

Величина $[Tl^0]$ в довольно широких пределах пропорциональна дозе облучения $[^2]$, поэтому, экстраполируя к нулю дозовую зависимость величины $[V_k^p]/[V_k^a]$, мы можем оценить вклад рекомбинаций в генетических парах.

Таким образом, для оценки доли генетических пар мы должны измерить дозовую зависимость величины $[V_k^p]/[V_k^a]$ при возбуждении образца фотонами разной энергии.

Эксперимент ставился следующим образом. Образец KCl-Tl (0.04 мол. % в образце) при 80 К возбуждался различными дозами монохроматической радиации из области 8.5—10.5 эв,³ выделяемой из излучения проточной водородной лампы вакуумным монохроматором ВМР-2. После прекращения возбуждения измерялось термовысвечивание (скорость нагрева 0.1 град/с, свечение регистрировалось фотомножителем ФЭУ-39, см. рисунок, а).

Величины $[V_k^p]$ и $[V_k^a]$ могут быть выражены через светосуммы соответствующих пиков термовысвечивания S_1 и S_2

$$[V_k^p] = k_1 S_1; [V_k^a] = k_2 S_2.$$

Подставляя эти выражения в (3) и учитывая, что в нашем случае $k_1 \approx k_2 [^2]$, получаем возможность оценить доли генетических пар по экспериментально измеряемым значениям светосумм первого и второго пиков термовысвечивания.

Видно, что доля генетических пар $\{V_k - Tl^0\}$ (отрезки, отсекаемые от оси ординат, см. рисунок, б) падает с увеличением энергии возбуждающего фотона. Этот результат можно рассматривать как еще одно экспериментальное проявление зависимости величины разлета компонентов электронно-дырочной пары от энергии возбуждающего фотона.

Литература

- [1] E. D. Aluker, D. J. Lusis. Phys. Stat. Sol. (a), 19, 759, 1973.
- [2] Э. Д. Алукер. Автореф. докт. дисс., Тарту, 1973.
- [3] C. J. Delbecq, A. K. Ghosh, P. H. Yuster. Phys. Rev., 151, 599, 1966.
- [4] D. M. Roessler, N. G. Walker. Phys. Rev., 166, 599, 1968.

Поступило в Редакцию 13 мая 1975 г.

УДК 541.65

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ, СОДЕРЖАЩИХ СЕЛЕНИД МОЛИБДЕНА И ОКИСЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ IV И V ГРУПП

Б. П. Крыжановский и Б. М. Круглов

Ранее было показано [1], что тонкие слои сульфида молибдена, полученные на плавном кварце двухстадийным химическим способом, обладают высоким показателем преломления (3—3.5) и прозрачны в области длин волн свыше 2 мкм. Представляло интерес получить этим же способом слои селенида молибдена. Для этой цели на поверхность плавяного кварца наносились слои трехоксида молибдена путем гидролиза пятихлористого молибдена, растворенного в спирте [2], которые затем обрабатывались в парах селена в слабом токе водорода при температурах 600—800° С. Опыт показал, что независимо от толщины исходного слоя трехоксида молибдена (0.02—0.1 мкм), температуры и времени обработки не удается получить оптически однородные покрытия. Слои сильно поглощают и рассеивают в видимой части спектра и имеют вид мутного налета. К тому же полученные при 600° С покрытия обладают высокой электропроводностью (до $10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). По-видимому, наряду с образованием селенида происходит восстановление MoO_3 до металла и низших окислов, имеющих большие значения электропроводности.

В связи с этим дальнейшие опыты проводились с микрокомпозиционными покрытиями состава $\text{MoO}_3 - \text{DO}$, где $\text{DO} = \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{HfO}_2, \text{Ta}_2\text{O}_5, \text{Nb}_2\text{O}_5$. Поскольку в области температур ниже 900° С с селеном взаимодействует лишь MoO_3 , а остальные перечисленные выше окислы при этом остаются неизменными, то после обработки в парах селена при 700—800° С (в токе водорода) следовало ожидать образования микрокомпозиционных покрытий состава $\text{MoSe}_2 - \text{DO}$. Аналогичный способ был ранее использован для получения покрытий, содержащих смесь металлического молибдена и окислы [2], нитридов и окислов [3-4].

