

к убыванию абсолютных значений  $A$  и  $B$ , как  $1/g$ , что ведет к уменьшению соотношения сигнал/шум. Сопоставление численных расчетов с параметрами установки ЛДИС [2, 6] показало, что для значений  $\rho$ ,  $\delta$ , характерных для 95%-ных биологических клеток культур ткани (штаммы  $L$ , МТР) и угла между опорным и референтным пучками ЛДИС  $\gamma < 5^\circ$  (размер клеток  $d > 10\lambda$ ), наиболее целесообразен выбор значений  $g = 4 \div 6$ .

Предложенная методика может быть использована при статистической обработке доплеровского сигнала в биологическом эксперименте с целью повышения ее информативности и точности. Приведенные результаты могут быть также полезны при аппаратурной настройке доплеровских установок с опорным пучком.

Авторы выражают благодарность Л. А. Андрианову и В. С. Киричуку за полезные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Янков В. П. Исследование параметров аэрозольных частиц в измерительном объеме ЛДИСа.— В кн.: Лазерное доплеровское измерение скорости газовых потоков. Рассеивающие частицы. Аэродинамические исследования, № 2. Вып. 1755. М., изд. ЦАГИ, 1976.
2. Андрианов Л. А., Кудрявцев М. Б. Использование метода лазерной доплеровской спектроскопии в седиментационном анализе. Препринт, № 44. Новосибирск, изд. ИАНЭ, 1977.
3. Adrian R. J., Orloff K. L. Laser anemometer signals: visibility characteristics and application to particle sizing.— "Appl. Opt.", 1977, vol. 16, N 3, p. 677.
4. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М., ИЛ, 1961.
5. Буренков В. И., Копелевич О. В., Шифрин К. С. Рассеяние света крупными частицами с показателем преломления, близким к единице.— «Изв. АН СССР. Сер. ФАО», 1975, т. 11, № 8, с. 828.
6. Андрианов Л. А., Кудрявцев М. Б. Способ седиментационного анализа.— Авт. свид-во № 488118, БИ, 1975, № 38.
7. Шифрин К. С. Рассеяние света в мутной среде. М.— Л., Гос. изд. техн.-теор. лит., 1951.
8. Уиттекер Э. Т., Ватсон Д. Н. Курс современного анализа. Ч. II. М., Физматгиз, 1963.
9. Chu W. P., Robinson D. M. Scattering from a moving spherical particle by two crossed coherent plane waves.— "Appl. Opt.", 1977, vol. 16, N 3, p. 619.

*Поступила в редакцию 3 января 1978 г.;  
окончательный вариант — 2 июня 1978 г.*

УДК 539.216 : 537.311.33 : 535.34

**В. А. ГРИЦЕНКО, Е. Е. МЕЕРСОН, Я. О. РОЙЗИН,  
К. К. СВИТАШЕВ**  
(Новосибирск)

#### **ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ — НЕМЕТАЛЛ В ПЛЕНКАХ ОКСИ ВОЛЬФРАМА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СТЕПЕНИ ОКРАСКИ**

Электрохромный эффект в пленках  $WO_3$  привлекает в последнее время внимание исследователей в связи с перспективами использования таких пленок в качестве основы малогабаритных дисплеев, управляемых транспарантов для записи голограмм, элементов памяти и др. [1—3]. Уже существующие приборы такого типа превосходят аналогичные

устройства на жидких кристаллах по качеству изображения и надежности.

При увеличении степени окраски пленок  $WO_3$  наблюдается увеличение проводимости на постоянном сигнале. В работе [4] этот эффект интерпретировался на основе теории протекания, однако такое объяснение было подвергнуто критике [5]. Увеличение проводимости при увеличении степени окраски объяснялось прыжковым механизмом [5]. В настоящей работе приведены экспериментальные данные по исследованию проводимости  $WO_3$  на постоянном и переменном сигналах. Полученные нами результаты свидетельствуют о неприменимости модели прыжковой проводимости.

Для интерпретации экспериментальных данных предлагается модель, учитывающая перекрытие потенциалов глубоких центров. В рамках этой модели легко объяснить переход металл — неметалл в  $WO_3$  при изменении степени окраски.

