



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.49:547.496.3:546.47+539.232:546.221.1

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10557>

Осаждение пленок сульфида цинка из тиомочевинных комплексов и исследование их оптических свойств

Т. В. Самофалова[✉], В. Н. Семенов, П. В. Середин, Д. Л. Голощапов, Н. С. Буйлов

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

В работе представлены результаты исследования пленок сульфида цинка, осажденных методом пиролиза аэрозоля из водных растворов тиомочевинных координационных соединений $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ в диапазоне температур 350–500 °С.

Изучены инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния комплексов цинка. Выявлено, что в исследуемых комплексах молекула тиомочевины координируется к катиону металла через атом серы. В низкочастотной области ($\nu < 400 \text{ см}^{-1}$) на спектрах комбинационного рассеяния зарегистрированы полосы, характеризующие колебания связей «цинк–сера» и «цинк–хлор (бром)» изучаемых координационных соединений. Исследованы оптические свойства пленок сульфида цинка с помощью метода оптической спектрофотометрии. Из спектров поглощения определена оптическая ширина запрещенной зоны пленок ZnS, составляющая 3.67–3.74 эВ и 3.63–3.70 эВ для образцов, осажденных из комплексов $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ соответственно. Выявлено уменьшение ширины запрещенной зоны синтезированных слоев при увеличении температуры осаждения, что связано с изменением их дефектной структуры.

Одним из основных типов дефектов в пленках ZnS, осажденных из комплексов $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$, является атом галогена в анионной подрешетке сульфида (Cl_s^- , Br_s^-). С ростом температуры осаждения содержание этих дефектов в пленках уменьшается вследствие полного разрушения связей Zn–Cl и Zn–Br и улетучивания галогена при термолитическом разложении комплексов, и освободившиеся места Cl_s^- , Br_s^- занимает кислород (O_s^+). Присутствие кислорода в пленках обусловлено проведением синтеза в окислительной атмосфере воздуха и частичным гидролизом исходной соли цинка. Повышение содержания кислорода в образцах с ростом температуры осаждения приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны пленок ZnS.

Ключевые слова: тиомочевинные координационные соединения, пиролиз аэрозоля, сульфид цинка, пленки, оптическая ширина запрещенной зоны

Источник финансирования: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022–2024 годы, проект № FZGU-2022-0003.

Для цитирования: Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Середин П. В., Голощапов Д. Л., Буйлов Н. С. Осаждение пленок сульфида цинка из тиомочевинных комплексов и исследование их оптических свойств. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 529–536. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10557>

For citation: Samofalova T. V., Semenov V. N., Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Buylov N. S. Deposition of zinc sulphide films from thiourea complexes and study of their optical properties. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 529–536. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10557>

✉ Самофалова Татьяна Владимировна, e-mail: TSamofalova@bk.ru

© Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Середин П. В., Голощапов Д. Л., Буйлов Н. С., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Пленки сульфида цинка вызывают большой интерес из-за перспективности их применения в современной микроэлектронике. На основе сульфида цинка создаются различные оптоэлектронные и регистрационные устройства, системы отображения информации, электролюминесцентные источники света и др. [1, 2]. Поэтому актуальным является синтез пленок ZnS с варьируемыми оптическими свойствами удобным и доступным методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС).

Метод пиролиза аэрозоля позволяет целенаправленно синтезировать пленки халькогенидов металлов с нужными полупроводниковыми характеристиками путем создания в растворе координационных соединений различного состава и строения [3–5]. Формирование фазы сульфида происходит в результате термической деструкции комплекса на нагретой подложке. Кристаллическая и дефектная структура осаждаемых таким методом сульфидных пленок, а также их свойства зависят от природы исходного комплекса.

Целью данной работы являлось осаждение пленок сульфида цинка из растворов координационных соединений $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ при разных температурах и изучение оптических свойств полученных слоев.

2. Экспериментальная часть

Пленки сульфида цинка синтезировали методом пиролиза аэрозоля водных растворов тиомочевинных координационных соединений, образующихся при взаимодействии соли цинка и тиомочевины. Для получения ТКС в водном растворе использовали соли $\text{ZnCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и ZnBr_2 марки «х. ч.», а также тиомочевину $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ марки «ос. ч.». Концентрация соли металла в распыляемом растворе составляла 0.05 моль/л, концентрация тиомочевины – 0.2 моль/л. Проведенные ранее исследования показали, что при используемых определенных молярных соотношениях компонентов при комнатной температуре в растворе происходит формирование координационных соединений $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ [6].

