

ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ  
СУЛЬФИДА БАРИЯ

Т. Н. СТРОГАНОВА, В. А. СОКОЛОВ

В литературе до сих пор не встречалось данных о люминесценции монокристаллов сульфида бария, по-видимому, потому, что получение их обычными методами связано с большими трудностями. Во-первых, само соединение  $BaS$  очень неустойчиво. Содержание влаги в атмосфере ведет к разложению его с образованием окисла щелочноземельного металла, сероводорода, сернистого газа и свободной серы. Во-вторых, сульфид бария относится к числу тугоплавких соединений. Температура плавления его равна  $2205^{\circ}C$ . В-третьих, по сравнению, например, с сульфидом цинка,  $BaS$  намного тяжелее и, следовательно, температура возгонки его выше температуры возгонки  $ZnS$ . По указанным причинам методы выращивания кристаллов сульфида бария из расплава или из газовой фазы практически трудно осуществимы.

Нами были получены кристаллы  $BaS$  из гипосульфита бария ( $BaS_2O_3$ ), который предварительно прогревался при температуре  $\sim 500^{\circ}C$ . При нагревании происходит реакция разложения гипосульфита на  $BaS$ ,  $BaSO_4$  и  $SO_2$ . Одновременно с нагреванием производилась откачка воздуха и газообразных продуктов разложения из ампулы. Когда вакуум достигал порядка  $10^{-2}$  мм рт. ст., в ампулу вводился иод из расчета 5 мг на  $1\text{ см}^3$  объема ампулы (в отсутствие иода кристаллы не растут). После этого ампула запаивалась и находилась в течение длительного времени при комнатной температуре. В этих условиях для образования кристаллов необходимо время порядка 2—3 месяца. Кристаллы образовывались в самой шихте и имели размеры от  $0,2\text{ мм} \times 0,5\text{ мм}$  до  $7\text{ мм} \times 8\text{ мм}$ . Кристаллы имели желтоватый оттенок из-за внедрения иода в решетку. На открытом воздухе кристаллы постепенно обесцвечивались. В местах скопления иода на поверхности обесцвеченного кристалла видны макроскопические поры, которые делали поверхность кристалла шероховатой. Кристаллы были стойки к термообработке. Результаты по выращиванию кристаллов  $BaS$  были воспроизводимы.

Рентгенографический анализ показал, что полученные кристаллы являются действительно монокристаллическими образованиями с кубической структурой, свойственной сульфиду бария. Следов других соединений обнаружено не было.

Под действием ультрафиолетового света ( $\lambda_{\text{макс.}} = 365\text{ nm}$ ) кристаллы фотолюминесцировали желто-оранжевым цветом. Для сравнения

были сняты спектры фотолюминесценции монокристаллического и порошкообразного сульфида бария. Порошок BaS был получен из карбоната бария ( $\text{BaCO}_3$ ), который прокаливался в фарфоровой лодочке при температуре  $900^\circ\text{C}$  в потоке водорода и сероводорода в течение двух часов и затем медленно охлаждался в потоке водорода. Рентгенографический анализ показал, что полученные таким образом порошки обладают структурными свойствами, характерными для BaS. Спектры фотолюминесценции кристаллов и порошков приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, спектры их тождественны. Максимумы полос излучения лежат при  $\lambda \approx 610 \text{ нм}$ .

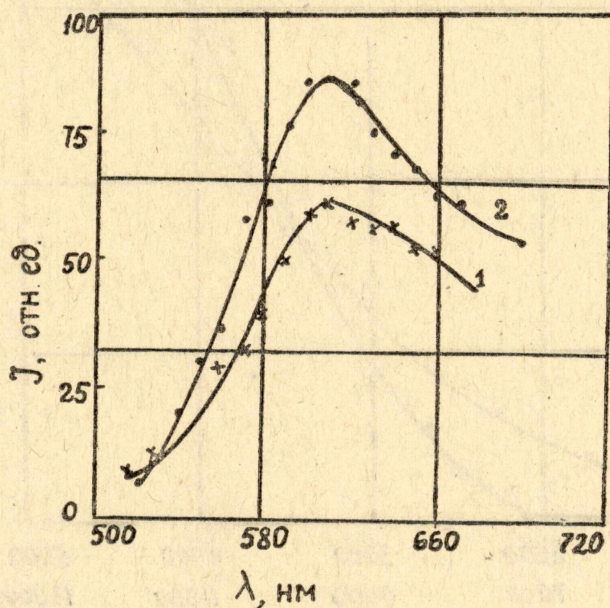


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции монокристаллического (1) и порошкообразного (2) сульфида бария

Таким образом, рентгеноструктурный анализ, а также тождественность спектров свечения порошкообразного и кристаллического сульфида бария доказывают, что описанные выше кристаллы являются действительно монокристаллами BaS.

