

DOI: 10.17586/1023-5086-2023-90-04-35-47

УДК 538.975

Модификация оптических и электрических свойств плёнок селенида свинца PbSe наносекундными импульсами лазерного излучения с длиной волны 1,064 мкм

Анастасия Александровна Ольхова^{1✉}, Алина Александровна Патрикеева²,
Мария Алексеевна Дубкова³, Максим Михайлович Сергеев⁴

Университет ИТМО, Институт лазерных технологий, Санкт-Петербург, Россия

¹olkhova.a.a@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-9048-3031>

²patrikeeva17@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-5274-9692>

³maria.dubkova@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3251-6602>

⁴maxim.m.sergeev@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>

Аннотация

Предмет исследования. В работе представлены результаты исследования по изменению оптических и электрических характеристик плёнок PbSe при воздействии наносекундными лазерными импульсами. **Цель работы.** Исследование особенностей модификации структуры и свойств плёнок селенида свинца (PbSe) толщиной до 1 мкм, нанесённых на пластины силикатного стекла, после воздействия наносекундными лазерными импульсами с длиной волны 1064 нм в режиме построчного сканирования пятном излучения. **Основные результаты.** Изменение оптических свойств плёнок зависело от интенсивности лазерного излучения. При плотностях мощности 1,45 кВт/см² и скорости сканирования 120 мм/с лазерное облучение приводило к потемнению плёнки PbSe, а её отражение снижалось в видимом спектральном диапазоне. При этом пропускание и отражение плёнки в инфракрасной области спектра практически не изменялось, а её электрическое сопротивление изменялось более чем в 1,5 раза: возрастало при измерении перпендикулярно лазерным трекам и снижалось при измерении параллельно им. Понижение плотности мощности до 0,39 кВт/см² и скорости сканирования до 30 мм/с приводило к просветлению плёнки PbSe, что вызвано изменением отражения в видимой области спектра. Также происходило изменение пропускания и отражения в инфракрасной области спектра, а электрическое сопротивление возрастало более чем в 10 раз. **Практическая значимость.** Показано, что отражение плёнок PbSe, широко используемых в устройствах газового анализа в качестве фоточувствительных элементов, может быть снижено в результате лазерной обработки импульсами лазерного излучения. Лазерная обработка также приводит к повышению фоточувствительности плёнки в среднем инфракрасном диапазоне длин волн. Таким образом, лазерная обработка может успешно заменить менее успешную в технологическом применении тепловую обработку в печи, которая приводит к аналогичным результатам.

Ключевые слова: халькогенидные плёнки, лазерное воздействие, структурирование поверхности, наносекундные лазерные импульсы, фоточувствительность, сопротивление плёнки

Благодарность: представленные исследования были выполнены за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10208).

Ссылка для цитирования: Ольхова А.А., Патрикеева А.А., Дубкова М.А., Сергеев М.М. Модификация оптических и электрических свойств плёнок селенида свинца PbSe наносекундными импульсами лазерного излучения с длиной волны 1,064 мкм // Оптический журнал. 2023. Т. 90. С. 35–47. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2023-90-04-35-47>

Код OCIS: 140.3390.

Modification of optical and electrical properties of lead selenide PbSe films by nanosecond laser pulses with a wavelength of 1.064 microns

ANASTASIIA OLKHOVA¹✉, ALINA PATRIKEEVA²,
MARIA DUBKOVA³, MAKSIM SERGEEV⁴

ITMO University, Institute of laser technologies, Saint-Petersburg, Russia

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

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

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

⁴maxim.m.sergeev@gmail.com <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>

Abstract

The subject of the study. The paper presents the results of a study on the change in the optical and electrical characteristics of PbSe films exposed to nanosecond laser pulses. **Objective.** Investigation of the features of the modification of the structure and properties of lead selenide (PbSe) films up to 1 µm thick deposited on coverslip plates after exposure to nanosecond laser pulses with a wavelength of 1064 nm in the mode of line-by-line scanning of the radiation spot. **Main results.** The change in the optical properties of the films depended on the intensity of the laser radiation. At power densities less than 1,45 kW/cm², irradiation led to a significant decrease in the reflection of the PbSe film in the visible spectral range, while the film remained opaque and its resistance increased by more than 2 times. At high power densities, there was a gradual increase in transmission and a slight decrease in the reflection of the PbSe film in the visible spectral range. **Practical significance.** It is shown that the use of near infrared laser pulses makes it possible to correct the optical and electrical characteristics of chalcogenide films. PbSe films are widely used as photosensitive elements in gas analysis devices, where high radiation absorption is important, as well as low electrical resistance. Exposure of films to laser radiation makes it possible to achieve the desired characteristics, replacing heat treatment in an oven in the technological process.

Keywords: chalcogenide films, laser action, surface structuring, nanosecond laser pulses, photosensitivity, film resistivity

Acknowledgment: the presented research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (Project № 19-79-10208).

For citation: Olkhova A.A., Patrikeeva A.A., Dubkova M.A., Sergeev M.M. Modification of optical and electrical properties of lead selenide PbSe films by nanosecond laser pulses with a wavelength of 1.064 microns // Opticheskii Zhurnal. 2023. V. 90. № 4. P. 35–47. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2023-90-04-35-47>

OCIS code: 140.3390.

ВВЕДЕНИЕ

Плёнки селенида свинца, благодаря своему высокому поглощению в ближней инфракрасной (ИК) области спектра и низкому электрическому сопротивлению, находят применение в различных развивающихся областях оп-

тики и оптоэлектроники [1]. Благодаря уникальным свойствам плёнок PbSe возможно их применение в качестве фоточувствительного элемента для фотодетектирования органических газообразных или жидких веществ [2]. Исследование возможности контролируемой

модификации электрических и оптических свойств подобных материалов [3] является актуальной задачей, решение которой становится всё более востребованным для различных приложений, например, в солнечных элементах и фотоэлектрических датчиков [4].

Коррекция оптических и электрических свойств плёнок PbSe в большинстве технологических процессов осуществляется за счёт тепловой обработки в печи. Данный тип обработки активизирует процесс роста новой фазы оксида в плёнке, что приводит к её просветлению. Было показано, что термосенсибилизация в температурном диапазоне 648–698 К способна увеличить фотоотклик плёнок PbSe к ИК излучению [5].

Процесс тепловой обработки в печи сложно контролируется, поэтому в последние годы всё чаще прибегают к использованию лазерного излучения для модификации плёнки с целью коррекции её электрических характеристик. Лазерные технологии позволяют значительно улучшить условия модификации халькогенидных плёнок и корректировать их характеристики в узком диапазоне значений. В частности, лазерное облучение может быть локализовано на малом участке плёнки, где за счёт экстремально высоких значений температуры нагрева, градиента температуры и скорости нагревания/охлаждения могут достигаться уникальные условия фототермического воздействия на структуру материала. Такая возможность открывает перспективы для создания новых фоточувствительных элементов с более широким функционалом в оптоэлектронике.

