

Структурные, оптические и фоточувствительные свойства пленок PbS, осажденных в присутствии CaCl₂

© Л.Н. Маскаева^{1,2}, Е.В. Мостовщикова^{3,¶}, В.Ф. Марков^{1,2}, В.И. Воронин³

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

² Уральский институт Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, 620062 Екатеринбург, Россия

³ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, 620108 Екатеринбург, Россия

¶ E-mail: mostovsikova@imp.uran.ru

(Получена 14 мая 2018 г. Принята к печати 29 мая 2018 г.)

Синтезированы поликристаллические пленки сульфида свинца PbS, легированного кальцием, на подложках из ситалла и стекла методом гидрохимического осаждения с использованием тиокарбамида и добавки CaCl₂ до 5 ммоль/л. Введение добавки CaCl₂ в реакционный раствор существенно увеличивает индукционный период процесса синтеза. Толщина пленок PbS составляет 200 нм, PbS(Ca) — 150 нм при среднем размере кристаллитов ~ 100 нм. Максимальная концентрация кальция в составе пленок составляет 0.06 ат% для слоев на ситалле и 0.11 ат% для слоев на стекле. Легирование кальцием не влияет на кристаллическую структуру сульфида свинца (кубическая B1 структура, пространственная группа $Fm\bar{3}m$), но приводит к увеличению периода кристаллической решетки с $a = 0.59343(2)$ до $a = 0.59413(1)$ нм, а также к росту величины микродеформаций и частичному упорядочению кристаллитов, формирующих пленку. Ширина запрещенной зоны уменьшается при введении кальция от $E_g = 0.40$ эВ при 295 К (0.38 эВ при 90 К) до $E_g = 0.38$ эВ (0.37 эВ). Введение в реакционную смесь CaCl₂ до 5 ммоль/л приводит к повышению вольт-ваттной чувствительности пленок в ~ 1.7 раза, что связывается с образованием в их составе кислородсодержащих соединений в результате увеличения длительности индукционного периода процесса синтеза.

DOI: 10.21883/FTP.2019.02.47095.8907

1. Введение

Сульфид свинца PbS является одним из наиболее перспективных для применения в ИК оптоэлектронике узкозонным полупроводниковым материалом с шириной запрещенной зоны (для монокристаллов) $E_g \sim 0.4$ эВ [1]. Эти материалы используются для создания фотодетекторов, фоторезисторов, датчиков влажности, сенсоров для газов и тяжелых металлов в водных средах, а также в быстродействующих извещателях пожарной сигнализации [2–7]. Наиболее перспективными для практического применения являются тонкие пленки сульфида свинца, которые могут быть получены электроосаждением [8], спрей-пиролизом [9,10], методом SILAR [11,12] либо химическим осаждением из водных сред (chemical bath deposition) [4,13–18]. Полупроводниковые и фотоэлектрические свойства сульфида свинца, в том числе ширина запрещенной щели и величина фотоответа, могут быть изменены путем допирования PbS металлами. Отметим, что для введения различных элементов в сульфид свинца метод гидрохимического осаждения пленок является наиболее удобным. При исследовании влияния добавок серебра, ртути, меди, олова, сурьмы, лития, алюминия, никеля, цинка, железа на свойства пленок PbS [19–24] было показано, что легирование может как улучшать, так и ухудшать фотоэлектрические свойства пленок. Например, согласно данным [19], введение ионов

Sn, Sb заметно повышает фотоотвёт слоев сульфида свинца, а добавки Ag, Hg, Cu его уменьшают. Влияние легирования PbS ионами щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) на морфологию и оптические свойства пленок PbS рассмотрено в [25–27]. Однако авторами работ не было исследовано воздействие легирования на их полупроводниковые и фотоэлектрические свойства. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в изучении комплексного воздействия легирования химически осажденных пленок PbS кальцием на их структурные, оптические, полупроводниковые и фотоэлектрические свойства.

2. Образцы и методика измерений

Тонкие пленки сульфида свинца осаждали из водных растворов с использованием тиокарбамида на предварительно подготовленные подложки из стекла и ситалла. Методика гидрохимического осаждения фоточувствительных пленок PbS с использованием тиокарбамида подробно описана в [28]. Процесс легирования их кальцием проводился путем добавления в реакционную смесь его хлоридной соли CaCl₂. Концентрацию добавки CaCl₂ варьировали в интервале 0–5 ммоль/л.

Концентрацию ионов свинца в реакционной смеси при изучении кинетических закономерностей превращения

соли свинца с образованием твердой фазы PbS определяли обратным трилонометрическим титрованием с использованием индикатора эриохром черный T [29].

В результате гидрохимического осаждения сульфида свинца из растворов с добавлением хлорида кальция на стеклянных и ситалловых подложках были получены блестящие светло-серые пленки, толщина которых изменялась от 200 до 150 нм в зависимости от концентрации допанта.