³ 8.5 эВ — начало переходов зона—зона в KCl [4].

Для получения исходных покрытий были приготовлены 0.25—0.5 М растворы пятихлористого молибдена, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$, $TaCl_5$, $NbCl_5$ в осушенном 98.5%-м этиловом спирте. После смешивания раствора $MoCl_5$ с любым из перечисленных выше растворов в любом соотношении и 5-суточной выдержки раствора смеси для стабилизации можно было получать на поверхности плавленого кварца марки КИ (образцы $\phi 35$ мм) оптически однородные покрытия MoO_3-DO с за-

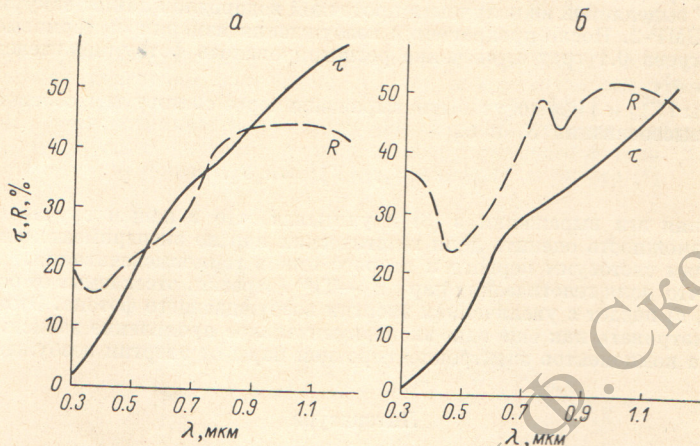


Рис. 1. Светопропускание τ и отражение R слоев разного состава.

$a - MoSe_2-SiO_2$, $b - MoSe_2-TiO_2$.

данной концентрацией составляющих компонентов. Для нанесения покрытий использовался станок для химического просветления СП-150 М. Толщина исходных покрытий (геометрическая) лежала в пределах 0.02—0.1 мкм. Обработка в парах селена в токе водорода производилась при температурах от 450 до 900° С. Опыт показал, что в интервале температур 450—650° С образуются покрытия, в которых наряду с селенидом молибдена содержатся низшие окислы молибдена и металлический молибден. Полного образования селенида не происходит. Соответственно полученные в этом интервале температур покрытия обладают заметным поглощением в инфракрасной области спектра и высокой электропроводностью (до 10^2 Ом·см⁻¹). Обработка в интервале температур 750—900° С также приводила к образованию слоев с повышенным поглощением. Наиболее оптимальной для полного взаимодействия трехоксида молибдена с селеном оказалась температура, равная 700° С, и время обработки в течение 1—1.5 ч.

Увеличение времени обработки практически не влияло на свойства покрытий. После обработки образцов с покрытиями производилось измерение электропроводности, пропускания и отражения в области 0.3—1.4 мкм и вычислялся «коэффициент прозрачности» [$\tau/(1-R)$].

На рис. 1 показаны спектральное пропускание и отражение слоев $MoSe_2-SiO_2$ и $MoSe_2-TiO_2$, содержащих в своем составе 60 мол.% селенида молибдена. Коэффициент отражения этих покрытий достигает 45 и 55% соответственно. Более высокое отражение во втором случае (рис. 1, a) объясняется более высоким показателем преломления окисного компонента покрытия (2.2 для TiO_2 против 1.45 для SiO_2). Пропускание покрытий монотонно повышается с увеличением длины волны от 0.3 и при $\lambda > 1.2$ мкм они практически прозрачны. Аналогичная картина наблюдается и для покрытий состава $MoSe_2-ZrO_2$, $MoSe_2-HfO_2$, $MoSe_2-Ta_2O_5$, $MoSe_2-Nb_2O_5$. Это хорошо иллюстрирует рис. 2, где показана область спектральных значений величины $\tau/(1-R)$ для покрытий, содержащих 60 мол.% селенида молибдена.

Рис. 2. Область спектральных значений величины $\tau/(1-R)$ для слоев $MoSe_2-DO$ ($DO=SiO_2, TiO_2, ZrO_2, HfO_2, Ta_2O_5, Nb_2O_5$).