В представленном исследовании модификация структуры и электрических характеристик проводилась наносекундными лазерными импульсами ближнего ИК излучения. При исследовании образцов до и после лазерного воздействия на халькогенидные плёнки было выявлено изменение электрических характеристик в области лазерной модификации структуры. Последующий анализ механизмов лазерной модификации свойств и структуры плёнок PbSe даёт возможность изменить электрические характеристики датчиков в устройствах анализа газов [6, 7].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы изготавливались компанией ООО “Оптосенс”. Плёнки PbSe создавались мето-

дом вакуумно-термического напыления (ВТН) на плоскопараллельной стеклянной подложке из силикатного стекла, толщина которого составляла 0,2 мм. В экспериментальной части исследования помимо сырых образцов использовались плёнки после тепловой обработки в печи открытого типа. Тепловая обработка в печи включала в себя процессы активации и сенсибилизации, а также представляла собой нагрев плёнки при двух различных режимах при температуре 540 °С и при температуре 630 °С, длительность обработки составляла около 1,5 мин. Данная обработка производилась компанией ООО “Оптосенс”, детали которой представлены в патенте [8].

Оптическая микроскопия плёнок до и после лазерного воздействия осуществлялась с помощью микроскопа Carl Zeiss Axio Imager (Германия). Исследование проводилось в проходящем и отражённом свете, в светлом и тёмном поле. Для более детального исследования использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) модифицированных областей с помощью микроскопа Zeiss Merlin (Германия). Отражение и пропускание плёнок PbSe в диапазоне от 400 до 900 нм измерялось с помощью микроскопа-спектрофотометра МСФУ-К Ю-30.54.072, ЛОМО (Санкт-Петербург, Россия) с минимальной областью регистрации до 5 мкм. Для измерения пропускания и отражения плёнок в диапазоне от 3 до 7 мкм использовался ИК Фурье-спектрометр ФСМ 2201 (Санкт-Петербург, Россия).

1. Лазерная модификация

Лазерное воздействие на халькогенидные плёнки производилось наносекундными лазерными импульсами от волоконного лазера “Минимаркер 2” (ООО “Лазерный центр”, Россия) с длиной волны излучения 1064 нм (рис. 1). Перемещение лазерного пятна по заданной траектории осуществлялось с помощью двух зеркальных гальванометрических систем. Излучение фокусировалось в плоскости расположения плёнки с помощью F-Theta-объектива с полем обработки 100×100 мм. Управление параметрами лазерного излучения осуществлялось при помощи компьютера.

Плотность мощность падающего на плёнку лазерного пятна с диаметром около 50 мкм достигала 0,39–1,45 кВт/см² при длительности

импульсов от 4 до 20 нс и частоте их следования от 5 до 50 кГц. Модификация структуры плёнок осуществлялась в режиме сканирования при скорости движения лазерного пятна от 13 до 120 мм/с.

2. Измерение электрических характеристик

Изменение электрического сопротивления плёнок до и после модификации структуры исследовалось с помощью четырёхзондового

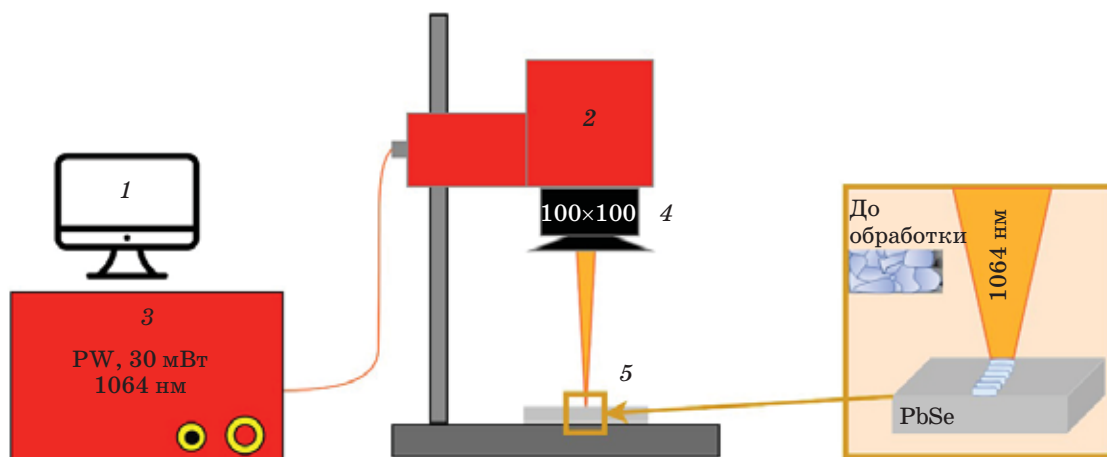


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для лазерной модификации структуры халькогенидных плёнок, где 1 — компьютер, 2 — сканирующая система, 3 — волоконный лазер, 4 — F-Theta-объектив, 5 — образец PbSe

Fig. 1. Scheme of the experimental setup for laser modification of the structure of chalcogenide films, where 1 — computer, 2 — scanning system, 3 — fiber laser, 4 — F-Theta lens, 5 — PbSe sample

