

УДК 535.37 : 546.47

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ
ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ ЦИНК-СУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

А. М. Гурвич

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1495
II. Активаторы и соактиваторы	1496
1. Активаторы и соактиваторы	1496
2. Ассоциация активаторов и соактиваторов	1503
III. Центры свечения «самоактивированных» люминофоров	1505
IV. Центры свечения люминофоров, активированных медью и серебром	1511
V. «Непрямая» активация и структура центров свечения	1519

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия сульфидных люминофоров типа ZnS — одна из важных и весьма интересных областей химии твердого тела *. Высокий энергетический выход люминесценции при различных способах возбуждения и необычайное разнообразие свойств этого класса кристаллофосфоров обеспечивает ему широкое техническое применение, в частности в телевизорах, радиолокаторах, осциллографах, электронно-оптических преобразователях, рентгеновских экранах, электролюминесцентных источниках света, электронных микроскопах, дозиметрах и детекторах различных излучений и т. п. Относящиеся к этому же классу материалы кристаллы CdS принадлежат к числу наиболее чувствительных фотопроводников.

Еще в конце XIX — начале XX столетия стало известно, что оба свойства кристаллических сульфидов — люминесценция и фотопроводимость — зависят от присутствия весьма незначительных примесей. Эффективность трансформации поглощенной энергии излучений в видимый свет, спектральный состав которого определяется природой примеси — так называемого активатора — указывала на то, что имеет место передача энергии от мест, в которых она поглощается, к местам расположения активатора. Так появилось представление о центрах свечения как образованиях, в которых происходит акт излучения. Способность кристаллов ZnS и CdS эффективно передавать поглощенную энергию центрам свечения определяет одновременно высокую энергетическую отдачу люминесценции, высокую фотопроводимость и чрезвычайно большую чувствительность люминофоров этого класса к ряду примесей, которые уже при содержании 10^{-6} — 10^{-8} г/г сульфида заметно сказываются на оптических свойствах люминофора.

Выяснение природы центров свечения и связи оптических свойств люминофоров со структурой центров, как часть более общей задачи установления связи между свойствами вещества и его атомно-молекулярной структурой, является центральной проблемой люминесценции и

* Впервые люминесцирующие кристаллы сульфида цинка 100 лет назад получил Сидо в лаборатории Сент-Клер-Девилля.

имеет важное значение для развития химии и физики твердого тела. Между тем интенсивные исследования в этом направлении были начаты лишь в конце 40-х годов, когда изучение кинетики люминесценции и сопровождающего ее внутреннего фотоэффекта привело на базе использования зонной модели твердого тела к созданию довольно стройной картины природы физических явлений, происходящих при люминесценции цинк-сульфидных светосоставов. Исследования, выполненные в течение последних 15—20 лет и развивающиеся до настоящего времени, существенно изменили наши представления о природе центров свечения и процессах их образования, показав в то же время, что решение этой задачи в значительно большей степени является предметом забот химиков, чем это можно было ранее предполагать. Вместе с тем остается еще много трудностей, связанных, в частности, с исключительно сильным влиянием на оптические свойства цинк-сульфидных люминофоров ряда примесей, содержание которых в сульфидах не поддается аналитическому контролю с должной степенью точности, а также с недостаточной изученностью природы структурных дефектов и их роли в образовании сульфидных люминофоров. Положение усугубляется тем, что обилие литературы и тесное переплетение химии и физики приводит к тому, что ряд авторов, интерпретируя результаты своих исследований, оставляет без внимания множество других фактов, сообщенных в ранее опубликованных работах. Это служит источником многих неясностей и противоречий в многочисленных работах, посвященных рассматриваемой проблеме. Поэтому опубликование обзора, содержащего анализ работ всех основных школ и направлений,— весьма актуальная задача. Попытке решить ее и посвящена данная статья. Следует сделать оговорку, что мы будем рассматривать не все вопросы, имеющие отношение к данной проблеме. Дело в том, что в цинк-сульфидных фосфорах есть центры двух типов. Одни из них, например, центры, образованные ионами марганца и редкоземельных элементов, дают излучение в результате электронных переходов внутри самого иона активатора (так называемая «прямая активация»). Излучение центров второго типа не является в такой же мере характерным для данного активатора. Например, ZnS-люминофоры, активированные столь различными примесями, как Ag, Cu, Al и Cl, могут при определенных условиях получения давать голубое излучение весьма близкого спектрального состава. В этом случае наблюдаемое излучение нельзя приписать электронным переходам внутри ионов (атомов) активатора. Этот второй тип центров является наиболее специфичным для цинк-сульфидных люминофоров, наиболее важным с утилитарной точки зрения, наиболее детально изучаемым и наименее познанным. Именно этот тип центров и будет предметом рассмотрения в данной статье.

II. АКТИВАТОРЫ И СОАКТИВАТОРЫ

1. Активаторные центры свечения

Вначале центры свечения рассматривали как довольно крупные образования из большого числа атомов, однако к началу 30-х годов на основе ряда данных утвердилось представление о центрах как о единичных атомах (ионах) активатора, внедренных в узлы решетки или в междоузлия¹⁻⁴. В соответствии со взглядами Леннарда⁵, обычно считалось, что активаторами являются лишь атомы тяжелых металлов. Обладая сближенными термами⁶, они дают излучение, не поглощаемое основанием люминофора. Новым фактом, оказавшим значительное влияние на развитие представлений о центрах свечения, явилось обнаружение способности сульфида цинка давать яркую люминесценцию

голубого цвета при отсутствии преднамеренно введенных активаторов⁷. Это открытие стало возможным благодаря значительному усовершенствованию способов получения сульфида высокой степени чистоты. Аналогичное явление было обнаружено и для окиси цинка. Поскольку предполагалось, что активаторами могут служить лишь металлы, оно было истолковано как самоактивация избыточным цинком, образующимся при термической диссоциации окиси и сульфида цинка⁸, причем в случае ZnO эта гипотеза получила экспериментальное подтверждение. Считая, что ZnS должен вести себя подобно ZnO , Зейц^{2, 9} предположил, что свободные атомы Zn образуют центры свечения, внедряясь в междоузлия, и что подобным же образом происходит активация серебром и медью. В пользу этой точки зрения Риль и Ортман¹⁰ выдвинули соображения, основанные на экспериментах, начатых еще Тиде и Вейсом¹¹. Последние авторы обнаружили, что при нагревании смеси прокаленного ZnS с сернистой медью диффузия Cu , приводящая к образованию центров свечения, начинается уже при 330° . Принимая для сульфида цинка ионную модель, можно рассматривать его как плотнейшую упаковку ионов серы, половина тетраэдрических пустот которой занята ионами цинка¹². Наличие свободных тетраэдрических пустот создает, по мнению Риль и Ортмана, возможность для диффузии активатора вглубь решетки даже при относительно низких температурах, причем этот процесс облегчается тем, что активатор внедряется в решетку в виде атомов, а не в виде ионов. Впрочем, от этого последнего предположения Риль и Ортман позднее отказались¹³. Бундель¹⁴ выдвинул дополнительные аргументы в поддержку гипотезы Шлееде — Зейца — Гиля. По его наблюдениям, тушение люминесценции при прокаливании люминофоров в парах серы происходит тем легче, чем меньше давление диссоциации сульфида металла-активатора. Это может быть связано с тем, что активация происходит при внедрении в кристаллическую решетку атомов активаторов, образующихся при термической диссоциации их сульфидов¹⁵. В пользу изложенной точки зрения говорит, по мнению Бунделя, и то, что тушение люминесценции «самоактивированных» люминофоров при повторном прокаливании в вакууме происходит легче, чем тушение люминофоров, активированных серебром и медью, что согласуется с большей летучестью Zn и Cd по сравнению с Ag и Cu ¹⁶. Близкие к этому взгляды изложены в ряде работ Черепнева^{17–20}, считающего, что активатор может находиться в сульфиде цинка в состоянии различной степени дисперсности.

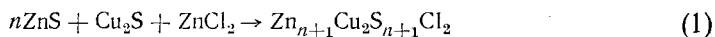
Представление о том, что центры свечения образованы свободными атомами активатора, было господствующим до конца 40-х годов. Однако многие авторы высказывали сомнения в обоснованности предположения о «самоактивации» сульфида цинка сверхстехиометрическим цинком в условиях, когда прокаливанию ведется в присутствии плавня и кислорода²¹, а также в том, что медь может находиться внутри ZnS в виде атомов²² и что центры свечения ZnS-Ag образованы атомарным серебром (этому противоречит факт неблагоприятного действия восстановительной атмосферы на ZnS-Ag ²³). Существенным дефектом изложенных представлений, на который обратил внимание ряд исследователей^{21, 24, 25}, является то, что они не объясняют одну из весьма примечательных особенностей цинк-сульфидных люминофоров, давно отмечавшуюся в литературе^{5, 26}, а именно, — благоприятное действие на их формирование галогенидов, обычно применяемых в качестве плавня. Если при получении других люминофоров плавление способствует лишь понижению температуры прокаливания шихты и в ряде случаев не только не является необходимым, но даже несколько снижает яркость люминесценции²⁴, то в случае сульфидов применение галогенидных плавней (чаще всего хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов) является необходимым

условием получения эффективных люминофоров. Шлегель²⁷ заметил, что при прокаливании ZnS с NaCl образуется значительное количество ZnCl_2 , и, приписав это взаимодействию ZnS с NaCl , тем не менее высказал предположение, что роль плавня сводится к облегчению диссоциации сульфида активатора. Существенная роль обменной реакции ZnS с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов подчеркивается в работе Гугеля²⁸, считавшего, что эти реакции приводят к разъеданию поверхности, облегчающему диффузию активатора в кристаллическую решетку сульфида. Высказывались также мнения о непосредственном участии хлора в образовании центров свечения^{24, 29}. Важную роль хлорида, не связанную с его минерализующим действием, убедительно продемонстрировал Стрендж²⁴, прокаливавший ZnS в эвакуированных кварцевых ампулах при 1000° в течение нескольких часов: при наличии 0,001% CuS и эквивалентного количества NH_4Cl появлялась характерная для ZnS-Cu зеленая люминесценция, в то время как при наличии одного лишь CuS без NH_4Cl люминесценция была слаба или отсутствовала вовсе, как и в том случае, когда прокаливался один ZnS без преднамеренно введенных примесей. Такой же результат был получен и с серебром.

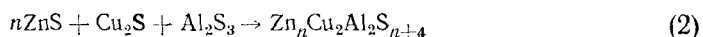
Роль галогенидов в образовании люминофоров подверглась особенно детальному анализу в серии работ Крегера³⁰⁻³³, положивших начало новому этапу исследований природы центров свечения. Если рассмотренному выше первому этапу этих исследований предшествовала разработка эффективных методов очистки сульфида цинка от примесей металлоактиваторов, в особенности Cu и «тушителей» люминесценции (Fe , Ni , Co), что позволило обнаружить существование «самоактивированного» ZnS -фосфора, то второй этап начался с того, что особое внимание было обращено на необходимость проводить исследования с сульфидом цинка, свободным также и от анионных примесей. С целью удаления хлорида и кислорода, содержащихся в промышленном «люминофорном» ZnS , Крегер подверг его предварительному прокаливанию в струе H_2 или H_2S . В более поздних исследованиях³⁴⁻³⁷ рекомендуется проводить дедоксидацию и дехлорирование ZnS двухстадийным прокаливанием в сероводороде — сначала при относительно низкой температуре (400°), а затем при более высокой ($900-1200^\circ$), ибо если этот процесс начать сразу при высокой температуре, то происходящая одновременно рекристаллизация затрудняет удаление примесей, которые оказываются на значительной глубине внутри кристаллов. Другим важным в экспериментальном отношении нововведением Крегера явилась замена плавня прокаливанием в атмосфере из смеси HCl и H_2S . Это позволило более тонко регулировать ход синтеза люминофоров и облегчило интерпретацию результатов. Позднее этот метод нашел и технологическое применение, в частности при синтезе электролюминофоров^{38, 39}.

