

doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-2-190-198

УДК 538.975

## Моделирование нагрева пленки селенида свинца непрерывным лазерным излучением с учетом процесса окисления

Максим Михайлович Сергеев<sup>1</sup>, Александра Евгеньевна Пушкарева<sup>2</sup>✉, Виктория Хассан<sup>3</sup><sup>1,2,3</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация<sup>1</sup> [maxim.m.sergeev@gmail.com](mailto:maxim.m.sergeev@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954><sup>2</sup> [aepushkareva@itmo.ru](mailto:aepushkareva@itmo.ru)✉, <https://orcid.org/0000-0003-0082-984X><sup>3</sup> [victoriahas566@gmail.com](mailto:victoriahas566@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0005-4571-6461>

### Аннотация

**Введение.** Исследованы особенности нагрева пленки селенида свинца (PbSe) при воздействии непрерывным лазерным излучением с учетом зарождения и увеличения толщины оксидной фазы. Показано, что окисление пленки PbSe приводит к снижению скорости нагревания и падению максимальной температуры за счет уменьшения доли поглощенного лазерного излучения в оксидной фазе. Результаты моделирования, представленные в работе, стали обоснованием ранее полученных экспериментальных результатов. Объяснение механизма лазерного нагревания пленки PbSe впервые позволило определить наиболее эффективную длительность лазерного воздействия, обеспечивающую формирование структур с заданными оптическими характеристиками. **Метод.** Исследование выполнено методом аналитического моделирования. Для описания теплового источника использовалось частное решение уравнения теплопроводности. Оптические свойства пленки описывались на основе формул Френеля для отражения и пропускания света. На основании полученных ранее экспериментальных данных создана аналитическая модель, описывающая тепловой источник в пленке с учетом изменения ее оптических свойств за счет формирования слоя оксида PbSe и увеличения его толщины. **Основные результаты.** Показано, что при воздействии на пленку PbSe непрерывным лазерным излучением с длиной волны 405 нм, вследствие образования слоя оксида, происходит снижение коэффициента экстинкции пленки  $k_f$  со значения 0,488 до величины  $1,62 \cdot 10^{-3}$ . При этом показатель преломления пленки  $n_f$  также снижается со значения 3,532 до 1,925. Коэффициент поглощения пленки на длине волны лазерного излучения за время облучения уменьшается с 0,68 до 0,03. По мере увеличения толщины оксидной фазы от 0 до 600 нм происходит замедление роста температуры в зоне облучения и смещение максимального значения температуры с поверхности к границе пленка–подложка. При воздействии непрерывным лазерным излучением с плотностью мощности около  $340 \text{ Вт/см}^2$  в течение 9 с максимальная температура пленки не превышает  $275 \text{ }^\circ\text{C}$ . **Обсуждение.** Полученные результаты могут быть применены при разработке фотодетекторов на основе пленок PbSe для работы в среднем инфракрасном диапазоне спектра. Лазерный отжиг пленки позволяет локально и контролируемо изменять оптические и электрические характеристики пленки PbSe в небольшом диапазоне значений, что влияет на фоточувствительность пленки, используемой в качестве детектора среднего и дальнего инфракрасного излучения.

### Ключевые слова

непрерывное лазерное излучение, пленка селенида свинца (PbSe), модификация оптических свойств, окисление, моделирование теплового источника, аналитическое моделирование

### Благодарности

Исследование финансировалось за счет гранта Российского научного фонда и гранта Санкт-Петербургского научного фонда (проект № 23-29-10081).

**Ссылка для цитирования:** Сергеев М.М., Пушкарева А.Е., Хассан В. Моделирование нагрева пленки селенида свинца непрерывным лазерным излучением с учетом процесса окисления // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2025. Т. 25, № 2. С. 190–198. doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-2-190-198

## Simulation of lead selenide film heating by CW laser radiation taking into considering oxidation process

Maksim M. Sergeev<sup>1</sup>, Alexandra E. Pushkareva<sup>2</sup>✉, Viktoria Hassan<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

<sup>1</sup> maxim.m.sergeev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2854-9954>

<sup>2</sup> aepushkareva@itmo.ru✉, <https://orcid.org/0000-0003-0082-984X>

<sup>3</sup> victoriahas566@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0005-4571-6461>

### Abstract

The heating characteristics of a lead selenide (PbSe) film under continuous laser radiation were investigated, accounting for the nucleation and increase in the thickness of an oxide phase layer. It is shown that oxidation of the PbSe film reduces the heating rate and lowers the maximum temperature due to a decrease in the fraction of absorbed laser radiation within the oxide phase. The modeling results presented in this work substantiate earlier experimental findings. For the first time, the explanation of the laser heating mechanism of the PbSe film enabled determining the most effective laser exposure duration to form structures with specified optical characteristics. The study was conducted using analytical modeling. A particular solution of the heat conduction equation was employed to describe the heat source. The optical properties of the film were characterized using Fresnel equations for light reflection and transmission. Based on previously obtained experimental data, an analytical model was developed to describe the heat source in the film, considering changes in its optical properties due to the formation of a lead selenide oxide layer and its increasing thickness. The findings show that, when the PbSe film is exposed to continuous laser radiation with a wavelength of 405 nm, the extinction coefficient of the film,  $k_f$ , decreases from 0.488 to  $1.62 \cdot 10^{-3}$  due to the formation of an oxide layer. In this case, the refractive index of the film,  $n_f$ , similarly decreases from 3.532 to 1.925. The film absorption coefficient at the laser wavelength decreases from 0.68 to 0.03 during irradiation. As the thickness of the oxide phase increases from 0 to 600 nm, the temperature growth in the irradiated zone slows down, and the maximum temperature shifts from the surface toward the film-substrate interface. When exposed to continuous laser radiation with a power density of about 340 W/cm<sup>2</sup> for 9 s, the maximum film temperature does not exceed 275 °C. The obtained results can be applied in the development of mid-infrared spectrum photo detectors based on PbSe film. Laser annealing of the film allows local and controlled changes in the optical and electrical properties of the PbSe film within a narrow range of values, thereby influencing the photo sensitivity of the film used as a detector for mid- and far-infrared radiation.

