

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-1-30-40

УДК 538.975

## Лазерно-индукционное тепловое воздействие на электрические характеристики фоточувствительных пленок селенида свинца

Анастасия Александровна Ольхова<sup>1</sup>, Алина Александровна Патрикеева<sup>2</sup>,  
Мария Алексеевна Бутяева<sup>3</sup>, Александра Евгеньевна Пушкарева<sup>4</sup>,  
Екатерина Александровна Авилова<sup>5</sup>, Михаил Константинович Москвин<sup>6</sup>,  
Максим Михайлович Сергеев<sup>7✉</sup>, Вадим Павлович Вейко<sup>8</sup>

<sup>1,2,3,4,5,6,7,8</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

<sup>1</sup> olkhova.a.a@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9048-3031>

<sup>2</sup> patrikeeva17@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5274-9692>

<sup>3</sup> maria.dubkova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3251-6602>

<sup>4</sup> alexandra.pushkareva@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0082-984X>

<sup>5</sup> eaavilova@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4520-6761>

<sup>6</sup> mkmoskvin@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7399-7022>

<sup>7</sup> maxim.m.sergeev@gmail.com✉, <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>

<sup>8</sup> vrpveiko@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6071-3449>

### Аннотация

**Введение.** В работе представлено исследование влияния лазерного облучения кристаллических халькогенидных пленок селенида свинца на их электрические характеристики, вызванные необратимой модификацией структуры за счет валентной переконфигурации свинца в результате его окисления. **Метод.** Исследование особенностей модификации электрических свойств пленок выполнено в результате лазерного воздействия наносекундных импульсов с длиной волны 1064 нм. Измерения электрических характеристик пленок селенида свинца проводились с помощью четырехзондового метода. **Основные результаты.** Показано, что при направлении тока параллельно лазерным трекам, записанным в режиме потемнения, сопротивление модифицированной пленки снизилось на 44 % по сравнению с исходным образцом, а при перпендикулярном направлении тока сопротивление возросло на 153 %. Сопротивление пленки увеличилось более чем в 27 раз после лазерного облучения в режиме просветления вне зависимости от направления тока относительно лазерных треков. Экспериментально измеренные температура и ее градиент по лазерному пятну на пленке в режимах потемнения и просветления оказались в хорошем соответствии с предложенной математической моделью теплового воздействия лазерных импульсов. Показано, что процессы лазерной модификации пленок происходят при более низких температурах, чем при стандартной тепловой обработке в печи. **Обсуждение.** Полученные результаты могут быть применены при разработке фотодетекторов в среднем инфракрасном диапазоне спектра на основе пленки селенида свинца.

### Ключевые слова

лазерная модификация, пленки PbSe, оптические характеристики, режим потемнения, режим просветления, термообработка, лазерные импульсы

### Благодарности

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда и гранта Санкт-Петербургского научного фонда (проект № 23-29-10081).

Исследование структуры методом СЭМ-электронной микроскопии проведено в Центре нанотехнологий Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета в рамках проекта № АААА-А19-119091190094.

**Ссылка для цитирования:** Ольхова А.А., Патрикеева А.А., Бутяева М.А., Пушкарева А.Е., Авилова Е.А., Москвин М.К., Сергеев М.М., Вейко В.П. Лазерно-индукционное тепловое воздействие на электрические характеристики фоточувствительных пленок селенида свинца // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 1. С. 30–40. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-1-30-40

© Ольхова А.А., Патрикеева А.А., Бутяева М.А., Пушкарева А.Е., Авилова Е.А., Москвин М.К., Сергеев М.М., Вейко В.П., 2024

## Laser-induced thermal effect on the electrical characteristics of photosensitive PbSe films

Anastasiia A. Olkhova<sup>1</sup>, Alina A. Patrikeeva<sup>2</sup>, Maria A. Butyaeva<sup>3</sup>, Alexandra E. Pushkareva<sup>4</sup>, Ekaterina A. Avilova<sup>5</sup>, Mikhail K. Moskvin<sup>6</sup>, Maksim M. Sergeev<sup>7</sup>✉, Vadim P. Veiko<sup>8</sup>

1,2,3,4,5,6,7,8 ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

<sup>1</sup> olkhova.a.a@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9048-3031>

<sup>2</sup> patrikeeva17@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5274-9692>

<sup>3</sup> maria.dubkova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3251-6602>

<sup>4</sup> alexandra.pushkareva@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0082-984X>

<sup>5</sup> eaavilova@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4520-6761>

<sup>6</sup> mkmoskvin@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7399-7022>

<sup>7</sup> maxim.m.sergeev@gmail.com✉, <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>

<sup>8</sup> vpveiko@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6071-3449>

### Abstract

The paper presents a study of the effect of laser irradiation of crystalline chalcogenide films of lead selenide (PbSe) on their electrical characteristics caused by irreversible modification of the structure due to valence reconfiguration of lead as a result of its oxidation. The study of the modification features of the electrical properties of the films was carried out because of laser exposure to nanosecond pulses with a wavelength of 1064 nm. Measurements of the electrical characteristics of PbSe films were carried out using the four-probe method. It was shown that when the current was directed parallel to the laser tracks recorded in the darkening mode, the resistance of the modified film decreased by 44 % compared to the original sample, and with the perpendicular direction of the current, the resistance increased by 153 %. The resistance of the film increased more than 27 times after laser irradiation in the bleaching mode, regardless of the direction of the current relative to the laser tracks. The experimentally measured temperature and its gradient along the laser spot on the film in the darkening and bleaching modes turned out to be in good agreement with the proposed mathematical model of the thermal effect of laser pulses. It has been shown that the processes of laser modification of films occur at lower temperatures than during standard heat treatment in a furnace. The obtained results can be applied in the development of photodetectors in the middle IR range of the spectrum based on PbSe film.

### Keywords

laser modification, PbSe films, optical characteristics, darkening mode, bleaching mode, heat treatment, laser pulses

### Acknowledgements

This research was funded by the Russian Science Foundation grant and a grant from the Saint Petersburg Science Foundation (project no. 23-29-10081).

The investigation of the structure by means SEM electron microscopy was carried out at the IRC for Nanotechnology of the Science Park of Saint Petersburg State University within the framework of project No. AAAA-A19-119091190094.

**For citation:** Olkhova A.A., Patrikeeva A.A., Butyaeva M.A., Pushkareva A.E., Avilova E.A., Moskvin M.K., Sergeev M.M., Veiko V.P. Laser-induced thermal effect on the electrical characteristics of photosensitive PbSe films. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 1, pp. 30–40 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-1-30-40

### Введение

В работе приводятся исследования элементов датчиков, использующих чувствительные элементы на основе халькогенидов (в настоящей работе исследован селенид свинца (PbSe)). Эти датчики служат основой аналитических приборов в области газового анализа, микроанализа и фотовольтаики. Одним из самых ответственных процессов при производстве таких пленок является их отжиг для увеличения чувствительности, который обычно осуществляют в муфельных печах. Данный способ не позволяет обеспечить необходимую повторяемость параметров, поэтому был предложен метод лазерной модификации пленок. На основе данного метода выполнена модернизация существующего производственного цикла с целью повышения качества сенсоров и сокращения трудозатрат.