Растворы ТКС распыляли при помощи пневматической форсунки на нагретую подложку, на которой в результате термодеструкции комплексов выделялся сульфид металла. В качестве подложек применяли кварцевые пластины, которые предварительно промывали в азотной кислоте и хромовой смеси, затем многократно в дистиллированной воде. Температуру осаждения ва-

рировали от 350 до 500 °С. Напыление каждого образца проводили в течение 1–2 мин.

Для изучения оптических свойств пленок снимали спектры поглощения на спектрофотометре Shimadzu UV-2550 в диапазоне 190–900 нм относительно чистой подложки (стекло – SiO_2). Оптическую ширину запрещенной зоны E_g определяли по краю собственного поглощения из спектральной зависимости $D = f(h\nu)$ (D – оптическая плотность) в допущении прямых разрешенных переходов [7]. Измерения проводились при комнатной температуре.

Для выяснения механизма взаимодействия соли цинка с тиомочевинной были сняты инфракрасные (ИК) спектры и спектры комбинационного рассеяния (КР) комплексов. ИК спектроскопические исследования проводили методом нарушенного полного внутреннего отражения. Спектры пропускания снимали на ИК Фурье-спектрометре Vertex 70 в диапазоне 400–4000 см^{-1} . Комплексы цинка выделяли из рабочих растворов путем медленного испарения растворителя. Предварительно образцы готовили в виде порошка.

Спектры комбинационного рассеяния ТКС были зарегистрированы с помощью Раман-микроскопа РамМикс М532 в спектральном диапазоне 90–4000 см^{-1} . Исследование проводилось с использованием лазера с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм, область возбуждения имела размеры 4 мкм, спектральное разрешение – 2 см^{-1} .

3. Результаты и обсуждение

ИК спектроскопическое исследование координационных соединений, полученных из водных растворов солей цинка и тиомочевины (рис. 1, 2), показало смещение частот валентных колебаний ν_{NH} и ν_{CN} в высокочастотную область, ν_{CS} – в низкочастотную область спектра относительно соответствующих колебаний свободной тиомочевины (табл. 1, 2). Это позволяет утверждать, что координация тиомочевины с солью цинка осуществляется через атом серы $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ [8]. Это связывают с перераспределением электронной плотности в молекуле тиомочевины при S-координации, которое вызывает понижение порядка связи C–S и повышение порядка связей C–N и N–H [8, 9].

В спектрах комбинационного рассеяния изучаемых координационных соединений в низкочастотной области ($\nu < 400 \text{ см}^{-1}$) наблюдаются интенсивные полосы, характеризующие колебания связей «металл–лиганд» (рис. 3, 4). Со-

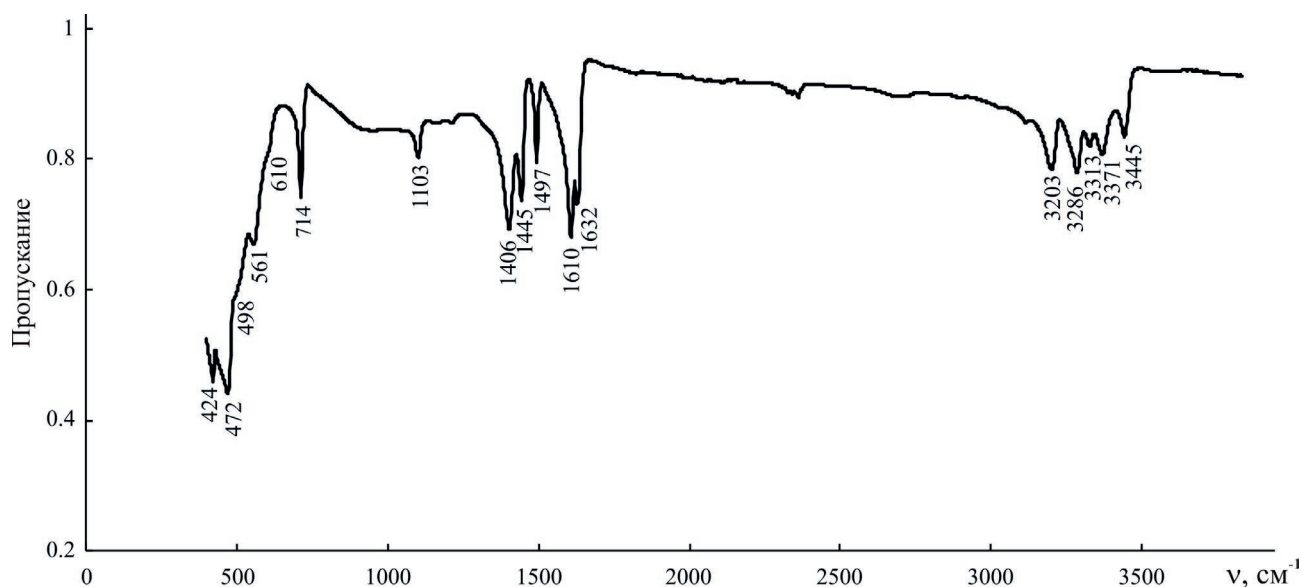


Рис. 1. ИК спектр координационного соединения, полученного из водного раствора хлорида цинка и тиомочевины