### Keywords

continuous wave laser, laser heating, lead selenide (PbSe) films, optical properties modification, oxidation, heat source simulation, analytical modeling

### Acknowledgements

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

**For citation:** Sergeev M.M., Pushkareva A.E., Hassan V. Simulation of lead selenide film heating by CW laser radiation taking into considering oxidation process. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 190–198 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-2-190-198

### Введение

Одним из ключевых свойств халькогенидных пленок является их высокая фоточувствительность в видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра, благодаря чему они находят применение в качестве фотоэлементов в микроаналитических устройствах, датчиках и сенсорах различного типа [1]. В частности, пленки селенида свинца (PbSe) широко используются для преобразования ИК излучения в фототок [2]. На базе таких пленок уже давно промышленно изготавливают оптические сенсоры для газового анализа [3]. Недавно появились работы по применению пленок PbSe в качестве детекторов рентгеновского [4] и видимого излучения [5]. Расширение возможных применений обусловлено разнообразными методами нанесения пленки, ее обработки, и выбором подложки, на которую наносится PbSe.

Неотъемлемым этапом обработки пленок PbSe является тепловой отжиг в печи, при котором происходит окончательная коррекция оптических и электрических характеристик пленки, а также ее фиксация на подложке [6]. Тепловая обработка на воздухе приводит

к окислению и играет ключевую роль в достижении определенных параметров пленки как конечного фотоэлемента с необходимой фоточувствительностью [7]. Альтернативой тепловой обработке в печи стала лазерная модификация структуры пленки, которая имеет ряд преимуществ [8]. Модификация структуры пленки PbSe при лазерном воздействии как непрерывным излучением, так и наносекундными импульсами, отличается локальностью воздействия и экстремальными условиями нагревания: градиентом температур около 10<sup>4</sup> °C/мм, а также скоростью нагревания и охлаждения, варьируемой от 10 до 10<sup>2</sup> °C/с и выше. Такие условия теплового воздействия существенно отличаются от традиционной обработки в печи, где отсутствует градиент температур, а скорость нагревания редко превышает 0,6 К/с. Нагревание пленки PbSe при лазерном воздействии на воздухе также активизирует процесс окисления, влияющий на ее структуру и, следовательно, на поглощательную способность и электрическую проводимость [9]. Именно повышение поглощения ИК излучения при сохранении или увеличении электрической проводимости способствует повышению фоточувствительности пленки. Сквозное окисление пленки PbSe приводит к

снижению поглощения в видимом диапазоне длин волн и к снижению электрической проводимости [8]. По этой причине сквозное окисление пленки считается браком, и такие образцы не используются в качестве фотоэлементов. При тепловой обработке крайне важным является достижение частичного окисления пленки, при котором еще сохраняется электрическая проводимость. Прогнозирование результатов лазерного отжига пленки PbSe осложняется тем, что при ее окислении изменяются не только теплофизические характеристики, но и поглощательная способность, что, в свою очередь, приводит к изменению доли поглощенного излучения и, следовательно, температуры в зоне облучения [10]. Моделирование теплового источника, возникающего в зоне лазерного облучения, становится одним из эффективных способов анализа механизмов лазерной модификации структуры пленок. Таким образом, исследование механизмов лазерного нагрева и окисления пленки PbSe является перспективным и крайне важным для разработки методов управляемой коррекции оптических и электрических характеристик пленок путем подбора режимов облучения.

В настоящей работе изучено влияние окисления пленки PbSe на условия лазерного воздействия непрерывным излучением по мере роста толщины оксидной фазы методом аналитического моделирования. Показано, что по мере увеличения толщины оксидной фазы происходит замедление роста температуры в зоне облучения и смещение ее максимума с поверхности к границе пленка–подложка. На основании результатов моделирования описан механизм окисления пленки с последующим ее просветлением, когда оксидная фаза достигает границы пленка–подложка.

### Описание модели

**Моделирование температуры в области лазерного воздействия.** С применением математического моделирования в работе исследовался локальный нагрев халькогенидных пленок PbSe толщиной  $h_f = 0,6$  мкм непрерывным лазерным излучением с длиной волны 405 нм, мощностью  $P_0 = 60$  мВт, диаметром пятна 150 мкм и плоским профилем интенсивности [11]. Образцы пленок были нанесены на подложку в виде плоскопараллельных пластин покровного стекла марки К8 с размерами  $20 \times 20 \times 0,2$  мм.

Для моделирования динамики температуры в области лазерного воздействия использовалась физико-математическая модель теплового источника, возникающего при непрерывном воздействии излучения, предложенная в работе [12]:

$$T(x, y, z) = \int_0^{\infty} \frac{A(z, \tau) P_0 I(z, \tau) \tau}{128 \kappa(z) R_{hs}} dTx(x, \tau) dTy(y, \tau) dTz(z, \tau) d\tau, \quad (1)$$

где

$$dTx(x, \tau) = \operatorname{erfc}\left(\frac{x - \omega}{R_{hs}\tau}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{x + \omega}{R_{hs}\tau}\right);$$

$$dTy(y, \tau) = \operatorname{erfc}\left(\frac{y - \omega}{R_{hs}\tau}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{y + \omega}{R_{hs}\tau}\right);$$

$$dTz(z, \tau) = \operatorname{erfc}\left(\frac{z - \omega}{R_{hs}\tau}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{z + \omega}{R_{hs}\tau}\right);$$

$$R_{hs} = \sqrt[3]{\omega^2 h(\tau)};$$

$T$  — температура;  $\tau$  — время;  $A(z, \tau)$  — поглощательная способность материала пленки;  $I(z, \tau)$  — распределение интенсивности лазерного излучения в материале;  $R_{hs}$  — приведенный размер прогреваемой области;  $\omega$  — радиус пятна;  $h(\tau)$  — толщина прогреваемого слоя, равная значению  $z$ , при котором интенсивность излучения понижается в  $e$  раз;  $\kappa(z)$  — значение теплопроводности материала<sup>1</sup>.