Для создания фотодетекторов в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра и солнечных элементов широко применяются PbSe пленки, которые обладают высокой поглощающей способностью в среднем ИК (1–4 мкм) [1, 2]. Эти особенности также представляют

интерес для микроанализа органических молекул в виде газовой смеси или жидкости [3, 4]. В данном спектральном диапазоне находятся пики поглощения оксида углерода, углекислого газа и оксида азота, а также различных углеводородов, включая пары топлива и анестезирующих газов, которые являются элементами на основе пленок PbSe.

Пленки PbSe применяются также в качестве фоторезисторов [5], их спектральная чувствительность лежит в диапазоне от 0,5 до 5,0 мкм. Важным свойством фоторезисторов из соединений свинца является смещение спектральной чувствительности в длинноволновую область спектра при охлаждении материала, что расширяет потенциальную область их применения. PbSe по сравнению с теллуридами свинца и германия является более высокотемпературным термоэлектриком [6].

Одна из наиболее важных характеристик, используемых в устройствах газового анализа для определения наличия и концентрации газа — соотношение сигнал/шум, которое связано с чувствительностью детектора и его электрическим сопротивлением. Работы различных научных групп, основанные на измерениях отража-

тельной способности при комнатной температуре в ИК диапазоне от 1 до 5 мкм [7] и на измерениях поглощения в диапазоне от 4,5 до 9,0 мкм [8], показали, что граница полосы поглощения PbSe находится около 5,0 мкм [9]. В таком случае PbSe является фотопроводящим материалом в спектральном диапазоне до 5,0 мкм. В работе [10] отмечена закономерность, в которой уровень чувствительности в толстых пленках (от 2 мкм) был намного ниже, чем в более тонких пленках (до 1 мкм).

В настоящей работе исследованы особенности изменения электрических и фотоэлектрических характеристик пленок PbSe в результате лазерного облучения наносекундными импульсами ближнего ИК излучения. В эксперименте использована методика измерения поверхностного сопротивления пленок, регламентируемая ГОСТ IEC/TS 62607-2-1-2017<sup>1</sup> [11]. Испытания проводились с помощью четырехзондового метода, основанного на измерении поверхностного сопротивления без и при засветке образца ИК излучением.

## Материалы и методы

В работе применен метод вакуумно-термического напыления для изготовления исследуемых пленок на плоскопараллельной подложке из покровного стекла толщиной 0,2 мм. Образцы пленки изготовлены компанией ООО «Оптосенс». Традиционная тепловая обработка исходных образцов выполнена в печи открытого типа при атмосферных условиях. Термическая обработка продолжалась в течение 90 с и представляла собой нагрев пленки до температуры 540 °С с последующей выдержкой и нагревом до 630 °С. Данная обработка состояла из процессов активации и сенсибилизации образцов [12].

Для лазерной модификации структуры пленки использовался наносекундный Yb:волоконный лазер со средней мощностью 20 Вт, длиной волны 1064 нм. Движение лазерного пятна по заданной траектории в плоскости обработки осуществлялось двухзеркальным гальванометрическим сканатором. После зеркал сканатора лазерный пучок фокусировался F-theta линзой с полем обработки 100 × 100 мм (рис. 1).

Обработка пленок происходила в сходящемся лазерном пучке, формируемым F-theta линзой. Максимальная импульсная плотность мощности падающего на пленку лазерного излучения в лазерном пятне с диаметром 70–90 мкм достигла 18,2 МВт/см<sup>2</sup> при длительности импульсов от 4 до 50 нс и частоте их следования от 5 до 120 кГц. Скорость лазерного пятна изменялась от 50 до 150 мм/с.

В табл. 1 представлены режимы просветления и потемнения при модификации образца с помощью импульсного лазерного источника. Просветление и потемнение — нелинейно-оптические эффекты, просветление связано с уменьшением показателя погло-

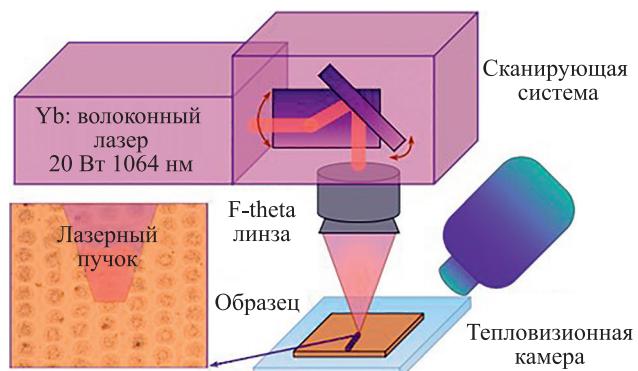


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для лазерной модификации структуры пленок селенида свинца с помощью импульсного инфракрасного излучения

Fig. 1. Scheme of the experimental setup for PbSe film structure laser modification using pulsed infrared radiation

щения среды на определенной длине волны излучения, а потемнение — с увеличением. Режим потемнения сопровождался непосредственным (визуальным) потемнением пленки PbSe в области лазерного воздействия и наблюдался при уменьшении плотности мощности излучения относительно режима просветления. Изменение визуального восприятия пленки после лазерной обработки связано с ее нагревом, при этом потемнение образца появлялось при меньшей температуре по сравнению с просветлением. Под оптимальным режимом подразумевается режим, при котором лазерная модификация не вызывает разрушение образца, но при этом изменяет его оптические свойства, приводя к потемнению/просветлению пленки PbSe. Регистрация температуры и ее градиента теплового источника в зоне облучения осуществлялась с помощью тепловизионной камеры FLIR Titanium 520M (FLIR Systems, Inc., Wilsonville, OR), обладающей калибровочным диапазоном температуры от 20 до 400 °С без высокотемпературного фильтра. Для изучения распределения температуры от небольшого теплового источника применялась германиевая линза с фокусным расстоянием 50 мм, фокальная плоскость которой была выровнена с плоскостью пленки в области, где размещалось лазерное пятно, при этом камера находилась под углом около 45° относительно плоскости образца. Во время измерения температуры тепловизионная камера находилась на расстоянии 5 см от образца, измерения проводились в фокальной плоскости объектива камеры.

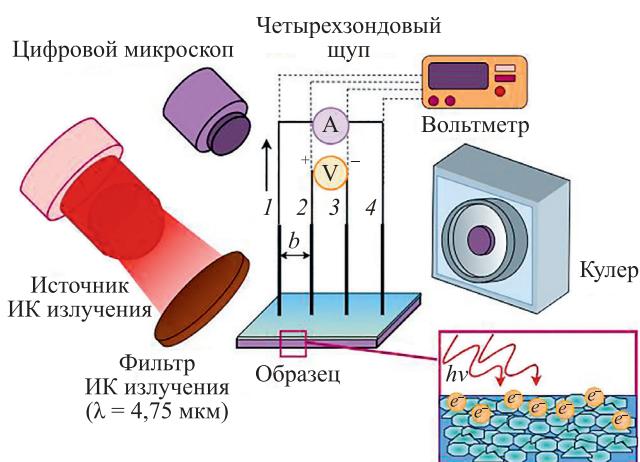
**Измерение электрических и фотоэлектрических характеристик.** Измерения электрических характеристик пленок PbSe выполнено на облученных участках пленки и на исходной пленке. Измерение поверхностного сопротивления осуществлено с помощью четырехзондового метода [11] (рис. 2). Метод измерения заключался в том, что через зонды 1 и 4 проходит ток, в то время как между зондами 2 и 3 измеряется разность потенциалов. В схеме использован четырехзондовый щуп (ST2253-F01 Suzhou Jingge Electronic Corporation) с фиксированным расстоянием между щупами *b* равным 1 мм. Расстояние от ИК лампы до образца составило 10 мм. Для визуализации процесса измерения и кон-

<sup>1</sup> ГОСТ IEC/TS 62607-2-1-2017. Производство нанотехнологическое. Контроль основных характеристик. Часть 2-1. Материалы из углеродных нанотрубок. Методы определения поверхностного сопротивления. Введен 01.09.2018. М. Стандартинформ, 2017. 9 с.

