

## ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ СУЛЬФИДА ЦИНКА ИЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ КОМПЛЕКСОВ И ИХ СВОЙСТВА

© 2016 Т. В. Самофалова, В. Н. Семенов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия  
e-mail: TSamofalova@bk.ru

Поступила в редакцию 17.04.2016 г.

**Аннотация.** Представлены результаты исследования пленок ZnS, полученных методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_4\text{F}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_4\text{SO}_4]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_4(\text{NO}_3)_2]$  (thio =  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ ). Установлено, что температура синтеза и химическая природа координационных прекурсоров оказывают влияние на кристаллическую структуру, оптические и электрофизические свойства осажденных пленок. Оптическая ширина запрещенной зоны ZnS составляет 3.34—3.72 эВ, удельная электропроводность — порядка  $10^{-4}$ — $10^{-10}$  См·м<sup>-1</sup>. Повышение температуры осаждения приводит к смещению полосы «самоактивированной» люминесценции ZnS в более длинноволновую область.

**Ключевые слова:** метод пиролиза аэрозоля, тиомочевинные координационные соединения, пленки, сульфид цинка, оптическая ширина запрещенной зоны, удельная электропроводность, спектры фотолюминесценции.

### ВВЕДЕНИЕ

Сульфид цинка по ряду свойств является уникальным полупроводниковым соединением, а твердые растворы на его основе перспективны для создания фоточувствительных и фотолюминесцентных материалов, работающих как в видимой, так и в ближней инфракрасной областях спектра [1, 2]. Поэтому актуальным является получение экономичным и доступным методом пленок сульфида цинка с варьируемой структурой и физико-химическими характеристиками. Одним из таких способов является пиролиз аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) на нагретой подложке (метод пульверизации) [3].

Метод пиролиза аэрозоля предоставляет возможность направленного синтеза полупроводника с нужными характеристиками путем создания координационного соединения определенного состава и структуры, варьируя концентрации соли металла и тиомочевины, pH и другие параметры синтеза, а также осуществлять легирование сульфидов различными катионо- и анионообразователями [3].

Ранее нами были получены пленки сульфида кадмия с заданной структурой и свойствами из растворов различных тиомочевинных комплексов

[4, 5]. Целью данной работы является исследование кристаллической структуры, оптических, люминесцентных и электрофизических свойств пленок ZnS, синтезированных пиролизом аэрозоля растворов ТКС, в зависимости от природы координационного прекурсора и температуры осаждения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки получали методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_4\text{F}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_4\text{SO}_4]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_4(\text{NO}_3)_2]$ . ТКС синтезировали при комнатной температуре в водных растворах при взаимодействии соответствующих солей цинка ( $C_{\text{Zn}} = 0.05$  моль/л) и тиомочевины ( $C_{\text{thio}} = 0.2$  моль/л). Для получения соединений  $[\text{Zn}(\text{thio})_4\text{SO}_4]$  применяли 0.05 М раствор сульфата цинка при соотношении концентраций  $C_{\text{Zn}} : C_{\text{thio}} = 1 : 6$ .

Раствор ТКС цинка распыляли при помощи пневматической форсунки на нагретую подложку, на которой происходила термическая деструкция комплексного соединения с образованием сульфида металла. Температуру подложки в процессе осаждения варьировали от 350 до 500 °С. В качестве подложек использовали ситалл и кварц.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов, полученных на кварцевых подложках, проводили на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ) и ARL XTRA Thermo Scientific (излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ). Полученные из дифрактограмм межплоскостные расстояния сравнивали со справочными, взятыми из базы данных [6].

Элементный состав образцов определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6380 LV.

Спектры поглощения образцов, осажденных на кварце, снимали на спектрофотометре Lambda 650 в диапазоне 190—900 нм относительно чистой подложки. 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].

Удельную электропроводность  $\sigma$  определяли из темновых вольтамперных характеристик, снятых на постоянном токе двухзондовым методом.