Кристаллы сульфида бария с наплавленными индиевыми электродами, помещенные в силиконовое масло, светились в переменном и постоянном электрических полях. В постоянном поле свечение во много раз было слабее, чем в переменном. Спектр свечения кристаллов в электрическом поле совпадал со спектром фотолюминесценции. Наиболее яркое свечение наблюдалось у электродов. На рис. 2 приведены зависимости средней яркости. В электролюминесценции кристалла от напряжения  $U$  для случая возбуждения переменным (1) и постоянным (2) полем. В случае переменного поля эту зависимость можно удовлетворительно описать законом:  $B \sim \exp\left(-\frac{\theta}{\sqrt{u}}\right)$ .

Свечение сульфида бария под действием различных видов возбуждения, по-видимому, связано с активацией его сверхстехиометрическим барием. На такую способность самоактивации порошкообразного сульфида бария указывалось в работе [1], в которой определялась концентрация сверхстехиометрического бария в зависимости от условий термооб-

работки порошка. В нашем случае для монокристаллов BaS образованию сверхстехиометрического бария, а также образованию дефектов, ответственных за свечение, может, по-видимому, способствовать внедрение в кристаллическую решетку атомов иода.

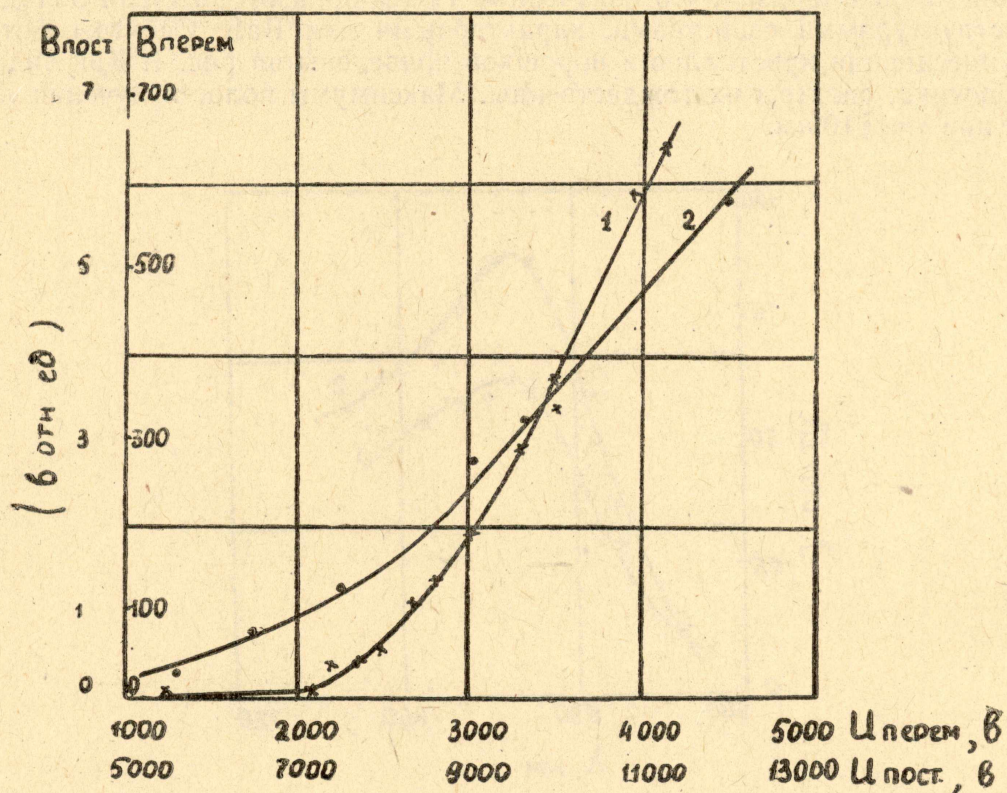


Рис. 2. Зависимость средней яркости электролюминесценции монокристалла BaS от напряжения при возбуждении переменным (1) и постоянным (2) полями

#### ЛИТЕРАТУРА

И. П. В. Ковтуненко, Б. В. Кондаков, Б. П. Никонов. Тр. Москов. химико-технологического ин-та им. Д. И. Менделеева. Вып. XXXI. М., 1960.