Таблица 1. Максимумы полос поглощения (см^{-1}) ИК спектров и спектров КР координационных соединений, полученных из водных растворов хлорида цинка и тиомочевины

| Отнесение | $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ [8, 9] | $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ (ИК, [8]) | $\text{ZnCl}_2 + \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (ИК, эксперимент) | $\text{ZnCl}_2 + \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (КР, эксперимент) |
|-----------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| $\nu(\text{NH})$ | | | | 3449 |
| | 3375 | 3370 | 3445 | 3379 |
| | 3273 | 3330 | 3371 | 3339 |
| | 3160 | 3210 | 3313 | 3339 |
| | | | 3286 | 3297 |
| | | | 3203 | 3212 |
| $\delta(\text{HNH})$ | | 1630 | 1632 | 1630 |
| $\delta(\text{HNC})$ | 1606 | 1612 | 1610 | 1612 |
| $\nu(\text{CN})$ | 1464 | 1494 | 1497 | 1491 |
| $\nu(\text{HNC})$ | 1408 | 1448 | 1445 | 1444 |
| $\nu(\text{CS})$ | | 1415 | 1406 | 1402 |
| $\nu(\text{CN})$ | 1082 | 1106 | 1103 | 1107 |
| $\nu(\text{CS})$ | 729 | 718 | 714 | 721 |
| $\delta(\text{NCN})$ | 629 | 600 | 610 | 619 |
| | | | 561 | |
| $\delta(\text{NCN})$ | 484 | 478 | 498 | 479 |
| | | | 472 | |
| $\nu(\text{NCS})$ | 420 | 422 | 424 | 430 |
| $\delta(\text{ZnCl})$ | | | | 238 |
| $\delta(\text{ZnS})$ | | | | 275 |
| | | | | 162 |

гласно результатам исследований, проведенных в работах [10–13], полосы с волновыми числами $250\text{--}280\text{ см}^{-1}$ отвечают за колебания связи «цинк–сера» (табл. 1, 2). В спектре КР соединения $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ зарегистрирован пик с низкой интенсивностью при 162 см^{-1} , который также можно отнести к колебаниям связи Zn-S [14].

Проявляющаяся в спектре КР соединения $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ полоса при 238 см^{-1} относится к колебаниям связи Zn-Cl [15, 16]. Для более тяжелых элементов частоты колебаний смещаются в низкочастотную область. Так, колебание связи Zn-Br для комплекса $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ проявляется при 184 см^{-1} [17, 18].