Зависимость величин, входящих в выражение (1) от координаты  $z$  и времени обуславливалась появлением слоя оксида селенида свинца ( $\text{PbSeO}_x$ ) и увеличением его толщины в процессе облучения. Поглощательная способность материала пленки определялась следующим образом:

$$A(z, \tau) = \begin{cases} A_{ox}, & 0 \leq z \leq h_{ox}(\tau) \\ A_{ps}, & h_{ox}(\tau) < z \leq h_f, \\ 0, & z > h_f \end{cases}$$

где  $A_{ox}$  и  $A_{ps}$  — поглощательные способности оксидной фазы ( $\text{PbSeO}_x$ ) и PbSe;  $h_{ox}$  — толщина  $\text{PbSeO}_x$ .

Распределение интенсивности излучения в материале задавалось в относительных единицах в соответствии с законом Бугера–Лабберта–Берра:

$$I(z, \tau) = \begin{cases} \exp(-4\pi k_{ox} z / \lambda), & 0 \leq z \leq h_{ox}(\tau) \\ \exp(-4\pi k_{ox} h_{ox}(\tau) / \lambda) \exp(-4\pi k_{ps} (z - h_{ox}(\tau)) / \lambda), & h_{ox}(\tau) < z \leq h_f \\ 0, & z > h_f \end{cases},$$

где  $k_{ps}$  и  $k_{ox}$  — коэффициенты экстинкции исходной пленки PbSe и  $\text{PbSeO}_x$ . Коэффициент теплопроводности материала задавался отдельно для пленки и подложки:

$$\kappa(z) = \begin{cases} \kappa_{ps}, & 0 \leq z \leq h_f \\ \kappa_{sub}, & z > h_f \end{cases},$$

где  $\kappa_{ps}$  и  $\kappa_{sub}$  — коэффициенты теплопроводности PbSe и подложки.

В основу модели легли следующие приближения:

- излучение лазера поглощалось материалом пленки и не поглощалось материалом подложки;
- окисление PbSe незначительно влияло на значение теплопроводности материала;
- теплоотвод от нагретой области происходил в окружающую среду (воздух) посредством теплоотдачи на границах (коэффициент теплоотдачи на границах с воздухом принят равным  $25 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ );
- распределение энергии в пучке равномерно по всей его площади;
- изменение общей толщины пленки в процессе лазерного воздействия отсутствовало.

<sup>1</sup> Физические величины: Справочник. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М., Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

**Расчет оптических характеристик пленки.** Для моделирования теплового источника потребовалось определить значение поглотительной способности пленки на длине волны лазерного излучения и ее изменение во время облучения. С этой целью пленка PbSe условно разделялась на два слоя, а для описания ее оптических характеристик использовались данные эксперимента, описанного в [11]. Верхний слой представлял собой PbSeO<sub>x</sub>, для которого характерны собственные значения показателя преломления  $n_{ox}(\lambda, \tau)$  и коэффициента экстинкции  $k_{ox}(\lambda, \tau)$ . Нижний слой оставался в виде исходной пленки PbSe с  $n_{ps}(\lambda, \tau)$  и  $k_{ps}(\lambda, \tau)$ . По мере увеличения длительности облучения происходил рост PbSeO<sub>x</sub>, что приводило к смещению границы между слоями вниз за счет увеличения толщины PbSeO<sub>x</sub>. К окончанию облучения наблюдалось сквозное окисление пленки, что соответствовало исчезновению нижнего слоя из PbSe.

Моделирование оптических характеристик пленки до и после лазерного облучения с различным временем экспозиции осуществлялось с применением аналитических выражений на основе формул Френеля для отражения и пропускания света [13]. Изменение показателя преломления и экстинкции пленки связывалось с окислением и структурно-фазовыми превращениями в ней. До облучения пленка PbSe была не прозрачна в оптическом видимом диапазоне длин волн, поэтому ее пропускание отсутствовало, а показатель преломления вычислялся через выражение для отражения  $R_{0m} = [(1 - n_{ps})^2 + k_{ps}^2] / [(1 + n_{ps})^2 + k_{ps}^2]$ , преобразованное до следующего вида:

$$n_{ps} = \frac{1 + R_{0m}}{1 - R_{0m}} \pm \sqrt{\left(\frac{1 + R_{0m}}{1 - R_{0m}}\right)^2 - (k_{ps}^2 + 1)}. \quad (2)$$

Коэффициент экстинкции,  $k_{ps}$ , определялся через ослабление света в скин-слое толщиной  $\delta_s$  по закону Бугера–Ламберта–Берра:

$$k_{ps} = \frac{\lambda}{4\pi\delta_s} \ln\left(\frac{1}{1 - R_{0m}}\right), \quad (3)$$

где  $\delta_s$  — толщина скин-слоя на длине волны излучения  $\lambda$ . Величина  $\delta_s$  определялась через удельную электропроводность пленки  $\sigma$ , равную  $5,28 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  [2]:

$$\delta_s = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi c \mu_0 \sigma}}, \quad (4)$$

где величина  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Н/А}^2$  — магнитная постоянная;  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$  — скорость света в вакууме.

В итоге поглотительная способность пленки  $A$  на длине волны лазерного излучения рассчитывалась по формуле

$$A = (1 - R_m)[1 - \exp(-4\pi k h / \lambda)], \quad (5)$$

где  $k$  — коэффициент экстинкции пленки;  $h$  — ее толщина.