Пленки  $WO_3$  получались термическим напылением в вакууме ( $5 \cdot 10^{-6}$  тор) на подогретые ( $200-300^\circ C$ ) кремниевые, сапфировые, стеклянные и металлические подложки. Толщины пленок лежали в пределах  $0,1-3$  мкм. Все полученные пленки были частично текстурированными, но тем не менее обладали электрохромными свойствами. Образцы на неметаллических подложках окрашивались в 20%-ном водном растворе серной кислоты химическим способом (травление индия) [6] до насыщения — достижения однородной окраски. Нужная степень прозрачности достигалась последующим отжигом образцов на воздухе при  $T=120-140^\circ C$ . Заданное состояние окраски сохранялось в течение, по крайней мере, двух месяцев при хранении на воздухе. Спектры поглощения в диапазоне  $0,2-4,5$  мкм записывались с помощью спектрофотометров DS-402G; "Specord UV-Vis", СДЛ-1.

На рис. 1 представлены результаты измерения для образцов на сапфировых подложках с различной степенью окраски. Характерным является наличие размытой полосы поглощения с максимумом в области 1 мкм, который при увеличении интенсивности окраски сдвигается в область более коротких волн. Как видно из рисунка, полоса поглощения простирается вплоть до длин волн порядка 4 мкм.

Эллипсометрические измерения ( $\lambda=632,8$  нм) обесцвеченных пленок  $WO_3$  на кремнии позволили определить значения показателя преломления ( $n=2,35-2,45$ ), которые совпадают с данными, полученными интерференционным методом в [3].

Сопоставление результатов измерения проводимости пленок  $WO_3$  четырехзондовым и двухзондовым методами показало, что результаты не отличаются во всем исследованном диапазоне величин удельной проводимости ( $10^{-8}-10^2$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ). Полученные данные свидетельствуют о том, что напыленные на поверхность  $WO_3$  алюминиевые контакты не ограничивают величины проводимости. (Ниже будет показано на основе результатов измерений в МИМ-структурах Al— $WO_3$ —Al на постоянном

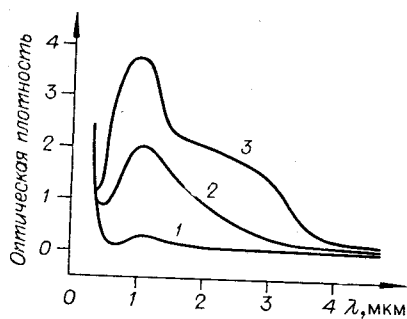


Рис. 1. Спектры пропускания образцов на сапфировых подложках с различной степенью окраски,  $d=0,8$  мкм:

1 — исходный, 2 — с промежуточной степенью окраски, 3 — окрашенный до насыщения.

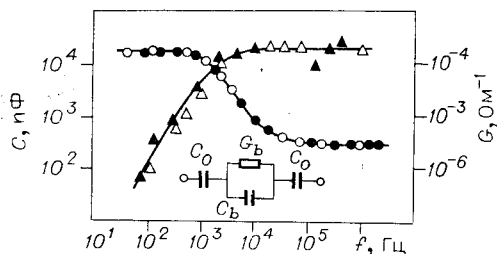
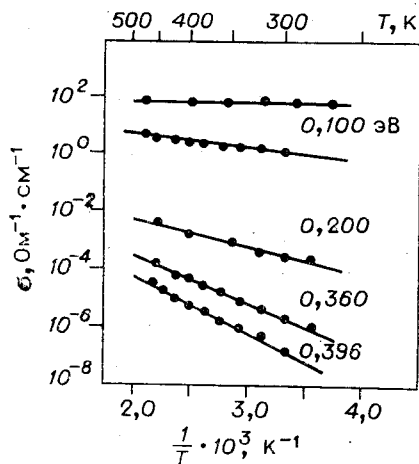


Рис. 3. Частотная зависимость емкости  $C$  и проводимости  $G$  структуры  $\text{Al}-\text{WO}_3-\text{Al}$ ,  $d=0,8$  мкм:

● — емкости; ▲ — проводимость; ○, △ — результаты расчета  $C$  и  $G$  из эквивалентной схемы структуры (см. вставку на рис. 3).

Рис. 2. Зависимости удельной проводимости  $\sigma$  от обратной температуры для разной степени окраски образцов,  $d=0,15$  мкм. Цифрами обозначены значения энергий активации.

и переменном сигнале, что на контактах  $\text{Al}-\text{WO}_3$  имеются шоттковские слои истощения).