Спектры фотолюминесценции пленок, осажденных на ситалле, были сняты на автоматической спектральной установке в диапазоне 400—890 нм при комнатной температуре. Для возбуждения фотолюминесценции использовался светодиод HPL-H77V1BA-V2 с длиной волны  $\lambda = 380$  нм. Люминесцентное свечение пленки фокусировалось с помощью системы линз на входную щель монохроматора МДР-4. Спектр люминесценции образца регистрировался при помощи фотоумножителя ФЭУ R928P (Hamamatsu), работающего в режиме счета фотонов, и электронно-счетного частотомера ЧЗ-35А.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании метода пиролиза аэрозоля в результате термодеструкции тиомочевинных координационных соединений, образующихся в исходном растворе, на нагретой подложке происходит формирование сульфида металла. При этом состав и строение внутренней сферы комплексов определяет кристаллическую и дефектную структуру осаждаемых сульфидов, что является основой для их направленного синтеза.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что из растворов ТКС  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$  при температуре 350 °С выделяется сульфид цинка сфалеритной структуры ( $s$ ), а при 400—500 °С — вюртцитной модификации ( $w$ ). Из растворов ацетатных комплексов  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  при температурах

синтеза 350—400 °С выделяется ZnS кубической модификации, при более высоких температурах (450—500 °С) сульфид цинка имеет гексагональную структуру.

По всей видимости, увеличение температуры осаждения приводит к стабилизации вюртцитной модификации сульфидов как в случае галогенидных, так и в случае ацетатных ТКС, имеющих состав нейтральной координационной сферы  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{X}_2]$ . При распылении растворов комплекса  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$  при любой температуре осаждения происходит формирование пленок  $w$ -ZnS.

Оптическая ширина запрещенной зоны пленок сульфида цинка, полученных из различных координационных прекурсоров, представлена в табл. 1.

Особенности изменения  $E_g$  в зависимости от температуры напыления образцов обусловлено влиянием температуры и химической природы координационных прекурсоров на фазовый состав и дефектную структуру пленок. Так, в образцах, осажденных из хлоридных (бромидных) ТКС, содержится хлор (бром), занимающий места серы в процессе разложения исходных комплексов, и кислород вследствие проведения синтеза на воздухе и частичного гидролиза исходной соли цинка. Согласно данным ЛРСМА с увеличением температуры синтеза содержание хлора в осаждаемых пленках сульфида цинка уменьшается, так как происходит его удаление в виде летучих продуктов при термолитизе  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ .

Наибольшее содержание кислорода для пленок ZnS характерно при температуре синтеза 350 °С, вследствие чего наблюдается минимальное значение ширины запрещенной зоны (3.4 эВ), что может быть связано с наличием в таких образцах оксида цинка, для которого  $E_g = 3.35$ —3.43 эВ [8]. Повышение ширины запрещенной зоны ZnS с ростом температуры осаждения происходит вследствие уменьшения содержания в них кислорода. К уменьшению содержания кислорода в пиролитических пленках ZnS приводит добавление избытка тиомочевины в распыляемый раствор, а также хлороводородной кислоты, что подтверждено масс-спектрометрическими исследованиями [9].

Согласно данным ЛРСМА в пленках ZnS, полученных из ацетатного комплекса, с ростом температуры синтеза до 400 °С содержание кислорода увеличивается, из-за чего для этих образцов характерно минимальное значение оптической ширины запрещенной зоны (3.38 эВ) (табл. 1). Затем содержание кислорода снижается, что говорит о более полном разрушении связей Zn—O в процессе

термодеструкции  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  при высоких температурах осаждения. При этом  $E_g$  сульфида цинка в целом увеличивается.

В образцах  $\text{ZnS}$ , полученных при распылении растворов  $[\text{Zn}(\text{thio})_4](\text{NO}_3)_2$  при  $400^\circ\text{C}$ , присутствует сульфат и оксид цинка за счет окисления образующегося сульфида вследствие сильного окис-

ляющего действия  $\text{NO}_3^-$ . Выделяющийся сульфид цинка имеет преимущественно сфалеритную структуру (рис. 1). По-видимому, содержание  $\text{ZnO}$  в пленках остается практически неизменным с увеличением температуры синтеза, что обуславливает незначительные изменения  $E_g$  сульфида цинка (табл. 1).