Толщина PbSeO<sub>x</sub>  $h_{ox}$  в зависимости от длительности облучения вычислялась через отражение пленки и ее

оптические константы, рассчитанные по выражениям (2) и (3), в предположении, что рост толщины PbSeO<sub>x</sub> происходил по экспоненциальному закону, при помощи следующего выражения:

$$R(h_{ox}) = \frac{(n_{pb} - 1)^2 + k_{pb}^2}{(n_{pb} + 1)^2 + k_{pb}^2} \exp\left(-2 \frac{h_{ox}}{h_f}\right) + \frac{(n_{ox} - 1)^2 + k_{ox}^2}{(n_{ox} + 1)^2 + k_{ox}^2} \left[ \operatorname{erfc}\left(-0,55 \frac{h_{ox}}{h_f}\right) - 1 \right]. \quad (6)$$

## Результаты и обсуждение

Согласно результатам эксперимента, приведенного в [11], лазерное воздействие на пленку в первые моменты времени способствовало локальному нагреву с облучаемой поверхности и активации процесса окисления, что становилось причиной изменения поглотительной способности пленки (рис. 1). В отличие от пленки PbSe, ее оксидная фаза имела меньшую поглотительную способность и большую глубину проникновения излучения. Пленка PbSeO<sub>x</sub> толщиной менее 1 мкм имела частичное пропускание в видимом спектральном диапазоне. В первые 3 с от начала облучения в центре зоны воздействия начиналось изменение цвета пленки, где возникали цвета побежалости, свидетельствующие о наличии тонкого оксидного слоя, прозрачного для видимого света с толщиной, меньше ее длины волны. Дальнейшее увеличение времени экспозиции приводило к разрастанию цветной области из центра на периферию зоны облучения, что свидетельствовало об увеличении толщины оксидного слоя. Спустя 9–12 с от начала облучения пленка начинала частично пропускать свет осветительной системы микроскопа, что указывало на сквозное окисление пленки.

Спустя различные времена экспозиции регистрировалось изменение отражения пленки  $R(\tau)$  на длине волны лазерного излучения (рис. 2). Отражение резко снижалось в первые  $4,5 \pm 0,5$  с от начала облучения. При времени экспозиции более 6 с изменения отражения не наблюдалось и сохранялось на одинаковом уровне вплоть до  $11 \pm 1$  с. Начиная с 9 с от начала облучения достигалось сквозное окисление, отражение при этом начинало снижаться.

Толщина скин-слоя в пленке PbSe на длине волны лазерного излучения, рассчитанная по выражению (4), составляла  $\delta_s = 25,4$  нм. Отражение пленки PbSe равно  $R_{0m} = 0,32$  (рис. 2), следовательно, коэффициент экстинкции, вычисленный по выражению (3), равнялся  $k_{ps} = 0,488$ . Показатель преломления пленки, определенный по выражению (2), достигал значения  $n_{ps} = 3,532$ , что согласуется с показателем преломления PbSe в оптическом видимом спектральном диапазоне, взятым из [14].

После начала облучения отражение снижалось за счет окисления пленки с поверхности. Часть излучения отражалась от оксидного слоя, другая часть проходила через этот слой, ослаблялась в нем, отражалась от границы между слоями и выходила из оксидного слоя

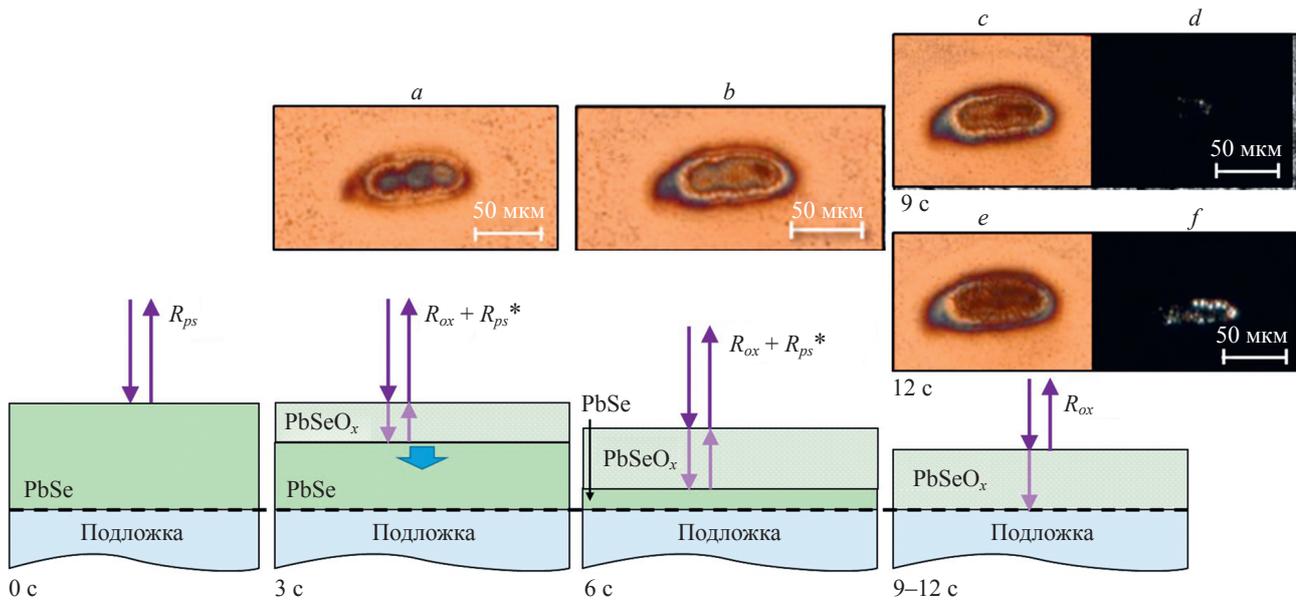


Рис. 1. Описание механизма окисления пленки PbSe. Изображения пленки PbSe, полученные с помощью оптической микроскопии в светлом поле: отраженного света после лазерной обработки в течение 3, 6, 9 и 12 с (a, b, c, e); проходящего света после лазерной обработки пленок в течение 9 и 12 с (d, f).

$R_{ps}$  — отражение от пленки PbSe перед облучением,  $R_{ox}$  — отражение от слоя PbSeO<sub>x</sub>,  $R_{ps}^*$  — отражение от границы между PbSeO<sub>x</sub> и PbSe

Fig. 1. Description of the oxidation mechanism of the PbSe film. Optical microscopy images of PbSe film obtained in the bright field of reflected light after 3, 6, 9 and 12 s of laser exposure (a, b, c, e), optical microscopy images of PbSe film obtained in the bright field of transmitted light after 9 and 12 s of laser exposure (d, f).