Крегер показал, в согласии с данными Стренджа, что ZnS-Cu , ZnS-Ag и ZnS c/a («самоактивированный») люминофоры не образуются в атмосфере H_2S при отсутствии в системе хлора. В то же время при прокаливании в струе газа, содержащего HCl , возникает нормальная люминесценция. Упомянутые выше усовершенствования методики эксперимента позволили наблюдать эти явления с хорошей воспроизводимостью. Крегер интерпретировал полученные им результаты, опираясь на принцип компенсации заряда, который уже был хорошо известен в кристаллохимии и минералогии^{40, 41} и нашел применение также в химии полупроводников⁴². Сущность этого принципа состоит в том, что при образовании твердых растворов замещения сумма зарядов замещающих ионов должна быть равна сумме зарядов вытесняемых ионов. Этот принцип является простым следствием требования сохранения электронейтральности кристалла. Если, например, ион Zn^{2+} замещается ионом Cu^+ ,

то создается дефект с эффективным зарядом -1 , который мы условимся обозначать как Cu'_{Zn} . Этот заряд может быть компенсирован одновременным внедрением иона Cl^- на место S^{2-} , ибо в этом случае создается дефект с эффективным зарядом $+1$ (Cl'_{S}). В отсутствие хлора компенсация может быть осуществлена образованием анионной (серной) вакансии, имеющей эффективный заряд $+2$ (V''_{S}) и потому компенсирующей заряды двух дефектов Cu' ; однако, как полагает Крегер, образование твердых растворов с таким типом компенсации термодинамически менее вероятно. Если перейти на язык кристаллохимии⁴¹, то в данном случае это означает, что образование нормальных изоморфных смешанных кристаллов $\text{ZnS} \cdot \text{CuCl}$ с гетеровалентным замещением (смешанных кристаллов нового рода, по терминологии Гримма) происходит легче, чем аномальных смешанных кристаллов $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ с добавлением или вычитанием. ZnS и CuCl обладают одним и тем же соотношением между числами атомов образующих их элементов и потому однотипной химической формулой, близкими размерами атомов и сходным типом связи⁴³. Следовательно, они изоморфны, и вполне вероятно, что образуют смешанные кристаллы. Это доказывается тем, что концентрация Cl в решетке ZnS возрастает параллельно концентрации Cu ^{32, 44, 45}. При этом она достигает величин, значительно превосходящих концентрацию Cl в ZnS , прокаленном с хлоридным плавнем без Cu . Сходное с этим положение имеет место и при активации серебром. Образование AgCl при прокаливании сульфидных люминофоров с серебром и хлоридным плавнем в обычных условиях (на воздухе) доказано химическим анализом⁴⁶. Можно также представить себе, что компенсация зарядов осуществляется одновременным внедрением сульфида активатора и хлорида цинка⁴⁷:



Хлорид цинка может быть заменен сульфидом трехвалентного металла, например Al_2S_3 ⁴⁸:



В этом случае компенсация зарядов осуществляется образованием дефектов Al'_{Zn} в количестве, эквивалентном Cu'_{Zn} . Иногда активатор и трехвалентный металл вводят в шихту в виде двойного сульфида — CuAlS_2 , SnInS_2 , AgGaS_2 и т. п.^{49, 50}. Благоприятное действие некоторых трехвалентных металлов на образование ZnS -фосфоров было известно еще до появления работ Крегера⁵¹, однако применение теории компенсации заряда позволило не только с единой точки зрения объяснить влияние хлоридов и трехвалентных металлов, но и значительно расширить число подобного рода люминесцирующих систем. Такое действие трехвалентных металлов можно рассматривать⁵² как доказательство того, что Cu и Ag внедряются в узлы решетки, т. е. образуют твердые растворы замещения в ZnS , ибо в случае образования твердых растворов внедрения это явление не могло бы иметь места. Из того факта, что спектральный состав излучения ZnS-Cu и ZnS-Ag -люминофоров не зависит от типа компенсирующего иона, был сделан вывод³³, что ион активатора и компенсирующий ион находятся в кристаллической решетке на большом расстоянии друг от друга, причем последний не входит в состав центра свечения. Поскольку галогены и трехвалентные металлы лишь облегчают внедрение активатора в основание люминофора, но не влияют на спектр излучения, они были названы «соактиваторами». Можно заметить, что в периодической системе Менделеева активаторы, к числу которых, кроме Cu и Ag , следует отнести Au ⁵³, а также P , Sb и As ^{54–56}, занимают положение слева от атомов элементов, образующих основание

люминофора, в соседней с ними группе, а соактиваторы — справа от них ⁵⁷ (рис. 1). Впрочем, в определенных условиях активаторы и соактиваторы могут меняться ролями ^{58, 59}.

Как правило, галогениды более эффективны в качестве соактиваторов, чем сульфиды трехвалентных металлов, в частности потому, что последние (особенно Al_2S_3) легко гидролизуются и окисляются. Легче

		III	IV	V	VI	VII
I	II	Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au						

активаторы
 элементы, образующие основание люминофора
 соактиваторы

Рис. 1. Расположение активаторов и соактиваторов бинарных соединений типа ZnS в периодической системе Д. И. Менделеева (по Вильямсу ⁵⁷).

других металлов II группы растворяется в ZnS индий ⁶⁰. Его внедрение в решетку доказано химическим анализом ⁶¹. В литературе ⁶⁰ приводятся также данные, показывающие, что в присутствии In удается внедрить в ZnS повышенное количество Cu. В то же время алюминий с трудом входит в решетку ZnS при отсутствии активатора ⁵⁹. Так как, кроме того, соли алюминия легко превращаются в Al_2O_3 который лишь в незначительной степени ⁶² переходит в сульфид при термической обработке в H_2S , то при получении ZnS-Cu , Al и ZnS-Ag , Al следует принимать специальные меры ⁶¹ к тому, чтобы возможно большая доля введенного Al могла быть внедрена в решетку. Наличие активатора облегчает растворение Al_2S_3 и потому способствует также и его образованию. Во всяком случае, способность алюминия служить соактиватором доказана в большом числе работ ^{35, 36, 48, 50, 61, 63}. Из сказанного ясно, что нет оснований опровергать это опытами, в которых Al вносится в шихту в виде Al_2O_3 в отсутствие активатора ⁶⁴. Нельзя также, как это делают некоторые авторы, обсуждая замещение иона основной решетки ионом примеси, имеющим иной заряд, забывать о судьбе партнера этого второго иона, ибо здесь речь идет об образовании твердого раствора соединения примеси, а не свободного элемента.

Применяя принцип компенсации заряда, мы рассматривали ZnS как ионный кристалл. На самом же деле связь в сульфиде цинка в большей степени ковалентная, нежели ионная ^{43, 65, 66}. Это, однако, не меняет дела, ибо принцип компенсации заряда может быть заменен более общим принципом компенсации валентности ⁶⁷. Рассмотрим ковалентную модель ZnS -люминофора. Атом цинка имеет два валентных электрона, занимающих одну s -ячейку ($4s^2$), атом серы — шесть валентных электронов ($3s^2p^4$). В кристаллической решетке каждый атом цинка окружен четырьмя атомами серы, а каждый атом серы — четырьмя атомами цинка. Валентные электроны как бы поделены между цинком и серой. В результате в каждом атоме возникают четыре гибридные sp^3 -орбиты ⁶⁸, образующие тетраэдрические связи при перекрывании с такими же орбитами соседних атомов. Если в такой кристалл внедряется атом примеси, то он стремится принять электронную структуру атомов Zn и S , образующих основную решетку. Если, например, атом серы с шестью валентными электронами, замещается атомом Cl , имеющим семь валентных электронов, то появляется один «лишний» электрон, который очень легко теряется атомом Cl , попадая в зону проводимости. Внедрение атома Cu с одним валентным электроном на место атома Zn приводит к образованию дефекта, который, наоборот, стремится захватить один недостающий ему электрон. Очевидно, что примеси, подобные Cl , увеличивают электронную проводимость (в учении о полупроводниках их называют донорными), а примеси, подобные Cu , уменьшают электронную проводимость или увеличивают дырочную (их называют акцепторными). При наличии в кристалле одновременно доноров и акцепторов электроны

стремятся перейти от первых ко вторым. Результатом такого перехода является выигрыш энергии. Это и приводит к тому, что растворимость акцепторной примеси увеличивается при одновременном растворении донорной примеси. Интересно отметить, что это явление наблюдается и в элементарных полупроводниках. Например, растворимость лития в кремнии увеличивается при одновременном введении бора⁶⁹. При равном числе доноров и акцепторов получается так называемый компенсированный полупроводник. Наиболее эффективные ZnS-Ag, Cl- и ZnS-Cu, Cl-люминофоров и являются, по-видимому, компенсированными полупроводниками⁷⁰. Если число акцепторов не равно числу доноров, то компенсация может осуществляться вакансиями серы при избытке акцепторов или вакансиями цинка при избытке доноров^{71, 72}. Однако после потери (или приобретения) одного электрона вакансии приобретает заряд и потому не столь легко теряет (или приобретает) второй электрон. Это является, по-видимому, одной из причин того, что AgCl и CuCl растворяются в ZnS легче, чем Ag₂S и Cu₂S. Другой причиной повышения растворимости является устранение затрат энергии, связанных с образованием вакансий⁴⁷.

Исследование влияния примесей на темновую проводимость и фотопроводимость сульфидов цинка и кадмия подтверждает, что внедренные в решетку активаторы (Ag и Cu) являются акцепторами, а соактиваторы (Cl, Ga, In и др.) — донорами^{61, 65, 73–76}. Это служит одним из веских аргументов⁷⁵ против предположения о том, что Ag и Cu внедряются в виде свободных атомов, ибо в последнем случае они должны были бы образовывать донорные дефекты⁷⁷. Доказано, что ZnS-, CdS- и (Zn, Cd)S-фосфоры обладают *n*-проводимостью (т. е. проводимостью, обусловленной электронами)^{78, 79}, которая возрастает при внедрении в решетку хлоридов кадмия и цинка^{73, 76}. Активация серебром и медью не вызывает обращения проводимости *n*-типа в проводимость *p*-типа (дырочную) вследствие высокой энергии ионизации образуемых ими акцепторных дефектов в решетке сульфидов⁶⁵, однако при этом происходит уменьшение *n*-проводимости, что и является признаком того, что Ag и Cu играют роль акцепторов. Поэтому ошибочно полагать, как это делали отдельные авторы^{80, 81}, что наличие *n*-проводимости указывает на активацию ZnS свободными металлами.

Против предположения об активации свободными металлами говорят также опыты по использованию электролиза для активации сульфида цинка медью^{63, 82} и результаты исследования магнитных свойств ZnS-фосфоров. Измерение зависимости магнитной восприимчивости ZnS-Cu-люминофоров от температуры⁷¹ методом, обладающим достаточной чувствительностью для выявления 0,0001% парамагнитной примеси, показало, что медь входит в решетку в диамагнитном состоянии. Это свидетельствует не только против гипотезы об активации свободными атомами Cu, имеющими один неспаренный *s*-электрон, но и против высказывавшихся ранее²⁵ предположений о том, что «зеленые» Cu-центры образованы ионом Cu²⁺ (следует также учесть, что CuS неустойчив выше 200°).

Как уже указывалось, независимость положения в спектре зеленой полосы ZnS-Cu- и синей полосы ZnS-Ag-люминофоров от природы соактиватора была интерпретирована как результат пространственного разделения активатора и соактиватора. Это означает, что люминофор, как правило, содержит по крайней мере два рода не связанных друг с другом дефектов. На энергетической диаграмме (зонной схеме) им соответствуют два рода уровней в запрещенной зоне: уровни вблизи зоны проводимости, образуемые соактиватором, и уровни, расположенные над валентной зоной, образуемые активатором (рис. 2, а). Из приведенного выше рассуждения вытекает, что в невозбужденном фосфоре, представляющем собой компенсированный полупроводник, электроны рас-

полагаются в основном на уровнях активатора, расстояние которых от зоны проводимости в первом приближении определяет спектр излучения. При возбуждении электроны попадают в зону проводимости и могут быть захвачены уровнями соактиватора, откуда они освобождаются тепловыми колебаниями. Можно ожидать, что различные соактиваторы

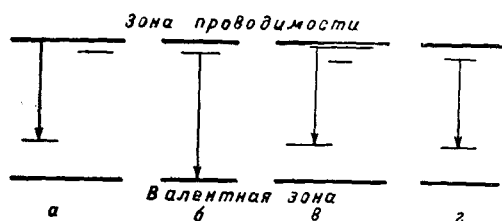


Рис. 2. Энергетические модели центров (по-яснение в тексте). Стрелками обозначены переходы электронов.

дают уровни (электронные ловушки) различной глубины. Применение так называемого метода термовысвечивания, позволяющего определить глубину ловушки, показало правильность этого предположения: оказалось, что, действительно, глубина электронных ловушек определяется природой соактиватора и не зависит от природы активатора⁸³⁻⁸⁵. Таким образом, была не только подтверждена гипотеза Блохинцева⁸⁶ о пространственном разделении центров свечения и ловушек, но и установлена природа дефектов, которые могут быть ответственными за появление уровней захвата. Независимость глубины последних от активатора вовсе не означает независимости от него термолюминесценции и послесвечения, ибо в процессе излучения активатор принимает активное участие. Так, в случае люминофора с двумя активаторами кривые термовысвечивания в соответствующих им полосах излучения не идентичны, так как по мере повышения температуры увеличивается вероятность заброса электронов из валентной зоны на уровни активатора, дающего более коротковолновое излучение. При этом дырки мигрируют к центрам свечения, образованным вторым активатором, и захватываются ими. В результате доля длинноволновой полосы в спектре термолюминесценции оказывается тем больше, чем выше температура. Таким же путем можно объяснить зависимость послесвечения от природы активатора. Ясно также, что интенсивность термолюминесценции связана не только с концентрацией центров захвата, но и с концентрацией центров свечения, ибо интенсивность излучения (I), пропорциональная произведению концентрации (n) электронов, освобождаемых из ловушек, на концентрацию (p_t) дырок, локализованных на центрах свечения: $I = \beta n p_t$, где β — коэффициент рекомбинации. Неучет указанных закономерностей приводит к необоснованным выводам^{87, 88} о связи электронных ловушек с центрами свечения.