Изучение структурно-морфологических характеристик и элементного состава полученных пленок проводили методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа MIRA3LMV при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ, а также растрового электронного микроскопа JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного (EDX) анализа (EDS Inca Energy 250).

Кристаллическую структуру синтезированных пленок PbS и PbS(Ca) изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Дрон-4 с медным анодом в геометрии Брэгга–Брентано. Для выделения линии $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -дублета из сплошного спектра использовали монокроматор из пиролитического графита с отражающей плоскостью (002). Экспериментальные рентгенограммы были получены в угловом интервале от 20 до 100°. Образцы вращались в вертикальной плоскости. Анализ экспериментальных спектров был выполнен методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программного пакета FullProf [30]. Для описания профиля рефлексов использовали функцию псевдо-Фойгта, а при описании всего дифракционного спектра вводили коррекцию на ошибки в возможной установке образца и отклонении плоскости образца от плоскости рассеяния.

Определение типа проводимости осажденных пленок PbS и PbS(Ca) осуществляли по знаку термоэдс при создании градиента температур в области зондовых контактов.

Оптические исследования пленок PbS и PbS(Ca), осажденных на стеклянной подложке, проводили в ближнем ИК-диапазоне в интервале $0.2 < E < 1.2$ эВ при 295 и 90 К с использованием призмного спектрометра. Спектры поглощения $\alpha(E)$ рассчитывали из экспериментально полученных спектров пропускания $t(E)$ без учета отражения по формуле

$$\alpha(E) = \frac{1}{d_f} \ln \left(\frac{1}{t(E)} \right),$$

где d_f — толщина пленки, $t(E) = I/I_0$ — пропускание пленки, I , I_0 — интенсивность света, прошедшего через пленку и через подложку, соответственно.

Фотоэлектрические характеристики осажденных пленок сульфида свинца измеряли на стенде К.54.410 с использованием в качестве излучателя АЧТ 573 К ($\lambda_{\text{max}} \approx 5$ мкм) на частоте модуляции оптического потока 1000 Гц. Облученность в плоскости прибора составляла $3 \cdot 10^{-4}$ В/Вт.

3. Результаты измерений и их обсуждение

3.1. Формирование пленок PbS и PbS(Ca)

На рис. 1 представлены кинетические кривые процесса образования твердой фазы сульфида свинца из аммиачно-цитратной реакционной смеси при введении легирующей добавки хлорида кальция. Кинетические кривые имеют S-образный вид, характерный для гетерогенных каталитических процессов с участием твердой фазы. Обращает на себя внимание то, что введение хлорида кальция CaCl_2 в интервале концентраций 0.5–5 ммоль/л приводит к увеличению индукционного периода процесса осаждения с 10 до 40 мин.

По данным энергодисперсионного анализа полученные пленки кристаллизуются с некоторым отклонением от стехиометрического состава. Для нелегированной пленки PbS, осажденной на ситалловую подложку, содержание свинца и серы составило 50.19 и 49.81 ат% соответственно. Для пленки на стеклянной подложке также наблюдается подобное отклонение от стехиометрии: соотношение Pb : S соответствует 50.05 : 49.95 ат%. Можно полагать, что возникает донорный структурный дефект „вакансия серы плюс захваченная примесь“, который способствует увеличению концентрации электронов в полупроводниковой пленке. Об этом свидетельствует *n*-тип проводимости синтезированных слоев сульфида свинца, связанный с собственными точечными дефектами в материале, который может быть конвертирован в проводимость *p*-типа путем введения легирующих компонентов.

Для легированных пленок PbS(Ca) с наибольшим уровнем легирования (осажденных из смеси с добавлением в реактор 5 ммоль/л хлорида кальция) содержание свинца и серы соответствует 49.80–50.07 ат% для пленок на ситалле и 49.82–50.14 ат% для пленок на стекле. При этом содержание кальция в пленках на различных

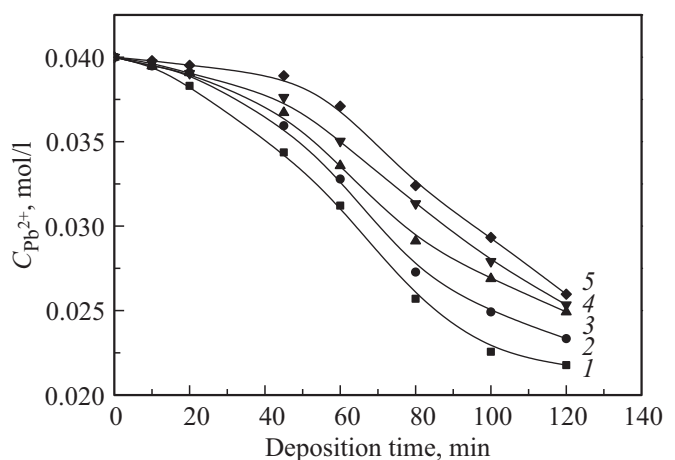


Рис. 1. Кинетические кривые образования твердой фазы сульфида свинца в зависимости от содержания CaCl_2 в реакционной смеси, ммоль/л: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.5, 4 — 1, 5 — 5.