На рис. 2 представлены зависимости удельной проводимости  $\sigma$  как функции температуры и степени окраски, полученные двухзондовым методом (расстояние между напыленными полосками  $\text{Al}-0,3$  мм). Было обнаружено, что при увеличении степени окраски (оптической плотности) наблюдается переход от активационной проводимости к металлической. Средняя энергия активации зависит от степени окраски и уменьшается с увеличением последней подобно тому, как это наблюдалось в [7]. Максимальное значение энергии активации в наших экспериментах ( $\approx 0,4$  эВ) значительно меньше половины ширины запрещенной зоны  $\text{WO}_3$  ( $\approx 3,5$  эВ), поэтому проводимость  $\text{WO}_3$  не является собственной, а связана, по-видимому с локализованными состояниями.

На рис. 3 приведены результаты измерений емкости и параллельной проводимости системы  $\text{Al}-\text{WO}_3-\text{Al}$  (площадь верхних электродов  $5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>). Измерения проводились на малом переменном сигнале ( $< 30$  мВ) в диапазоне частот  $50$  Гц  $\div$   $5$  МГц. Было обнаружено, что значение емкости в области низких частот не зависит от толщины образца и имеет аномально-высокое значение, в то время как высокочастотная емкость уменьшается обратно пропорционально толщине. Результаты измерений хорошо описываются приведенной на рис. 3 эквивалентной схемой, где  $C_0$  — емкость шоттковского слоя истощения;  $C_b$ ,  $G_b$  — емкость и проводимость объема образца. Для пленки (см. рис. 3)  $C_0=35000$  пФ,  $C_b=270$  пФ,  $G_b=2 \cdot 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>,  $T=295$  К. Аналогичная эквивалентная схема использовалась в [8] для объяснения частотной дисперсии емкости и проводимости пленок  $\text{MoO}_3$ . Значения проводимости объема образца на переменном сигнале  $G_b$  и ее энергия активации хорошо коррелируют с результатами измерений проводимости четырехзондовым методом. В случае когда исследуется поперечная проводимость пленок  $\text{WO}_3$  на постоянном сигнале, регистрируются значительно меньшие токи, чем можно было бы ожидать на основании измерений о четырехзондовым методом. Этот результат подтверждает вывод об образовании потенциальных барьеров Шоттки на контактах. Низкочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , рассчитанная из результатов таких экспериментов, составляет величину  $\epsilon \approx 50$  и не зависит от степени окраски. Используя низкочастотное значение емкости («полка» в области низких частот), можно на основании формулы емкости шоттковского барьера

$$C_0 = \sqrt{\epsilon \epsilon_0 N / (2 \Delta \phi)},$$

где  $\Delta\Phi$  — падение потенциала на шоттковском слое истощения, оценить значение концентрации глубоких центров  $N$ . Например, для образца, экспериментальные данные для которого представлены на рис. 3 (слабая окраска), полагая  $\Delta\Phi \approx 1$  эВ, получим  $N \approx 7 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Обнаружено, что с увеличением окраски значение  $C_0$  увеличивается. Это свидетельствует о том, что в процессе окраски в слой истощения вводятся дополнительные глубокие центры.

Цифры в скобках указывают на то, что значения  $N$  являются большими. Энергия активации за счет взаимодействия центров

$$\sigma = e\mu f(N) \exp[-\Phi - \Delta\Phi(N)/(kT)],$$

где  $f(N)$  — функция, характеризующая степень компенсации образца и слабо (по сравнению с экспонентой) зависящая от  $N$ ;  $\Phi$  — энергия активации изолированного центра;  $\Delta\Phi$  — уменьшение эффективной энергии активации за счет взаимодействия центров.

Для случая кулоновских потенциалов

$$\Delta\Phi(N) = e^2 N^{1/3} / (\pi \epsilon_{\text{опт}} \epsilon_0)$$

( $\epsilon_{\text{опт}} = n^2$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость) уменьшение энергии активации пропорционально корню кубическому из концентрации глубоких центров, вводимых в пленку при окраске.

Переход к металлической проводимости в такой модели объясняется уменьшением расстояния между центрами так, что становится возможным прямое туннелирование. Действительно, для сильноокрашенных образцов (верхняя прямая, рис. 2) концентрация подвижных носителей заряда  $n_s = \sigma/e\mu = 5 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, где использовано значение подвижности электронов  $\mu = 0,12$  см<sup>2</sup>/В·с, полученное нами по методу движения фронта окраски [6]. Среднее расстояние между центрами, которое по порядку величины равно  $n_s^{-1/3}$ , составляет менее нанометра.