*Таблица 1. Режимы модификации пленки PbSe с помощью импульсного лазерного источника с длиной волны 1064 нм*  
*Table 1. Modification modes of chalcogenide film using a pulsed laser source with a wavelength of 1064 nm*

Режим		Параметры					
		$P_{av}$ , мВт	$f$ , кГц	$v$ , мм/с	$t$ , нс	$q$ , МВт/см <sup>2</sup>	$d$ , мкм
Потемнение	Порог	10	5	150	4	6,4	100
	Оптимальное	14	5	100	4	18,2	70
	Разрушение	14	5	65	4	18,2	70
Просветление	Порог	970	120	50	50	0,9	150
	Оптимальное	930	120	50	50	2,4	90
	Разрушение	700	50	50	50	4,4	90

Примечание.  $P_{av}$  — средняя мощность падающего излучения;  $f$  — частота следования импульсов;  $v$  — скорость сканирования;  $t$  — длительность импульсов;  $q$  — импульсная плотность мощности;  $d$  — диаметр лазерного пятна на пленке PbSe



*Рис. 2. Схема экспериментальной установки для измерения электрических характеристик.*

$hv$  — энергия кванта;  $e$  — заряд электрона

*Fig. 2. Diagram of the experimental setup for measuring the electrical characteristics of chalcogenide films ( $hv$  — quantum energy,  $e$  — electron charge)*

троля контакта между образцом и щупами установка оснащена цифровым микроскопом. Измерение электрических характеристик проведено при экспонировании анализирующим источником ИК излучением лампы (G4 12V 10W MILBLOON) в спектральном диапазоне 0,7–11,0 мкм и без источника, с целью первичной оценки фоточувствительности образцов. Для селектирования широкополосного излучения ИК лампы применен ИК фильтр с полосой пропускания на длине волны  $\lambda = 4,75$  мкм. Термостабилизация образца получена путем конвекции при контакте нагреваемой поверхности с воздухом с помощью вентилятора (кулера).

**Микроскопия.** Для оценки поверхности пленок PbSe с помощью сканирующей электронной микроскопии использован сканирующий электронный микроскоп Merlin Zeiss (Германия) с разрешением 0,6 нм.

## Результаты и обсуждение

**Электрическая характеристика.** Электрическая характеристика пленок PbSe проведена до и после ла-

зерной модификации структуры образца, а также после тепловой обработки в печи.

Измерение электрических характеристик после лазерной обработки выполнено при параллельных и перпендикулярных расположениях зондов относительно лазерных треков. Полученные результаты представлены на рис. 3. Температура нагрева образцов при экспонировании анализирующим источником ИК излучением стабилизировалась с помощью вентилятора во всех экспериментах, а значит, измерение сопротивления образцов происходило при близких условиях. Мощность ИК излучения изменялась в пределах от 0 до 25 мВт. Измерение поверхностного сопротивления определено в Ом/м<sup>2</sup>, однако данные результаты не были нормированы на какой-либо эталон, поэтому в настоящей работе приведены результаты измерений поверхностного сопротивления в процентах.

В процессе экспонирования анализирующим источником ИК излучения пленок PbSe получен небольшой рост температуры, который обычно сопровождается ростом дрейфовой скорости носителей заряда [13], что в результате приводит к росту сопротивления пленки [14]. Как было отмечено в разделе «Введение», наиболее важной характеристикой является соотношение сигнал/шум, которое напрямую связано с чувствительностью детектора и его сопротивлением.

В работе [10] отмечено, что наибольшая чувствительность детектора находится около максимума сопротивления [10]. При этом чувствительность на коротких длинах волн (от 1 до 3 мкм) заметно больше в тонкой пленке (толщиной до 1 мкм), чем в толстой пленке (толщиной более 2 мкм). Отметим [10], что чувствительность в длинноволновой области спектра существенно не меняется при увеличении толщины пленки. Поскольку уровень шума уменьшается с увеличением толщины пленки, то для получения наилучшей чувствительности необходимо использовать толстые пленки (толщиной от 1 мкм).

Появление оксидных фаз на поверхности образца [15], связанное с нагревом пленок PbSe в температурном диапазоне 473–673 К, привело к уменьшению концентрации носителей заряда и их подвижности в окисленной зоне, что способствует росту их темнового сопротивления (рис. 3, a, b) [15]. Увеличение сопротив-