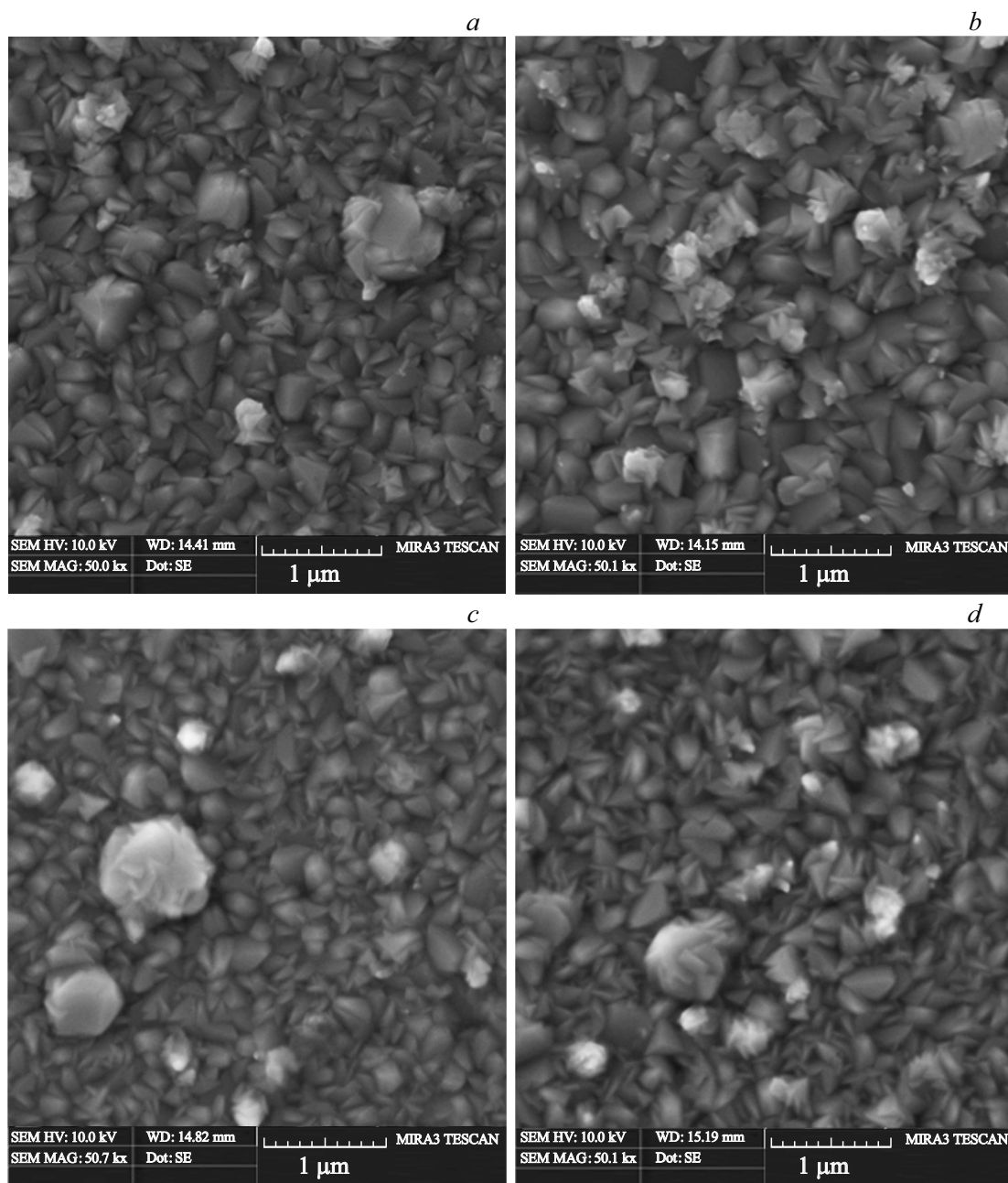


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения пленок PbS и PbS(Ca), осажденных на стеклянной (*a, b*) и ситалловой подложках (*c, d*): в отсутствие легирования (*a, c*) и при допировании кальцием (*b, d*).

подложках различается практически вдвое и составило 0.06 и 0.11 ат% для ситалла и стекла соответственно.