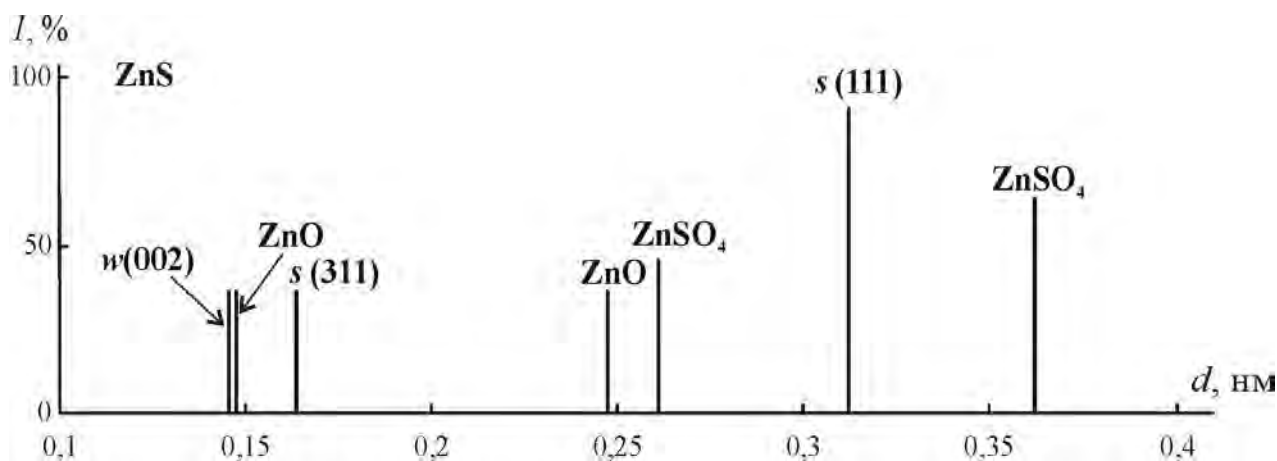


Рис. 1. Штрихдиаграмма пленок  $\text{ZnS}$ , полученных из ТКК  $[\text{Zn}(\text{thio})_4](\text{NO}_3)_2$  при  $400^\circ\text{C}$

Таблица 1. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок  $\text{ZnS}$

Координационное соединение	Оптическая ширина запрещенной зоны, эВ			
	$350^\circ\text{C}$	$400^\circ\text{C}$	$450^\circ\text{C}$	$500^\circ\text{C}$
$[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$	3.40	3.43	3.72	3.64
$[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$	3.44	3.51	3.57	3.59
$[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	3.72	3.38	3.51	3.42
$[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$	3.58	3.61	3.59	3.51
$[\text{Zn}(\text{thio})_4](\text{NO}_3)_2$	3.41	3.45	3.40	3.43

Аналогичный характер зависимости  $E_g(T)$  наблюдается для образцов  $\text{ZnS}$ , полученных из растворов ТКК  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$ , в диапазоне температур  $350\text{—}450^\circ\text{C}$ . Формирующийся сульфид цинка имеет преимущественно вюрцитную структуру при любой температуре осаждения, а также содержит примеси сульфатной фазы, что может быть связано с окислением образующегося сульфида до сульфата и термической устойчивостью бидентатно координированного лиганда  $\text{SO}_4^{2-}$ . [9]. При этом в пленках, выделенных из ТКК  $[\text{M}(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}$ ), содержится большее количество примеси сульфатов по сравнению с образцами, полученными из комплексов  $[\text{M}(\text{thio})_4]\text{SO}_4$ . С ростом температуры осаждения содержание сульфата ме-

талла в образцах уменьшается. Для образцов  $\text{ZnS}$ , полученных из комплекса  $[\text{Zn}(\text{thio})_4]\text{SO}_4$  при  $400^\circ\text{C}$ , характерна ширина запрещенной зоны  $3.56$  эВ.

На оптические свойства сульфидных пленок может оказывать влияние толщина напыляемого слоя [10]. Ранее было установлено, что повышение температуры осаждения приводит к уменьшению толщины слоя  $\text{CdS}$  в результате замедления роста пленки за счет «эффекта насыщения». Этот эффект связан с процессами испарения осадка, сформировавшего пленку, с подложки в результате травления агрессивными продуктами пиролиза. Поэтому уменьшение толщины напыляемых пленок должно способствовать увеличению оптической ширины запрещенной зоны.