$R_{ps}$  — reflection from the PbSe film before irradiation,  $R_{ox}$  — reflection from the PbSeO<sub>x</sub> layer,  $R_{ps}^*$  — reflection from the boundary between PbSeO<sub>x</sub> и PbSe

обратно. После 9 с от начала облучения достигалось сквозное окисление. Пленка в этом случае приобретала частичное пропускание. После окисления удельная проводимость PbSe снижалась до  $\sigma = 78 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  [15]. Глубина проникновения излучения, рассчитанная по (4), в этом случае увеличивалась до  $\delta_{sox} = 2,1 \text{ мкм}$ . Это значение превышало более чем в три раза толщину пленки, что и свидетельствовало о возникновении пропускания у пленки при окончании облучения.

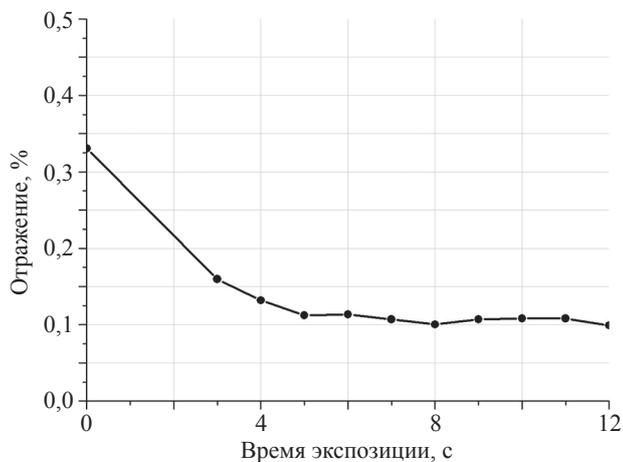


Рис. 2. Изменение отражения пленки PbSe на длине волны лазерного излучения [11]

Fig. 2. Changes in the reflection of the PbSe film at the laser radiation wavelength [11]

Ввиду малых размеров зоны лазерной модификации структуры пленки и высокого светорассеяния в этой области, измеренное пропускание PbSeO<sub>x</sub> было на уровне приборной погрешности. По этой причине измерить спектральное пропускание пленки не представлялось возможным. Было принято решение коэффициент экстинкции вычислить через выражение (3) для случая  $R_m = 0,1$  (рис. 2) и  $\delta_{sox} = 2,1 \text{ мкм}$ . В итоге, на длине волны лазерного излучения коэффициент экстинкции пленки в режиме сквозного окисления был принят равным  $k_{ox} = 1,62 \cdot 10^{-3}$ . Показатель преломления пленки, вычисленный по (2), снижался при окислении до значения  $n_{ox} = 1,925$ .

Поглощательная способность пленки, вычисляемая по (5), за время лазерного облучения уменьшалась с 0,68 (соответствует  $A_{ps}$  PbSe) до 0,03 (соответствует  $A_{ox}$  PbSeO<sub>x</sub>).

С помощью вычисленных оптических констант для PbSe и PbSeO<sub>x</sub>, а также полученных в эксперименте значений отражения в зависимости от длительности облучения, было оценено изменение толщины слоя PbSeO<sub>x</sub> при помощи выражения (6) (таблица).

Согласно вычислениям, толщина PbSeO<sub>x</sub> увеличивалась со временем облучения, тогда как толщина нижнего слоя PbSe, соответственно, уменьшалась (рис. 3). Изменение толщин происходило достаточно равномерно, и к 9 с толщина PbSeO<sub>x</sub> достигала толщины пленки, а слой PbSe полностью исчезал.

Для удобства дальнейших расчетов зависимость толщины PbSeO<sub>x</sub> от времени была аппроксимирова-

Таблица. Изменение толщины PbSeO<sub>x</sub> по мере изменения отражения пленки

Table. Changes in PbSeO<sub>x</sub> thickness corresponding to variations in film reflection

Время экспозиции, с	Отражение пленки, %	Толщина пленки, мкм
0	0,32	0,000
3	0,17	0,236
4	0,15	0,295
5	0,13	0,375
6	0,12	0,425
8	0,11	0,500
9	0,10	0,600

на полиномом третьей степени:  $h_{ox}(\tau) = 101,44028\tau - 8,0038\tau^2 + 0,46\tau^3$ . Появление оксидного слоя на поверхности пленки и увеличение его толщины в процессе обработки существенно изменили характер распределения температуры по глубине материала (рис. 4).

Основное тепловыделение в процессе воздействия лазерным излучением происходило на границе PbSeO<sub>x</sub> вследствие более интенсивного поглощения излучения PbSe ( $A_{ps} = 0,68$ ) по сравнению с PbSeO<sub>x</sub> ( $A_{ox} = 0,03$ ). Плавное возрастание температуры в слое PbSeO<sub>x</sub> от поверхности вглубь обусловлено оттоком тепла от нагретой границы PbSeO<sub>x</sub>-PbSe посредством теплопроводности. В слое PbSe под PbSeO<sub>x</sub> наблюдался достаточно резкий спад температуры вследствие сильного ослабления интенсивности излучения за счет поглощения. Косвенно, на такой характер нагревания указывала граница модифицированной области в пленке (рис. 1). По снимкам оптической микроскопии видно, что с увеличением экспозиции облучения, размер модифицированной области не увеличивался, а оставался на одном и том же уровне. При этом модифицированную область окружало кольцо в виде пленки с измененным показателем преломления (более светлая область, чем исходная пленка), которая с увеличением длительности облучения становилась более выраженной. Подобная