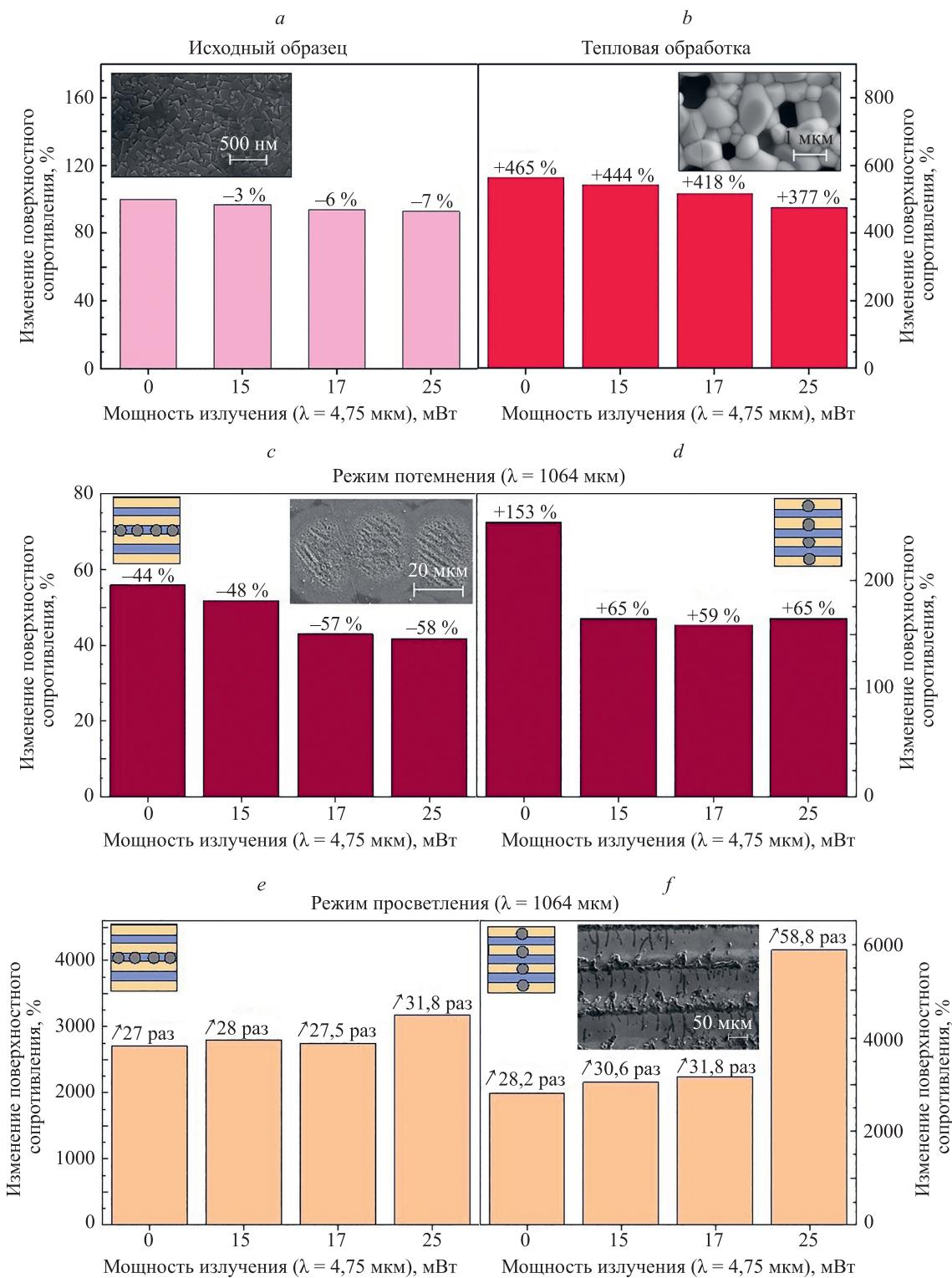


Рис. 3. Поверхностные сопротивления пленки без и во время экспонирования (a, b) для «потемненной» (c, d) и «просветленной» (e, f) пленки при  $\lambda = 1064$  нм во время экспонирования анализирующим источником инфракрасного излучения лампы G4 12V 10W MILBLOON различной мощности: до модификации (a) и после термообработки (b) образца; зонды расположены параллельно (c, e) и перпендикулярно (d, f) лазерным трекам.

Значение 100 % соответствует исходной пленке без экспонирования анализирующим источником, значения над столбцами отсчитываются относительно исходной пленки без экспонирования

Fig. 3. Surface resistances of the film without and during exposure (a, b), “darkened” (c, d) and “cleared” (e, f) film during exposure to the analyzing source of infrared radiation of the G4 12V 10W MILBLOON lamp of various powers: before modification (a) and after heat treatment (b); the probes are located parallel (c, e) and perpendicular (d, f) to the laser tracks.

The value of 100 % corresponds to the original film without exposure by the analyzing source; the values above the columns are relative to the original film without exposure

ления пленки в связи с образованием оксидной фазы наблюдалось также при исследовании у образцов, подвергшихся лазерной обработке в режиме просветления (рис. 3, e, f). Данная тенденция может быть объяснена тем, что в центре лазерного пятна температура образца достигала 353 °C (рис. 5).

Как видно из рис. 3, c, d, в результате лазерного воздействия на пленку в режиме потемнения снижается ее сопротивление, что может быть связано с модификацией ионно-ковалентных и межмолекулярных связей в структуре пленки PbSe при нагревании. В результате происходит повышение фоточувствительности пленок PbSe. При параллельном расположении зондов сопротивление модифицированной пленки меньше на 44 %, чем у исходного образца, а при перпендикулярном — больше в 16 раз. Отметим, что большее изменение сопротивления при экспонировании анализирующим источником ИК излучения наблюдалось при перпендикулярном расположении зондов. Полученные результаты подтвердили связь между сопротивлением и направлением движения носителей электрического заряда перпендикулярно или параллельно лазерным трекам. Увеличение мощности ИК излучения при экспонировании анализирующим источником пленки привело к увеличению фототока и уменьшению сопротивления образца.

При модификации в режиме просветления (рис. 3, e, f) произошел значительный рост сопротивления за счет образования оксидной фазы, обладающей большим сопротивлением [16]. Оксид свинца имеет меньшую концентрацию электронов проводимости по сравнению с основным материалом пленки PbSe. В режиме просветления с ростом мощности ИК излучения растет сопротивление, это связано с образованием оксида свинца и его значимой толщиной (массовой долей) в пленке. Оксид свинца является диэлектриком и, таким образом, он не участвует в фотопроводимости при используемой интенсивности облучения.

Как и в случае модификации в режиме потемнения видно, что движение зарядов перпендикулярно лазерным трекам сильно затруднено, по сравнению с их движением вдоль треков, поэтому значение сопротивления при параллельном расположении зондов меньше, чем при перпендикулярном. Этот факт подтверждает, что на движение свободных носителей заряда оказывает влияние не только перестройка структуры в пределах лазерного трека, но также рельеф пленки и ее толщина. Кроме того, возможно образование локальных зон с различной концентрацией носителей заряда, что также может способствовать увеличению сопротивления.

В работе [14] показано, что лазерное воздействие вызывает значительное снижение отражения пленок PbSe в видимом диапазоне спектра в результате их просветления [14]. Проводимость пленки при просветлении снижается из-за образования диэлектрического слоя оксида. Таким образом, значительно возрастает (более, чем в 2,1 раза) чувствительность регистрации зондирующего излучения.

Лазерное нагревание поликристаллического PbSe приводит к образованию стекловидного аморфного слоя оксида свинца на поверхности пленки. Удельный

объем аморфной фазы больше, чем у исходной кристаллической пленки, в результате чего на границе двух фаз: PbSe и оксида свинца [17] возникают механические напряжения, которые могут иметь как термомеханическую, так и термоструктурную природу. Когда величина таких напряжений превышает разрушающие значения, в пленке PbSe образуются трещины и другие дефекты, которые могут приводить к деградации и дестабилизации ее характеристик во времени (рис. 4).

Однако в процессе термообработки пленки PbSe в печи происходят кардинально другие процессы, связанные с ростом оксидной фазы, что соответствует данным из патента № WO 2013/154462 A2 [12]. Медленное, по сравнению с лазерным облучением, тепловое воздействие в печи открытого типа чаще приводит к растрескиванию образовавшейся аморфной структуры пленки за счет увеличения продолжительности действия напряжений [14]. Возможность направленного проведения таких индуцированных локальных изменений структуры и состава пленок PbSe при коротких (1–100 нс) временах протекания лазерной модификации открывают новые пути использования технологии их структурно-фазовой перестройки в приложениях газового анализа.

### Характеризация теплового источника

Лазерная модификация полупроводниковых пленок при низких температурах имеет свои особенности, отличающиеся от процессов, происходящих при высоких температурах. При температуре пленки порядка 300 °C, нагреваемой в пределах лазерного пятна, происходит локализованное воздействие на поверхность материала, что позволяет получить микроскопические модификации и сохранить целостность пленки. Данная температура нетипична для тепловой обработки пленок PbSe и значительно ниже температуры активации структурно-фазовых переходов, реализуемых стандартным нагреванием в печи. Лазерная обработка в режиме просветления также обладает высокими градиентом температуры 1,8 K/мкм и скоростью нагрева 4,5 K/мс.

Один из основных физических процессов, происходящих в полупроводниковых пленках при таком лазерном воздействии — нагревание. При низкой температуре относительно термообработки, а также за счет малых размеров лазерного пятна, нагрев ограничен небольшим объемом материала, что позволяет проводить точную локализацию и контроль над модификацией [18].