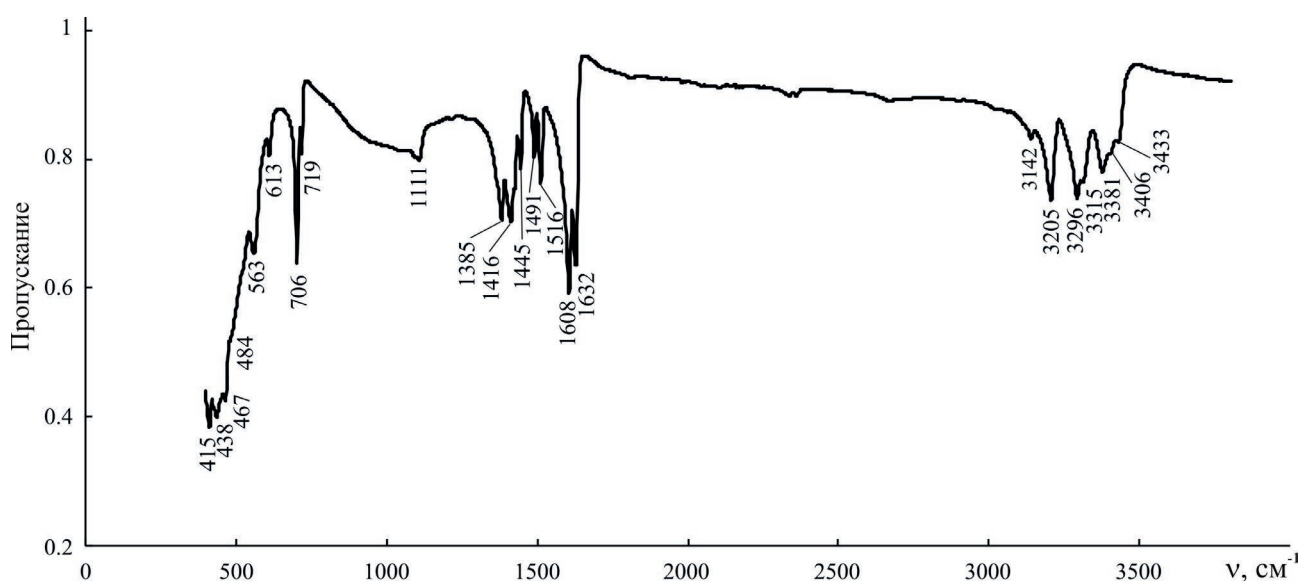


Рис. 2. ИК спектр координационного соединения, полученного из водного раствора бромида цинка и тиомочевины

Таблица 2. Максимумы полос поглощения (см^{-1}) ИК спектров и спектров КР координационных соединений, полученных из водных растворов бромида цинка и тиомочевины

| Отнесение | $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ [8, 9] | $\text{ZnBr}_2 + \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (ИК, эксперимент) | $\text{ZnBr}_2 + \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (КР, эксперимент) |
|----------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| $\nu(\text{NH})$ | | 3433 | 3431 |
| | | 3375 | 3398 |
| | | 3273 | 3380 |
| | | 3160 | 3327 |
| | | | 3296 |
| | | | 3205 |
| | | | 3142 |
| $\delta(\text{HNH})$ | | 1632 | 1631 |
| $\delta(\text{HNC})$ | 1606 | 1608 | 1615 |
| $\nu(\text{CN})$ | 1464 | 1516 | 1518 |
| | | 1491 | 1491 |
| $\nu(\text{HNC})$ | 1408 | 1445 | 1431 |
| $\nu(\text{CS})$ | | 1416 | 1385 |
| | | 1385 | |
| $\nu(\text{CN})$ | 1082 | 1111 | 1112 |
| | | | 1098 |
| $\nu(\text{CS})$ | 729 | 719 | 721 |
| | | 706 | 705 |
| $\delta(\text{NCN})$ | 629 | 613 | 605 |
| | | 563 | 528 |
| $\delta(\text{NCS})$ | 484 | 484 | 473 |
| | | 467 | |
| $\delta(\text{NCS})$ | 420 | 438 | 430 |
| | | 409 | |
| $\nu(\text{ZnBr})$ | | | 184 |
| $\nu(\text{ZnS})$ | | | 258 |

На спектрах КР исследуемых комплексов в области 50–140 см⁻¹ присутствуют две полосы – более интенсивная в диапазоне частот 100–115 см⁻¹ и менее интенсивная при 140–145 см⁻¹ (рис. 3, 4). По мнению авторов [12, 19] наблюдающиеся в указанной области полосы характеризуют поступательное и вращательное движение молекулы тиомочевины, входящей в состав координационного соединения. По-видимому, первая полоса при 113 см⁻¹ для хлоридного комплекса и 100 см⁻¹ для бромидного ТКС характеризует поступательное движение координированной молекулы N₂H₄CS. Полоса с низкой интенсивностью с максимумами при 141 и 145 см⁻¹ для хлоридного и бромидного комплекса, соот-

ветственно, характеризует вращательное движение молекулы тиомочевины. Деформационные колебания δ(ClZnCl) и δ(BrZnBr) для комплексов цинка, как правило, проявляются в более низкочастотной области – при 95–100 и 70–75 см⁻¹, соответственно [20, 21].

Таким образом, результаты исследований ИК и КР спектроскопии подтверждают формирование связей «металл-сера» во внутренней сфере координационного соединения, которые являются фрагментами кристаллической структуры будущего сульфида, образующегося при термоллизе соответствующего комплекса. Дефектная структура выделяющегося сульфида зависит от ближайшего окружения комплексообразовате-