Итак, мы теперь располагаем рядом доказательств того, что хлор и другие соактиваторы действительно внедряются в решетку сульфида одновременно с активаторами. Необходимость наличия соактиватора для активации серебром и медью, установленная работами Стренджа, Крегера и Шледе⁸⁹, была в последнее время доказана также опытами на сублимированных пленках⁹⁰ и монокристаллах⁷⁶. Следует отметить, что в настоящее время большинство исследователей, в том числе и авторы гипотезы об активации сульфидов свободными атомами — Шледе^{89, 91}, Риль и Ортман¹³ — считают, что синяя полоса серебра и зеленая полоса меди обусловлены ионами Ag^+ и Cu^+ , внедренными в узлы решетки (говоря здесь и ниже о ионах, мы имеем в виду, что активато-

ры внедряются в виде соединений, а не в виде свободных атомов). Надо, однако, отметить, что одна лишь необходимость наличия такой примеси, как Cl, для появления люминесценции в полосе того или иного активатора не может рассматриваться как доказательство того, что эта примесь является соактиватором, ибо известны случаи, когда ее роль состоит в сенсibilизации люминесценции⁹²⁻⁹⁴, т. е. в образовании центров, поглощающих энергию возбуждающего излучения с последующей передачей ее активаторным центрам.

2. Ассоциация активаторов и соактиваторов

Можно предполагать^{30, 95}, что при обычной температуре образования ZnS-люминофоров (800—1200°) кулоновское взаимодействие ионов активатора и соактиватора будет благоприятствовать их ассоциации, а стремление системы к увеличению энтропии будет действовать в противоположном направлении. По мнению Пренера и Вильямса^{57, 72, 96}, относительно высокая концентрация примесей (10^{-4} г-атом/моль) и относительно невысокая диэлектрическая проницаемость ZnS должны привести к преобладанию тенденции к ассоциации активатора и соактиватора в донорно-акцепторные пары, причем именно такие пары из ассоциированных во втором или третьем соседстве атомов активатора и соактиватора и образуют центры свечения. Таким образом, Пренер и Вильямс приписали соактиватору еще более активную роль, чем Крегер, полагая, что он входит в центр свечения, обуславливая появление возбужденного уровня центра вблизи зоны проводимости (рис. 2, в). Это должно увеличить вероятность захвата электрона проводимости центром свечения^{57, 97}. В пользу предположения о наличии возбужденного уровня центра свечения ZnS-Cu-люминофоров вблизи зоны проводимости говорит тот факт⁹⁸, что при достаточно низких температурах фотопроводимость ZnS-Cu-монокристаллов при облучении светом, отвечающим характеристической полосе поглощения Cu-центров, снижается до нуля, тогда как люминесценция сохраняется. Однако не обязательно возбужденный уровень связывать с наличием соактиватора. Экспериментальным доказательством своей теории Пренер и Вильямс считают⁷² отсутствие изменений люминесценции у ZnS при превращении атомов Zn⁶⁵, образовавшихся из Zn⁶⁴ в результате облучения образца потоком нейтронов, в атомы Cu⁶⁵, хотя последние в этом случае оказываются в узлах решетки, содержащей к тому же статистически распределенные в ней хлор-ионы. Однако это может быть связано не с отсутствием ассоциированных пар Cu—Cl, а с тем, что центр свечения образован одновалентной медью, тогда как в результате ядерной реакции в узле решетки образуется двухвалентная медь⁹⁹. Вряд ли поэтому можно считать доказанной применимость гипотезы Пренера — Вильямса к таким системам, как ZnS-Ag, Cl и ZnS-Cu, Cl, спектральный состав излучения которых не зависит от природы соактиватора^{48, 61, 99}. Правда, этот последний факт Вильямс¹⁰⁰ объясняет тем, что электронный переход происходит с возбужденного уровня донора или даже со дна зоны проводимости на основной уровень акцептора, причем в такого рода системах (в отличие от того, что предполагалось вначале) атомы активатора и соактиватора расположены на значительном удалении друг от друга — не ближе 7-го соседства. Но в такой модификации точка зрения Вильямса уже мало отличается от общепринятой. Следует отметить, что предположение о непосредственном участии соактиватора в построении центров зеленого свечения ZnS-Cu- и синего свечения ZnS-Ag-люминофоров противоречит описанным в литературе фактам получения люминофоров при отсутствии компенсации валентности соактиватором^{63, 101}, если условия получения обеспечивают вхождение ионов Ag⁺ и Cu⁺ в узлы решетки.

Вместе с тем, при исследовании ZnS-люминофоров, содержащих элементы III группы в качестве соактиваторов, были обнаружены полосы излучения, которые действительно можно приписать ассоциативным центрам. Еще Крегер установил, что в спектре излучения таких люминофоров наблюдается иногда появление длинноволновых полос, помимо нормальных активаторных полос излучения⁴⁸. Поскольку эти дополнительные полосы, лежащие в красно-оранжевой области спектра, смещаются в длинноволновую сторону по мере увеличения глубины электронной ловушки, образуемой соактиватором, то было выдвинуто предположение⁸³, что они обусловлены рекомбинацией свободных дырок с электронами, захваченными соактиваторными центрами (рис. 2, б). Последние, таким образом, функционируют не только как центры захвата, но и как центры свечения. Однако экспериментальное определение глубин ловушек показало, что излучение, связанное с указанным процессом, должно было бы лежать не с длинноволновой, а с коротковолновой стороны от полос излучения серебра и меди⁸⁴. Поэтому Хогенстратен⁸⁴ предположил, что электрон, захваченный соактиваторным центром, рекомбинирует с дыркой, находящейся не в валентной зоне, а на локальном уровне над ней («ждущее состояние»). Обнаружение зависимости положения длинноволновой полосы в спектре от природы активатора привело к заключению⁴⁹, что этот уровень связан с активатором и что, таким образом, соответствующий центр излучения является продуктом ассоциации активатора и соактиватора. Это подтверждается увеличением доли длинноволнового излучения в спектре при увеличении концентрации активатора и соактиватора, взятых в эквимоллярных количествах. Полосы в красно-оранжевой области спектра появляются лишь при применении соактиваторов, концентрация которых в фазе ZnS может быть относительно большой (например, Ga, In, Sc). Алюминий, с трудом внедряющийся в ZnS, этого эффекта не дает.

Для интерпретации природы центров, ответственных за длинноволновое излучение, была использована⁴⁹ упомянутая выше теория Пренера и Вильямса, развитая на базе представлений¹⁰², близких к применяемым в теории сильных электролитов. Полагая, что в данном случае излучательный переход совершается с основного уровня донора на основной уровень акцептора (рис. 2, г), Аппл и Вильямс в результате вычислений нашли, что центр, ответственный за это излучение, должен состоять из атомов активатора и соактиватора, ассоциированных в четвертом-шестом соседстве^{49, 100}, когда начинается перекрывание основного состояния акцептора с основным состоянием донора. При большем расстоянии между атомами активатора и соактиватора это перекрывание не имеет места, и потому в спектре излучения обнаруживается лишь обычная активаторная полоса. В то же время, чем меньше расстояние между атомами активатора и соактиватора, тем ближе отвечающие им уровни к соответствующим зонам. Поэтому после появления длинноволнового излучения оно должно смещаться в коротковолновую сторону при увеличении концентрации активатора и соактиватора, а при очень тесной ассоциации оно исчезает вовсе, вследствие того, что основные уровни донора и акцептора оказываются придвинутыми вплотную к соответствующим зонам. Ван Гуль⁶¹ нашел, что длинноволновая полоса действительно состоит, скорее всего, из нескольких субполос, однако увеличение концентрации активатора и соактиватора вызывает смещение этой полосы не в коротковолновую, а в длинноволновую сторону. Тем не менее, ассоциативная природа центра свечения в данном случае, по-видимому, не вызывает сомнения. Подтверждением того, что возбужденный уровень расположен в запрещенной зоне, является меньшая температурная устойчивость длинноволновой полосы по сравнению с коротковолновой, чего не могло бы быть, если бы переход происходил со дна проводимости. Следует отметить, что длинноволновое излучение

с подобными свойствами наблюдалось и при отсутствии основного активатора (Ag, Cu), например, при введении в ZnS примеси In^{103, 104} или Ga¹⁰⁵. Ответственный за это центр свечения также может иметь ассоциативную природу (скорее всего, ассоциация Ga·(In·) с V_{Zn}Ga' (V_{Zn}In')¹⁰⁵.

Итак, представление о том, что в процессе получения сульфидных люминофоров одновременно с активатором в решетку внедряется со-активатор, в результате чего образуется нормальный твердый раствор замещения, позволило объяснить большое число явлений, с которыми приходится сталкиваться при получении и исследовании ZnS-люминофоров. И все же многое с этой точки зрения объяснить не удастся. Это вызвано тем, что кроме нормальных твердых растворов с гетеровалентным замещением, к числу которых принадлежат наиболее эффективные и важные в промышленном отношении катодо-, рентгено-, радио- и фотоллюминофоры, имеет место образование также твердых растворов с вычитанием или добавлением. Особенно большие затруднения вызвала проблема выяснения природы центра голубого свечения ZnS с/а, а также синего и красного свечения ZnS-Cu-люминофоров. Именно при обсуждении этих вопросов было выдвинуто наибольшее число возражений против рассмотренных выше представлений о роли соактиваторов. Эти возражения будут рассмотрены в соответствующих разделах статьи.

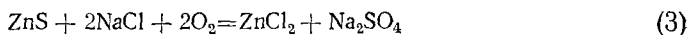
III. ЦЕНТРЫ СВЕЧЕНИЯ «САМОАКТИВИРОВАННЫХ» ЛЮМИНОФОРОВ

Пытаясь объяснить с единой точки зрения природу центров свечения ZnS с/а-, ZnS-Ag- и ZnS-Cu-люминофоров, Крегер³⁰ предположил, что центр голубой люминесценции ZnS с/а представляет собой ион Zn⁺, недостаток положительного заряда которого компенсируется одновременным внедрением иона Cl⁻, т. е. в конечном итоге ZnS с/а-люминофор представляет собой твердый раствор субхлорида ZnCl в сульфиде цинка. Вообще говоря, подобного рода субхлориды известны. Они образуются, например, при растворении металла в расплаве его нормального хлорида. Таким образом, первоначальная гипотеза Крегера равносильна признанию того, что сверхстехиометрический или, по крайней мере, частично восстановленный цинк принимает участие в образовании центров свечения. Позднее, однако, опираясь на данные Бьюба¹⁰⁶⁻¹⁰⁸, наблюдавшего появление голубой люминесценции у чистого (как он полагал) ZnS, прокаленного при достаточно высокой температуре, а также принимая во внимание, что в ионной модели Zn⁺ есть не что иное, как свободный электрон в зоне проводимости, Крегер¹⁰⁹ изменил свою точку зрения, выдвинув предположение, что центр голубой люминесценции ZnS с/а представляет собой катионную вакансию (вакансию цинка)—V_{Zn}, ближайшее окружение которой лишено одного электрона. Такой центр, однако, должен был бы быть парамагнитным, что противоречит результатам измерений магнитной восприимчивости⁷¹ и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)¹¹⁰ ZnS с/а-фосфоров. Модель центра, удовлетворяющую этим результатам, предложили Пренер и Вильямс¹¹¹. Они допустили, что дефект, вызывающий образование такого центра, представляет собой вакансию цинка в непосредственном соседстве с донорной примесью, например V_{Zn}Cl_S'. Такой дефект действует подобно Ag_{Zn}' и Cu_{Zn}'. Отметим, что явлению ассоциации вакансии с противоположно заряженным примесным дефектом придается важное значение в теории ионной проводимости кристаллов¹¹².

Новое затруднение вызвал обнаруженный Рилем и Ортманом¹¹³ факт, что при прокаливании ZnS с NaCl в условиях, исключающих попадание в систему следов кислорода, видимая люминесценция при комнатной температуре не появляется. Это получило подтверждение в ра-

ботах ряда других авторов^{36, 76, 114–116}. Следует отметить, что такого рода указания на роль кислорода имелись и в более ранних работах¹¹⁷. Хотя отдельные авторы^{59, 114} отмечают, что достаточно ввести кислород в связанном виде, например в виде ZnO, другие исследователи^{36, 91, 101, 118} не получали голубой люминесценции при наличии в системе ZnO влаги и других кислородсодержащих соединений. В этой связи следует обратить внимание на ряд указаний в литературе^{113, 115}, что достаточно ничтожных следов свободного кислорода в азоте или аргоне, чтобы при прокаливании шихты ZnS(NaCl) в струе этих газов появилась характерная голубая люминесценция. Поэтому целесообразно проводить такие опыты в статических условиях.