Кроме того, низкая температура нагреваемой области в пределах лазерного пятна позволяет управлять фазовыми переходами, а именно, аморфизацией пленки и перестройкой конфигурации структуры в полупроводниковых пленках. Это позволяет получать новые физические свойства и улучшать характеристики материала. Природа возникновения модификаций при низкой температуре нагрева пленки связана с точечным нагревом поверхности материала.

В ходе модификации импульсным излучением (рис. 5) это значение не превышало 353 °C для режима просветления и 101 °C для режима потемнения.

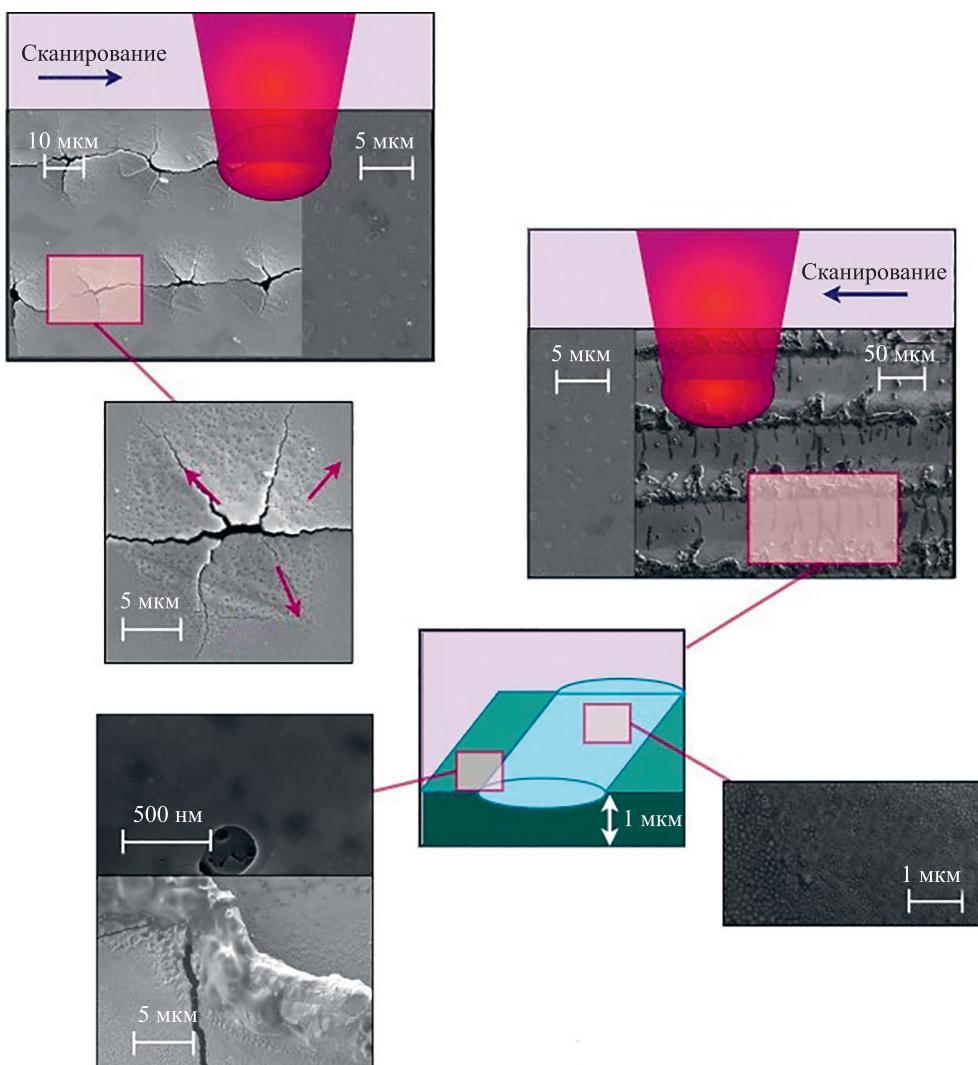


Рис. 4. Механизм возникновения дефектных центров в области модификации пленки селенида свинца

Fig. 4. Defect centers formation mechanism in the area of lead selenide film modification

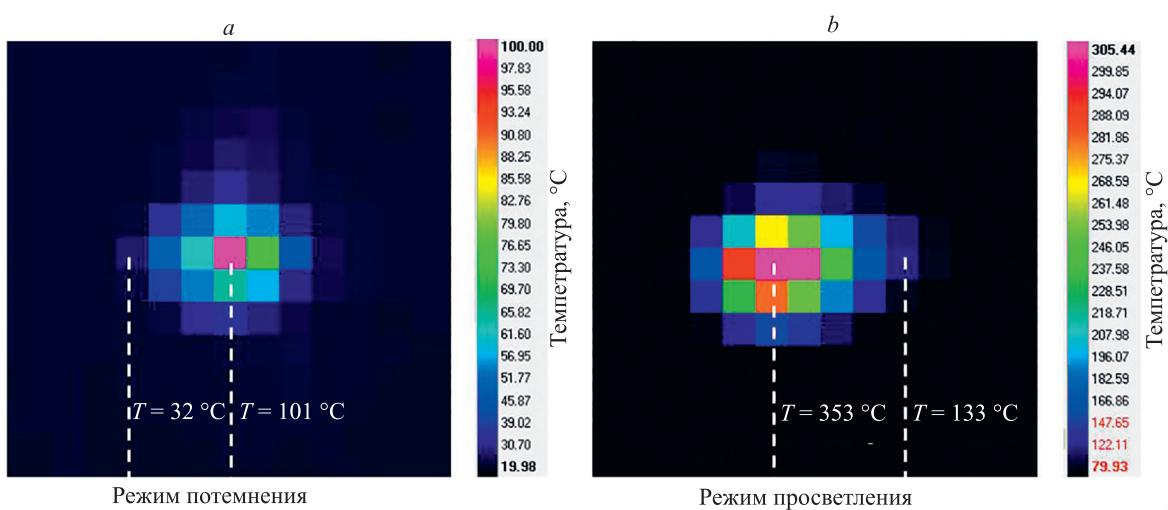


Рис. 5. Тепловизионные изображения лазерного пучка при лазерной модификации импульсным излучением в режимах: потемнения (а) и просветления (б)

Fig. 5. Thermal images of a laser beam during laser modification with pulsed radiation in the following modes: darkening (a) and bleaching (b)

Процессы, связанные с просветлением пленки, как и предполагалось, протекали при более высоких температурах, по сравнению с потемнением пленки. Так как на начальном этапе воздействия пленка темнела, что приводило к увеличению ее поглощения, доля поглощенной энергии лазерного излучения со временем увеличивалась. В результате пленка нагревалась до более высоких температур к образованию оксидной фазы в зоне воздействия. При этом лазерная модификация в режиме потемнения также характеризовалась высокой скоростью нагрева 2,3 К/мс и градиентом температуры 0,8 К/мкм, в 2,4 раз меньше, чем при обработке в режиме просветления.

Таким образом, при лазерной модификации полупроводниковых пленок следует отдавать предпочтение низкотемпературным процессам. Например, использовать структурно-фазовые переходы в пленке PbSe, включая образование оксидов свинца в аморфном состоянии, возникающие вследствие теплового (фототермического) воздействия лазерного излучения в пятне ограниченных размеров. В результате можно получить экстремально высокие градиенты температур, скорости нагревания и охлаждения.