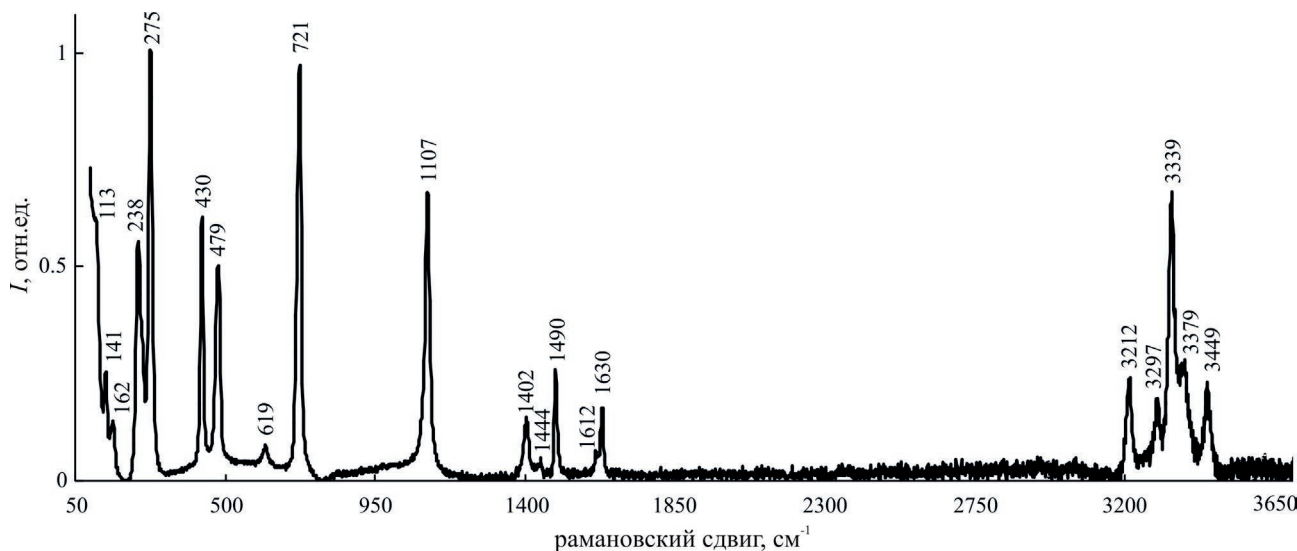


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния координационного соединения, полученного из водного раствора хлорида цинка и тиомочевины

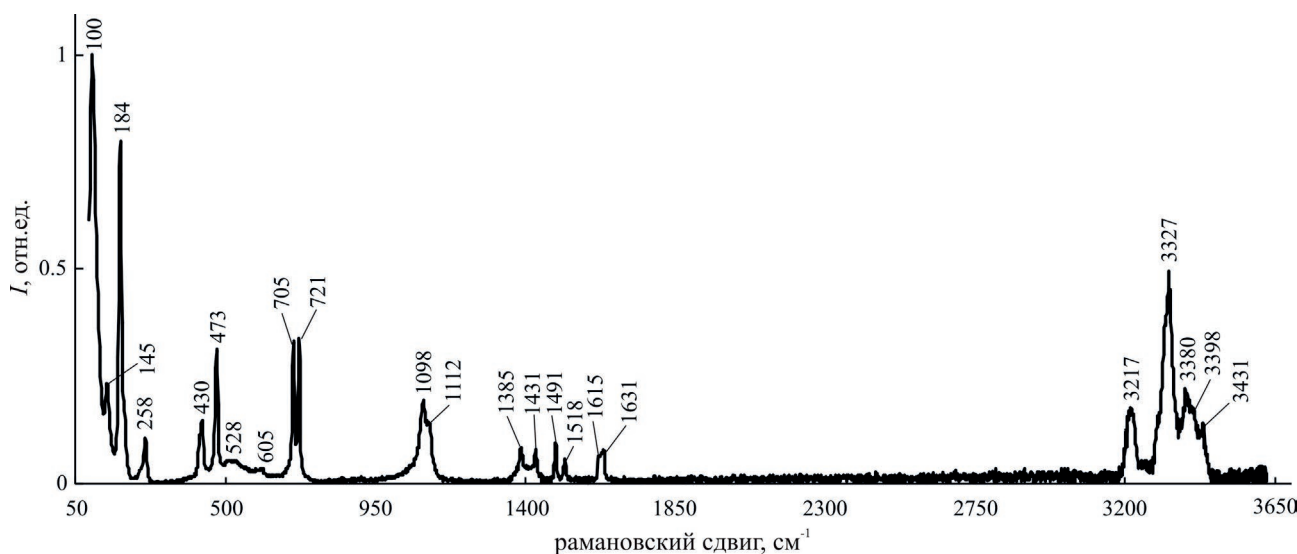


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния координационного соединения, полученного из водного раствора бромид цинка и тиомочевины

ля во внутренней координационной сфере, поэтому возможно ее моделирование путем введения различных ацидолигандов [3–5]. Взаимосвязь между составом и строением окружения центрального иона в ТКС и окружением катиона металла в решетке сульфида является основой для направленного синтеза пленок сульфидов металлов с заданным набором полупроводниковых свойств.