Следует отметить, что при установленном в работе уровне легирования кальцием на подложках кристаллизовались слои PbS, имеющие выраженную проводимость *p*-типа.

3.2. Морфология и кристаллическая структура

На рис. 2 приведены для сравнения микрофотографии нелегированных пленок сульфида свинца и допированных кальцием. Нелегированные слои PbS имеют плот-

ную упакованную структуру и состоят из частиц неправильной формы со сглаженной огранкой (рис. 2, *a, c*). Средний размер частиц составляет ~ 100 нм. При этом для пленок на стеклянной подложке средний размер частиц несколько больше. Введение кальция не приводит к существенному изменению размеров частиц. Частицы, формирующие как нелегированную, так и легированную кальцием пленку PbS на ситалловой подложке, имеют средние размеры, превышающие в 1.5–2 раза размер частиц на стеклянной подложке (рис. 2, *c, d*). Для пленок, легированных кальцием, наблюдается формирование более однород-

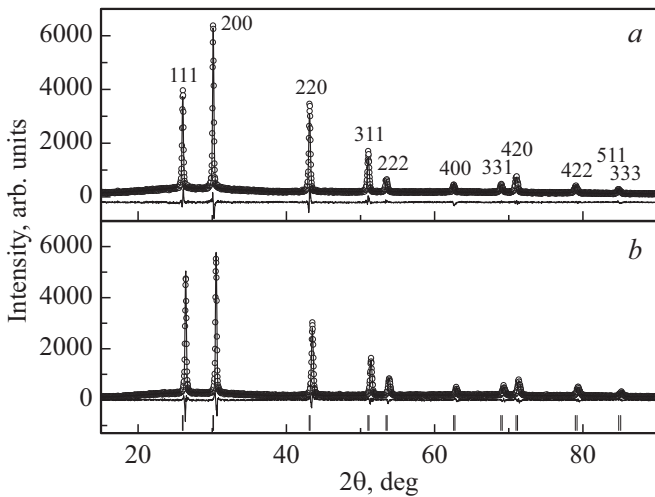


Рис. 3. Рентгенограммы нелегированной пленки PbS (a) и PbS(Ca) (b), осажденных на стеклянную подложку.

ной структуры кристаллитов кубической огранки и укрупнение некоторых агрегатов, на которых возникает вторичное зарождение и рост возникших частиц (рис. 2, b, d).

На рис. 3 приведены рентгенограммы синтезированных пленок. Анализ рентгенограмм свидетельствует о кубической $B1$ структуре полученных пленок сульфида свинца (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) как в случае нелегированных пленок, так и пленок, содержащих кальций. Введение кальция приводит к увеличению параметра кристаллической решетки PbS от $a = 0.59343(2)$ до $a = 0.59413(1)$ нм, а также к искажению структуры решетки и увеличению в ней величины микродеформаций $\Delta d/d$ от $1.6 \cdot 10^{-3}$ до $2.1 \cdot 10^{-3}$. Здесь Δd — отклонение от среднего значения межплоскостного расстояния в решетке d .

Полнопрофильный анализ рентгенограмм показал различное соотношение интенсивностей дифракционных отражений синтезированных пленок, что обусловлено преимущественной кристаллографической ориентацией в них наночастиц. Количество кристаллитов, которые ориентированы плоскостью (200) к плоскости подложки, увеличивается от 6% для нелегированного сульфида свинца до 24% для пленки, содержащего кальций. Количество хаотически расположенных агрегатов в структуре пленки при этом снижается от 94 до 76%, что согласуется с ее электронно-микроскопическими изображениями (рис. 2). Таким образом, введение в пленку кальция (до 0.11 ат%) упорядочивает кристаллическую структуру сульфида свинца.