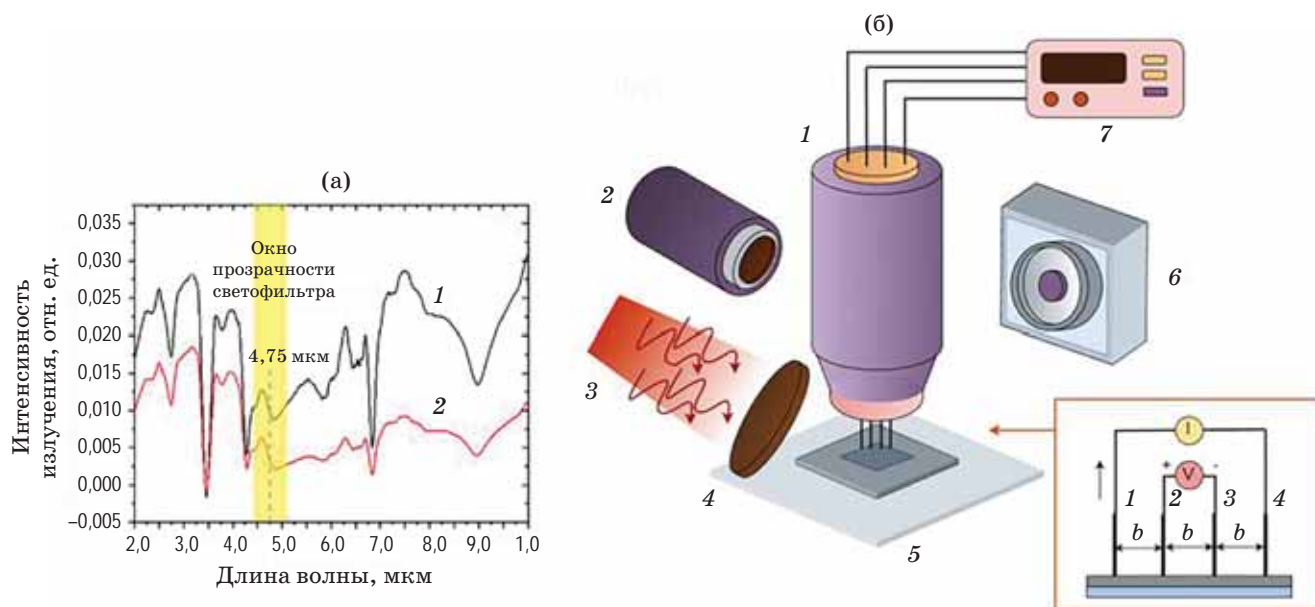


Рис. 2. Схема экспериментальной установки и её параметры для измерения электрических характеристик плёнок PbSe. Спектр излучения лампы (а), где 1 — спектр излучения при питании 40–60 Вт, 2 — спектр излучения при питании 10–30 Вт; схема установки (б), где 1 — четырёхзондовый щуп, 2 — цифровой микроскоп, 3 — ИК излучение, 4 — ИК светофильтр ($\lambda = 4,75 \mu\text{m}$), 5 — образец, 6 — вентилятор, 7 — вольтметр

Fig. 2. Diagram of an experimental setup and its parameters for measuring the electrical characteristics of PbSe films. (а) The radiation spectrum of the lamp, where 1 — the emission spectrum when powered by 40–60 W, 2 — the emission spectrum when powered by 10–30 W; (б) the installation scheme, where 1 — four-probe, 2 — digital microscope, 3 — IR radiation, 4 — IR light filter ($\lambda = 4.75 \mu\text{m}$), 5 — sample, 6 — ventilator, 7 — voltmeter

метода (ГОСТ IEC/TS 62607-2-1-2017). Через зонды 1 и 4 проходил ток, между зондами 2 и 3 измерялась разность потенциалов (рис. 2). Для подачи тока и измерения разности потенциалов использовался универсальный цифровой вольтметр (GDM-78261), к которому подключался четырёхзондовый щуп (ST2253-F01 Suzhou Jingge Electronic Corporation) с фиксированным расстоянием между щупами b , равным 1 мм. Для визуализации процесса измерения и контроля контакта между образцом и щупами использовался цифровой микроскоп. Измерение электрических характеристик проводилось как при экспонировании образца ИК излучением лампы (G4 12V 10W MILBLOON), так и в отсутствии освещения (т.н. теневой режим). Лампа генерировала излучение в спектральном диапазоне от 0,7 до 11 мкм, поэтому в исследовании использовался ИК светофильтр с пропусканием 54% в узком спектральном диапазоне с центральной длиной волны $\lambda = 4,75$ мкм и шириной $d\lambda = 0,68$ мкм. Для снижения влияния тепловых процессов на измерения использовалось воздушное охлаждение образца, который размещался на расстоянии 2–4 см от ИК лампы (рис. 2). Для измерения мощности падающего на образец излучения использовался измеритель оптической мощности Gentec, оснащённый пироэлектрическим детектором UP19K-110F-H9.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Лазерная модификация структуры

Была проведена оптическая характеристика и исследована структура исходных плёнок селенида свинца, а также плёнок, подвергшихся воздействию лазерного излучения. По результатам оптической микроскопии исходный образец имел неструктурированную поверхность, при этом сама плёнка содержала рассеивающие свет неоднородности размером около 1,0 мкм (рис. 3а). По результатам СЭМ такие неоднородности были светлее матрицы плёнки, что косвенно указывает на их большую плотность (рис. 3в).

Было исследовано влияние наносекундных лазерных импульсов на структуру и оптические свойства плёнок PbSe при сканировании расфокусированным пучком. При воздействии лазерного излучения с плотно-

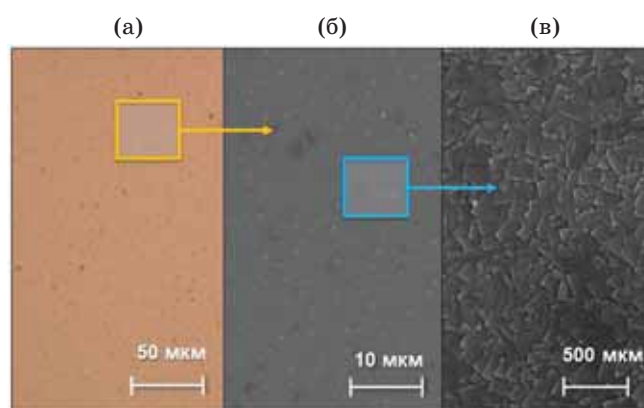


Рис. 3. Снимки плёнки PbSe, полученные с помощью оптической микроскопии в светлом поле отражённого света (а) и с помощью детектора вторичных электронов СЭМ (б, в)

Fig. 3. Images of the PbSe film obtained using optical microscopy in the light field of reflected light (a) and using the SEM secondary electron detector (б, в)

стью мощности $0,39$ кВт/см² и скорости сканирования около 30 мм/с наблюдалось видимое просветление плёнки (рис. 4а). Заметно, что между треками плёнка не подвергалась тепловому воздействию от зоны лазерного облучения и сохранила исходные характеристики. Структура плёнки в области треков была исследована с помощью СЭМ (рис. 4в, 4д). Механизм модификации связан с размягчением плёнки и формированием ванны расплава в области лазерного пятна, сопровождающееся частичным испарением материала [9]. На границах областей модификации образовывалась более плотная кристаллическая структура, как и при режиме потемнения, что можно видеть по результатам оптической микроскопии [10].

В результате лазерной обработки при достижении плотности мощности $1,45$ кВт/см² и высоких скоростях сканирования наблюдалось потемнение материала с разрушением в центре треков (рис. 4б). Лазерное воздействие проходило в импульсном режиме, что сокращало длительность теплового воздействия на материал плёнки, а формируемые микро-трещины не успевали расти вслед за движущимся лазерным пятном (рис. 4г, 4е). С другой стороны, высокий градиент температур dT/dr становился причиной неравномерного терморасширения плёнки в области лазерного воздействия и возникновению избыточных