При изучении оптических свойств синтезированных пленок ZnS были получены спектры поглощения в области края фундаментального поглощения. Экстраполяцией линейного участка степенной зависимости оптической плотности от энергии фотона $(hvD)^2 = f(hv)$ (рис. 5) до оси абсцисс была определена ширина запрещенной зоны слоев сульфида цинка. Пленки ZnS, осажденные из растворов комплексов $[Zn(N_2H_4CS)_2Cl_2]$, характеризуются оптической шириной запрещенной зоны 3.67–3.74 эВ, а для образцов, полученных из ТКС $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$, E_g имеет значения 3.63–3.70 эВ (табл. 3). Из полученных данных видно, что при увеличении тем-

пературы осаждения от 350 до 500 °С оптическая ширина запрещенной зоны пленок ZnS в целом уменьшается. Подобная тенденция наблюдалась и в работах других авторов [22, 23].

Особенности изменения E_g в зависимости от температуры напыления образцов можно связать с изменением дефектной структуры пленок. Так, в образцах, осажденных из ТКС $[Zn(N_2H_4CS)_2Cl_2]$ и $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$, содержится хлор (бром), занимающий места серы в процессе разложения исходных комплексов, и кислород вследствие проведения синтеза на воздухе и частичного гидролиза исходной соли цинка. С увеличением температуры осаждения происходит более полное разрушение связей Zn–Cl и Zn–Br, и содержание атомов галогена в пленках уменьшается, что связано с их удалением в виде летучих продуктов при термолитизе соединений $[Zn(N_2H_4CS)_2Cl_2]$ и $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$. При этом в пленках ZnS становится меньше дефектов Br_S^* и Cl_S^* , а освободившиеся места серы занимает кислород, образуя дефекты O_S^x . Кроме того, вследствие частичного гидролиза исходной соли цинка

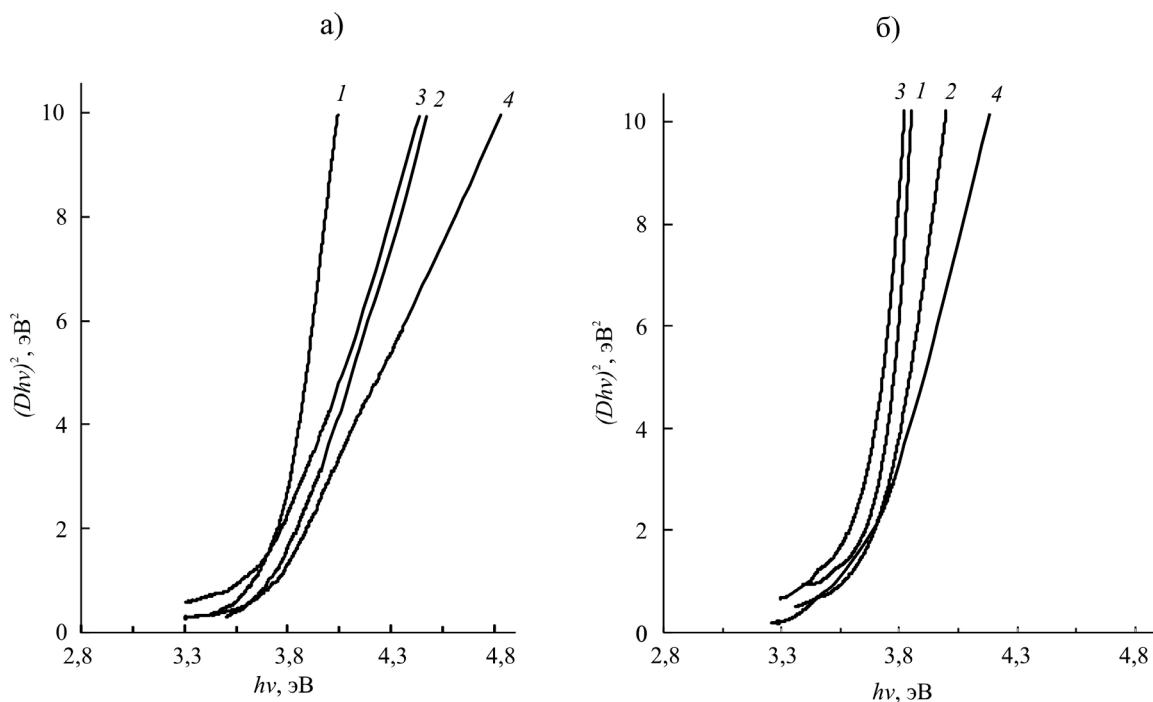


Рис. 5. Спектры поглощения пленок ZnS, полученных из растворов ТКС $[Zn(N_2H_4CS)_2Cl_2]$ (а) и $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$ (б) при разных температурах: 1 – 350 °С; 2 – 400 °С; 3 – 450 °С; 4 – 500 °С

Таблица 3. Оптическая ширина запрещенной зоны (эВ) пленок ZnS, осажденных при разных температурах

| Координационное соединение | 350 °С | 400 °С | 450 °С | 500 °С |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $[Zn(N_2H_4CS)_2Cl_2]$ | 3.74 | 3.73 | 3.70 | 3.67 |
| $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$ | 3.70 | 3.70 | 3.65 | 3.63 |

в синтезированных данным методом образцах ZnS может содержаться примесь оксида ZnO, для которого ширина запрещенной зоны имеет меньшие, чем у сульфида цинка, значения – 3.35–3.43 эВ [24]. Таким образом, присутствие кислорода в образцах приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны ZnS с ростом температуры осаждения.