Для образцов *w*-ZnS, осажденных из ТКС  $[\text{Zn}(\text{thio})_4]\text{F}_2$  при 400 °С, характерна наименьшая ширина запрещенной зоны 3.34 эВ. Возможно, это связано с формированием загрязненной фторсодержащими органическими веществами пленки с «рыхлой» поверхностью, характеризующейся неоднородностью и наличием незаполненных пор и каналов [11]. Проведенные ранее исследования [12] показали, что при термодеструкции ТКС  $[\text{M}(\text{thio})_4]\text{F}_2$  образуются фтороуглеродистые соединения, которые не окисляются кислородом воздуха и являются малолетучими, вследствие чего могут оставаться в осаждаемых пленках, что негативно сказывается на их структуре и свойствах. Так, образцы ZnS, кристаллизующиеся преимущественно в структуре вюртцита, обладают небольшой удельной электропроводностью порядка  $10^{-8}$  См·м<sup>-1</sup>.

Следует отметить, что пленки ZnS, полученные из комплексов  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$  в одинаковых условиях ( $T = 400$  °С), характеризуются близкими значениями электропроводности —  $1.9 \cdot 10^{-4}$  и  $2.6 \cdot 10^{-4}$  См·м<sup>-1</sup> соответственно. Можно

сказать, что в целом влияние природы координационного прекурсора проявляется в увеличении электропроводности сульфида при повышении атомного радиуса галогена.

Изучение электрофизических свойств показало, что пленки, осажденные из кислородсодержащих ТКС, обладают удельной электропроводностью на несколько порядков меньшей, чем образцы, полученные с участием галогенидных комплексов (табл. 2). Это наблюдение подтверждает влияние кислорода на электрофизические свойства пиролитических пленок сульфидов. Как было сказано ранее, координация монодентатного ацетат-иона и бидентатного сульфат-иона вводит в первую координационную сферу металла атом кислорода. Известно, что связи между атомом (ионом) металла и координационным центром лиганда частично сохраняются при термической деструкции комплекса. В результате образующийся сульфид содержит «наследственную» примесь, вызванную координацией постороннего (не тиокарбамидного) лиганда [4].

**Таблица 2.** Удельная электропроводность пленок ZnS

Координационное соединение	Удельная электропроводность, См·м <sup>-1</sup>			
	350 °С	400 °С	450 °С	500 °С
$[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$	$3.9 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$6.70 \cdot 10^{-6}$	$8.2 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Zn}(\text{thio})_4](\text{NO}_3)_2$	$3.4 \cdot 10^{-9}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$	$1.98 \cdot 10^{-9}$	$9.1 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$	–	$2.2 \cdot 10^{-9}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	–
$[\text{Zn}(\text{thio})_4]\text{SO}_4$	$4.8 \cdot 10^{-10}$	$8.6 \cdot 10^{-9}$	$3.9 \cdot 10^{-8}$	$3.1 \cdot 10^{-8}$

Примеси кислорода и оксидные фазы в значительной степени определяют механизм токопереноса и фотопроводимости в пленках различных сульфидов [13]. Присутствие кислорода в образцах CdS—ZnS приводит к увеличению потенциальных барьеров, контролирующих токоперенос в пленках, в межкристаллитных прослойках [14]. Поэтому большое содержание оксидных фаз в образце увеличивает потенциальный барьер для носителей тока на межкристаллитных границах, что приводит к снижению электропроводности. По этой причине пленки, осажденные из нитратных и сульфатных комплексов, обладают более низкой удельной электропроводностью.

Кроме того, на механизм токопереноса в полупроводниках значительное влияние оказывает природа собственных и примесных дефектов,

а также их содержание. Изменение концентрации электрически активных дефектов приводит к изменению электропроводности сульфидных пленок. Как было сказано выше, по данным ЛРСМА в пленках ZnS, полученных из ТКС  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ , с ростом температуры осаждения происходит уменьшение содержания в них кислорода, что может являться причиной повышения электропроводности образцов (табл. 2).

Спектры фотолюминесценции исследуемых образцов, полученных при температуре 400 °С, имеют сходный вид и характеризуются наличием максимума в области 460—480 нм в случае галогенидных прекурсоров  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$  и 490—520 нм в случае кислородсодержащих комплексов  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_4](\text{NO}_3)_2$ .