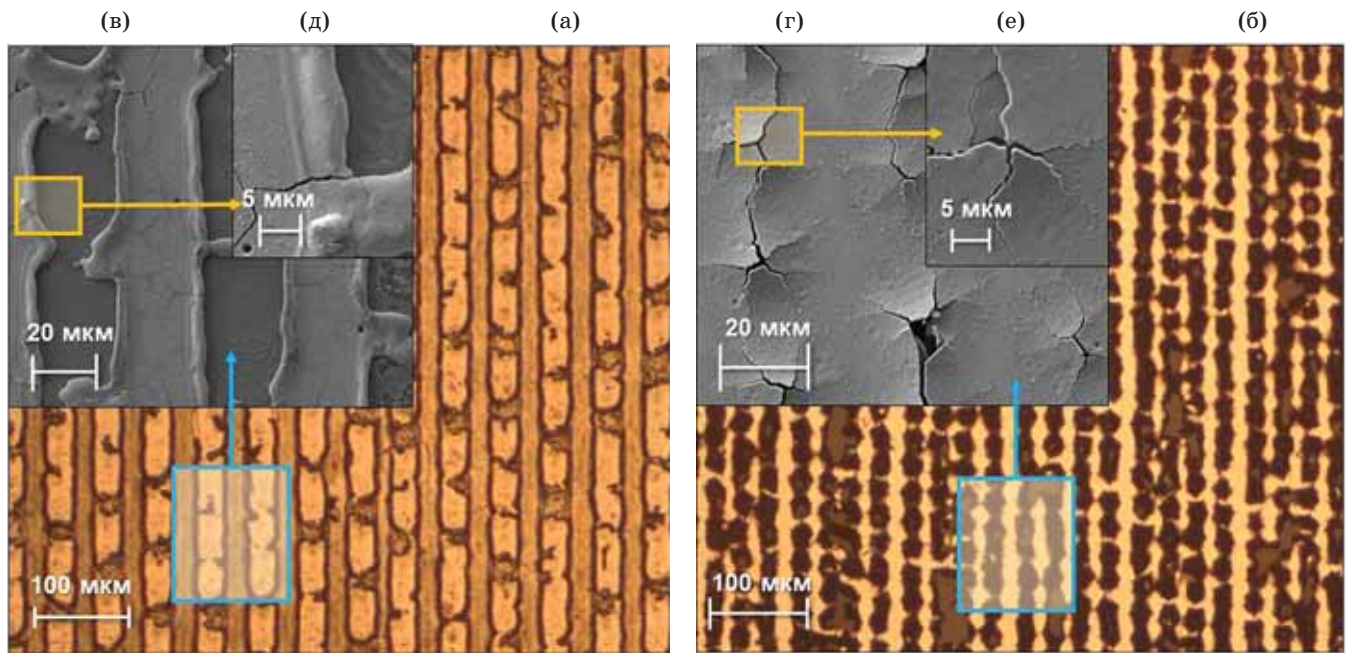


Рис. 4. Снимки плёнки PbSe, полученные с помощью оптической микроскопии в светлом поле отражённого света: (а) режим просветления, (б) режим потемнения. Снимки плёнки PbSe, полученные с помощью детектора вторичных электронов СЭМ: (в, д) режим просветления, (г, е) режим потемнения

Fig. 4. Images of a PbSe film obtained using optical microscopy in a bright field of reflected light: (a) bleaching mode, (б) darkening mode. Pictures of the PbSe film obtained with the SEM secondary electron detector: (в, д) bleaching mode, (г, е) darkening mode

напряжений в материале, что и приводило к образованию микротрещин [11]. На СЭМ-снимках области модификации представляли собой локальные возвышенности, образованные в результате перераспределения материала при тепловом воздействии.

2. Электрическая характеристика

Исследование электрических характеристик образцов и их изменения при экспонировании ИК излучением на длине волны 4,75 мкм проводилось до и после лазерной модификации структуры плёнки. Поскольку модифицированные области представляли собой массив прямолинейных треков, то измерение электрического сопротивления в них осуществлялось двумя способами: при параллельном и перпендикулярном расположении зондов к трекам. Размер острия зонда и расстояния между зондами были много больше ширины одного трека в массиве, поэтому электрические характеристики соответствовали всей модифицированной области. При засветке ИК излучением сопротивление исходной плёнки слабо изменялось в пределах 20–16 кОм,

снижаясь при увеличении мощности излучения (рис. 5а). Для областей, модифицированных лазерным излучением в режиме потемнения, сопротивление уменьшалось относительно исходной плёнки приблизительно в 2 раза при размещении зондов параллельно трекам. Увеличение мощности ИК излучения способствовало снижению сопротивления с 9,5 до 7,1 кОм. Следует отметить, что при экспонировании плёнки ИК излучением сопротивление в модифицированной области уменьшалось в 2,4 раза сильнее, чем в исходной плёнке. При расположении зондов перпендикулярно трекам сопротивление в модифицированных областях возрастало почти в 4,5 раза при отсутствии ИК излучения. Важно отметить, что в присутствии ИК излучения сопротивление такой плёнки резко снижалось с 43 до 28 кОм и продолжало снижение при увеличении мощности излучения ИК лампы.

Наибольшее сопротивление, до 1 МОм, наблюдалось у модифицированных областей, сформированных при лазерной обработке в режиме просветления, что может быть связано с формированием оксида свинца, обладающе-

го большим сопротивлением [12, 13]. Как и в предыдущем случае, расположение зондов перпендикулярно лазерным трекам приводило к большему сопротивлению плёнки и достигало значения 480 кОм в отсутствие засветки ИК излучением (рис. 5б). Размещение зондов параллельно лазерным трекам снижало сопротивление до 460 кОм. В случае засветки ИК излучением сопротивление в обоих случаях возрастало, причём увеличение мощности излучения ИК лампы приводило к большему росту сопротивления. Данный результат является аномальным для плёнок PbSe и может быть связан с появлением оксида свинца в об-

ласти лазерных треков, влияющего на сопротивление модифицированных областей. На это указывает связь между сопротивлением и направлением движения носителей электрического заряда перпендикулярно или параллельно лазерным трекам.

Механизм изменения проводимости плёнки в результате лазерной модификации зависит от многих факторов, в частности, от модификации структуры плёнки, её окисления и возникающих дефектных центров (рис. 6). Наличие оксидной фазы, как в режиме просветления, приводило к росту сопротивления за счёт сокращения концентрации свободных