Для объяснения описанных выше результатов вначале было выдвинуто предположение^{114, 118}, что атомы кислорода участвуют в построении центров свечения. Это, однако, противоречит тому факту, что из дезоксидированного ZnS получают яркие люминофоры в среде HCl^{30, 115, 119} и в особенности тому, что подобная люминесценция может быть получена при введении в ZnS элементов III группы в среде H₂S¹⁰¹. Пытаясь согласовать друг с другом эти два рода данных и принимая гипотезу, что центры свечения образованы вакансиями V_{Zn}, Риль и Цицман¹²⁰ предположили, что ион Zn²⁺, стремясь занять положение рядом с ионом O²⁻, имеющим меньший размер, чем S²⁻, может переместиться в междоузлие, т. е. в тетраэдр, который нормально должен быть пустым, в результате чего и возникает вакансия V_{Zn}. Это, однако, противоречит упомянутым выше данным (в том числе и содержащимся в работе Риль и Ортмана¹¹⁸), что наличия одной лишь окиси цинка недостаточно для появления люминесценции. Таким образом, возникла ситуация, при которой вопрос о природе центров свечения ZnS с/а представлялся крайне неясным¹²¹. Вскоре, однако, был найден путь для согласования данных Крегера^{30, 101} с данными Риль и Ортмана. Этим путем явилось проведение параллельного исследования влияния препаративных условий на люминесценцию и на протекающие в системе химические реакции^{46, 67, 91, 122}. Оказалось, что прямое взаимодействие ZnS с NaCl с образованием ZnCl₂, возможность которого предполагалась ранее^{27, 28}, приводит к столь большому увеличению термодинамического потенциала системы, что практически оно, по-видимому, не имеет места^{46, 105}. В присутствии же кислорода происходит так называемый «хлорирующий обжиг»^{113, 123}, валовое уравнение которого может быть представлено в следующем виде:

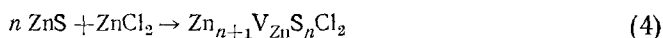


Если предположить, что синяя люминесценция ZnS с/а возникает в результате растворения ZnCl₂ в ZnS, то становится ясным, что роль кислорода сводится к обеспечению реакции (3). Поэтому в тех случаях, когда ZnCl₂ может образоваться и без кислорода, например при прокаливании в HCl или с такими плавнями, как MgCl₂¹²⁴, для появления голубой люминесценции присутствие кислорода не требуется. Способность ZnCl₂ активировать ZnS с образованием типичного ZnS с/а-люминофора доказана прямым экспериментом^{36, 125}. То обстоятельство, что применение ZnCl₂ в качестве плавня не дает хороших люминофоров¹¹³, объясняется летучестью ZnCl₂ (т. кип. 733°), а также тем, что он является плохим минерализатором¹²⁶. Поэтому для получения эффективных люминофоров их следует прокаливать с ZnCl₂ либо в замкнутом пространстве^{36, 91}, либо с таким плавнем, как NaCl, который не только способствует росту кристаллов, но и препятствует улетучиванию ZnCl₂, вследствие тенденции последнего к комплексообразованию с NaCl⁴⁶.

Что касается действия ZnO, растворяющейся в ZnS, то оно скорее состоит в тушении люминесценции, нежели в образовании центров свечения³⁶. Этим, по-видимому, объясняется отмечавшееся рядом авторов^{7, 127, 128} резкое падение яркости люминесценции получаемого на

воздухе ZnS с/а-люминофора при переходе от сфалерита к вюрциту, в котором ZnO, также имеющая структуру вюрцита, обладает существенно большей растворимостью^{39, 101, 113}. В этом случае ограничение доступа кислорода^{26, 125} или применение хлорирующих агентов, вызывающих образование $ZnCl_2$ без участия кислорода^{115, 124, 125}, дает возможность увеличить интенсивность люминесценции. По мнению Рилы¹²⁰, можно предположить образование глубоких кислородных ловушек, действующих как центры тушения. Поскольку, однако, кислород одновременно вызывает длинноволновое смещение полосы излучения, то возможно, что происходит ассоциация кислорода с дефектом, ответственным за люминесценцию, с образованием нового центра с меньшим коэффициентом рекомбинации³⁶.

По стерическим причинам внедрение ионов Cl^- в междоузлия маловероятно. Поэтому скорее всего они замещают ионы серы в узлах решетки, причем, в соответствии с принципом компенсации валентности, растворение $ZnCl_2$ в ZnS должно привести к образованию вакансий V_{Zn} .



В такой системе могут возникнуть три основных вида дефектов: Cl'_S , $V_{Zn}Cl'_S$ и V_{Zn} . Как уже указывалось, предполагается¹¹¹, что центрам голубой люминесценции отвечает акцепторный дефект $V_{Zn}Cl'_S$. При активации сульфидами трехвалентных металлов должно возникнуть аналогичное положение, ибо растворение их в ZnS также вызовет образование вакансий цинка. Ассоциация V_{Zn} с ионом трехвалентного металла, внедренным в решетку, дает центр, подобный $V_{Zn}Cl'_S$, однако в этом случае ион, ассоциированный с V_{Zn} , например Al'_{Zn} , будет занимать узел Zn, а не S. Можно поэтому ожидать некоторого различия в спектральном составе излучения между ZnS с/а-люминофорами, полученными внедрением галогенов и трехвалентных металлов. Эксперименты показали^{35, 61}, что такое различие действительно существует.

Таким образом, с изложенной точки зрения так называемый «самоактивированный» ZnS-люминофор по существу является активированным галогенами или трехвалентными металлами, т. е. примесями, которые в ZnS-Cu- и ZnS-Ag-люминофорах выступают в качестве соактиваторов. Так же обстоит дело, по-видимому, и в случае CdS, который, как и ZnS, не дает люминесценции (и не изменяет своей электропроводности) при прокаливании с NaCl в отсутствие свободного кислорода^{36, 76, 91, 115}. В то же время он активируется хлористым кадмием^{36, 91}, образование которого при обычных условиях прокаливания на воздухе доказано химическим анализом⁴⁶.

Следует подчеркнуть, что концентрация центров свечения в ZnS-Cl- и CdS-Cl-люминофорах и тем более интенсивность люминесценции не обязательно должны изменяться параллельно с концентрацией Cl в фазе сульфида, хотя в отдельных случаях такой параллелизм наблюдался^{31, 125}. Необходимо учитывать, что во-первых, часть Cl может оказаться не в узлах решетки, а на внутренних поверхностях кристаллитов^{64, 129}, во-вторых, центры свечения образует лишь Cl, ассоциированный с V_{Zn} , причем степень ассоциации зависит от температуры прокаливания и других препаративных условий, и, наконец, выход люминесценции определяется не концентрацией центров свечения, а соотношением между ней и концентрацией центров тушения, которая также зависит от препаративных условий¹²⁵. Поэтому обнаруживаемое иногда^{106-108, 129} несоответствие между концентрацией Cl, определяемой химическим анализом, и интенсивностью люминесценции не может служить опровержением из-

ложенных выше представлений. Наличие в фазе сульфида наряду с Cl также примеси катиона плавня, который может принадлежать не только плавню, но и продуктам его взаимодействия с ZnS и кислородом воздуха⁶⁷, не дает оснований подвергать сомнению⁶⁴ факт внедрения Cl в узлы решетки, получивший многочисленные подтверждения (см. раздел II).

В последнее время сообщен ряд новых данных в пользу модели Пренера — Вильямса^{110, 130, 131}. Разработка способа получения монокристаллов ZnS из расплава позволила воспользоваться поляризационным методом исследования природы центров свечения в кристаллах кубической сингонии, развитым Феофиловым¹³². Работами Шионой и сотрудников^{130, 133} установлено, что наблюдаемая анизотропия люминесценции и ее зависимость от свойств возбуждающего излучения согласуется с предположением, что центр свечения ZnS-Cl-кристалла обладает собственной симметрией C_{3v} , как это и должно быть в случае $V_{Zn}Cl'$ -центра. Аналогичные результаты дало применение метода ЭПР^{110, 134–136}. При возбуждении кристалла УФ светом при 77° K происходит ионизация центров свечения и захват электронов ловушками. В результате оба дефекта становятся парамагнитными и дают сигнал, исследуя характеристики которого можно получить информацию о симметрии соответствующего центра и о том, появляется ли сигнал в результате захвата электрона или дырки. Параллельное исследование величины сигналов и интенсивности люминесценции указывает на то, какой из двух сигналов соответствует центру свечения. Анализ данных, полученных при исследовании ZnS-Cl- и ZnS-Al-фосфоров, показал, что модель Пренера — Вильямса согласуется с результатами измерений ЭПР.

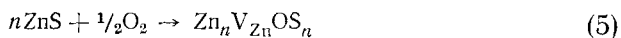
Изложенная точка зрения приобрела в настоящее время большое число сторонников. Однако необходимо подчеркнуть, что химическая природа центров голубой люминесценции ZnS/c/a-люминофоров является одним из тех вопросов, по которым имеется наибольшее число расхождений. В частности, в ряде работ поддерживаются старые воззрения, согласно которым в данном случае действительно имеет место самоактивация, причем одни авторы^{15, 137–142}, следуя первоначальным взглядам Шлееде⁶, считают, что центры свечения образуются сверхстехиометрическим избытком Zn или Cd, тогда как другие^{143, 144} придерживаются противоположного мнения, полагая, вслед за Бьюбом^{107, 108}, что центры свечения образованы вакансиями цинка. Убедительные доводы против активации избыточными цинком и кадмием приводит сам Шлееде⁹¹, который отошел от своей прежней точки зрения более последовательно, чем это сделал Крегер; оказалось, что при прокаливании в запаянной ампуле ZnS дает яркую люминесценцию при избытке серы, если одновременно присутствует $ZnCl_2$; напротив, при избытке Zn и Cd характерное для «самоактивированных» люминофоров свечение не появляется. Отрицательный результат при попытке вызвать люминесценцию избытком Zn или Cd получили также другие авторы^{36, 127, 139}. Об этом же говорит и отсутствие свечения у ZnS, прокаленного в водороде^{15, 30, 118, 125}. По данным ряда исследователей^{35, 36, 61}, прокалывание тщательно дехлорированных ZnS и CdS, полученных методом осаждения, также не вызывает появления люминесценции, причем наличие избытка серы не изменяет результата. Опыты получения пленок ZnS синтезом из особо чистых элементов¹⁴⁵ подтвердили, что отклонение от стехиометрического соотношения между элементами не может служить причиной возникновения голубого свечения. Эти факты нельзя объяснить несовершенством кристаллической структуры, поскольку, во-первых, как уже упоминалось, введение такого минерализатора, как NaCl, при полном отсутствии кислорода не способствует возникновению свечения^{113–115, 146}, во-вторых, атмосфера H_2 , препятствующая появлению люминесценции,

благоприятствует рекристаллизации ZnS^{22} и, в-третьих, весьма часто наиболее совершенные монокристаллы ZnS и CdS , получаемые возгонкой осажденных сульфидов, не люминесцируют⁷⁶. Что касается повышенной неустойчивости ZnS с/а и CdS с/а к прокаливанию в вакууме¹⁴, то этот факт (поставленный, впрочем, под сомнение Рилем и Ортманом¹¹⁸) может быть объяснен летучестью ZnCl_2 и CdCl_2 . В свете этих данных представляется малообоснованной попытка объяснить «провал» интенсивности люминесценции в ряду *гекс.*- $\text{ZnS} \cdot \text{CdS}$ с/а-люминофоров* при 5—10% CdS вытеснением полосы излучения избыточного цинка полосой излучения кадмия^{14, 138}, тем более, что такой же «провал», хотя и не столь значительный, наблюдается в ряду *гекс.*- $\text{ZnS} \cdot \text{CdS}$ -люминофоров, активированных Ag , Cu и $\text{Au}^{53, 147}$.

Обнаружение люминесценции у сульфидов, не содержащих преднамеренно введенных активаторов, объясняется, как правило, либо наличием активирующих примесей (особенно Cl) в исходных сульфидах, либо извлечением их из стенок кварцевых тиглей^{148, 149}. Промышленные «люминофорные» ZnS и CdS содержат обычно значительное количество ($\geq 0,005\%$) хлорида^{36, 76, 113, 135, 150}, легко соосаждаемого с сульфидами^{151, 152} или образующегося при поглощении HCl , который постоянно присутствует в воздухе химических лабораторий и цехов. Напомним в этой связи, что в литературе давно уже подчеркивалась как важность удаления Cl^{21} , так и сложность решений этой задачи¹⁵³. Следует отметить, что при синтезе из элементов также необходимо учитывать наличие активирующих примесей, в особенности In , Ga и Al^{154} .