На рис. 2 представлен спектр фотолюминесценции пленок сульфида цинка, полученных при распылении растворов  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$  при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Максимум ФЛ наблюдается при  $\lambda = 475\text{ нм}$ . Как известно, сульфид цинка обладает «самоактивированной» люминесценцией в области спектра  $450\text{—}480\text{ нм}$  [15, 16]. Центрами, ответственными за люминесценцию пленок ZnS в этом волновом

диапазоне, являются вакансии цинка  $V_{\text{Zn}}''$ , рядом с которыми в кристаллической решетке ион брома (хлора) замещает один из ионов серы ( $\text{Br}_\text{S}^\cdot$ ;  $\text{Cl}_\text{S}^\cdot$ ). Однако, учитывая указанные выше причины существования кислорода в пиролитических пленках сульфида цинка, рассматриваемая полоса люминесценции может быть обусловлена не только комплексом дефектов  $[V_{\text{Zn}}\text{Br}_\text{S}]'$ , но и  $[V_{\text{Zn}}\text{O}_\text{S}]''$  [17].

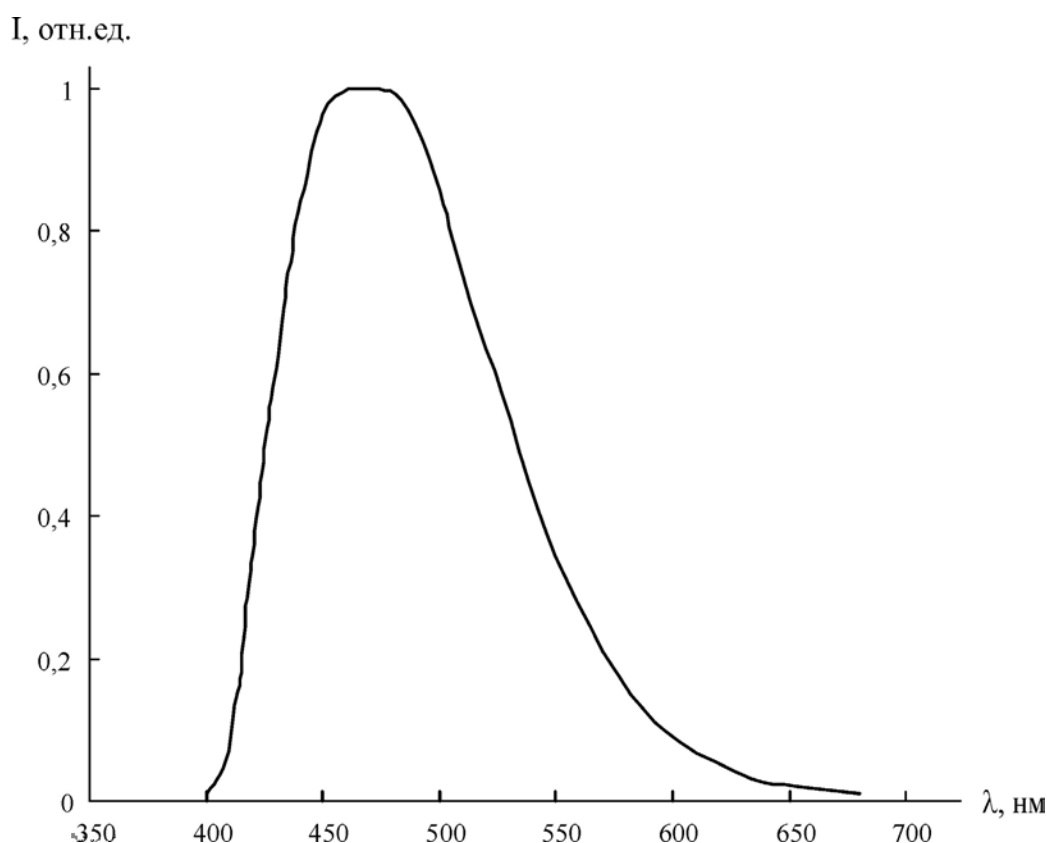


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции пленок ZnS, полученных из растворов ТКС  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$  при  $400\text{ }^\circ\text{C}$

Увеличение температуры осаждения приводит к смещению полосы «самоактивированной» люминесценции ZnS в более длинноволновую область. Так, для пленок ZnS, осажденных из бромидных комплексов при более высокой температуре  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , характерна полоса люминесценции при  $\lambda = 525\text{ нм}$  [18]. Для образцов, полученных из  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ , с ростом температуры синтеза полоса свечения смещается от  $\lambda = 465\text{ нм}$  (при  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ) до  $\lambda = 555\text{ нм}$  (при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) (рис. 3).