Отметим, что при понижении температуры энергия активации монотонно уменьшается, что можно объяснить переходом от активационной проводимости к термически облегченному туннелированию [9].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Deb S. K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxides.— "Phil. Mag.", 1973, vol. 27, p. 801.
2. Green M., Smith W. C., Weiner J. A. A solid state electronic cell — the  $\text{RbAg}_4\text{J}_5/\text{WO}_3$  system.— "Thin Sol. Films", 1976, vol. 38, p. 89.
3. Faughnan B. W., Crandell R. S., Heyman P. M. Electrochromism in  $\text{WO}_3$  amorphous films.— "RCA Rev.", 1975, vol. 36, p. 177.
4. Webman I., Jortner J., Cohen M. H. Electronic transport in alcoli — tungsten bronzes.— "Phys. Rev.", 1976, vol. B13, p. 713.
5. Crandall R. S., Faughnan B. W. Electronic transport in amorphous  $\text{H}_2\text{WO}_3$ .— "Phys. Rev. Lett.", 1977, vol. 39, p. 232.
6. Crandall R. S., Faughnan B. W. Measurements of the diffusion coefficient of electrons in  $\text{WO}_3$  films.— "Appl. Phys. Lett.", 1975, vol. 26, p. 120.
7. Клявинш Я. Е., Лусис Г. С. Электропроводность электрохромных пленок  $\text{WO}_3$ .— В кн.: Физика стеклообразующих систем. Рига, 1976, с. 102. (Учен. зап. Лат. ГУ им. Стучки. Вып. 4.)

8. Simmons J. G., Nadkarni G. S., Lancaster M. C. Alternating current electrical properties of highly doped insulating films.— "J. Appl. Phys.", 1970, vol. 41, p. 538.  
9. Hill R. M. Poole-Frenkel conduction of amorphous solids.— "Phil. Mag.", 1971, vol. 23, p. 59.

Поступила в редакцию 25 мая 1978 г.;  
окончательный вариант — 28 августа 1978 г.

УДК 539.213

А. Н. КЛИМИН, В. Г. ЦУКЕРМАН  
(Новосибирск)

## ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ НАПЫЛЕННЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА МЫШЬЯКА

Возможность селективного растворения халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) позволяет использовать эти материалы для формирования рельефных фазовых объектов (голограмм, фазовых фильтров, элементов интегральной оптики) и осуществлять их тиражирование. Чувствительность к электромагнитному излучению не только видимой, но и рентгеновской области [1], а также к электронному пучку [2] делает ХСП перспективными для применения в качестве высокоразрешающего фоторезиста в рентгеновской и электронной литографии. Наряду с прикладным значением исследование селективного растворения интересно также с точки зрения изучения механизма фото-структурных превращений в ХСП [3].

В данной работе приводятся результаты исследования изменения скорости растворения напыленных пленок  $As_2S_3$ , подвергнутых термическому и световому воздействиям, в сравнении с изменением их оптических свойств.

**Методика эксперимента.** В качестве растворителей ХСП использовались щелочь (NaOH), диметиламин (ДМА) и диэтиламин (ДЭА). Пленочные образцы толщиной 3—4 мкм готовились электронно-лучевым испарением в вакууме слитка состава  $As_2S_3$  на полированные стеклянные подложки. Облучение производилось с помощью аргонового лазера ( $\lambda=0,51$  мкм). Перед растворением облученных пленок на интерференционном микроскопе измерялась величина изменения показателя преломления  $\Delta n$  на длине волны 0,59 мкм. Степень селективности растворения определялась путем измерения высоты рельефа  $\Delta H$  на границе облученного и необлученного участков пленки.

По аналогии с фоторезистами в случае уменьшения скорости растворения пленок после облучения селективное растворение считалось негативным, и наоборот, в случае увеличения — позитивным. Хранение образцов в полной темноте при комнатной температуре сроком до одной недели не приводило к заметному изменению скорости растворения. При получении экспозиционных зависимостей селективного растворения (зависимость  $\Delta H$  от экспозиции) особое внимание обращалось на предохранение образцов от неконтролируемой засветки, которая, как будет показано ниже, может привести к изменению знака селективного растворения.

**Результаты эксперимента.** Скорость растворения необлученных пленок в щелочи возрастала с увеличением ее концентрации, которая изменялась в диапазоне от 0,03 до 0,33 н. При больших концентрациях состояние пленок после растворения было слишком плохим, чтобы проводить