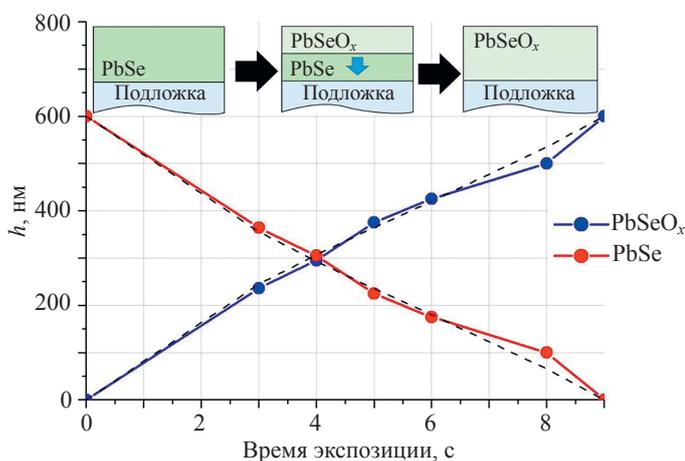


Рис. 3. Расчетные зависимости толщин слоев PbSe и PbSeO<sub>x</sub> от времени облучения  
Fig. 3. Calculated dependencies of PbSe and PbSeO<sub>x</sub> layer thicknesses vs. irradiation time

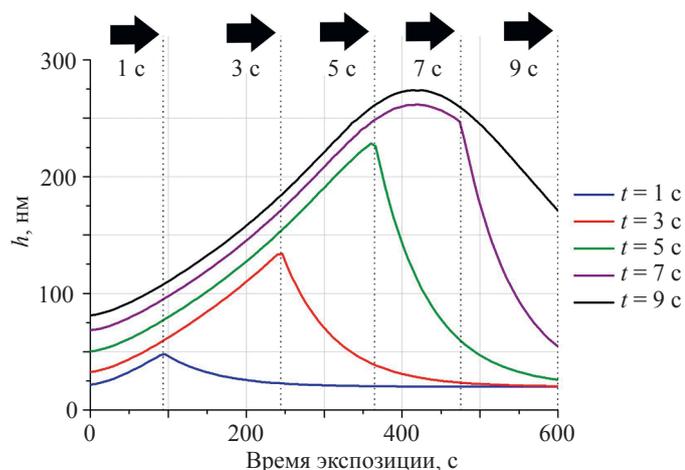


Рис. 4. Зависимости температуры от глубины в пленке через время t, равное 1, 3, 5, 7 и 9 с.  
Пунктиром показана граница PbSeO<sub>x</sub> в соответствующие моменты времени

Fig. 4. Temperature dependencies vs. depth within the film at time t equal to 1, 3, 5, 7, and 9 s (the dotted lines indicate the oxide layer boundary at the corresponding time points)

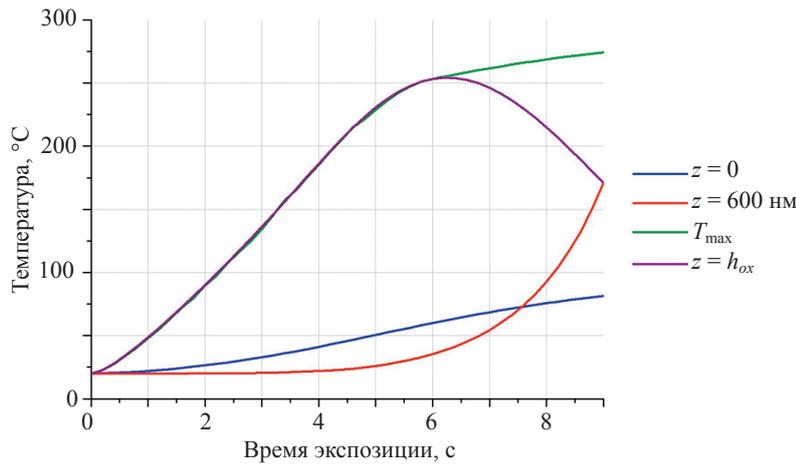


Рис. 5. Временные зависимости температуры на верхней границе ( $z = 0$ ), на границе пленка–подложка ( $z = 600$  нм), максимальной температуры в пленке ( $T_{\max}$ ) и температуры на границе между  $\text{PbSeO}_x$  и  $\text{PbSe}$  ( $z = h_{ox}$ )

Fig. 5. Time dependencies of temperature at the upper boundary ( $z = 0$ ), at the film-substrate interface ( $z = 600$  nm), the maximum temperature in the film ( $T_{\max}$ ), and the temperature at the oxide-lead selenide interface ( $z = h_{ox}$ )

морфология модифицированной области указывала на снижение температуры в зоне облучения и ее выход в стационарный режим. В течение первых 6 с облучения в области границы между  $\text{PbSeO}_x$  и  $\text{PbSe}$  наблюдался максимум температуры, который со временем увеличивался и к 6-й секунде достигал примерно  $253$  °C (рис. 5).

Глубина расположения максимума температуры на 6-й секунде воздействия составляла примерно 420 нм, или приблизительно 2/3 от толщины исходной пленки (рис. 6). Далее, максимум температуры практически не смещался в глубину до конца облучения, несмотря на то что граница между  $\text{PbSeO}_x$  и  $\text{PbSe}$  продолжала смещение в сторону подложки. Таким образом, пленка  $\text{PbSe}$  с толщиной менее 200 нм начинала меньше поглощать падающее лазерное излучение, что и становилось причиной снижения температуры в пленке. Однако

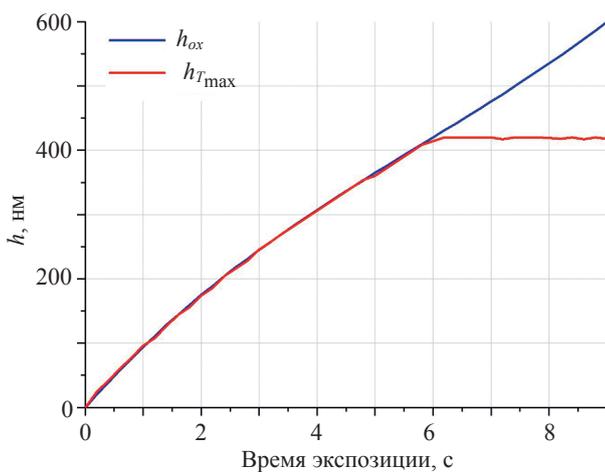


Рис. 6. Временные зависимости толщины  $h_{ox}$  слоя  $\text{PbSeO}_x$  и глубины, на которой расположен максимум температуры ( $h_{T_{\max}}$ )