Принимая во внимание то, что кислород  $\text{O}_\text{S}^\times$  является изоэлектронной примесью, но оксид цинка неизоструктурен сульфиду, можно говорить об образовании в пленках самостоятельной фазы ZnO. На возможное существование оксидной фазы указывает и тот факт, что для ZnO характерно зеленое свечение с максимумом при  $\lambda = 510\text{ нм}$  [19]. Ком-

плексы дефектов на основе кислорода, например  $[V_{\text{Zn}}\text{O}_\text{S}]''$  [1, 17], обуславливают люминесцентные свойства образцов ZnS, полученных из кислородсодержащих комплексов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_4\text{F}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_4](\text{NO}_3)_2$  в диапазоне температур  $350\text{—}500\text{ }^\circ\text{C}$  синтезированы пленки ZnS в кристаллической модификации сфалерита и вюртцита. Кристаллическая структура выделяющегося сульфида цинка определяется химической природой исходного координационного соединения и температурой осаждения.

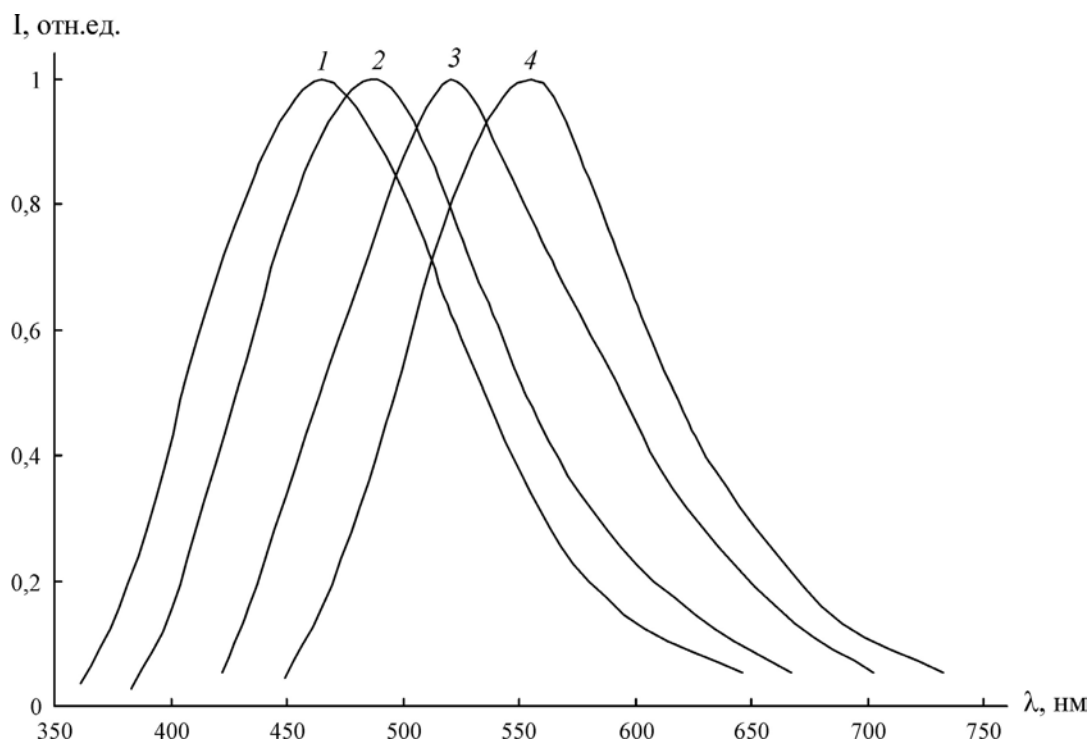


Рис. 3. Нормированные спектры люминесценции пленок ZnS, осажденных из ТКК  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$  при различных температурах:

1 — 350 °C; 2 — 400 °C; 3 — 450 °C; 4 — 500 °C

Оптическая ширина запрещенной зоны пленок ZnS, полученных из различных координационных прекурсоров, составляет 3.34—3.72 эВ. Для синтезированных образцов наблюдается удельная электропроводность порядка  $10^{-4}$ — $10^{-7}$  См·м<sup>-1</sup> в случае галогенидных прекурсоров и  $10^{-8}$ — $10^{-10}$  См·м<sup>-1</sup> в случае кислородсодержащих прекурсоров.