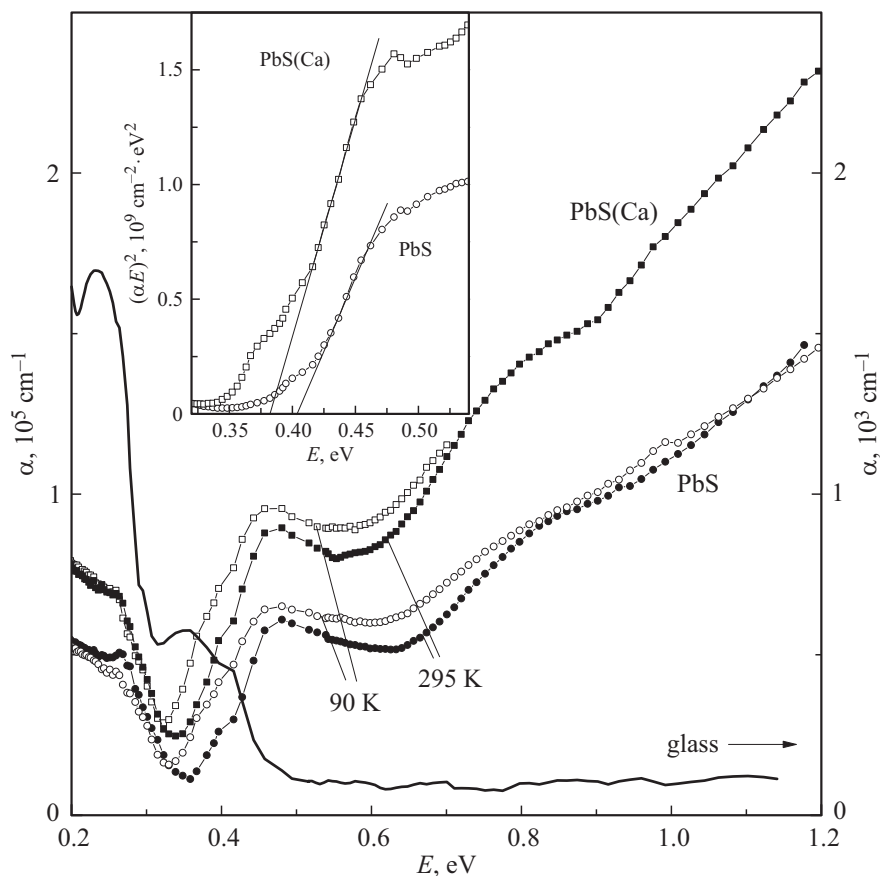


Рис. 4. Спектры поглощения пленок PbS и PbS(Ca), осажденных на стеклянную подложку (символы, левая ось ординат), и стеклянной подложки (линия, правая ось ординат), измеренных при 295 К (темные символы) и 90 К (светлые символы). На вставке — коэффициент поглощения в координатах $(\alpha E)^2 - E$ при температуре 295 К.

3.3. Оптические свойства

Основной характеристикой полупроводника является ширина запрещенной щели E_g , которую можно определить из измерений спектра поглощения $\alpha(E)$. На рис. 4 представлены спектры поглощения пленок, осажденных на стеклянную подложку, как нелегированного сульфида свинца, так и содержащих кальций. Вид спектров и значения коэффициента поглощения исследуемых пленок подобны тому, что наблюдались в монокристаллах и монокристаллических пленках PbS [31]: при энергиях $E > 0.35$ эВ наблюдается сильный рост поглощения, связанный с началом межзонных переходов [1]. Введение кальция в сульфид свинца приводит к увеличению поглощения во всем рассматриваемом спектральном интервале и сдвигу края поглощения в сторону меньших энергий.

Поскольку сульфид свинца является полупроводником с прямой оптической щелью [1,31–33], для определения его ширины запрещенной зоны экспериментальные значения $\alpha(E)$ для исследуемых пленок были приведены в координатах $(\alpha E)^2$ от E [34]. Экспериментальные точки образуют достаточно протяженный линейный участок, экстраполяция которого на ось абсцисс позволяет определить ширину запрещенной зоны, которая при комнатной температуре составила $E_g = 0.40 \pm 0.01$ эВ для нелегированной пленки PbS и $E_g = 0.38 \pm 0.01$ эВ для пленки, содержащей кальций. Отметим, что в работе [27], в которой также исследовались пленки сульфида свинца, легированного кальцием, приводится существенно большее значение ширины запрещенной зоны. Это может быть связано с более высоким уровнем легирования по сравнению с тем, который был использован в настоящей работе, а также с размерным эффектом [35], поскольку размер кристаллитов в пленках, исследуемых в [27], составлял 11–17 нм, что меньше, чем характерный размер экситона Ванье–Мотта.

Охлаждение пленок PbS(Ca) до 90 К приводит к смещению края поглощения в сторону меньших энергий (рис. 4). Наблюдаемый „красный сдвиг“ края поглощения в исследуемых пленках характеризуется температурным коэффициентом $dE_g/dT \approx 1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, что согласуется с приведенным в работе [36] коэффициентом $dE_g/dT \approx 4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Отметим, что наибольшее изменение поглощения с температурой наблюдается вблизи края поглощения, а при энергиях $E > 0.8$ эВ спектры поглощения $\alpha(E)$ практически совпадают.