Следует отметить, что при пиролизическом осаждении пленок оксида цинка из водного раствора нитрата цинка [25] также наблюдается уменьшение оптической ширины запрещенной зоны образцов с ростом температуры синтеза. Так, для пленок ZnO, полученных при температуре 250 °С, значение E_g равно 3.45 эВ, а с ростом температуры осаждения до 295 °С ширина запрещенной зоны уменьшается до 3.25 эВ.

Пленки сульфида цинка, полученные при распылении растворов комплексов $[Zn(N_2H_4CS)_4](NO_3)_2$ и $[Zn(N_2H_4CS)_2(CH_3COO)_2]$ в интервале температур 350–500 °С, характеризуются оптической шириной запрещенной зоны 3.39–3.41 и 3.38–3.50 эВ, соответственно. Меньшие значения E_g слоев ZnS, полученных из указанных соединений, по сравнению с таковыми для образцов из галогенидных комплексов также объясняются присутствием в них кислорода.

4. Заключение

Методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений $[Zn(N_2H_4CS)_2Cl_2]$ и $[Zn(N_2H_4CS)_2Br_2]$ в диапазоне температур 350–500 °С синтезированы пленки сульфида цинка. Координация тиомочевинны к катиону металла в комплексном соединении осуществляется через атом серы. По данным спектров поглощения пленок ZnS определены значения их ширины запрещенной зоны (3.63–3.74 эВ). При увеличении температуры осаждения от 350 до 500 °С оптическая ширина запрещенной зоны пленок ZnS уменьшается, что обусловлено изменением дефектной структуры сульфида.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Сычев М. М., Огурцов К. А., Лебедев В. Т., Кульвелис Ю. В., Torok Gy., Соколов А. Е., Трунов В. А., Бахметьев В. В., Котомин А. А., Душенок С. А., Козлов А. С. Влияние концентрации меди и обработки ZnS на характеристики синтезированных электролюминофоров ZnS : Cu,Cl. *Физика и техника полупроводников*. 2012;46(5): 714–718. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20319170&ysclid=l5mrfweejz546465813>
2. Бачериков Ю. Ю., Кицюк Н. В. Люминофоры на основе легированного сульфида цинка с одинаковой спектральной плотностью излучения в диапазоне от 500 до 750 нм. *Журнал технической физики*. 2005;75(5): 129–130. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20336909>
3. Семенов В. Н., Наумов А. В. Процессы направленного синтеза пленок сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2000;2: 50–55. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21847224>
4. Наумов А. В., Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Нечаев И. В. Тиокарбамидные координационные соединения в процессах синтеза твердых растворов $CdZn_{1-x}S$. *Журнал неорганической химии*. 2011;46(4): 666–672. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16311475&ysclid=l5mszazuro609891352>
5. Самофалова Т. В., Семенов В. Н. Пленки на основе твердых растворов системы CdS–ZnS из тиомочевинных координационных соединений и их свойства. *Журнал прикладной химии*. 2013;86(12): 1863–1871. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=43815791&ysclid=l5mt8ulzik600358330>
6. Угай Я. А., Семенов В. Н. Взаимодействие тиомочевинны с солями цинка при получении пленок ZnS. *Журнал общей химии*. 1989;59(10): 2177–2185. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28900634>
7. Уханов Ю. И. *Оптические свойства полупроводников*. М.: Наука; 1977. 367 с.
8. Харитонов Ю. Я., Брега В. Д., Аблов А. В., Проскина Н. Н. ИК спектры поглощения и нормальные колебания комплексов металлов с тиомочевинной. *Журнал неорганической химии*. 1974;19(8): 2166–2177.
9. Харитонов Ю. Я., Брега В. Д., Аблов А. В. О нормальных колебаниях комплексных соединений Pd^{II} и Cd^{II} с тиомочевинной. *Журнал неорганической химии*. 1971;16(2): 572–573.
10. Serrano J., Cantarero A., Cardona M., Garro N., Lauck R., Tallman R. E., Ritter T. M., Weinstein B. A. Raman scattering in β -ZnS. *Physical Review B*. 2004;69: 1–11. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.69.014301>
11. Kumari R. G., Ramakrishnana V., Carolinb M. L., Kumar J., Saruac A., Kuball M. Raman spectral inves-