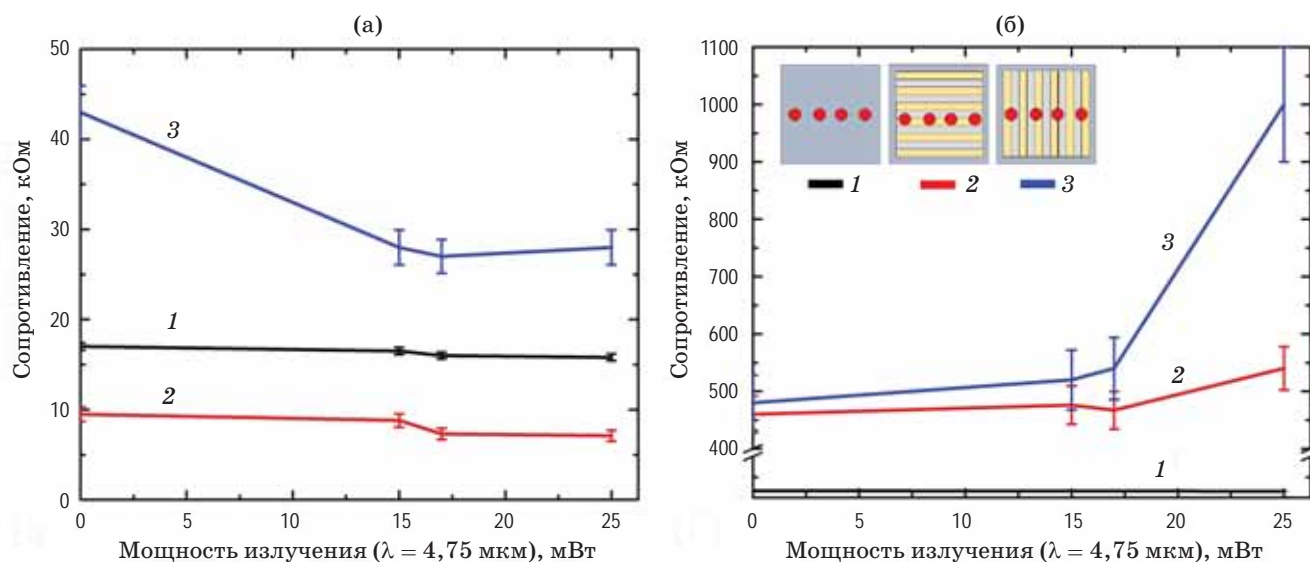


Рис. 5. Электрическое сопротивление плёнки до и после лазерной модификации в режиме потемнения (а) и просветления (б), где 1 — исходная плёнка и модифицированная область при параллельном 2 и перпендикулярном 3 расположении зондов относительно лазерных треков

Fig. 5. Electrical resistance of the film before and after laser modification in the mode: (a) darkening and (b) bleaching, where 1 — the original film and the modified area with 2 parallel and 3 perpendicular probes relative to the laser tracks

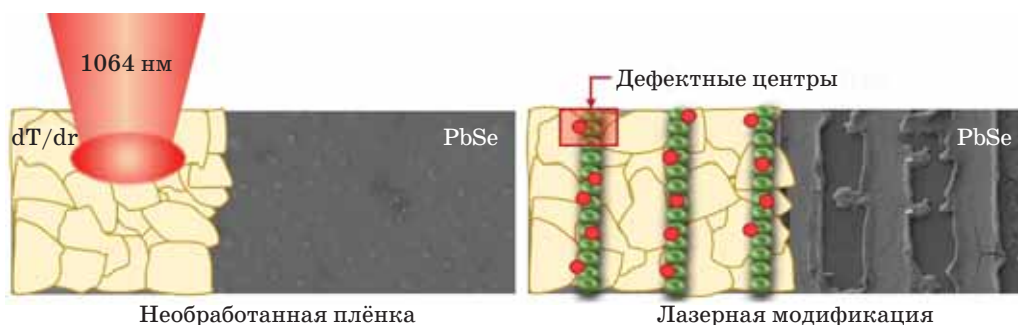


Рис. 6. Механизм возникновения дефектных центров в области модификации плёнки

Fig. 6. Mechanism of occurrence of defect centers in the area of film modification

носителей заряда на связях Pb-O [14]. Наличие дефектных центров, наоборот, приводило к росту концентрации свободных носителей заряда во время экспонирования ИК излучением. Наиболее ярко это проявляется при исследовании плёнок после лазерной модификации в режиме потемнения. Однако движение зарядов перпендикулярно лазерным трекам сильно затруднялось, по сравнению с их движением параллельно трекам. По этой причине модифицированная структура плёнки могла снижать подвижность зарядов при перпендикулярном их движении относительно лазерных треков.

3. Оптическая характеристика

В результате лазерного облучения происходило изменение оптических свойств плёнки в оптическом видимом и ИК диапазонах длин волн. В видимом спектральном диапазоне пропускание плёнки оставалось низким, не превышая значения 0,05%, до и после лазерной модификации. По этой причине исследовалось только изменение её отражения (рис. 7). После лазерной модификации в режиме потемнения спектральное отражение резко уменьшалось во всем оптическом диапазоне, достигая 10–12%. Отражение плёнки,

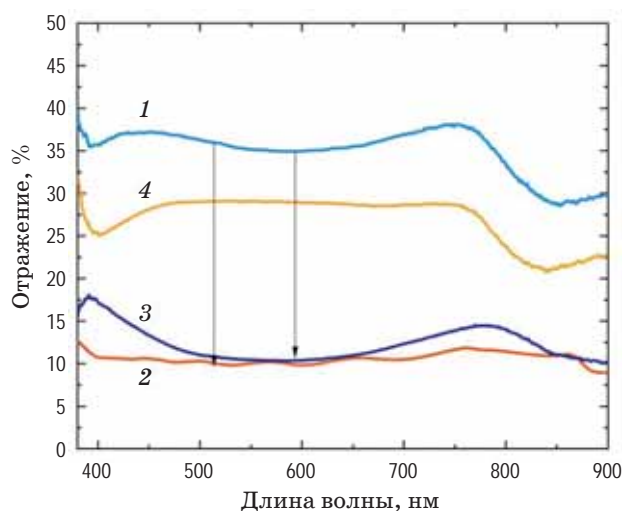


Рис. 7. Спектральное отражение плёнок PbSe: необработанная плёнка — 1, после тепловой обработки в печи — 2, после лазерного облучения в режим потемнения — 3 и просветления — 4

Fig. 7. Spectral reflection of PbSe films: untreated film — 1, after heat treatment in an oven — 2, after laser irradiation in darkening — 3 and bleaching — 4 modes

модифицированной в режиме просветления уменьшалось незначительно, достигая значений 25–30%.

В ИК области спектра оптические свойства плёнки также изменялись относительно исходного состояния (рис. 8). Жёлтой областью на спектрах выделена полоса пропускания ИК светофильтра при экспонировании плёнки