4. Фотоэлектрические свойства

На рис. 5 представлены зависимости темнового сопротивления R_d и вольт-ваттной чувствительности S_U синтезированных пленок PbS от концентрации, вводимой в реакционный раствор легирующей добавки хлорида кальция. Видно, что темновое сопротивление R_d почти линейно увеличивается с ростом концентрации

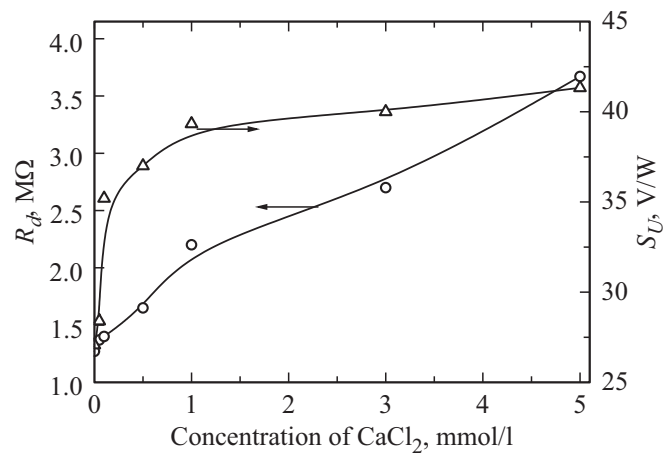


Рис. 5. Зависимость темнового сопротивления R_d и вольт-ваттной чувствительности S_U пленок PbS от концентрации допанта CaCl_2 в реакционной смеси.

CaCl_2 в реакционной смеси. Введение 5 ммоль/л хлорида кальция приводит к увеличению R_d в 1.6 раза.

Установлено, что введение в реакционную смесь соли кальция оказывает на пленку сульфида свинца существенное сенсibiliзирующее действие: вольт-ваттная чувствительность пленок увеличивается с 27 до 38 В/Вт уже при концентрации хлорида кальция 1 ммоль/л. Дальнейшее увеличение в реакционной смеси концентрации допанта сопровождается некоторым замедлением роста вольт-ваттной чувствительности пленок. Ее величина (S_U) постепенно повышается до 41 В/Вт при содержании 5 ммоль/л хлорида кальция в растворе.

Напомним, что введение соли кальция приводит к увеличению индукционного периода процесса осаждения сульфида свинца (рис. 1). Корреляция между увеличением фоточувствительности пленок и ростом индукционного периода за счет введения солей различных металлов в реакционную смесь была обнаружена ранее в [19]. Наблюдаемая зависимость авторами [19] объяснялась тем, что во время индукционного периода происходит включение в пленку кислорода в составе кислородсодержащих соединений свинца, таких как карбонат, оксиды и основные соли. Включение в решетку PbS кислорода обеспечивает возможность формирования акцепторных уровней, способствующих оптимизации в слое концентрации носителей заряда, которые ответственны за фотопроводимость. Аналогичное увеличение фотопроводимости наблюдалось в пленках PbS при использовании при их синтезе окислителей [37,38].

Отметим, что в работе [38], в которой исследовалось влияние окислителей на фоточувствительность пленок PbS, также приводятся данные об изменении коэффициента поглощения пленок. Показано, что введение окислителей слабо влияет на изменение края поглощения, что согласуется с полученными в настоящей работе данными: введение соли кальция в процессе синтеза

пленок приводит к незначительному уменьшению края поглощения (рис. 4).

Сопоставление данных по увеличению вольт-ваттной чувствительности пленок при увеличении индукционного периода в присутствии хлорида кальция с результатами исследования их морфологии указывает на тенденцию, характеризующую влияние размеров кристаллитов (большой межфазной поверхности) пленки на ее вольт-ваттную чувствительность. Для химически осажденных слоев PbS нами эта зависимость отмечалась ранее [28]. Влияние размеров частиц, формирующих пленки сульфида свинца, на их фоточувствительные свойства и наличие оптимального размера кристаллитов отмечается также в работе [39].

Полученные в работе результаты обеспечивают возможность широкого применения пленок сульфида свинца, допированных кальцием, для создания детекторов ближнего ИК-излучения, предназначенных для аппаратуры контроля различных технологических процессов, а также быстродействующих извещателей раннего обнаружения пожара.

5. Заключение

Методом гидрохимического осаждения на подложках из ситалла и стекла синтезированы поликристаллические пленки сульфида свинца, легированные кальцием, путем добавки в реакционную смесь до 5 ммоль/л хлорида кальция. По результатам кинетических исследований осаждения пленок из аммиачно-цитратной реакционной смеси показано, что с увеличением добавки хлорида кальция существенно увеличивается индукционный период образования твердой фазы PbS.

С помощью растровой электронной микроскопии изучены структурно-морфологические характеристики полученных пленок, определено, что средний размер частиц составляет ~ 100 нм. Введение в пленку кальция не приводит к существенному изменению размеров частиц, но обеспечивает формирование более однородной структуры кристаллитов кубической огранки и укрупнение некоторых агрегатов, на которых происходит вторичное зародышеобразование. Энергодисперсионным элементарным анализом пленок для обеих подложек показано небольшое отклонение от стехиометрического соотношения в PbS по сере. Содержание кальция в пленках, синтезированных из раствора с добавлением 5 ммоль/л CaCl_2 , составляет 0.06 ат% для пленок на ситалле и 0.11 ат% для слоев на стекле.