Люминесценция пленок сульфида цинка, осажденных из ТКК  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$ , вызвана комплексами дефектов  $[\text{V}_{\text{Zn}}\text{Cl}_2]'$  ( $[\text{V}_{\text{Zn}}\text{Br}_2]'$ ) и  $[\text{V}_{\text{Zn}}\text{O}_2]''$ . Комплексы дефектов на основе кислорода ( $\text{O}_s^\times$ ) обуславливают свечение сульфида цинка, полученного из соединений  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_4](\text{NO}_3)_2$ . Полосы люминесценции этих пленок расположены в диапазоне 460—520 нм. С ростом температуры осаждения полоса «самоактивированной» люминесценции ZnS смещается в более длинноволновую область.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самохвалов М. К. *Электрические характеристики тонкопленочных электролюминесцентных индикаторов*. Ульяновск, УлГТУ, 2006, 125 с.
2. Бланк Т. В., Гольдберг Ю. А. // *ФТП*, 2003, т. 37, вып. 9, с. 1025—1055.

3. Семенов В. Н. // *Вестник ВГУ. Серия химия, биология*, 2000, № 2, с. 50—55.

4. Наумов А. В., Семенов В. Н., Гончаров Е. Г. // *Неорг. матер.*, 2001, т. 37, № 6, с. 647—652.

5. Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Наумов А. В., Ховив А. М., Харин А. Н., Лебедева Т. С. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 4, с. 504—509.

6. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.

7. Медведев С. А. *Физика и химия соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>*. Москва, Мир, 1970, 624 с.

8. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. *Физические величины: Справочник*. Москва, Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.

9. Самофалова Т. В., Наумов А. В., Семенов В. Н., Салтыков С. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2010, т. 12, № 3, с. 247—257.

10. Семенов В. Н., Наумов А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 1999, т. 1, № 2, с. 176—180.

11. Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Такмакова Е. В., Овечкина Н. М. // *Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация*, 2015, № 1, с. 42—48.

12. Семенов В. Н., Наумов А. В. // *Журн. общ. химии*, 2001, т. 71, вып. 4, с. 533—537.

13. Алешин А. Н., Бурлак А. В., Мандель В. Е., Пастернак В. А., Тюрин А. В., Цукерман В. Г. // *Неорг. матер.*, 1999, т. 35, № 4, с. 406—409.

14. Голованов В. В. // *Поверхность. Физика, химия, механика*, 1985, № 4, с. 68—71.
15. Морозова Н. К., Кузнецов В. А. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства*. Москва, Наука, 1987, 200 с.
16. Парфианович И. А., Саломатов В. Н. *Люминесценция кристаллических веществ*. Иркутск, 1977, ч. 1, 166 с.
17. Метелева Ю. В., Семенов В. Н., Ключев В. Г., Смерек С. А. // *Неорг. матер.*, 2001, т. 37, № 12, с. 1435—1438.
18. Лукин А. Н., Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Наумов А. В. // *Изв. вузов.: Физика*, 2011, т. 54, № 2/2, с. 211—215.
19. Грузинцев А. Н., Редькин А. Н., Якимов Е. Е., Бартхоу К. // *ФТП*, 2008, т. 42, вып. 9, с. 1110—1115.

## DEPOSITION OF THIN LAYERS OF ZINC SULFIDE FROM THIOUREA COMPLEXES AND THEIR PROPERTIES

© 2016 T. V. Samofalova, V. N. Semenov

*Voronezh State University, University Sq., 1, 394006 Voronezh, Russia*  
e-mail: *TSamofalova@bk.ru*

Received 17.04.2016

**Abstract.** Results of investigation of ZnS films prepared by the spray pyrolysis method from thiourea complex compounds  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2\text{Br}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_4\text{F}_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_2(\text{bi-SO}_4)]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_4\text{SO}_4]$ ,  $[\text{Zn}(\text{thio})_4(\text{NO}_3)_2]$  (thio =  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ ), are presented. It was established that the synthesis temperature and the chemical nature of the complex precursors influence on the crystal structure, optical and electrical properties of the deposited films. The optical band gap of ZnS is 3.34—3.72 eV, electrical conductivity —  $10^{-4}$ — $10^{-10}$   $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ . Increasing of deposition temperature leads to a shift of the band «self-activated» luminescence of ZnS to the range of longer wavelengths.