Fig. 6. Time dependencies of the  $\text{PbSeO}_x$  layer thickness  $h_{ox}$  and the depth at which the maximum temperature  $h_{T_{\max}}$  is located

достигнутой температуры было достаточно для продолжения процесса окисления. Данный эффект объяснялся снижением интенсивности излучения, достигающего границы между  $\text{PbSeO}_x$  и  $\text{PbSe}$ , вследствие увеличения толщины оксидного слоя и интегрального поглощения света в нем, в результате чего тепловыделение на рассматриваемой границе становилось меньше, а ее температура снижалась (рис. 5). Косвенным подтверждением того, что температура на границе пленка–подложка не достигала  $250$  °C, является тот факт, что подложка пюкровного стекла не трескалась из-за высокого градиента напряжений, вызванных резким перепадом температур в зоне лазерного облучения [11]. Поскольку разрушений подложки не наблюдалось, то перепад температур в зоне облучения был ниже.

Начиная с 6-й секунды обработки, рост максимальной температуры материала резко замедлялся, и температура на границе между пленкой и подложкой начинала увеличиваться вследствие приближения к ней границы  $\text{PbSeO}_x$ – $\text{PbSe}$ . Наконец, при сквозном окислении пленки  $\text{PbSe}$  режим нагрева выходил в стационарный режим, так как оптические константы пленки и, следовательно, ее поглощательная способность более не изменялись. По данным экспериментальных исследований [11], морфология пленки в зоне лазерного облучения после 9 с не изменялась, оставались без изменения и размеры модифицированных областей.

### Заключение

В результате проведенного исследования морфологии модифицированных областей пленок селенида свинца ( $\text{PbSe}$ ) и их отражения были определены показатель преломления и коэффициент экстинкции пленки и ее оксидной фазы ( $\text{PbSeO}_x$ ). При лазерном воздействии непрерывным излучением показатель преломления пленки изменялся с  $n_{ps} = 3,532$  до  $n_{ox} = 1,925$ , а коэффициент экстинкции уменьшался с  $k_{ps} = 0,488$  до  $k_{ox} = 1,62 \cdot 10^{-3}$ . Причиной изменения оптических констант было окисление пленки. Поглощательная

способность пленки PbSe на длине волны лазерного излучения во время облучения снижалась с 0,68 до 0,03, что оказывало влияние на параметры теплового источника.

С учетом изменения оптических констант пленки в зависимости от времени экспозиции была восстановлена толщина  $PbSeO_x$ , значение которой увеличивалось, и к 9-й секунде от начала облучения достигала толщины пленки. Рост оксидной фазы в пленке описывался по экспоненциальному закону, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Основываясь на результатах роста оксидной фазы в пленке, было проведено моделирование теплового источника, оценены максимальная температура ее градиент и смещение максимальной температуры с облучаемой поверхности на границу  $PbSe-PbSeO_x$ . Из результатов моделирования видно, что  $PbSeO_x$  поглощала меньше лазерного излучения и нагревалась медленнее, чем материал пленки. Из-за этого максимум температуры всегда находился на границе  $PbSe-PbSeO_x$ , а скорость роста температуры замедлялась спустя 6 с от начала облучения. К этому моменту времени толщина  $PbSeO_x$  составляла около 0,420 мкм, что составляло 2/3 от общей толщины пленки. Далее, скорость повышения температуры на

границе  $PbSe-PbSeO_x$  снижалась, из-за чего замедлялся и рост оксидной фазы. Причиной таких особенностей нагрева является повышение влияния оттока тепла в подложку при приближении оксидной фазы к ней. Уменьшение толщины пленки PbSe приводило к снижению поглощения лазерного излучения, что и становилось причиной замедления скорости нагревания пленки. При достижении сквозного окисления температура в зоне облучения нормализовалась и выходила в стационарный режим.

Результаты моделирования позволили объяснить ряд важных процессов, происходящих в пленке PbSe при лазерном облучении, в частности влияние окисления на оптические свойства пленки и температуру в зоне облучения. Поскольку отжиг пленок при лазерном облучении планируется использовать как альтернативу тепловой обработки в печи, то длительность облучения и плотность мощности падающего излучения станут ключевыми параметрами в подборе оптимальных условий обработки. Именно от режима облучения будет зависеть толщина оксидной фазы пленки и, следовательно, такие важные параметры фотодетекторов на их основе, как поглощательная способность и электронная проводимость.

#### Литература

1. Scheer R., Schock H.W. *Chalcogenide photovoltaics: physics, technology, and thin film devices*. Wiley, 2011. 384 p.
2. Gupta M.C., Harrison J.T., Islam M.T. Photoconductive PbSe thin films for infrared imaging // *Materials Advances*. 2021. V. 2. N 10. P. 3133–3160. <https://doi.org/10.1039/D0MA00965B>
3. Tsiulyanu D., Marian S., Liess H-D., Eisele I. Chalcogenide based gas sensors // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2003. V. 5. N 5. P. 1349–1354.
4. Khusayfan N.M., Khanfar H.K., Alharbi S.R.N. Fabrication and characterization of lead selenide thin film as X-ray sensors, photovoltaic devices and microwave resonators // *Applied Physics A*. 2023. V. 129. N 9. P. 639. <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06909-2>
5. Khusayfan N.M., Qasrawi A.F., Khanfar H.K., Alharbi S.R. Lead selenide thin films designed for laser sensing and visible light communications // *Silicon*. 2023. V. 15. N 16. P. 6971–6979. <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02554-9>
6. Tretyakova N.A. IR sensitization of PbSnSe films by heat treatment in air // *Inorganic Materials*. 2017. V. 53. N 10. P. 1005–1008. <https://doi.org/10.1134/s002016851710017x>
7. 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. N 5. P. 494–500. <https://doi.org/10.1023/a:1026399332312>
8. 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>
9. Olkhova A.A., Patrikeeva A.A., Dubkova M.A., Kuzmenko N.K., Nikonov N.V., Sergeev M.M. Comparison of CW NUV and pulse NIR laser influence on PbSe films photosensitivity // *Applied Sciences*. 2023. V. 13. N 4. P. 2396. <https://doi.org/10.3390/app13042396>
10. Сергеев М.М., Пушкарева А.Е., Греско В.Р. Моделирование теплового источника в пленке с наночастицами при воздействии ультракоротких лазерных импульсов // *Известия высших учебных заведений. Приборостроение*. 2024. Т. 67. № 7. С. 567–573. <https://doi.org/10.17586/0021-3454-2024-67-7-567-573>
11. Olkhova A., Patrikeeva A., Butyaeva M., Pushkareva A., Hassan V., Omelchenko P., Shulga B., Kozodaev D., Korepanov O., Bogdanov K., Pestov G., Sergeev M. Dynamics of lead selenide films