Показано, что кристаллическая структура синтезированных пленок сульфида свинца (кубическая $B1$ структура, пространственная группа $Fm\bar{3}m$) не изменяется при легировании. Введение кальция приводит к увеличению периода кристаллической решетки с 0.59343(2) до 0.59413(1) нм, а также к ее искажению и увеличению на $\sim 30\%$ величины микродеформаций. Установлено частичное упорядочение кристаллитов, формирующих

пленки PbS, и увеличение от 6 до 24% количества кристаллитов, ориентированных плоскостью (200) к плоскости подложки.

Легирование осажденных пленок кальцием приводит к некоторому уменьшению ширины запрещенной зоны PbS (от $E_g = 0.40$ эВ (при 295 К) до $E_g = 0.38$ эВ). Наблюдаемый „красный сдвиг“ края поглощения при охлаждении пленок по порядку величины согласуется с известными данными для монокристаллов и эпитаксиальных пленок.

Показано, что введение в реакционную смесь CaCl_2 до 5 ммоль/л приводит к повышению вольт-ваттной чувствительности пленок в ~ 1.7 раза. Высказано предположение, что повышение вольт-ваттной чувствительности пленок при их синтезе в присутствии хлорида кальция обусловлено включением в пленку кислородсодержащих соединений, создающих акцепторные уровни в результате увеличения длительности индукционного периода, а также уменьшением размеров кристаллитов, формирующих слои.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы 211 правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006 и УНУ НМК ИФМ в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Поток“ № АААА-А18-118020190112-8). Оптические исследования выполнены в рамках государственного задания ФАНО России для ИФМ УрО РАН (тема „Спин“, № АААА-А18-118020290104-2) и по проекту № 18-10-2-37 Программы УрО РАН.

Список литературы

- [1] H. Kanazawa, S. Adachi. *J. Appl. Phys.*, **83**, 5997 (1998).
- [2] P.K. Nair, V.M. Garcia, A.B. Hernandez, M.T.S. Nair. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24**, 1466 (1991).
- [3] S. Kouissa, A. Djemel, M.S. Aida, M.A. Djouadi. *Sensors Transducers*, **193** (10), 106 (2015).
- [4] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева. *Журн. аналитической химии*, **56** (8), 846 (2001). [V.F. Markov, L.N. Maskaeva. *J. Analytical Chem.*, **56** (8), 754 (2001)].
- [5] И.В. Зарубин, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Н.В. Зарубина, М.В. Кузнецов. *Журн. аналитической химии*, **72** (3), 266 (2017). [I.V. Zarubin, V.F. Markov, L.N. Maskaeva, N.V. Zarubina, M.V. Kuznetsov. *J. Analytical Chem.*, **72** (3), 327 (2017)].
- [6] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева. *Техносферная безопасность*, **1** (6), 32 (2015).
- [7] N.B. Kotadiya, A.J. Kothari. *Appl. Phys. A*, **108**, 819 (2012).
- [8] M. Alanyalioglu F. Bayrakçeken, Ü. Demir. *Electrochimica Acta*, **54** (26), 6554 (2009).
- [9] M.G. Faraj, M.Z. Pakhuruddin. *Int. J. Thin Films Sci. Technol.*, **4** (3), 215 (2015).
- [10] C. Rajashree, A.R. Balu, V.S. Nagarethinam. *Int. J. Chem. Techn. Res.*, **6** (1), 347 (2014).
- [11] J. Wu, C. Tang, H. Xu, W. Yan. *J. Alloys Comp.*, **633**, 83 (2015).
- [12] F. Gode, O. Baglayan, E. Guneri. *Chalcogenide Lett.*, **12** (10), 519 (2015).