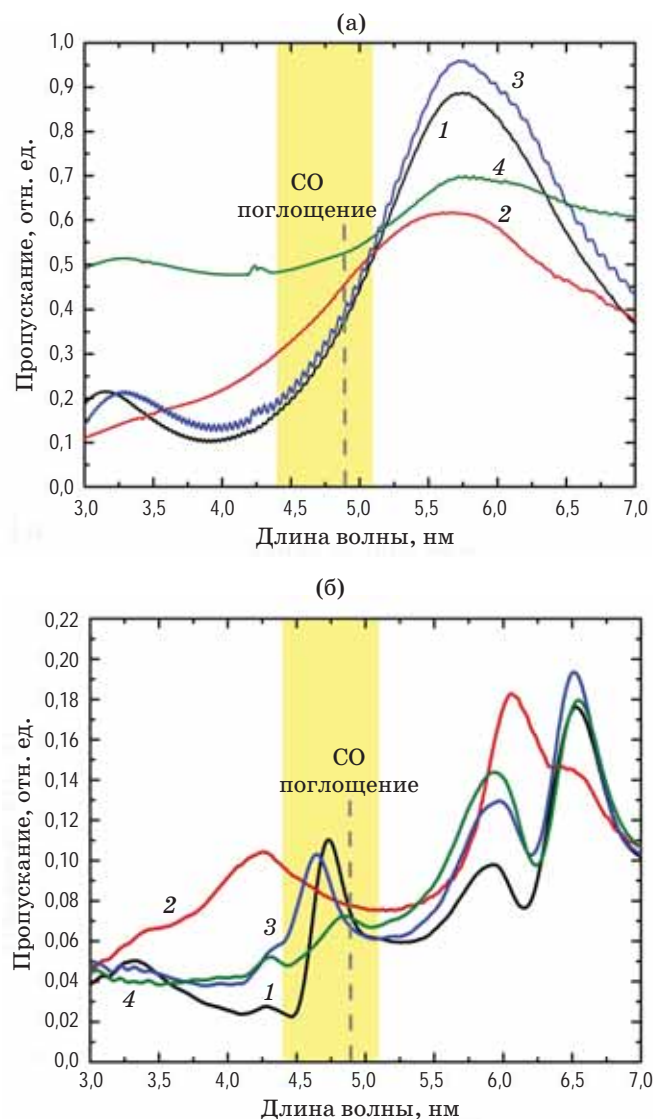


Рис. 8. ИК фурье-спектры пропускания (а) и отражения (б) плёнок PbSe: необработанная плёнка — 1, после тепловой обработки в печи — 2, после лазерного облучения в режим потемнения — 3 и просветления — 4

Fig. 8. Fourier IR spectra of transmission (a) and reflection (b) of PbSe films: untreated film — 1, after heat treatment in an oven — 2, after laser irradiation in darkening — 3 and bleaching — 4 modes

во время измерения её электрических характеристик. Выбранный участок спектра соответствовал максимуму поглощения для молекул газа CO. На спектральных зависимостях можно заметить, что пропускание плёнки после облучения в режиме потемнения практически не изменялось по сравнению с исходной плёнкой во всем спектральном диапазоне. Отражение плёнки оставалось прежним в этом режиме облучения только в диапазоне 4,6–5,1 мкм.

Пропускание плёнки после просветления изменялось значительно сильнее: в диапазоне 3,0–5,1 мкм оно увеличивалось, а в диапазоне 5,1–7,0 мкм — снижалось. Отражение плёнки после просветления на отрезках 3,0–4,25 мкм и 5,0–7,0 мкм повторяло отражение плёнки после потемнения. Отличительной особенностью отражения плёнки после просветления стало исчезновение пика в области 4,6 мкм, которое было у исходной плёнки и плёнки после потемнения. Рост пропускания плёнки в диапазоне 3,0–5,0 мкм указывает на снижение дефектных центров в матрице, на которых может поглощаться ИК излучение, а, следовательно, и на снижение концентрации свободных носителей заряда.

4. Сравнение лазерного воздействия на плёнку и тепловой обработки в печи

Лазерная модификация плёнки PbSe является альтернативой традиционным методам тепловой обработки в печи. Поэтому оптические и электрические свойства плёнок PbSe сравнивались со свойствами образца, прошедшего традиционную тепловую обработку. После тепловой активации в печи по результатам оптической микроскопии образец имел более плотную структуру, на неоднородностях появлялись островковые образования второй фазы в виде соединения PbSeO₃ [15], что соответствует данным из патента [8]. Наблюдаемые образования с размером более 1,0 мкм были прозрачны в проходящем свете (рис. 9б). Матрица плёнки при этом становилась более плотной и непрозрачной. Высокая концентрация включений второй фазы обеспечивала рост пропускания всего образца по сравнению с образцом до тепловой обработки в печи. Оксидная фаза в отражённом свете была темнее матрицы, следовательно, её наличие в плёнке приводило к снижению отражения образца после тепловой обработки (рис. 7).

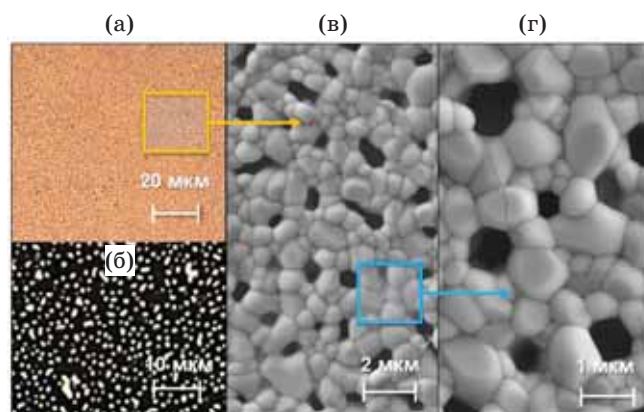


Рис. 9. Снимки плёнки PbSe после тепловой обработки в печи, полученные с помощью оптической микроскопии в светлом поле отражённого света (а) и в проходящем свете (б). Снимки плёнки PbSe, полученные с помощью детектора вторичных электронов СЭМ (в, г)

Fig. 9. Images of a PbSe film after heat treatment in an oven, obtained using optical microscopy in a bright field of reflected light (a) and in transmitted light (б). Pictures of the PbSe film obtained with the SEM secondary electron detector (в, г)

По результатам СЭМ видно, что в процессе окисления происходило увеличение объёма второй фазы, в результате которого возникали нескомпенсированные напряжения, приводящие к образованию трещин по всей площади плёнки PbSe (рис. 9г). На изображении можно наблюдать светлые и тёмные области, первые соответствуют более плотной оксидной фазе, вторые представляют собой полости и поры.

В результате тепловой обработки (ТО) в печи наблюдалось повышение сопротивления относительно сопротивления исходного образца, а также плёнки, подвергнувшейся лазерному воздействию в режиме потемнения (рис. 10). Прирост сопротивления плёнки PbSe после ТО в печи составил более, чем в 4,5 раза относительно сопротивления образца до обработки. Увеличение сопротивления плёнки после ТО в печи относительно плёнки после лазерной модификации в режиме потемнения составил 8–10 раз при положении зонда параллельно трекам и в 2–3 раза при перпендикулярном положении зонда относительно треков.

Наибольший прирост сопротивления образцов после ТО в печи по сравнению с лазерной обработкой в режиме потемнения может быть связан с наличием кристаллической оксидной

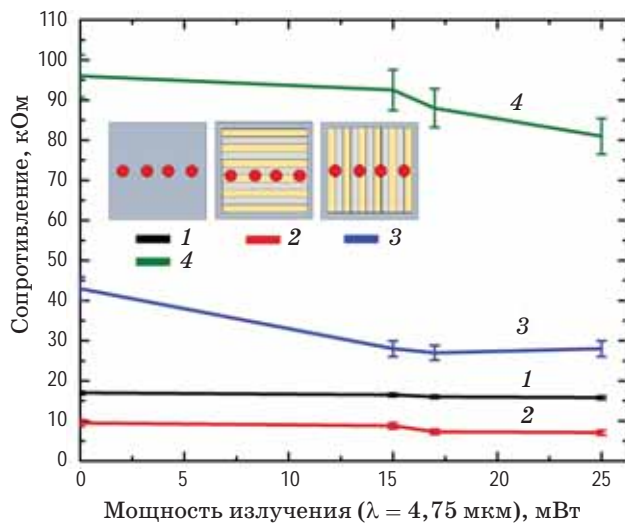


Рис. 10. Электрическое сопротивление исходной плёнки — 1, после лазерной модификации в режиме потемнения — 2, 3, после тепловой обработки в печи — 4

Fig. 10. Electrical resistance of the original film — 1, after laser modification in the darkening mode — 2, 3, after heat treatment in an oven — 4

фазы в первом случае, так как возникновение оксида на поверхности образца способствует падению подвижности носителей заряда, что в свою очередь приводит к повышению сопротивления в режиме термообработки исходных плёнок [16]. Тем не менее, максимальное увеличение сопротивления наблюдалось у плёнок после лазерного воздействия в режиме просветления, что свидетельствует о большем фотоотклике данных образцов.