Следует отметить, что по мере уменьшения содержания селенида молибдена в покрытии ниже 60 мол.% поглощение в области 0.3—1.2 мкм уменьшается, снижается коэффициент отражения вследствие уменьшения показателя преломления. Повышение

содержания MoSe_2 до 75 мол. % влечет за собой увеличение поглощения, однако в области $\lambda > 1.2$ мкм покрытие остается прозрачным.

Покрытия MoSe_2 -DO (60 мол. % MoSe_2) обладают достаточно высокой проводимостью ($\sim 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$), что, по-видимому, связано с частичным нарушением стехиометрии селенида молибдена, однако это обстоятельство не сказывается на прозрачности в инфракрасной области спектра.

Химическая устойчивость полученных покрытий довольно высока: после 10-суточного пребывания в атмосфере с 98%-й относительной влажностью при 40°C внешний вид и оптические свойства не изменились. Покрытия устойчивы при нагреве до 150°C . При более высоких температурах происходит постепенное окисление селенида молибдена до трехоксида и состав покрытия приближается к MoO_3 -DO. Процесс сопровождается повышением прозрачности покрытия в области 0.3—1.2 мкм.

Аналогично сульфиду молибдена, близкому по структуре к графиту, MoSe_2 обладает малой твердостью, однако микрокомпозиционные покрытия MoSe_2 -DO достаточно прочны, их можно отнести к II группе механической прочности оптических покрытий. Можно предполагать, что в составе покрытия MoSe_2 -DO окисел служит связующим скелетом, повышающим прочность.

Покрытия на основе селенида молибдена могут представить интерес для создания светоделителей для инфракрасной области спектра.

Литература

- [1] Б. П. Крыжановский, Б. М. Круглов. *Опт. и спектр.*, 39, 124, 1975.
- [2] Б. П. Крыжановский, Б. М. Круглов. *Опт.-механич. промышл.*, №, 5, 40, 1974.
- [3] Б. П. Крыжановский, Л. А. Черезова. *Опт. и спектр.*, 30, 358, 1971.
- [4] Б. П. Крыжановский, Л. А. Черезова. *Опт. и спектр.*, 34, 414, 1973.

Поступило в Редакцию 19 мая 1975 г.

УДК 535.373

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПОЛОЖЕНИЕ ТРИПЛЕТНОГО УРОВНЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В. А. Волошин, А. И. Савуцкий и А. И. Касьянов

Известно, что триплетный уровень играет решающую роль во внутримолекулярном переносе энергии. Если энергия триплетного уровня больше энергии люминесцирующего уровня редкоземельного иона, то наблюдается яркое дискретное свечение, обусловленное $f-f$ -переходами. Если же энергия триплетного уровня меньше энергии люминесцирующего уровня, наблюдается широкополосное триплет-синглетное свечение при низкой температуре. Ясно поэтому, что изменение положения триплетного уровня под влиянием давления должно сильно сказываться на величине квантового выхода.

Характер изменения квантового выхода (рис. 1) полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ люминесценции

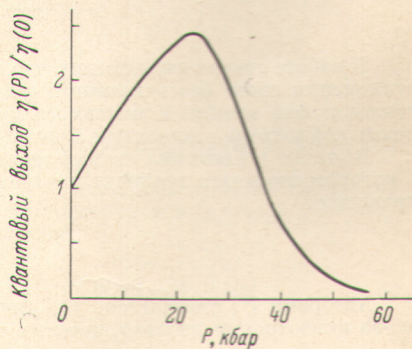


Рис. 1. Изменение с давлением квантового выхода люминесценции EuV_4NPr с уровня 5D_0 .

бензоилацетоната европия может быть объяснен, если допустить, что энергия триплетного уровня уменьшилась приблизительно на 1500 см^{-1} (при повышении давления до 55 кбар).

Для того чтобы проверить достоверность этого предположения, нами был исследован характер изменения триплетного уровня бензоилацетоната гадолиния при повышении давления до 25 кбар при температуре 78 К. Результаты приведены на рис. 2.