Таким образом, в настоящее время нет достаточно убедительных экспериментальных данных в пользу предположения, что голубая люминесценция ZnS или соответствующая ей красная люминесценция CdS может быть вызвана одними структурными дефектами, и название «самоактивированный» за такими люминофорами сохраняется в основном лишь по традиции.

Меньшее внимание уделялось зеленой люминесценции, появляющейся при определенных условиях прокаливании у ZnS , не содержащего преднамеренно введенных металлов-активаторов^{23, 91, 155–157}. Она наблюдается прежде всего при слабом окислении сульфида. Леверенц, отмечая сходство этой люминесценции с зеленым свечением ZnS-Cu , высказал предположение, что действительным активатором во всех случаях появления подобной люминесценции является кислород, а медь лишь промотирует окисление ZnS^{23} . Это, однако, не согласуется с тем, что активация медью происходит и в отсутствие кислорода³². Бундель¹⁵⁵, также полагая, что кислород может служить активатором, считает вместе с тем, что образуемые им центры не идентичны центрам зеленого свечения ZnS-Cu . Важным обстоятельством является то, что подобным образом действует лишь свободный кислород, когда количество его недостаточно для глубокого окисления ZnS . Поэтому можно полагать, что активирующее действие кислорода проявляется в начальной стадии его взаимодействия с ZnS . Была выдвинута гипотеза³⁶, что эта начальная стадия состоит в присоединении кислорода к ZnS с образованием дефектов, имеющих эффективный заряд — 2, т. е. катионных вакансий по соседству с атомом кислорода в анионном узле:



Предположение о том, что кислород в первую очередь взаимодействует с цинком, содержится и в других работах^{22, 158}. Крегер придержи-

* *гекс.* — гексагональная модификация.

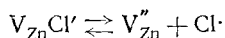
вается противоположного мнения¹⁰¹. Наблюдавшуюся им зеленую полосу люминесценции у препарата, прокаленного в парах цинка, он объясняет¹⁵⁹ не вакансиями V_{Zn} , а наоборот, наличием в решетке избытка Zn, т. е. тем же, чем ранее^{2, 8} объяснялась голубая полоса ZnS с/а-люминофоров. Другие авторы, однако,^{36, 91, 139} не подтвердили этих наблюдений. Браун¹⁵⁶, ссылаясь на опыты Гамильтона, проводившего прокалку CdS в парах серы, считает, что зеленая полоса ZnS и соответствующая ей полоса CdS обусловлена катионными вакансиями. Аналогичную точку зрения в отношении CdS высказал Калп¹⁶⁰. Однако возможность получения таким путем ZnS с зеленой люминесценцией не получила подтверждения^{36, 61, 116}. Очевидно, что решение вопроса об истинной природе центров зеленого свечения, отмечаемого также у сублимат-фосфоров^{143, 145} и монокристаллов^{150, 161}, требует проведения дополнительных экспериментов при тщательном контроле наличия примесей меди и кислорода.

Необходимо упомянуть также о том, что в ряде работ^{15, 116, 145, 162, 163} отмечается появление оранжевой и красной люминесценции у ZnS, не содержащего преднамеренно введенного металла-активатора*. Единственное предположение, которое было выдвинуто для объяснения этого явления, состоит в том, что способность вызывать люминесценцию приписывается избытку серы¹¹⁶.

Наряду с полосами, расположенными с длинноволновой стороны от голубой полосы ZnS с/а-люминофора и соответствующей ей красной полосы CdS с/а, обнаружены^{59, 164–167} также коротковолновые полосы, в частности, полоса с $\lambda_{\max} = 380–390$ нм у ZnS⁵⁹ и 580 нм у CdS^{98, 166}, наблюдаемая при возбуждении люминофоров при низких температурах. Крегер¹⁶⁴ полагал, что причиной появления такой полосы у ZnS является катион плавня Na^+ , образующий центр свечения, подобный центрам Cu'_{Zn} и Ag'_{Zn} . Однако, как показал Ротшильд⁵⁹, та же полоса может быть получена и в отсутствие Na^+ . Условием ее преобладания в спектре является достаточно малая концентрация Cl или другого галогена в фазе ZnS. Это достигается, например, при прокаливании в атмосфере, почти подавляющей хлорирующий обжиг^{59, 105}. Однако при полном удалении «соактиваторов» исчезает и эта полоса излучения. По мнению Ротшильда, роль центров свечения в данном случае играют ионы «соактиваторов», замещающие ионы серы в решетке, т. е. дефекты, которые образуют ловушки для электронов. Можно полагать, что уменьшение концентрации Cl благоприятствует росту отношения $[Cl'_S]/[V_{Zn} Cl'_S]$, вследствие диссоциации $V_{Zn} Cl'_S$, что, наряду с уменьшением вероятности выброса электрона из ловушки при понижении температуры, увеличивает вероятность излучательной рекомбинации захваченного электрона со свободной дыркой в валентной зоне. Таким образом, по-видимому, реализуется схема (рис. 2, б), предложенная Класенсом для объяснения длинноволновой эмиссии люминофоров, содержащих трехвалентные металлы в качестве соактиваторов (см. выше). Следовательно, резкой грани между центрами захвата и центрами свечения нет¹⁶⁸, а соактиваторы в данном случае, как и в случае голубой с/а-люминесценции, фактически являются активаторами, поскольку они определяют спектральный состав излучения. Высказывались предположения^{169, 170}, что серные вакансии также могут быть причиной возникновения люминесценции в области 380–390 нм, однако прямые эксперименты с дехлорированными в сероводороде сульфидами этого не подтвердили¹⁰⁵. То обстоятельство, что термическая обработка содержащих хлор сульфидов в парах цинка

* Мы не рассматриваем здесь желтой и красной флуоресценции, которую ряд авторов наблюдал у осажденного ZnS, а также ZnS прокаленного ниже обычной температуры образования кристаллофосфора.

увеличивает долю коротковолновой полосы в спектре излучения¹⁷⁰, может быть объяснено сдвигом вправо равновесия:



вследствие взаимодействия V_{Zn}'' с образующимися при указанной обработке V_S'' . Это определяется постоянством произведения концентраций V_{Zn}'' и V_S'' . Возможно также, что роль избыточного цинка состоит во влиянии на заселенность уровней Cl электронами.

Пожалуй, единственным излучением, которое не удается устранить даже при самой тщательной очистке сульфидов, является так называемое «краевое излучение»^{171–173}, наблюдаемое чаще всего при низкой температуре и состоящее из серии узких полос вблизи края полосы поглощения основной решетки. Большая часть работ, посвященных исследованию этого свечения, выполнена на сульфиде кадмия. В сущности, имеется по крайней мере два «краевых излучения», которые в случае CdS лежат в зеленой и синей частях спектра. Зеленое излучение Крегер¹⁷¹ приписал междузонным переходам в невозмущенной решетке. Однако два факта заставили отказаться от этой точки зрения: во-первых, энергия квантов, отвечающих зеленому излучению, меньше ширины запрещенной зоны^{172, 174} и, во-вторых, зеленая люминесценция, даже в отсутствие полос излучения в видимой и ИК областях, сильно зависит от препаративных условий, причем наиболее совершенные монокристаллы с наименьшим числом структурных дефектов не обладают такой люминесценцией^{36, 175–177}. Имеются данные^{76, 91, 141, 178–180} о том, что в отдельных случаях зеленую полосу удается наблюдать в спектре фотолюминесценции монокристаллов и порошков CdS даже при комнатной температуре, в частности при активации металлическим индием¹⁰⁵, причем избыток кадмия ей, по-видимому, благоприятствует^{91, 181}. С другой стороны, отмечается¹⁴², что монокристаллы с зеленой люминесценцией обладают высоким сопротивлением, тогда как избыток кадмия, внедренный в решетку, должен был бы увеличить электропроводность. В этой связи следует упомянуть о работах^{182, 183}, в которых зеленая люминесценция приписывается избытку серы. В последнее время получила распространение точка зрения, согласно которой дефекты, ответственные за появление зеленой люминесценции, представляют из себя пары вакансий обоих сортов — $V_{Zn} V_S$ ^{97, 184}. Тот факт, что в отдельных случаях довольно интенсивная зеленая люминесценция наблюдается и при комнатной температуре, наводит на мысль, что обуславливающие ее дефекты расположены в особых местах кристаллов, скорее всего, на их поверхности¹⁰⁵ или на дислокациях¹⁸⁵. Есть ряд наблюдений^{186, 187}, дающих основание полагать, что и коротковолновая составляющая краевой люминесценции в конечном итоге также определяется структурными дефектами, быть может, локализованными вблизи поверхности кристалла¹⁸⁷. Таким образом, лишь краевое излучение можно с достаточным основанием считать связанным с центрами, обусловленными самоактивацией.

IV. ЦЕНТРЫ СВЕЧЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ, АКТИВИРОВАННЫХ МЕДЬЮ И СЕРЕБРОМ

Рассмотренные в разделе II теоретические представления дают удовлетворительное описание структуры одного центра свечения ZnS - Cu -люминофора. На самом же деле природа этого люминофора гораздо богаче. Только в видимой области спектра отмечено существование четырех полос излучения: синей, зеленой, желтой и красной^{25, 188}. Три полосы излучения найдены в ИК области¹⁵⁶.

Особенно большое число работ посвящено выяснению происхождения зеленой и синей полос излучения. Как правило, по мере увеличения содержания меди сначала усиливается зеленая люминесценция за счет голубого свечения «самоактивированного» ZnS , а затем на смену ей вновь появляется голубая люминесценция^{17, 25, 32}, причем одновременно люминофор начинает приобретать серую окраску. Это натолкнуло ряд авторов^{19, 71, 115, 189} на предположение о том, что происходит попросту выделение меди из решетки ZnS в виде отдельной фазы, сопровождающееся восстановлением способности центров «самоактивации» к излучению. Однако по мнению многих исследователей^{190–193} такая точка зрения противоречит наблюдаемому различию в свойствах упомянутых полос излучения. Синяя полоса меди (в тех случаях, когда препаративными методами или подбором условий возбуждения ее удается достаточно четко отделить от зеленой), является заметно более коротковолновой и узкой, чем голубая с/а-полоса^{45, 190, 192}. При понижении температуры Си-полоса смещается в коротковолновую сторону, а с/а-полоса — в длинноволновую^{45, 61, 193, 194}. У люминофоров с достаточно хорошо развитой синей Си-полосой, в отличие от с/а-люминофоров, обнаруживается резко выраженная характеристическая полоса поглощения^{32, 193, 195, 196} и соответствующая ей полоса возбуждения синей люминесценции^{197, 198}. Следует отметить, что у люминофоров, получаемых обычными препаративными методами на воздухе, синяя и зеленая полосы в спектре фотolumинесценции при комнатной температуре плохо разделяются. Видимо, этим можно объяснить некоторый разнобой^{189, 193, 198, 199} в результатах измерений спектров поглощения и возбуждения. Поэтому более убедительными представляются следующие доказательства различия химической природы дефектов, обуславливающих образование «синих» центров свечения в ZnS-Cu и ZnS с/а-люминофорах: 1) при прокаливании ZnS-Cu (NaCl) в водороде возникает интенсивная синяя люминесценция, в то время как прокаливание шихты, не содержащей меди, при прочих равных условиях не дает свечения¹⁹² вследствие подавления хлорирующего обжига ZnS ; 2) внедрение Cu в ZnS с/а-люминофор при относительно низких температурах ($290\text{--}550^\circ$) позволяет проследить, как постепенно с/а-полоса вытесняется синей Си-полосой¹⁹³.