Оптические свойства плёнки после тепловой обработки также изменялись в видимом и в ИК диапазонах спектра. Отражение плёнки после тепловой обработки в печи достигало 10%, что максимально приближено к спектру отражения плёнки, модифицированной лазерным излучением в режиме потемнения (рис. 7). Пропускание плёнки в спектральном диапазоне 3,5–5,0 мкм возрастало, а в диапазоне 5,0–7,0 мкм — снижалось по сравнению с исходной плёнкой (рис. 8а). Такое поведение плёнки, прошедшей тепловую активацию, похоже на результат лазерной модификации плёнки при облучении в режиме просветления. Отражение плёнки PbSe после тепловой обработки изменялось во всём спектральном диапазоне 3,0–7,0 мкм, местами возрастая по сравнению с отражением исходной плёнки

(рис. 8б). Стоит отметить, что пик отражения исходной плёнки в области 4,75 мкм смещался в коротковолновую область спектра (до 4,2 мкм) и уширялся в результате тепловой активации. Такой же пик, но смещённый на длину волны 4,6 мкм, характерен для плёнки, прошедшей лазерную обработку в режиме потемнения. В режиме просветления такие пики отсутствуют. Можно отметить, что результат тепловой обработки в печи по оптическим характеристикам в ИК области спектра является промежуточным вариантом между двумя режимами лазерного облучения: режимом просветления и потемнения. Лазерное облучение в режиме потемнения, в свою очередь, является промежуточным вариантом между исходной плёнкой и плёнкой после тепловой обработки в печи. При этом электрические характеристики плёнок, прошедших лазерное облучение, более инертны к воздействию ИК излучения в спектральном диапазоне 4,5–5,0 мкм, чем плёнка после тепловой обработки.

ВЫВОДЫ

В работе изучено влияние параметров воздействия лазерными импульсами на оптические и электрические характеристики плёнок селенида свинца. Воздействие лазерным излучением на такие плёнки в режиме сканирования приводило к формированию треков, состоящих из областей потемнения и просветления. При этом изменялись оптические характеристики плёнки в видимом и ИК областях спектра. По оптическим характеристикам в ИК области спектра лазерное облучение в режиме потемнения было промежуточным вариантом между исходной плёнкой и плёнкой, прошедшей тепловую обработку в печи. Спектры отражения плёнок, прошедших тепловую обработку в печи и лазерное облучение в режиме потемнения, практически совпадали и не превышали 10–12% во всем видимом диапазоне длин волн.

По изображениям, полученным с помощью СЭМ, видно, что структура плёнки после лазерного воздействия существенно отличалась от исходного образца вследствие перераспределения материала в пределах трека. Это вызвано формированием теплового источника, локализованного в плёнке и имеющего высо-

кие градиенты температур, а также скорости нагревания и охлаждения.

При измерении электрического сопротивления замечено, что оно зависит от взаиморасположения зондов относительно лазерных треков. В обоих режимах лазерного облучения модифицированные области имели повышенное сопротивление при измерении его перпендикулярно трекам и пониженное — при параллельном. Сопротивление плёнки, прошедшей лазерное облучение в режиме потемнения, возрастало в 2 раза при перпендикулярном движении носителей заряда относительно треков и снижалось в 1,5 раза при параллельном. При этом инертность изменения сопротивления при экспонировании плёнки ИК излучением существенно возрастала по сравнению с исходным образцом.

Электрическое сопротивление плёнок PbSe, прошедших лазерное облучение в режиме просветления, резко возрастало (более чем в 10 раз) и продолжало расти при экспонировании ИК излучением. Такое поведение плёнки связано с процессом образования новой фазы оксида свинца, влияющей на электрические характеристики плёнки, а также частичным её разрушением в результате воздействия лазерных импульсов.

Продemonстрирована возможность лазерной модификации оптических и электрических характеристик плёнок PbSe, что может стать альтернативой тепловой обработки в печи. В дальнейшем, возможно применение модифицированных халькогенидных плёнок, как детекторов в устройствах газового анализа.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Sati D.C., Jain H. Coexistence of photodarkening and photobleaching in Ge-Sb-Se thin films // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. V. 478. P. 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.003>
2. Tran D., Gorius N., Quilligan G. et al. Gas analyzer for monitoring H₂O and CO₂ partial pressures in space instrumentation // *IEEE Sensors Journal*. 2022. V. 22. № 13. P. 12576–12587. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3177079>
3. Maskaeva L.N., Yurk V.M., Markov V.F. et al. Structure and photoelectric properties of PbSe films deposited in the presence of ascorbic acid // *Semiconductors*. 2020. V. 54. P. 1191–1197. <http://doi.org/10.1134/S106378262010022X>
4. Weng B., Qiu J., Zhao L., Yuan Z., Chang C., Shi Z. Recent development on the uncooled mid-infrared PbSe detectors with high detectivity // *Quantum Sens. Nanophoton. Devices XI*. 2014. V. 8993. P. 178–185. <https://doi.org/10.1117/12.2041276>
5. Bakanov V.M., Maskaeva L.N., Markov V.F. Thermosensitization of nanostructured PbSe films // *Chimica Techno Acta*. 2015. V. 2. № 2. P. 164–170. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2015.2.2.018>
6. Hemati T., Weng B. Theoretical study of leaky-mode resonant gratings for improving the absorption efficiency of the uncooled mid-infrared photodetectors // *Journal of Applied Physics*. 2018. V. 124. № 5. P. 053105. <https://doi.org/10.1063/1.5040373>
7. Yang Y., Liu, H.C., Hao, M.R., Shen W.Z. Investigation on the limit of weak infrared photodetection // *Journal of Applied Physics*.