Возможность создания микроскопических модификаций с размером модифицированных областей до 100 мкм — одно из ключевых преимуществ лазерной модификации при низкой температуре относительно термообработки.

### Моделирование теплового источника

Для сопоставления измеренных значений температуры и моделирования ее распределения в области воздействия используем физико-математическую модель теплового источника, возникающего от серии коротких [19]. Модель описывает мгновенный приток тепла во время импульса и отток тепла между импульсами по каждой координате ( $x, y, z$ ):

$$T(x, y, z, t) = \frac{(A_f E_p)}{(64 c_f \rho_f \omega^2 l)} \sum_{i=0}^N \times [(\operatorname{erfc}\{(x + iv/f - \omega)/2\sqrt{a(i/f + t)}\} - \\ - \operatorname{erfc}\{(x + iv/f + \omega)/2\sqrt{a(i/f + t)}\}) \times \\ \times (\operatorname{erfc}\{(y - \omega)/2\sqrt{a(i/f + t)}\} - \\ - (\operatorname{erfc}\{(y + \omega)/2\sqrt{a(i/f + t)}\} \times \\ \times (\operatorname{erfc}\{(z - l)/2\sqrt{a(i/f + t)}\} - \\ - (\operatorname{erfc}\{(z + l)/2\sqrt{a(i/f + t)}\}], \quad (1)$$

где  $T$  — температура;  $t$  — время;  $A_f$  — поглощательная способность пленки;  $E_p$  — энергия лазерного импульса;  $\rho_f$  и  $c_f$  — плотность и удельная теплоемкость пленки;  $\omega$  — радиус пятна;  $v$  — скорость движения лазерного источника;  $l$  — толщина прогреваемого слоя;  $f$  — частота следования импульсов;  $a$  — температуропроводность материала, которая определяется как

$$a = \kappa_{air}/(\rho_{air} c_{air}) \text{ при } z < -l_f,$$

$$a = \kappa_{sub}/(\rho_{sub} c_{sub}) \text{ при } z > l_f,$$

$$a = \kappa_f/(\rho_f c_f) \text{ при } -l_f \leq z \leq l_f,$$

где  $\kappa_f$  — значение теплопроводности пленки;  $\rho_{air}$ ,  $c_{air}$  и  $\kappa_{air}$  — плотность, удельная теплоемкость и теплопроводность окружающей среды (воздух);  $\rho_{sub}$ ,  $c_{sub}$  и  $\kappa_{sub}$  — плотность, удельная теплоемкость и теплопроводность подложки.

Выражение (1) для расчета динамики температуры позволяет описывать динамику быстрого нагрева материала с последующим охлаждением, что соответствует процессу нагрева короткими (1–50 нс) лазерными импульсами с частотами их следования до 120 кГц.

Модель разработана с учетом следующих приближений:

- излучение лазера поглощалось материалом пленки и не поглощалось материалом подложки;
- отведение тепла от нагретой области происходило в окружающую среду (воздух) и подложку (плавленный кварц) посредством теплопроводности и теплоотдачи на границах (коэффициент теплоотдачи на границе пленка-воздух принят равным 25 Вт/(м<sup>2</sup>·К), на границе пленка-подложка — 100 Вт/(м<sup>2</sup>·К));
- распределение энергии в пучке равномерное;
- поглощательная способность пленки и теплофизические характеристики материалов не зависят от температуры.

На рис. 6 приведены зависимости температуры от количества импульсов в центре пятна при лазерной обработке в режиме просветления и потемнения. С увеличением количества импульсов происходит рост температуры. При 50 импульсах смоделированные значения температуры теплового источника для режимов потемнения и просветления близки к измеренным с помощью

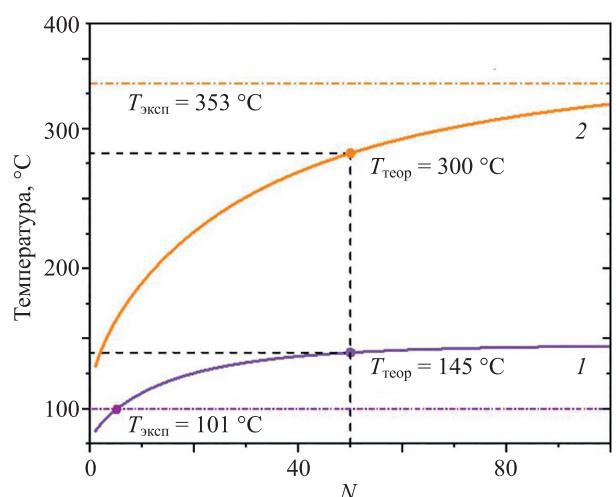
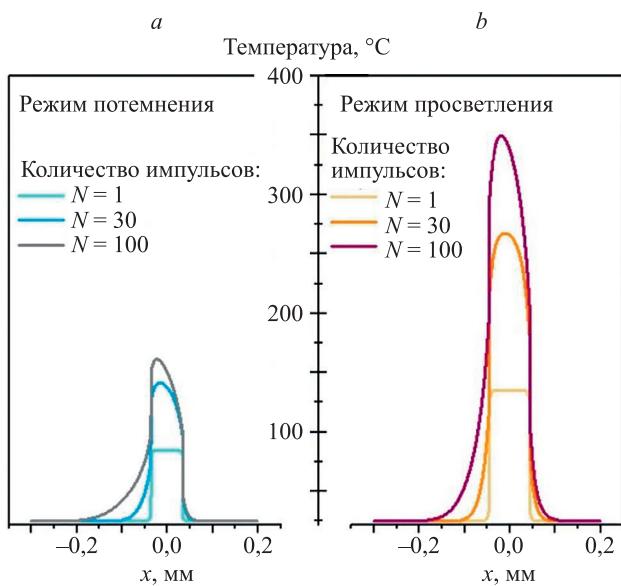


Рис. 6. Температура в центре лазерного пятна на поверхности пленки в зависимости от количества импульсов  $N$  при модификации в режимах потемнения (кривая 1) и просветления (кривая 2)

Fig. 6. Temperature in the center of the laser spot on the film surface depending on the number of pulses ( $N$ ) during modification: in darkening mode (purple curve), in bleaching mode (orange curve)



*Рис. 7. Температура на поверхности пленки в зависимости от координаты  $x$ , для импульсов  $N = 1, 30, 100$  при модификации в режимах потемнения (а) и просветления (б)*

*Fig. 7. Temperature on the film surface vs. the  $x$  coordinate, for pulses  $N = 1, 30, 100$  when modified in the darkening (a) and clearing (b) modes*

тепловизора (рис. 5). В режиме потемнения температура на поверхности пленки в области лазерного пятна составляет  $145^{\circ}\text{C}$ , в режиме просветления  $300^{\circ}\text{C}$ . Незначительное расхождение данных, полученных при моделировании и реальных измерениях, может быть связано с тем, что при моделировании не учитывалась нелинейность нагревания материала образца.

На рис. 7 показано распределение температуры на поверхности пленки по координате  $x$  (по направлению движения лазерного пучка) при различном количестве импульсов 1, 30, 100.

Полученные кривые позволяют выбрать оптимальные режимы лазерной обработки и подтверждают прямую корреляцию между количеством импульсов от лазерного источника и температурой в области модификации образца в выбранном диапазоне параметров.