Другим вопросом, вызвавшим оживленную дискуссию, явилось объяснение причин установленного рядом исследователей^{101, 200–203} факта благоприятного действия кислорода на образование «зеленых» центров свечения. Грийо и Банси-Грийо^{128, 200–202} предположили, что определяющую роль в различии между «зелеными» и «синими» центрами играет их окружение: если оно состоит из одних ионов серы, то возникает центр синего свечения; если же по соседству с Cu^+ оказывается ион кислорода, то образуется центр зеленого свечения. Эта точка зрения близка к взглядам Константиновой-Шлезингер^{204–206}, считающей, что центром свечения является комплекс (квази-молекула), образуемый ионом активатора с окружающими его анионами. Против объяснения Грийо говорит, однако, тот факт, что ZnS-Cu -люминофоры с интенсивной зеленой люминесценцией получают из дезоксидированного ZnS также в атмосфере, не содержащей кислорода, например, в сухом HCl ^{32, 116}. Новое предположение Грийо²⁰⁷, что соседом Cu^+ , изменяющим природу центра, является не ион кислорода, а вакансия V_s , также не может объяснить этих данных, тем более, что атмосфера водорода, которая должна благоприятствовать образованию V_s , способствует появлению не зеленого, а синего свечения ZnS-Cu ^{25, 192}. Крегер²⁰⁸, отмечая, что в случае применения NaCl в качестве плавня отсутствие кислорода приводит к тому, что возникает лишь синяя люминесценция, высказывает мнение, что кислород каким-то образом помогает отделению Cl от Na . Механизм подобного действия кислорода был позднее объяснен^{67, 124} на основе термоди-

намических расчетов: образования CuCl путем прямого взаимодействия Cu_2S и NaCl не происходит, так как этот процесс привел бы к большому приросту термодинамического потенциала системы; в присутствии же кислорода CuCl образуется в результате хлорирующего обжига, подобного реакции (3). Это объяснение, однако, имеет лишь ограниченное применение, так как известны случаи благоприятного действия кислорода на образование «зеленых» центров и в отсутствие хлоридных плавней¹⁰¹. Отмечая, что таково же действие кислорода на образование ZnS-Ag -люминофоров, Крегер объясняет его на основе принципа компенсации объема¹⁰¹, полагая, что малый по сравнению с S^{2-} объем иона O^{2-} благоприятствует внедрению в узлы решетки ионов Cu^+ , имеющих больший объем, чем Zn^{2+} . В отличие от Cl^- , ион кислорода оказывается в ближайшем соседстве с Cu^+ , что, однако, приводит не к превращению синего центра в зеленый, как полагал Грийо, а лишь к небольшому смещению зеленой полосы Cu^+ -центра в длинноволновую сторону. Тот же принцип был позднее применен для объяснения благоприятного действия MgCl_2 на образование ZnS -люминофоров¹²⁴. Возможно, впрочем, что истинная причина отмеченного влияния ZnO , особенно отчетливо проявляющегося в случае *гекс.*- ZnS-Cu , состоит в образовании повышенного количества структурных дефектов типа дислокаций, облегчающих диффузию в глубь решетки³⁶. До некоторой степени такой же может быть и роль хлорирующих агентов.

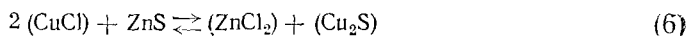
При растворении Cu_2S в ZnS , содержащем ZnO , компенсация валентности осуществляется (по крайней мере частично, если присутствует хлорид) серными вакансиями, образующими центры захвата. Кроме того, повышенная электроотрицательность кислорода по сравнению с серой должна привести к превращению в центры захвата атомов цинка, расположенных рядом с атомами кислорода. Поэтому можно ожидать резкого изменения характера кривых термовысвечивания, если люминофоры получают в присутствии кислорода. Исследования^{84, 85} показывают, это действительно имеет место.

Вопрос о природе Cu -центров синей люминесценции явился предметом большого числа работ. Тот факт, что синее свечение возникает при повышенных концентрациях меди, наводит на мысль об ассоциативной природе соответствующих центров. Риль и Ортман пришли к такому заключению в результате опытов по внедрению меди при относительно низкой температуре (450°) в предварительно прокаленной при высокой температуре ZnS с/а-или ZnS-Cu -люминофор²⁰⁹. Поскольку синяя полоса излучения появляется лишь после того, как концентрация меди превысит определенную величину, то авторы предположили, что эта граничная концентрация определяется содержанием заранее созданных высокотемпературной прокалкой дефектных мест — «акцепторов», способных воспринимать медь с образованием «зеленых» центров (эта точка зрения перекликается со старыми взглядами Смекаля²¹⁰). Отмечая, как и другие авторы, что хлориды способствуют возникновению зеленой люминесценции и повышению граничной концентрации меди, они связывают это с десульфуризирующим действием хлоридов, приводящим к образованию вакансий V_S , которые, как они предполагали вначале^{118, 203}, ассоциированы с расположенным в регулярном узле решетки нейтральным атомом Zn . Замещение последнего атомом Cu приводит к образованию «зеленого» центра. Если концентрация меди превышает концентрацию дефектов $\text{Zn}_{\text{Zn}}V_S$, то избыток меди внедряется в междоузлия с образованием центров синего свечения — $\text{Cu}_i\text{Cu}_{\text{Zn}}V_S$ (индексом i мы обозначаем атомы в междоузлиях). В дальнейшем¹³, принимая во внимание результаты измерения магнитной восприимчивости ZnS-Cu -люминофоров, Риль и Ортман видоизменили свою точку зрения, приняв, что вся медь находится в решетке в виде Cu^+ и что центр синего свечения образуется при ассоциации Cu_i^+ с «зеленым» центром, т. е. ионом Cu^+ в узле решетки. В то же время они оста-

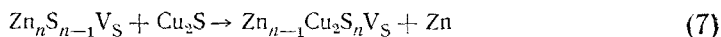
вили в силе предположение о десульфуризирующем действии хлоридов, считая, что образующиеся при этом серные вакансии обеспечивают компенсацию заряда. Обнаружив, что прогрев даже при температурах порядка 100—200° приводит к превращению зеленых центров в синие, которые, в соответствии с их новой моделью, не требуют компенсации заряда, они столкнулись с необходимостью объяснить, что происходит с серными вакансиями при таком превращении. Это привело их к новому предположению^{18, 211}, что компенсация заряда при образовании «зеленых» центров осуществляется междоузельными ионами Zn_i^{2+} . Превращение «зеленых» центров в «синие» связано с обменом местами ионов Cu^+ и Zn_i^{2+} , сопровождающимся образованием ассоциатов $Cu_i^+Cu_{Zn}^+$. Такая точка зрения нашла поддержку у других авторов^{191, 212—214}, несмотря на то, что пришлось, например, прибегнуть к предположению о блокировании междоузлий²¹² ионами Zn_i^{2+} , чтобы объяснить тот факт, что в некоторые ZnS-Cu-люминофоры не удается ввести дополнительное количество меди при низкой температуре с образованием «синих» центров (напомним в этой связи, что число свободных тетраэдрических пустот равно числу узлов, занятых ионами цинка). Можно назвать ряд явлений, которые не находят удовлетворительного объяснения в рамках представлений Рилья и Ортмана. Это относится прежде всего к роли хлоридов. Предположение об их десульфуризирующем действии не получило убедительного экспериментального подтверждения^{215, 216} и противоречит результатам термодинамического анализа¹¹⁹. Неясно также, какова роль этого фактора, если компенсация заряда осуществляется междоузельными ионами Zn_i^{2+} . Более того, как уже отмечалось, атмосфера H_2 , заведомо способствующая десульфуризации, благоприятствует образованию «синих», а не «зеленых» центров^{25, 192}. Не находит объяснения и такой факт, как возникновение красной люминесценции у ZnS-Cu-фосфоров, получаемых в отсутствие соактиваторов и кислорода^{148, 188}. В своих последних работах^{13, 211, 217, 218} Риль и Сман допускают возможность компенсации заряда хлором, а также протекания реакций типа (б) (см. ниже), однако эти допущения органически в их схему не входят.

Пытаясь согласовать предположение об ассоциативной природе центров синей люминесценции с тем, что эти центры не образуются при прокаливании ZnS-Cu в H_2S в отсутствие соактиваторов, Крегер²¹⁹ пришел к заключению, что люминофоры с синим свечением являются продуктом растворения субхлорида Cu_2Cl в ZnS. Конкретизируя эту мысль, он предложил модель, согласно которой «синий» центр возникает в результате ассоциации иона Cu^+ в узле решетки с нейтральным атомом Cu в междоузлии. В подтверждение своей модели Крегер привел результаты химического анализа, показавшего, что концентрация Cu у люминофоров с синей полосой излучения вдвое превосходит концентрацию Cl, а также данные приближенных термодинамических расчетов, находящиеся в согласии с экспериментом. Оказалось, однако, что атмосфера паров серы благоприятствует возникновению синего свечения^{91, 190}, что делает маловероятным предположение о наличии свободных атомов, не согласующееся также с диамагнитной природой центров⁷¹. Уточнение результатов химического анализа с учетом того, что часть меди остается на поверхности кристаллов⁴⁵, показало, что отношение концентраций $[Cu]:[Cl]$ меньше 2, приближаясь в ряде случаев к единице. Исследования кинетики образования ZnS-Cu-люминофоров при прокаливании с хлоридным плавнем на воздухе, показавшее, что появлению синей полосы излучения, как правило, предшествует возникновение зеленой люминесценции, привело к предположению^{67, 124}, что образование «синих» центров является вторичным процессом, происходящим в фазе ZnS после растворения $CuCl$ и заключающимся в перегруппировке атомов, приво-

дящей к ассоциации двух Cu^+ в соседних катионных узлах решетки. Этот процесс можно рассматривать как предшествующий образованию Cu_2S в виде отдельной фазы, представив его уравнением^{67, 192}:



подобно взаимодействию AgCl с ZnS , происходящему на поверхности ZnS-Ag -люминофоров⁴⁶ (символы в скобках относятся к веществам, растворенным в фазе ZnS). Необходимость наличия HCl для появления синей люминесценции при прокатке в H_2S ³² объясняется с этой точки зрения тем, что CuCl легче, чем Cu_2S , растворяется в ZnS , причем поскольку ZnCl_2 , образующийся в результате реакции (6), остается в решетке, то данные анализов Томлинсона⁴⁵ находят естественное объяснение. При прокаливании ZnS-Cu в H_2 , создающем серные вакансии, внедрение Cu_2S происходит по схеме:



подобной той, какую Риль и Ортман принимали ранее для образования «зеленых» центров.

Дальнейшие исследования^{192, 193} показали, что превращение «зеленых» центров ZnS-Cu , Cl -люминофоров в «синие», как правило, протекает при относительно низкой температуре (ниже 250°). Благоприятное влияние закалки на зеленую люминесценцию и медленного охлаждения на синюю отмечал еще Ротшильд²⁵. Некоторые авторы²²⁰⁻²²² рассматривали процесс усиления синей люминесценции за счет зеленой как необратимый («старение» люминофоров), однако оказалось^{13, 192, 223, 224}, что нагревание при $250-300^\circ$ восстанавливает зеленую люминесценцию. По данным Риль и сотрудников^{13, 211}, проводившим нагревание люминофора в вакууме, этот процесс превращения синей люминесценции в зеленую необратим, если только его не проводят в замкнутом, равномерно обогреваемом пространстве. Однако опыты с ZnS-Cu , Cl -люминофорами, полученными с хлоридным плавнем на воздухе, показали¹⁹² полную обратимость взаимного превращения «зеленых» и «синих» центров даже в том случае, когда этот процесс проводят в открытом пространстве при атмосферном давлении. Если предполагать, что он может быть описан уравнением (6) или что он так или иначе связан с ассоциацией ионов Cu^+ в пары и диссоциацией этих пар, то возникает вопрос, каким образом необходимое для этого перемещение ионов в решетке происходит столь легко при температуре ниже таммановской. Гипотеза Риль о диффузии катионов Cu^+ по междоузлиям не решает этого вопроса, ибо, как уже указывалось выше, остается неясным, почему в одних случаях диффузия происходит, а в других не происходит. Более разумно, видимо, предположение о важной роли дислокаций в таких процессах^{192, 198}. В последнее время растет понимание того, что наличием дислокаций определяются многие явления, наблюдаемые в кристаллофосфорах^{144, 225-229}. Вероятно, именно с ними и связана возможность диффузии активаторов в ZnS при низких температурах. Это подтверждается тем, что в монокристаллы с высокой плотностью дислокаций внедряется повышенное количество Cu ²³⁰. Риль и Ортман¹⁹⁰ отмечают, что при такого рода диффузионных опытах «синие» центры выступают как некое промежуточное состояние, ибо длительный прогрев приводит к превращению синих центров в зеленые. Вендель²¹² обратил внимание на то, что в ряде случаев появление синей люминесценции и способности люминофоров к электролюминесценции происходят одновременно, и попытался связать оба явления с наличием Cu^+ в междоузлиях, что противоречит многочисленным случаям получения люминофоров с синим

свечением, не обладающих электролюминесценцией¹⁹³. Все эти наблюдения, однако, помогают установить взаимосвязь различных явлений, которая может быть объяснена на основе представления о важной роли дислокаций как в процессе образования «синих» центров свечения, так и в возникновении барьеров, необходимых для появления электролюминесценции. Изучение кинетики превращения «зеленых» центров в «синие»²³¹ дает основание полагать, что этот процесс состоит в «выталкивании» ионов Cu^+ в растянутые области поля дислокации, где и происходит образование димеров $\text{Cu}'_{\text{Zn}}-\text{Cu}'_{\text{Zn}}$, схематически представленное уравнением (6). Такие димеры можно рассматривать как промежуточное состояние между одиночными ионами Cu^+ и более или менее крупными скоплениями их вокруг дислокаций — «атмосферами Коттрелла» (неизоморфность ZnS и Cu_2S вызывает у последнего тенденцию к расположению в местах нарушения решетки^{232, 233}). Сегрегация ионов Cu^+ вокруг дислокаций при определенных условиях вызывает появление тех барьеров, с которыми связывают способность ZnS - Cu -люминофоров к электролюминесценции. Таким образом, как возникновение «синих» центров, обусловленных дефектами типа $\text{Cu}'_{\text{Zn}}-\text{Cu}'_{\text{Zn}}$, так и появление способности к электролюминесценции являются следствием процесса, предшествующего выделению меди из решетки ZnS в виде отдельной фазы Cu_2S . Это предположение согласуется с экспериментальными данными, накопленными при исследовании электролюминофоров^{193, 212, 225, 234}. Следует отметить, что изучение таких явлений, как диффузия активаторов и в особенности взаимное превращение центров свечения при низких температурах, указывает на необходимость широкого привлечения новых понятий и представлений, выделившихся в настоящее время в самостоятельный раздел науки — химию кристаллов с дефектами.

