничными условиями осаждения твердой фазы Cu_2Se ,

а для образования Ga_2Se_3 требуются нереально высокие концентрации по соли галлия, что необходимо принимать во внимание для определения вклада в этот процесс его гидроксидной фазы.

Впервые гидрохимическим осаждением с использованием селеносульфата натрия получены пленки сложного состава $Ga_xCu_{1-x}Se_yO_{2-y}$, толщина которых на ситалловой подложке составила 275 нм, а на матированном стекле — 135 нм, с более высокой адгезией к ситалловой подложке.

На основе интерпретации РФЭС-спектров пленок $Ga_xCu_{1-x}Se_yO_{2-y}$ в поверхностных слоях установлено наличие Ga в количестве ~19—21 ат. %,

Cu ~26—37 ат. %, Se ~12—18 ат. %. В состав пленки также входят оксидные фазы металлов с содержанием кислорода до ~31—36 ат. %, предсказанные расчетом ионных равновесий в реакционной ванне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киндяк А. С., Киндяк В. В., Рудь Ю. В. // ФТП. 1997. Т. 31. № 9. С. 1033.
2. Оболончик В. А. Селениды. М.: Металлургия, 1972. 300 с.
3. Schulz D. L., Curtis C. J., Flitton R. A., et al. // J. of Electronic Materials. 1998. V. 27. № 5. P. 433.
4. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. М.: Мир, 1986. 436 с.
5. Würz R., Rusu M., Schedel-Niedriga Th., et al. // Surface Science. 2005. P. 80.
6. Krustok J., Raudoja J., Schon J. H. // Phys. Stat. Sol. 2000. № 178. P. 805.
7. Пономарева И. П., Серов А. Ю., Бондарь И. В. // ФТТ. 2007. Т. 49. № 1. С. 23.
8. Schon J. H., et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1998. V. 51. P. 371.
9. Theodoropoulou S. // Thin Solid Films. 2006. V. 511—512. P. 690.
10. Зарецкая Е. П. // Журнал технической физики. 2000. Т. 70. № 10. С. 141.
11. Gremenok V. F., Zaretskaya E. P., Zalesski V. B., et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2005. V. 89. P. 129.
12. Бриггс Д., Сиха М. П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600 с.
13. Китаев Г. А., Хворенкова А. Ж. // Ж. прикладной химии. 1998. Т. 71. № 8. С. 1261
14. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
15. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989. 462 с.
16. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 9. № 4. С. 374.
17. Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. С. 266.
18. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
19. Таусон В. Л., Абрамович М. Г. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах. Новосибирск: Наука, 1988. 272 с.
20. Рубинская Т. Б. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2007. 22 с.

Федорова Екатерина Алексеевна — студент, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина; тел.: (343) 3759318, e-mail: ka_fed-ra@mail.ru

Маскаева Лариса Николаевна — профессор, д.х.н., Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина; тел.: (343) 3759318, e-mail: mln@e-sky.ru

Туленин Станислав Сергеевич — аспирант, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина; тел.: (343) 3759318, e-mail: stast1989@mail.ru

Марков Вячеслав Филиппович — профессор, д.х.н., Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина; тел.: (343) 3759318, e-mail: v.f.markov@ustu.ru

Кузнецов Михаил Владимирович — главный научный сотрудник, д.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН; тел.: (343) 3759318, e-mail: kuznetsov@mail.uran.ru

Чуфаров Александр Юрьевич — аспирант, Институт химии твердого тела УрО РАН; тел.: (343) 3759318, e-mail: Chufarov@ihim.uran.ru

Fedorova Ekaterina A. — student, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; tel.: (343) 3759318, e-mail: ka_fed-ra@mail.ru

Maskaeva Larisa N. — grand PhD (Chem.), professor, Ural B. N. Yeltsin Federal University; tel.: (343) 3759318, e-mail: mln@e-sky.ru

Tulenin Stanislav S. — the post-graduate student, Ural B. N. Yeltsin Federal University; tel.: (343) 375-93-18, e-mail: stast1989@mail.ru

Markov Vyacheslav F. — grand PhD (Chem.), professor, Ural B. N. Yeltsin Federal University; tel.: (343) 375-93-18, e-mail: v.f.markov@ustu.ru

Kuznetsov Mikhail V. — grand PhD (Chem.), professor, chief researcher, Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS; tel.: (343) 375-93-18, e-mail: kuznetsov@mail.uran.ru

Chufarov Alexander Y. — post-graduate student, Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS; tel.: (343) 375-93-18, e-mail: Chufarov@ihim.uran.ru