- [13] A.N. Chattarki, S.S. Kamble, L.P. Deshmukh. Mater. Lett., **67** (1), 39 (2012).
- [14] L.F. Koao, F.B. Dejene, H.C. Swart. Int. J. Electrochem. Sci., **9**, 1747 (2014).
- [15] K.C. Preeetha, K. Deepa, A.C. Dhanya, T.L. Remadevi. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., **73** (1), 012086 (2015).
- [16] B.A. Ezekoye, T.M. Emeakaro, V.A. Ezekoye, K.O. Ighodalo, Int. J. Phys. Sci., **10** (13), 385 (2015).
- [17] M.M. Abbas, A.M. Shehab, A.K. Samurace, N.A. Hassah. Energy. Procedia, **6**, 241 (2011).
- [18] J.A. Garcia-Valenzuela, M.R. Baez-Gaxiola, M.R. Sotelo-Lerma. Thin Sol. Films, **534**, 126 (2013).
- [19] V.M. Simic, Z.B. Marinkovich. J. Infr. Phys., **8** (8), 189 (1968).
- [20] M. Chávez Portillo, X. Mathew, H. Santiesteban Juárez, M. Pacio Castillo. Superlatt. Microstr., **109**, 423 (2017).
- [21] S. Cheemadan, K. Keerthana, M.C. Santhosh Kumar. J. Environ. Nanotechnol., **2** (4), 28 (2014).
- [22] C. Rajeshree, A.R. Balu. Optik, **127** (20), 8892 (2016).
- [23] B. Touati, A.S. Gassoumi, N.K. Alfaify, N.K. Turkey. Mater. Sci. Semicond. Processing, **34**, 82 (2015).
- [24] O. Portillo Moreno, R. Gutierrez Perez, M. Chavez Portillo L. Chaltel Lima, G. Hernández Téllez, E. Rubio Rosas. Optik, **127** (22), 10273 (2016).
- [25] Gassoumi Abdelaziz, Alleg Safia, Kamoun Najoua. J. Molecular Structure, **1116**, 67 (2016).
- [26] E. Yücel, Y. Yücel. Ceramics International, **43** (1), 407 (2017).
- [27] E. Yücel, Y. Yücel. Optik — International J. for Light and Electron Optics, **142**, 82 (2017).
- [28] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Г.А. Китаев. Неорг. матер., **36** (7), 792 (2000). [V.F. Markov, L.N. Maskaeva, G.A. Kitaev. Inorganic Mater., **36** (7), 657 (2000)].
- [29] Г. Шварценбах, Г. Флашка. *Комплексонометрическое титрование* (Пер. с нем. М., Химия, 1970) [*Die komplexometrische Titration*. G. Schwarzenbach, H. Flaschka (Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1965)].
- [30] H.M. Rietveld. J. Appl. Crystallogr., **2** (2), 65 (1969).
- [31] R.B. Schoolar, J.R. Dixon. Phys.Rev., **137**, A667 (1965).
- [32] P.J. Lin, L. Kleinman. Phys. Rev., **142**, 478 (1966).
- [33] S.E. Kohn, P.Y. Yu, Y. Petroff, Y.R. Shen, Y. Tsang, M.L. Cohen. Phys. Rev. B, **8**, 1477 (1973).
- [34] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [35] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski. Chem. Phys., **87**, 7315 (1987).
- [36] W.W. Scanlon. Sol. St. Phys., **9**, 83 (1959).
- [37] S. Espevik, C. Wu, R.H. Bube. J. Appl. Phys., **42** (9), 3513 (1971).
- [38] G.H. Blount, P.J. Schreiber, D.K. Smith, R.T. Yamada. J. Appl. Phys., **44** (3), 978 (1973).
- [39] G.P. Kothiyal, B. Ghosh, R.V. Deshpande. Thin Sol. Films, **58** (1), 36 (1979).

Редактор Г.А. Оганесян

Structural, optical and photosensitive properties of PbS films chemically deposited in the presence of CaCl₂

L.N. Maskaeva^{1,2}, E.V. Mostovshchikova³,
V.F. Markov^{1,2}, V.I. Voronin³

¹ Ural Federal University
named after the First President of Russia B.N. Yeltsin
620002 Yekaterinburg Russia

² Ural Institute of State Fire Service
of EMERCOM of Russia,
620062 Yekaterinburg, Russia

³ M.N. Mikheev Institute of Metal Physics
of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
620108 Yekaterinburg, Russia

Abstract Polycrystalline films of lead sulfide PbS doped with calcium are synthesized on the siall and glass substrates using the chemical bath deposition using thiourea and addition of CaCl₂ up to 5 mmol/l. The addition of CaCl₂ to the reaction solution significantly increases the induction period of the synthesis process. The thicknesses of the synthesized films is 200 nm for PbS and 150 nm PbS(Ca), the average crystallite size is about 100 nm. The concentration of calcium is 0.06 at% and 0.11 at% for the films obtained on the siall and glass substrate, respectively. The addition of calcium does not affect the crystalline structure of lead sulfide (cubic *B1* structure, *Fm3m*), but leads to the increase in the lattice period (from $a = 0.59343(2)$ to $a = 0.59413(1)$ nm) and in the values of microdeformations and to the partial ordering of the crystallites forming the film. The width of the band gap decreases with the addition of calcium from $E_g = 0.40$ eV at 295 K (0.38 at 90 K) to $E_g = 0.38$ eV (0.37 eV). The introduction of CaCl₂ into the reaction solution up to 5 mmol/l leads to the increase in the photoresponse of the films to IR radiation by a factor of 1.7, which is associated with the formation of oxygen-containing compounds in their composition as a result of an increase in the induction period of the synthesis process.