- tigation of thiourea complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009; 73(2): 263–267. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.02.009>
12. Selvasekarapandian S., Vivekanandian K., Kollandaivel P., Gundurao T. K. Vibrational studies of bis(thiourea) cadmium chloride and tris(thiourea) zinc sulphate semiorganic non-linear optical crystals. *Crystal Research and Technology*. 1997;32(2): 299–309. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199710\)28:10<779::AID-JRS147>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199710)28:10<779::AID-JRS147>3.0.CO;2-5)
13. Сидоров А. И., Тунг Нго Дуи, Ву Нго Ван, Антропова Т. В., Нащекин А. В. Оптические свойства нанокмозитов на основе сульфидов цинка и олова в нанопористом силикатном стекле. *Оптика и спектроскопия*. 2019;127(11): 841–845. <https://doi.org/10.21883/os.2019.11.48525.135-19>
14. *RRUFF Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals*. Режим доступа: <https://rruff.info/>
15. Irish D. E., Young T. F. Raman spectrum of molten zinc chloride. *The Journal of Chemical Physics*. 1965; 43(5): 1765–1768. <https://doi.org/10.1063/1.1697005>
16. Alsayoud A. Q., Venkateswara M. R., Edwards A. N., Deymier P. A., Muralidharan K., Potter B. G., Runge Jr. K., Lucas P. Structure of ZnCl₂ Melt. Part I: Raman spectroscopy analysis driven by Ab Initio methods. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2016;120(17): 4174–4181. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02452>
17. Heumen J. V., Ozeki T., Irish D. Raman spectral study of the equilibria of zinc bromide complexes in DMSO solutions. *Canadian Journal of Chemistry*. 1989;67: 2030–2036. <https://doi.org/10.1139/V89-314>
18. Kalman E., Serke I., Palinkas G. Complex formation in an aqueous ZnBr₂ solution based on electron diffraction, X-ray scattering and Raman spectra. *Zeitschrift fur Naturforschung*. 1983;38(2): 225–230. <https://doi.org/10.1515/zna-1983-0220>
19. Oussad M., Becker P., Kemiche M., Carabatos-Nedelec C. Low temperature phase transitions in zinc tris (thiourea) sulfate (ZTS) determined by Raman scattering. *Physica Status Solidi B*. 2000;222: 553–561. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199805\)207:1<103::AID-PSSB103>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199805)207:1<103::AID-PSSB103>3.0.CO;2-L)
20. Hase Y., Airoidi C., Gushikem Y., Kawano Y. Raman spectra of Zn(CH₃CN)₂X₂ (X = Cl, Br and I). *Spectroscopy Letters*. 1976;9(2): 105–118. <https://doi.org/10.1080/00387017608067418>
21. Ishikawa D. N., Tellez S. C. A. Infrared and Raman spectra of Zn(NH₃)₂Br₂ with ¹⁵N and ²H isotopic substitution. *Vibrational Spectroscopy*. 1994;8: 87–95. [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(94\)00014-8](https://doi.org/10.1016/0924-2031(94)00014-8)
22. Vishwakarma R. Effect of substrate temperature on ZnS films prepared by thermal evaporation technique. *Journal of Theoretical and Applied Physics*. 2015;9:185–192. <https://doi.org/10.1007/s40094-015-0177-5>
23. Offor P. O., Okorie B. A., Ezekoye B. A., Ezekoye V. A., Ezema J. I. Chemical spray pyrolysis synthesis of zinc sulphide (ZnS) thin films via double source precursors. *Journal of Ovonic Research*. 2015;11(2): 73–77. Режим доступа: https://chalcogen.ro/73_Offor.pdf
24. *Физические величины: Справочник* / под ред. И. С. Григорьевой, Е. З. Мейлихова. М: Энергоатомиздат; 1991. 1232 с.
25. Faraj M. G., Taboada P. Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on PI plastic substrates at various temperatures for integration in solar cell. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017;28: 16504–16508. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7562-6>

Информация об авторах

Самофалова Татьяна Владимировна, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4277-4536>
TSamofalova@bk.ru

Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>
office@chem.vsu.ru

Середин Павел Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>
paul@phys.vsu.ru

Голощанов Дмитрий Леонидович, к. ф.-м. н., доцент физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1400-2870>
goloshchapov@phys.vsu.ru

Буйлов Никита Сергеевич, к. ф.-м. н., н. с., лаборатория органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1793-4400>
buylov@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022; одобрена после рецензирования 18.11.2022; принята к публикации 15.12.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.