Кроме рассмотренных выше, существуют и другие предположения относительно природы Cu -центров синей люминесценции. По мнению Кюри²³⁵⁻²³⁶, не «синий», а «зеленый» центр имеет ассоциативную природу, включая в свой состав ионы активатора и соактиватора. Но ассоциация Cu^+ и Cl^- должна увеличиваться с увеличением концентраций Cu^+ , приводя к превращению синего свечения в зеленое, что противоречит фактам. Не согласуется эта гипотеза и с тем, что положение зеленой полосы излучения в спектре не зависит от природы соактиватора²³⁷.

Высказывалось мнение^{45, 156}, что обе полосы излучения — синяя и зеленая — принадлежат одному центру, имеющему два уровня, причем по Брауну¹⁵⁶ различие между люминофорами с синей и зеленой люминесценцией определяется различной заселенностью этих уровней. Была предпринята попытка на этой основе интерпретировать ИК люминесценцию ZnS - Cu -фосфоров. Следует отметить, что Браун по существу отождествляет «синие» и «зеленые» центры «самоактивированных» люминофоров и люминофоров, активированных Cu , приписывая решающую роль вакансиям цинка. Выше уже приводились соображения против такого отождествления центров различной природы. Вообще представляется маловероятным, чтобы с этих позиций можно было объяснить все многообразие фактов, касающихся влияния препаративных условий на оптические свойства люминофоров.

Некоторые осложнения вызывает то обстоятельство, что при увеличении концентрации меди синяя Cu -полоса вновь вытесняется зеленой полосой³². Это происходит в тех случаях, когда обеспечивается достаточно большая растворимость Cu в ZnS ¹⁹⁸. Ряд авторов^{32, 45, 71} указывает на то, что зеленые полосы, отвечающие малой («зеленая-I») и большой («зеленая-II») концентрации Cu , имеют одинаковую форму и занимают одно и то же положение в спектре. Небольшие различия, которые отмечают другие исследователи^{106, 236}, могут быть связаны с наложением синей и зеленой полос, с образованием фильтра из Cu_2S на поверхности

люминофора, с ускорением превращения вюрцита в сфалерит при остывании люминофора под влиянием высоких концентраций Cu^{2+} и с зависимостью положения максимума и полуширины полосы от наличия ZnO в решетке ZnS . Имеются указания¹⁹⁸ на идентичность спектров возбуждения зеленой-I и зеленой-II полос, хотя и в этом вопросе есть некоторые расхождения¹⁹⁹, вызванные, по-видимому, влиянием препаративных факторов. Исследование температурной зависимости люминесценции наводит на мысль^{32, 45, 52, 71}, что появление зеленой-II полосы на смену синей полосе излучения вызвано снижением температуры начала тушения обеих полос под влиянием роста концентрации центров тушения, вследствие чего синяя полоса излучения перестает наблюдаться при комнатной температуре. Центрами тушения могут служить более или менее крупные ассоциаты ионов Cu^+ ^{124, 222}, образование которых внутри фазы ZnS становится возможным лишь при достаточно высокой концентрации растворенной Cu . Поэтому зеленая-II полоса не появляется при введении Cu диффузией при 450° ²³⁹. Не появляется она и при прокаливании ZnS-Cu в H_2 и ZnS-Cu, Al в H_2S ¹⁹⁸. Таким образом, есть основания считать, что зеленая-I и зеленая-II полосы идентичны и вызываются одними и теми же центрами свечения, хотя некоторые аномалии в поведении люминофоров с зеленой-II полосой¹⁹⁸ еще не получили объяснения.

По данным Фрелиха^{188, 240} и ряда других авторов^{61, 63, 148, 241-243} при относительно высоких концентрациях Cu (оптимум 0,1%¹⁸³) и скрупулезном удалении из системы соактиваторов и кислорода в атмосфере H_2S удается получить ZnS-Cu -люминофор с красной полосой излучения ($\lambda_{\text{max}}=670-720$ нм). Было высказано предположение^{148, 188}, что подобно «синим» центрам свечения, «красные» центры образуются при ассоциации двух атомов Cu . По мнению Фрелиха, в отсутствие соактиваторов, стабилизирующих Cu в состоянии Cu^+ , легче происходит восстановление меди до нейтральных атомов, ассоциация которых с Cu^+ может вызвать образование центра красного свечения. Это предположение противоречит, однако, тому, что «красные» центры не обладают парамагнитными свойствами⁷¹. Авен и Поттер¹⁴⁸ выдвинули гипотезу, что под действием S_2 , являющейся продуктом диссоциации H_2S , происходит окисление Cu^+ до Cu^{2+} . Два иона Cu^{2+} , занимающих соседние катионные узлы, обмениваются зарядами, образуя центр красного свечения $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}$. Эта гипотеза не согласуется с тем фактом, что в атмосфере паров серы люминофоры с красной полосой излучения не образуются. Ван Гуль и Шионойя определяющую роль приписывают другому продукту диссоциации H_2S — водороду, считая, что водород может внедряться в ZnS ²⁴¹ или образовывать серные вакансии²⁴², при ассоциации которых с Cu^+ образуется центр красной люминесценции. Это предположение, однако, противоречит экспериментальным данным самих авторов, показавших, что при прокаливании в H_2 красное свечение не возникает, а также тому, что оно наблюдается у люминофоров, прокаленных в атмосфере CS_2 ^{188, 244} в отсутствие H_2 . Кроме того, центр Cu_2V_S^+ должен компенсироваться центром Cu_2Zn^+ , который давал бы зеленое излучение, чего, однако, не наблюдается. Бауэрс и Меламед⁷¹, наблюдая одновременное появление синей и красной полос излучения, решили, что это обусловлено смещением Cu^+ в междоузлие, в результате чего образуется катионная вакансия, являющаяся центром синего свечения, тогда как ион Cu^+ обуславливает красное свечение. Однако другие авторы^{148, 241, 242} показали, что возникновение красной люминесценции вовсе не обязательно должно сопровождаться появлением синей полосы излучения.

Пресланд и сотрудники²⁴⁵ получили ZnS-Cu -люминофор с желтой и красной люминесценцией путем резкого охлаждения (закалывания) люминофора после его прокалики в сероводороде или аргоне, причем этому

не мешало присутствие хлоридного плавня. Последующий низкотемпературный отжиг приводил сначала к увеличению доли красной полосы в спектре, а затем к возникновению обычного синего и зеленого свечения. Авторы²⁴⁵ предположили, что избыток Си, остающийся в решетке ZnS при закаливании, оказывает возмущающее действие на положение уровней «синего» и «зеленого» центров, что и приводит к превращению их соответственно в «желтый» и «красный» центры. На возможность получения ZnS-Си-люминофора с желтой ($\lambda_{\max} = 590$ нм) и красной люминесценцией в присутствии Си указано также в работах Власенко⁹⁰ и Казанкина¹⁹³. Недавно²³¹ было показано, что *гекс.*-ZnS-Си-люминофор с интенсивными желтой и красной полосами в спектре излучения может быть получен и в присутствии кислорода, если после прокаливания с хлоридным плавнем на воздухе и последующей закалки прогреть люминофор при 145—150° в течение 10—30 мин. В отличие от того, что наблюдали Пресланд и сотрудники, «закаленный» люминофор обладал зеленым свечением, которое превращалось в желтое, а затем в красное лишь при низкотемпературном отжиге. Такой же результат был получен²⁴⁶ и при исследовании «закаленных» люминофоров, приготовленных в среде HCl + H₂S. Этим наблюдениям можно дать следующую интерпретацию²³¹. Если отсутствуют соактиваторы и кислород, и условия прокаливания не благоприятствуют образованию серных вакансий, то при растворении Cu₂S в ZnS половина ионов Cu⁺ остается в междоузлиях. Тенденция Cu₂S к выделению в виде отдельной фазы создает стремление междоузельных ионов Cu⁺ к объединению с ионами Cu_{Zn}⁺, расположенными в узлах решетки. При относительно высокой концентрации Си (~0,1%) этот процесс происходит и при наличии соактиваторов и кислорода, однако последние способствуют встраиванию ионов Cu⁺ в узлы решетки в процессе охлаждения. Если же люминофор «закалить» и потом производить отжиг его при низких температурах, то удастся зафиксировать промежуточное состояние, отвечающее образованию ассоциатов Cu_i⁺-Cu_{Zn}⁺, которые, видимо, и образуют центры свечения, причем «желтые» и «красные» центры соответствуют разной степени ассоциации.

Анализ литературных данных показывает, что имеет место значительное сходство в физико-химическом поведении ZnS-Си- и ZnS-Ag-люминофоров, хотя ряд явлений в случае ZnS-Ag наблюдается не столь легко, по-видимому вследствие того, что большие размеры Ag⁺ затрудняют создание в фазе ZnS достаточно высоких концентраций активатора и образование ассоциатов. При высоких концентрациях Ag и малом количестве соактиватора отмечается появление коротковолновой полосы ($\lambda_{\max} = 620$ нм в CdS и 380—395 нм в ZnS)^{247—251}. Хотя близкая к этому полоса наблюдалась и у люминофоров, не содержащих Ag, и это послужило основанием для предположения¹⁶⁹, что в обоих случаях свечение связано с серной вакансией, однако некоторое различие в положении максимума излучения в этих двух случаях⁹⁸ и в особенности влияние отжига CdS-Ag-люминофора с коротковолновой полосой излучения на его спектр^{231, 248} наводит на мысль о том, что центры, обуславливающие появление этой полосы, подобны «синим» центрам ZnS-Си-люминофоров. При прокаливании ZnS-Ag в H₂S в отсутствие соактиваторов и кислорода была получена^{148, 252, 253} оранжевая полоса излучения ($\lambda_{\max} = 620—640$ нм), соответствующая, по-видимому, красной полосе ZnS-Си. Зависимость спектрального состава излучения люминофоров, получаемых в этих условиях, от природы активатора, а также исчезновение соответствующей полосы при малых концентрациях Си или Ag указывает на генетическую связь центров свечения с активатором. Отметим, что хотя измерения ЭПР свидетельствуют о наличии у таких люминофоров дефектов типа Ag_{Zn}V_S²⁵², однако нет убедительных данных, которые доказывали бы, что

именно с этими дефектами связаны центры свечения. Имеются отдельные указания^{53, 254, 255} на существование слабой зелено-голубой полосы ($\lambda_{\text{max}} = 480-495 \text{ нм}$) в спектре излучения ZnS-Ag-люминофоров, подтвержденные недавно исследованием «закаленных» люминофоров, в спектре которых эта полоса наиболее четко выявляется²³¹. Аналогия в физико-химическом поведении (разрушение центров при низкотемпературном отжиге) указывает на то, что «зелено-голубые» Ag-центры подобны «желтым» Cu-центрам. Соответствующие центры в CdS-Ag дают полосу с $\lambda_{\text{max}} = 780 \text{ нм}$.^{256, 257} В свете изложенного в этом и предыдущих разделах можно предполагать, что, вопреки иногда высказываемым мнениям⁹⁷, центры свечения, образуемые серебром, дают, как правило, более коротковолновое излучение, чем соответствующие им «медные» центры (см. таблицу).

Наиболее вероятные дефекты, обуславливающие образование центров свечения некоторых ZnS-люминофоров. (В скобках указано положение максимумов соответствующих полос излучения)

Шкала длин волн, нм		400	450	500	550	600	650	700
Область спектра		УФ	фиол.	син.	зелен.	желт.	оранжев.	красн.
Люминофор	ZnS-Cu	Cl ⁺ (380-390)		V _{Zn} Cl _S ⁺ (450-465)		V _{Zn} O _S ⁺ (510-520)		
	ZnS-Ag	Ag _{Zn} '-Ag _{Zn} ' (380-395)		Ag _{Zn} ' (435-450)		Ag _{Zn} '-Ag _i ' (480-495)		Ag _{Zn} '--Ag _i ' (620-640)
	ZnS-Cu	Cu _{Zn} '-Cu _{Zn} ' (440-450)		Cu _{Zn} ' (515-530)		Cu _{Zn} '-Cu _i ' (570-590)		Cu _{Zn} '--Cu _i ' (670-720)

V. «НЕПРЯМАЯ» АКТИВАЦИЯ И СТРУКТУРА ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ

Как видно из вышеизложенного, попытки объяснить все многообразие свойств сульфидных люминофоров на основе предположения о едином состоянии активаторов в решетке сульфида (атомы в междоузлиях, ионы с эффективным зарядом —1 в узлах решетки и т. д.) не дали положительного результата. Ясно также, что полосы излучения, занимающие близкое положение в спектре, часто принадлежат центрам, обусловленным дефектами различной химической природы, и нет оснований для попыток приписать их одному и тому же центру. Видимо, богатство свойств цинксульфидных люминофоров обусловлено тем, что дефекты, образованные большим числом различных примесей и их комбинаций как друг с другом, так и со структурными дефектами, могут служить причиной возникновения центров свечения, чего не наблюдается у люминофоров других классов. Теория должна ответить на вопрос, в чем причина этого явления.