Таким образом, при воздействии импульсным лазерным излучением относительно малой мощности до 1 Вт, при длительности импульсов воздействия 1–50 нс и частоте их следования 5–120 кГц, можно достаточно точно контролировать температуру в зоне воздействия, скорости нагрева и охлаждения, градиенты температурного поля, что позволяет управлять термоструктурными и термохимическими процессами в пленках

PbSe. Данное преимущество особенно важно при обработке пленок толщиной до 500 нм, где повышенная температура может вызывать дефекты и деградацию структуры.

### Заключение

В результате проведенных исследований выявлено, что лазерное воздействие в режиме потемнения приводит к снижению сопротивления, что проявляется в увеличении чувствительности модифицированных пленок. Более значительные изменения сопротивления при экспонировании анализирующим источником (инфракрасной лампой) наблюдались при перпендикулярном расположении зондов. Обнаружено, что увеличение мощности анализирующего источника приводит к уменьшению сопротивления образца, модифицированного в режиме потемнения, что обеспечивает увеличение соотношения сигнал/шум.

При модификации в режиме просветления отмечено значительное увеличение сопротивления в результате образования аморфной фазы оксида свинца, что проявляется в повышении фоточувствительности образца.

Важно отметить, что движение зарядов перпендикулярно лазерным трекам затруднено по сравнению с их движением параллельно трекам, что объясняет наблюдаемые различия в значениях сопротивления при параллельном и перпендикулярном расположении зондов. При параллельном расположении зондов сопротивление модифицированной пленки оказалось меньше на 44 % по сравнению с исходным образцом, а при перпендикулярном — больше на 153 % для образца, модифицированного в режиме потемнения. В случае обработки в режиме просветления, вне зависимости от расположения зондов, сопротивление пленки увеличивалось более чем в 27 раз.

Использование импульсного лазерного источника небольшой мощности (до 25 мВт) является перспективным подходом для точной и неразрушающей модификации полупроводниковых пленок. Контролируемая температура обработки в диапазоне до  $353^{\circ}\text{C}$  минимизирует тепловое воздействие и позволяет создавать микро- и наноструктуры с высокой пространственной разрешающей способностью до 100 лин/мм. Такой подход имеет большой потенциал для применения в области разработки новых устройств и технологий, требующих высокой точности и надежности при модификации полупроводниковых пленок. Дальнейшие исследования и оптимизация параметров облучения могут дополнительно расширить возможности и эффективность лазерной обработки с низкой температурой.

## Литература

1. Tan C.L., Mohseni H. Emerging technologies for high performance infrared detectors // *Nanophotonics*. 2018. V. 7. N 1. P. 169–197. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0061>
2. Karim A., Andersson J.Y. Infrared detectors: Advances, challenges and new technologies // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2013. V. 51. N 1. P. 012001. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/51/1/012001>
3. Kasiyan V., Dashevsky Z., Schwarz C.M., Shatkhin M., Flitsyan E., Chernyak L., Khokhlov D. Infrared detectors based on semiconductor p-n junction of PbSe // *Journal of Applied Physics*. 2012. V. 112. N 8. P. 086101. <https://doi.org/10.1063/1.4759011>
4. Weng B., Qiu J., Yuan Z., Larson P.R., Strout G.W., Shi Z. Responsivity enhancement of mid-infrared PbSe detectors using CaF<sub>2</sub> nano-structured antireflective coatings // *Applied Physics Letters*. 2014. V. 104. N 2. P. 021109. <https://doi.org/10.1063/1.4861186>
5. Томаев В.В., Егоров С.В., Стоянова Т.В. Исследование фоточувствительности композита из селенида и сelenита свинца в ультрафиолетовой области спектра // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 2. С. 268–276.
6. Alekseeva G.T., Gurieva E.A., Konstantinov P.P., Prokofeva L.V., Fedorov M.I. Thermoelectric figure of merit of hetero- and isovalently doped PbSe // *Semiconductors*. 1996. V. 30. N 12. P. 1125–1127.
7. Avery D.G., Goodwin D.W., Lawson W.D., Moss T.S. Optical and photo-electrical properties of indium antimonide // Proceedings of the Physical Society. Section B. 1954. V. 67. N 10. P. 761. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/304>
8. Paul W., Jones D.A., Jones R.V. Infra-Red Transmission of Galena // Proceedings of the Physical Society. Section B. 1951. V. 64. N 6. P. 528. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/6/109>
9. Gibson A.F. The absorption spectra of single crystals of lead sulphide, selenide and telluride // Proceedings of the Physical Society. Section B. 1952. V. 65. N 7. P. 555. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/65/7/516>
10. Humphrey J.N., Scanlon W.W. Photoconductivity in lead selenide. Experimental // *Physical Review*. 1957. V. 105. N 2. P. 469–476. <https://doi.org/10.1103/physrev.105.469>
11. Danilov E.A., Veretennikov M., Dronova M., Kalyakin T., Stepashkin A.A., Tcherdyntsev V.V., Samoilov V. Simple route to increase electrical conductivity and optical transmittance in graphene/silver nanoparticles hybrid suspensions // *Applied Sciences*. 2023. V. 13. N 3. P. 1922. <https://doi.org/10.3390/app13031922>
12. Непомнящий С.В., Погодина С.Б. Способ изготовления полупроводниковой структуры на основе селенида свинца. Патент RU 2493632 C1. Бюл. 2013. № 26.
13. Kolobov A.V., Tominaga J. Chalcogenide glasses in optical recording: recent progress // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2002. V. 4. N 3. P. 679–686.
14. Olkhova A.A., Patrikeeva A.A., Sergeev M.M. Electrical and optical properties of laser-induced structural modifications in PbSe films // *Applied Sciences*. 2022. V. 12. N 19. P. 10162. <https://doi.org/10.3390/app121910162>
15. Silverman S.J., Levinstein H. Electrical properties of single crystals and thin films of PbSe and PbTe // *Physical Review*. 1954. V. 94. N 4. P. 871–876. <https://doi.org/10.1103/physrev.94.871>
16. Ahmed R., Gupta M.C. Mid-infrared photoresponse of electrodeposited PbSe thin films by laser processing and sensitization // *Optics and Lasers in Engineering*. 2020. V. 134. P. 106299. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2020.106299>
17. Вейко В.П., Кieu K.K. Лазерная аморфизация стеклокерамик: основные закономерности и новые возможности изготовления микрооптических элементов // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. № 1. С. 92–98.
18. Voznyi A., Kosyak V., Onufrijevs P., Grase L., Vecstaudža J., Opanasyuk A., Medvid' A. Laser-induced SnS<sub>2</sub>-SnS phase transition and surface modification in SnS<sub>2</sub> thin films // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 688. Part B. P. 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.103>
19. Miyamoto I., Horn A., Gottmann J., Wortmann D., Yoshino F. Fusion welding of glass using femtosecond laser pulses with high-repetition rates // *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. 2007. V. 2. N 1. P. 57–63. <https://doi.org/10.2961/jlmn.2007.01.0011>