REFERENCES

1. Sati D.C., Jain H. Coexistence of photodarkening and photobleaching in Ge-Sb-Se thin films // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. V. 478. P. 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.003>
2. Tran D., Gorius N., Quilligan G. et al. Gas analyzer for monitoring H₂O and CO₂ partial pressures in space instrumentation // *IEEE Sensors Journal*. 2022. V. 22. № 13. P. 12576–12587. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3177079>
3. Maskaeva L.N., Yurk V.M., Markov V.F. et al. Structure and photoelectric properties of PbSe films deposited in the presence of ascorbic acid // *Semiconductors*. 2020. V. 54. P. 1191–1197. <http://doi.org/10.1134/S106378262010022X>
4. Weng B., Qiu J., Zhao L., Yuan Z., Chang C., Shi Z. Recent development on the uncooled mid-infrared PbSe detectors with high detectivity // *Quantum Sens. Nanophoton. Devices XI*. 2014. V. 8993. P. 178–185. <https://doi.org/10.1117/12.2041276>
5. Bakanov V.M., Maskaeva L.N., Markov V.F. Thermosensitization of nanostructured PbSe films // *Chimica Techno Acta*. 2015. V. 2. № 2. P. 164–170. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2015.2.2.018>
6. Hemati T., Weng B. Theoretical study of leaky-mode resonant gratings for improving the absorption efficiency of the uncooled mid-infrared photodetectors // *Journal of Applied Physics*. 2018. V. 124. № 5. P. 053105. <https://doi.org/10.1063/1.5040373>
7. Yang Y., Liu, H.C., Hao, M.R., Shen W.Z. Investigation on the limit of weak infrared photodetection // *Journal of Applied Physics*.

2011. V. 110. № 7. P. 074501. <https://doi.org/10.1063/1.3642986>
8. Nepomnyaschy S.V., Pogodina S.B. Method for manufacturing a semiconductor structure on the basis of lead selenide // Patent WO2013/154462 A2. 2013.
9. Nian Q., Callahan M., Saei M., Look D., Efsthadiadis H., Bailey J., Cheng G. J. Large scale laser crystallization of solution-based Alumina-doped Zinc Oxide (AZO) nanoinks for highly transparent conductive electrode // Sci Rep. 2015. V. 5. P. 15517. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26515670>
10. Olkhova A.A., Patrikeeva A.A., Dubkova M.A., Kuzmenko N.K., Nikonorov N.V., Sergeev M.M. Comparison of CW NUV and Pulse NIR laser influence on PbSe films photosensitivity // Applied Sciences. 2023. V. 13. № 4. P. 2396. <https://doi.org/10.3390/app13042396>
11. Вейко В.П. Лазерная обработка пленочных элементов. Л.: Машиностроение, 1986. Т. 248. С. 4.
12. Popov V.P., Tikhonov P.A., Tomaev V.V. Investigation into the mechanism of oxidation on the surface of lead selenide semiconductor structures // Glass physics and chemistry. 2003. V. 29. P. 494–500.
13. 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>
14. Tomaev V.V., Miroshkin V.P., Gar'kin L.N., Tikhonov P. Dielectric properties and phase transition in the $\text{PbSe}^+ \text{PbSeO}_3$ composite material // Glass Physics and Chemistry. 2005. V. 31. P. 812–819.
15. Томаев В.В., Петров Ю.В. Получение окисленных пленок PbSeO_3 из пленок PbSe // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 2. С. 276–281.
16. Silverman S.J., Levinstein H. Electrical properties of single crystals and thin films of PbSe and PbTe // Physical Review. 1954. V. 94. № 4. P. 871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.871>
2011. V. 110. № 7. P. 074501. <https://doi.org/10.1063/1.3642986>
8. Nepomnyaschy S.V., Pogodina S.B. Method for manufacturing a semiconductor structure on the basis of lead selenide // Patent WO2013/154462 A2. 2013.
9. Nian Q., Callahan M., Saei M., Look D., Efsthadiadis H., Bailey J., Cheng G. J. Large scale laser crystallization of solution-based Alumina-doped Zinc Oxide (AZO) nanoinks for highly transparent conductive electrode // Sci Rep. 2015. V. 5. P. 15517. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26515670>
10. Olkhova A.A., Patrikeeva A.A., Dubkova M.A., Kuzmenko N.K., Nikonorov N.V., Sergeev M.M. Comparison of CW NUV and Pulse NIR laser influence on PbSe films photosensitivity // Applied Sciences. 2023. V. 13. № 4. P. 2396. <https://doi.org/10.3390/app13042396>
11. Veiko V.P. Laser processing of film elements. L.: Mashinostroenie, 1986. Т. 248. P. 4.
12. Popov V.P., Tikhonov P.A., Tomaev V.V. Investigation into the mechanism of oxidation on the surface of lead selenide semiconductor structures // Glass physics and chemistry. 2003. V. 29. P. 494–500.
13. 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>
14. Tomaev V.V., Miroshkin V.P., Gar'kin L.N., Tikhonov P. Dielectric properties and phase transition in the $\text{PbSe}^+ \text{PbSeO}_3$ composite material // Glass Physics and Chemistry. 2005. V. 31. P. 812–819.
15. Tomaev V.V., Petrov Yu.V. Preparation of oxidized PbSeO_3 films from PbSe films // Glass Physics and Chemistry. 2012. V. 38. № 2. P. 276–281.
16. Silverman S.J., Levinstein H. Electrical properties of single crystals and thin films of PbSe and PbTe // Physical Review. 1954. V. 94. № 4. P. 871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.871>

АВТОРЫ

Анастасия Александровна Ольхова — аспирант, младший научный сотрудник Международной лаборатории лазерных микро- и нанотехнологий, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; <http://orcid.org/0000-0001-9048-3031>, olkhova.a.a@mail.ru

Патрикеева Алина Александровна — инженер Международной лаборатории лазерных микро- и нанотехнологий, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; <http://orcid.org/0000-0002-5274-9692>, patrikeeva17@gmail.com

AUTHORS

Anastasiia A. Olkhova — Phd Student, Junior Researcher in International Laboratory "Laser Micro- and Nanotechnologies", ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia, <http://orcid.org/0000-0001-9048-3031>, olkhova.a.a@mail.ru

Alina A. Patrikeeva — Engineer in International Laboratory "Laser Micro- and Nanotechnologies", ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia, <http://orcid.org/0000-0002-5274-9692>, patrikeeva17@gmail.com

Мария Алексеевна Дубкова — инженер Международной лаборатории лазерных микро- и нанотехнологий, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; <http://orcid.org/0000-0003-3251-6602>, maria.dubkova@mail.ru

Максим Михайлович Сергеев — доцент Международной лаборатории лазерных микро- и нанотехнологий, Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия; Scopus ID: 55624732300, <http://orcid.org/0000-0003-2854-9954>, maxim.m.sergeev@gmail.com

Maria A. Dubkova — Engineer in International Laboratory "Laser Micro- and Nanotechnologies", ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; <http://orcid.org/0000-0003-3251-6602>, maria.dubkova@mail.ru

Maksim M. Sergeev — Docent in International Laboratory "Laser Micro- and Nanotechnologies", ITMO University, 197101, Saint-Petersburg, Russia; Scopus ID: 55624732300, <http://orcid.org/0000-0003-2854-9954>, maxim.m.sergeev@gmail.com

Статья поступила в редакцию 19.09.2022
Одобрена после рецензирования 14.02.2023
Принята к печати 27.02.2023

The article was submitted to the editorial office 19.09.2022
Approved after review 14.02.2023
Accepted for publication 27.02.2023