#### References

1. Scheer R., Schock H.W. *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. Wiley, 2011, 384 p.
2. Gupta M.C., Harrison J.T., Islam M.T. Photoconductive PbSe thin films for infrared imaging. *Materials Advances*, 2021, vol. 2, no. 10, pp. 3133–3160. <https://doi.org/10.1039/D0MA00965B>
3. Tsiulyanu D., Marian S., Liess H-D., Eisele I. Chalcogenide based gas sensors. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2003, vol. 5, no. 5, pp. 1349–1354.
4. Khusayfan N.M., Khanfar H.K., Alharbi S.R.N. Fabrication and characterization of lead selenide thin film as X-ray sensors, photovoltaic devices and microwave resonators. *Applied Physics A*, 2023, vol. 129, no. 9, pp. 639. <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06909-2>
5. Khusayfan N.M., Qasrawi A.F., Khanfar H.K., Alharbi S.R. Lead selenide thin films designed for laser sensing and visible light communications. *Silicon*, 2023, vol. 15, no. 16, pp. 6971–6979. <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02554-9>
6. Tretyakova N.A. IR sensitization of PbSnSe films by heat treatment in air. *Inorganic Materials*, 2017, vol. 53, no. 10, pp. 1005–1008. <https://doi.org/10.1134/s002016851710017x>
7. 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, vol. 29, no. 5, pp. 494–500. <https://doi.org/10.1023/a:1026399332312>
8. 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>
9. Olkhova A.A., Patrikeeva A.A., Dubkova M.A., Kuzmenko N.K., Nikonov N.V., Sergeev M.M. Comparison of CW NUV and pulse NIR laser influence on PbSe films photosensitivity. *Applied Sciences*, 2023, vol. 13, no. 4, pp. 2396. <https://doi.org/10.3390/app13042396>
10. Sergeev M.M., Pushkareva A.E., Gresko V.R. Modeling of a heat source in a film with nanoparticles under the action of ultrashort laser pulses. *Journal of Instrument Engineering*, 2024, vol. 67, no. 7, pp. 567–573. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/0021-3454-2024-67-7-567-573>
11. Olkhova A., Patrikeeva A., Butyaeva M., Pushkareva A., Hassan V., Omelchenko P., Shulga B., Kozodaev D., Korepanov O., Bogdanov K., Pestov G., Sergeev M. Dynamics of lead selenide films

- modification by laser annealing // *Physica B: Condensed Matter*, 2025, V. 698, P. 416771. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416771>
12. Miyamoto I., Horn A., Gottmann J. Local melting of glass material and its application to direct fusion welding by Ps-laser pulses // *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 2007, V. 2, N 1, P. 7–14. <https://doi.org/10.2961/jlmn.2007.01.0002>
  13. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 720 с.
  14. Palik E.D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 1985. V. 1, 804 p.
  15. Jang M.H., Yoo S.S., Kramer M.T., Dhar N.K., Gupta M.C. Electrical transport properties of sensitized PbSe thin films for IR imaging sensors // *Semiconductor Science and Technology*, 2019, V. 34, N 6, P. 065009. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab19e7>

#### Авторы

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

**Пушкарёва Александра Евгеньевна** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 12791000500](https://orcid.org/0000-0003-0082-984X), <https://orcid.org/0000-0003-0082-984X>, [aepushkareva@itmo.ru](mailto:aepushkareva@itmo.ru)

**Хассан Виктория** — инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, <https://orcid.org/0009-0005-4571-6461>, [victoriahas566@gmail.com](mailto:victoriahas566@gmail.com)

Статья поступила в редакцию 20.11.2024  
Одобрена после рецензирования 18.02.2025  
Принята к печати 21.03.2025

- modification by laser annealing. *Physica B: Condensed Matter*, 2025, vol. 698, pp. 416771. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416771>
12. Miyamoto I., Horn A., Gottmann J. Local melting of glass material and its application to direct fusion welding by Ps-laser pulses. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, 2007, vol. 2, no. 1, pp. 7–14. <https://doi.org/10.2961/jlmn.2007.01.0002>
  13. Born M., Wolf E. *Principles of Optics*. Pergamon Press, 1959, 852 p.
  14. Palik E.D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 1985, vol. 1, 804 p.
  15. Jang M.H., Yoo S.S., Kramer M.T., Dhar N.K., Gupta M.C. Electrical transport properties of sensitized PbSe thin films for IR imaging sensors. *Semiconductor Science and Technology*, 2019, vol. 34, no. 6, pp. 065009. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab19e7>

#### Authors

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

**Alexandra E. Pushkareva** — PhD, Senior Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 12791000500](https://orcid.org/0000-0003-0082-984X), <https://orcid.org/0000-0003-0082-984X>, [aepushkareva@itmo.ru](mailto:aepushkareva@itmo.ru)

**Viktoria Hassan** — Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0005-4571-6461>, [victoriahas566@gmail.com](mailto:victoriahas566@gmail.com)

Received 20.11.2024  
Approved after reviewing 18.02.2025  
Accepted 21.03.2025



Работа доступна по лицензии  
Creative Commons  
«Attribution-NonCommercial»