## References

1. Tan C.L., Mohseni H. Emerging technologies for high performance infrared detectors. *Nanophotonics*, 2018, vol. 7, no. 1, pp. 169–197. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0061>
2. Karim A., Andersson J.Y. Infrared detectors: Advances, challenges and new technologies. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2013, vol. 51, no. 1, pp. 012001. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/51/1/012001>
3. Kasiyan V., Dashevsky Z., Schwarz C.M., Shatkhin M., Flitsyan E., Chernyak L., Khokhlov D. Infrared detectors based on semiconductor p-n junction of PbSe. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 112, no. 8, pp. 086101. <https://doi.org/10.1063/1.4759011>
4. Weng B., Qiu J., Yuan Z., Larson P.R., Strout G.W., Shi Z. Responsivity enhancement of mid-infrared PbSe detectors using CaF<sub>2</sub> nano-structured antireflective coatings. *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 104, no. 2, pp. 021109. <https://doi.org/10.1063/1.4861186>
5. Tomaev V.V., Egorov S.V., Stoyanova T.V. Investigation into the photosensitivity of a composite from lead selenide and selenite in UV region of spectrum. *Glass Physics and Chemistry*, 2014, vol. 40, no. 2, pp. 208–214. <https://doi.org/10.1134/s1087659614020229>
6. Alekseeva G.T., Gurieva E.A., Konstantinov P.P., Prokofeva L.V., Fedorov M.I. Thermoelectric figure of merit of hetero- and isovalently doped PbSe. *Semiconductors*, 1996, vol. 30, no. 12, pp. 1125–1127.
7. Avery D.G., Goodwin D.W., Lawson W.D., Moss T.S. Optical and photo-electrical properties of indium antimonide. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 1954, vol. 67, no. 10, pp. 761. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/304>
8. Paul W., Jones D.A., Jones R.V. Infra-Red Transmission of Galena. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 1951, vol. 64, no. 6, pp. 528. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/6/109>
9. Gibson A.F. The absorption spectra of single crystals of lead sulphide, selenide and telluride. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 1952, vol. 65, no. 7, pp. 555. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/65/7/516>
10. Humphrey J.N., Scanlon W.W. Photoconductivity in lead selenide. Experimental. *Physical Review*, 1957, vol. 105, no. 2, pp. 469–476. <https://doi.org/10.1103/physrev.105.469>
11. Danilov E.A., Veretennikov M., Dronova M., Kalyakin T., Stepashkin A.A., Tcherdyntsev V.V., Samoilov V. Simple route to increase electrical conductivity and optical transmittance in graphene/silver nanoparticles hybrid suspensions. *Applied Sciences*, 2023, vol. 13, no. 3, pp. 1922. <https://doi.org/10.3390/app13031922>
12. Непомнящий С.В., Погодина С.Б. Метод of making lead selenide-based semiconductor structure. Patent RU 2493632 C1. 2013. (in Russian)
13. Kolobov A.V., Tominaga J. Chalcogenide glasses in optical recording: recent progress. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2002, vol. 4, no. 3, pp. 679–686.
14. Olkhova A.A., Patrikeeva A.A., Sergeev M.M. Electrical and optical properties of laser-induced structural modifications in PbSe films. *Applied Sciences*, 2022, vol. 12, no. 19, pp. 10162. <https://doi.org/10.3390/app121910162>
15. Silverman S.J., Levinstein H. Electrical properties of single crystals and thin films of PbSe and PbTe. *Physical Review*, 1954, vol. 94, no. 4, pp. 871–876. <https://doi.org/10.1103/physrev.94.871>
16. Ahmed R., Gupta M.C. Mid-infrared photoresponse of electrodeposited PbSe thin films by laser processing and sensitization. *Optics and Lasers in Engineering*, 2020, vol. 134, pp. 106299. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2020.106299>
17. Veiko V.P., Kieu K.K. Laser amorphisation of glass ceramics: basic properties and new possibilities for manufacturing microoptical elements. *Quantum Electronics*, 2007, vol. 37, no. 1, pp. 92–98. <https://doi.org/10.1070/qe2007v03n01abeh008992>
18. Voznyi A., Kosyak V., Onufrijevs P., Grase L., Vecstaudža J., Opanasyuk A., Medvid' A. Laser-induced SnS<sub>2</sub>-SnS phase transition and surface modification in SnS<sub>2</sub> thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 688, part B, pp. 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.103>
19. Miyamoto I., Horn A., Gottmann J., Wortmann D., Yoshino F. Fusion welding of glass using femtosecond laser pulses with high-repetition rates. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 2007, vol. 2, no. 1, pp. 57–63. <https://doi.org/10.2961/jlmn.2007.01.0011>

**Авторы**

**Ольхова Анастасия Александровна** — аспирант, младший научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57814489800](#), <https://orcid.org/0000-0001-9048-3031>, olkhova.a.a@mail.ru

**Патрикееva Алина Александровна** — студент, инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57815254200](#), <https://orcid.org/0000-0002-5274-9692>, patrikreeva17@gmail.com

**Бутяева Мария Алексеевна** — студент, инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 58125613000](#), <https://orcid.org/0000-0003-3251-6602>, maria.dubkova@mail.ru

**Пушкарева Александра Евгеньевна** — кандидат технических наук, ведущий инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 12791000500](#), <https://orcid.org/0000-0003-0082-984X>, alexandra.pushkareva@gmail.com

**Авилова Екатерина Александровна** — аспирант, инженер-исследователь, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, <https://orcid.org/0000-0002-4520-6761>, eaavilova@itmo.ru

**Москвин Михаил Константинович** — младший научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57194008858](#), <https://orcid.org/0000-0001-7399-7022>, mkmoskvin@itmo.ru

**Сергеев Максим Михайлович** — кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 55624732300](#), <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>, maxim.m.sergeev@gmail.com

**Вейко Вадим Павлович** — профессор, доктор технических наук, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 7005095644](#), <https://orcid.org/0000-0001-6071-3449>, vpveiko@itmo.ru

Статья поступила в редакцию 22.11.2023

Одобрена после рецензирования 13.12.2023

Принята к печати 26.01.2024

**Authors**

**Anastasiia A. Olkhova** — PhD Student, Junior Researcher, ITMO University. Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57814489800](#), <https://orcid.org/0000-0001-9048-3031>, olkhova.a.a@mail.ru

**Alina A. Patrikreeva** — Student, Engineer, ITMO University. Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57815254200](#), <https://orcid.org/0000-0002-5274-9692>, patrikreeva17@gmail.com

**Maria A. Butyaeva** — Student, Engineer, ITMO University. Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 58125613000](#), <https://orcid.org/0000-0003-3251-6602>, maria.dubkova@mail.ru

**Alexandra E. Pushkareva** — PhD, Leading Engineer, ITMO University. Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 12791000500](#), <https://orcid.org/0000-0003-0082-984X>, alexandra.pushkareva@gmail.com

**Ekaterina A. Avilova** — PhD Student, Research Engineer, ITMO University. Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-4520-6761>, eaavilova@itmo.ru

**Mikhail K. Moskvin** — Junior Researcher, ITMO University. Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57194008858](#), <https://orcid.org/0000-0001-7399-7022>, mkmoskvin@itmo.ru

**Maksim M. Sergeev** — PhD, Associate Professor, Senior Researcher, ITMO University. Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 55624732300](#), <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>, maxim.m.sergeev@gmail.com

**Vadim P. Veiko** — D.Sc., Full Professor, ITMO University. Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 7005095644](#), <https://orcid.org/0000-0001-6071-3449>, vpveiko@itmo.ru

Received 22.11.2023

Approved after reviewing 13.12.2023

Accepted 26.01.2024



Работа доступна по лицензии  
Creative Commons  
«Attribution-NonCommercial»