**Keywords:** spray pyrolysis method, thiourea complex compounds, films, zinc sulfide, optical band gap, electrical conductivity, spectra of photoluminescence.

### REFERENCES

1. Samokhvalov M. K. *Elektricheskie kharakteristiki tonkoplennokh elektroluminescentnykh indikatorov* [The electrical characteristics of thin-film electroluminescent indicators]. Ul'yanovsk, UIGTU Publ., 2006, 125 p.
2. Blank T. V., Gol'dberg Yu. A. // *FTP* [Semiconductors], 2003, vol. 37, no. 9, pp. 1025—1055.
3. Semenov V. N. // *Vestnik VGU. Seriya khimiya, biologiya*, 2000, no. 2, pp. 50—55.
4. Naumov A. V., Semenov V. N., Goncharov E. G. // *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2001, vol. 37, no. 6, pp. 647—652.
5. Samofalova T. V., Semenov V. N., Naumov A. V., Khoviv A. M., Kharin A. N., Lebedeva T. S. // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2011, vol. 13, no. 4, pp. 504—509. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_13\\_4\\_2011\\_018.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_4_2011_018.pdf)
6. *Powder Diffraction File*. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.
7. Medvedev S. A. *Fizika i khimiya soedinenii A<sup>n</sup>B<sup>m</sup>* [Physics and Chemistry of A<sup>n</sup>B<sup>m</sup> Compounds]. Moscow, Mir Publ., 1970, 624 p.
8. Grigor'ev I. S., Meilikhov E. Z. *Fizicheskie velichiny: Spravochnik* [Physical Quantities: Handbook]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991, 1232 p.
9. Samofalova T. V., Naumov A. V., Semenov V. N., Saltykov S. N. // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2010, vol. 12, no. 3, pp. 247—257. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_12\\_3\\_2010\\_007.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_12_3_2010_007.pdf)
10. Semenov V. N., Naumov A. V. // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 1999, vol. 1, no. 2, pp. 176—180.
11. Samofalova T. V., Semenov V. N., Takmakova E. V., Ovechkina N. M. // *Vestnik Voronezh. gos. un-ta. Ser. Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2015, no. 1, pp. 42—48. Available at: [http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=chembio&year=2015&num=01&f\\_name=2015—01—07](http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=chembio&year=2015&num=01&f_name=2015—01—07)
12. Semenov V. N., Naumov A. V. // *Zhurnal obshchei khimii* [Russian Journal of General Chemistry], 2001, vol. 71, no. 4, pp. 533—537.
13. Aleshin A. N., Burlak A. V., Mandel' V. E., Pasternak V. A., Tyurin A. V., Tsukerman V. G. // *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 1999, vol. 35, no. 4, pp. 406—409.

14. Golovanov V. V. // *Poverkhnost'. Fizika, khimiya, mekhanika*, 1985, no. 4, pp. 68—71.
15. Morozova N. K., Kuznetsov V. A. *Sul'fid tsinka. Poluchenie i opticheskie svoystva* [Zinc Sulfide. Preparation and Optical Properties]. Moscow, Nauka Publ., 1987, 200 p.
16. Parfianovich I. A., Salomatov V. N. *Lyuminestsent-siya kristallicheskikh veshchestv* [The Luminescence of Crystalline Substances]. Irkutsk Publ., 1977, pt. 1, 166 p.
17. Meteleva Yu. V., Semenov V. N., Klyuev V. G., Smerek S. A. // *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2001, vol. 37, no. 12, pp. 1435—1438.
18. Lukin A. N., Samofalova T. V., Semenov V. N., Naumov A. V. // *Izvestiya VUZov: Fizika*, 2011, vol. 54, no. 2/2, pp. 211—215.
19. Gruzintsev A. N., Red'kin A. N., Yakimov E. E., Bartkhou K. // *FTP* [Semiconductors], 2008, vol. 42, no. 9, pp. 1110—1115.

*Самофалова Татьяна Владимировна* — к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел. +7(473) 2208610, e-mail: TSamofalova@bk.ru

*Семенов Виктор Николаевич* — д. х. н., заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел. +7(473) 2208610, e-mail: office@chem.vsu.ru.

*Samofalova Tatyana V.* — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208610, e-mail: TSamofalova@bk.ru.

*Semenov Victor N.* — Dr. Sci. (Chem.), Head of General and Inorganic Chemistry Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208610, e-mail: office@chem.vsu.ru