До сих пор мы рассматривали вопрос о химической природе дефектов, обуславливающих образование центров свечения. Но есть и вторая сторона обсуждаемой проблемы: происходит ли электронный переход, ответственный за акт излучения, в атоме (ионе) примеси или в его ближайшем окружении, состоящем из атомов основного вещества. При решении этого вопроса необходимо прежде всего принять во внимание, что при возбуждении люминесценции происходит ионизация центров свечения. Это доказывается бимолекулярным характером свечения ZnS-фосфоров²⁵⁸ и сопровождающим люминесценцию внутренним фотоэффектом. Именно из необходимости принятия такой модели, которая от-

вечала бы сравнительно небольшой (порядка 3 eV) энергии ионизации центров свечения, исходил Зейц², выдвигая гипотезу об активации люминофоров свободными атомами, внедряющимися в междоузлия. Однако, как было показано, эта гипотеза пришла в противоречие с фактами и была вытеснена новыми взглядами, согласно которым центры синего свечения ZnS-Ag и зеленого свечения ZnS-Cu образованы ионами Ag^+ и Cu^+ , занимающими узлы основной решетки. Но это повлекло за собой необходимость отказа от предположения, что ионизируются сами частицы активатора, ибо значения энергии ионизации Ag^+ и Cu^+ не только на порядок выше, чем у соответствующих центров свечения, но и отвечают соотношению энергий квантов излучения, обратному тому, какое имеет место в действительности^{83, 85}. Исходя из ионной модели кристаллофосфора, Класенс⁸³ предположил, что электронные переходы, ответственные за акт излучения, происходят между ионами основного вещества. Недостаток положительного заряда в узле, занятом одновалентным активатором, облегчает отрыв электронов от соседних с ним ионов S^{2-} , что и приводит к появлению локального уровня над валентной зоной. Еще ранее Леверенц²³ объяснял плавный сдвиг полосы излучения в спектре (Zn, Cd)S-люминофоров при увеличении концентрации CdS, тем, что излучающим атомом является атом серы. Подтверждение этих взглядов Класенс видит в том, что замена S на Se приводит не только к сдвигу полос излучения в длинноволновую сторону, который связан с уменьшением ширины запрещенной зоны, но и к появлению новой полосы излучения^{14, 83}, которая может быть приписана возмущенному иону селена. В соответствии с меньшей электроотрицательностью Se, по сравнению с S, эта полоса является более длинноволновой, чем соответствующая полоса ZnS-люминофора. Подобным же образом центры захвата можно рассматривать как ионы Zn^{2+} , возмущенные соседними ионами соактиватора или Vs . В соответствии с этой теорией замена Zn^{2+} на Cd^{2+} приводит к появлению нового уровня захвата. В пользу предположения о том, что электронные процессы, вызывающие люминесценцию, происходят в структурных элементах основной решетки, свидетельствуют малые различия в спектральном положении полос излучения, связанных с центрами различной химической природы. Здесь мы имеем дело с так называемой «непрямой (косвенной) активацией»²⁵⁹, которая приводит к образованию локальных уровней, не являющихся характеристичными для данных активаторов.

В электростатическом приближении уровень S^{2-} по соседству с дефектом, имеющим заряд -1 , должен лежать на высоте $\epsilon = \frac{e^2}{Kd} = 0,74 \text{ eV}$ (e — заряд электрона, $K=8,3$ — диэлектрическая проницаемость ZnS, $d=2,35 \text{ \AA}$ — межионное расстояние). Предпринимались попытки объяснить зависимость положения уровня центра от природы активатора различным поляризующим действием последнего, однако строгой и тем более универсально применимой количественной теории на такой основе создать не удалось⁸⁵. Это вызвало тенденцию к отходу от представлений Класенса^{47, 61}. Так, Крегер⁴⁷ считает, что дырки, локализованные на возбужденных центрах, часть времени должны проводить в электронном облаке примеси. Эта точка зрения по существу близка к упомянутым выше представлениям Константиновой-Шлезингер²⁰⁴ о центрах, как о квазимолекулах. Одним из проявлений стремления объяснить многообразие свойств ZnS-люминофоров единой схемой явилась попытка Брозера⁹⁸ построить водородоподобную модель центра свечения, однако вопрос о том, в каких элементах структуры кристаллофосфора происходят излучательные переходы электронов, остался открытым.

Рассмотренный в предыдущих разделах экспериментальный материал дает ряд иллюстраций сходства спектров излучения люминофоров,

содержащих центры свечения совершенно различной природы в химическом, электрическом и структурном отношениях. Это свидетельствует в пользу предположения о том, что люминесценция обусловлена электронными переходами в основном веществе. Однако основанную на таком предположении теорию следует строить с учетом того обстоятельства, что связь в ZnS и CdS является преимущественно ковалентной. Следовательно, валентные электроны, участвующие в переходах, принадлежат не ионам серы, а совместно атомам S и Zn (или Cd). Это означает, что для люминофоров рассматриваемого класса молекулярная модель центра свечения является лучшим приближением, чем ионная или атомная модель. К такой же мысли приводит знакомство с фактами, свидетельствующими о способности молекулярно-дисперсных сульфидов к люминесценции примерно в той же области спектра, в какой лежит большая часть полос излучения обычных сульфидных кристаллофосфоров. Так, по мнению Вейла²⁶⁰ и Варгина²⁶¹, желтая люминесценция стекол, окрашенных сульфидом кадмия, обусловлена молекулярно-дисперсным CdS , о чем свидетельствует, в частности, отсутствие кристаллической фазы в наиболее ярко светящихся стеклах. Гурвич^{262, 263} обнаружил, что при растворении небольших количеств CdS и ZnS в расплавах CdCl_2 , CdBr_2 и их смесей с ZnCl_2 получаются люминофоры с интенсивным свечением, которое можно объяснить электронными переходами в молекулах CdS и ZnS , внедренных в пространство между слоями, образованными атомами галогенидов кадмия и цинка, имеющих слоистую структуру. Был получен также ряд других люминесцирующих систем, способность которых к излучению света может быть связана с активацией молекулами CdS , распределенными в объеме или по поверхности основания люминофора^{260, 264, 265}. Атомы $\text{Cd}(\text{Zn})$ и S взаимодействуют, разумеется, не только между собой, но и с другими соседями, однако отличие характера связи между $\text{Cd}(\text{Zn})$ и S от характера всех других связей позволяет говорить об образовании молекул CdS и ZnS и является причиной энергетической изолированности этих молекул, необходимой для проявления их способности к люминесценции. В кристалле сульфида связи между S и Cd или Zn по соседству с дефектом кристаллической решетки, вследствие возмущающего действия последнего, отличаются от связей в невозмущенных областях кристалла, и потому здесь также можно говорить о молекулах или квази-молекулах, образуемых атомами сульфида рядом с дефектом. Электронные переходы в таких квази-молекулах, ответственные за акт излучения, можно было бы сопоставить с переходами в изолированных молекулах в парах (к сожалению, о свойствах таких молекул известно очень немного²⁶⁶) или в растворах, например в рассмотренных выше твердых растворах. Поскольку связь S с Zn сильно поляризована^{65, 66}, так что облако валентных электронов в большей мере принадлежит атому S , то замена Zn на Cd не столь сильно сказывается на люминесценции, как замена S на Se . Это наблюдается как у обычных сульфидных кристаллофосфоров⁸³, так и у галогенидов, активированных сульфидами²⁶³. Относительная близость величины кванта характеристического излучения большинства центров к величине ширины запрещенной зоны сульфида и имеющее столь важное значение тесное взаимодействие электронных процессов, происходящих в центрах свечения и в решетке основного вещества, являются естественным следствием того, что основание люминофора и центры свечения построены из атомов одних и тех же элементов. Таким образом, способность к люминесценции как бы заложена в самих сульфидах.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Schleede, *Naturwiss.*, **14**, 586 (1926).
2. F. Seitz, *J. Chem. Phys.*, **6**, 454 (1938).
3. Н. Риль, Люминесценция, Гостехиздат, М.—Л., 1946.
4. О. М. Полторак, А. В. Лавров, *ЖФХ*, **29**, 1254 (1955).
5. P. Lennard, F. Schmidt, P. Tomaschek, *Handbuch der Experimentalphysik*, **23**, Akad. Verlagges., Leipzig, 1928.
6. Ф. Д. Клемент, *Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР*, **1**, 3 (1955).
7. A. Schleede, *Angew. Chem.*, **48**, 276 (1935).
8. A. Schleede, Там же, **50**, 908 (1937).
9. F. Seitz, *Frans. Faraday Soc.*, **35**, 74 (1939).
10. N. Riehl, H. Ortmann, *Ztschr. phys. Chem. (A)* **188**, 109 (1941).
11. E. Tiede, E. Weiss, *Chem. Ber.*, **65**, 364 (1932).
12. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд. МГУ, 1954, стр. 139.
13. N. Riehl, H. Ortmann, *Ann. Physik*, **7F**, **4**, 3 (1959).
14. А. А. Бундель, А. И. Русанова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **13**, 173 (1949).
15. А. А. Бундель, Там же, **26**, 527 (1962).
16. А. А. Бундель, А. И. Русанова, Р. П. Добкина, *Труды ЦНИИРП*, **8**, 146 (1951).
17. А. А. Черепнев, Т. С. Добролюбская, *ДАН*, **66**, 621 (1949).
18. А. А. Черепнев, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **15**, 742 (1951).
19. А. А. Черепнев, *ЖЭТФ*, **28**, 458 (1955).
20. А. А. Черепнев, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **23**, 1334 (1959).
21. J. T. Randall, *Frans. Faraday Soc.*, **35**, 2, 85 (1939).
22. A. L. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, **96**, 75 (1949).
23. H. W. Leverenz, *An Introduction to Luminescence of Solids*, N. Y., London, 1950, стр. 214, 103, 194.
24. J. W. Strange, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **55**, 364 (1943).
25. S. Rothschild, *Frans. Faraday Soc.*, **42**, 635 (1946).
26. Н. Ф. Жиров, Люминофоры, Оборонгиз, М., 1940.
27. H. Schlegel, *Naturwiss.*, **30**, 242 (1942).
28. Б. М. Гурель, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **9**, 539 (1945).
29. A. A. Guntz, *Ann. Chim. (10)*, **5**, 157, 369 (1925).
30. F. A. Kröger, J. E. Hellingman, *Trans. Electrochem. Soc.*, **93**, 156 (1948).
31. F. A. Kröger, J. E. Hellingman, Там же, **95**, 68 (1949).
32. F. A. Kröger, J. E. Hellingman, N. W. Smit, *Physica*, **15**, 990 (1949).
33. F. A. Kröger, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1955, Suppl. № 4, 58.
34. З. А. Трапезникова, *Материалы V Совещ. по люминесценции, Тарту*, 1957, стр. 17.
35. J. S. Prener, D. J. Weil, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 409 (1959).
36. А. М. Гурвич, Р. В. Катомина, А. П. Никифорова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **29**, 511 (1965).
37. E. F. Apple, J. S. Prener, *J. Phys. Chem. Solids*, **13**, 81 (1960).
38. P. Zalm, *Philips Res. Repts*, **11**, 353, 417 (1956).
39. О. Н. Казанкин, Ф. М. Пекерман, Л. Н. Петошина, *Материалы VII Совещ. по люминесценции, Тарту*, 1959, стр. 270.
40. F. Machatschki, *Zentr. Mineral. Geol.*, **1928**, 97; **1930**, 89.
41. Б. А. Никитин, *Усп. химии*, **13**, 417 (1944).
42. E. J. W. Verwey, P. W. Naayman, F. C. Romeyn, *Chem. Weekblad*, **44**, 705 (1948).
43. Р. Эванс, Введение в кристаллохимию, Госхимиздат, 1948, стр. 158.
44. R. H. Bube, *J. Chem. Phys.*, **19**, 985 (1951).
45. T. B. Tomlinson, *J. Electronics*, **2**, 166 (1956).
46. А. М. Гурвич, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **23**, 1370 (1959).
47. F. A. Kröger, *Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften*, **29**, 61 (1956).
48. F. A. Kröger, J. Diknoff, *Physica*, **16**, 297 (1950).
49. E. F. Apple, F. E. Williams, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 224 (1959).
50. А. Пал, К. Пийр, *Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР*, **26**, 203 (1964).
51. L. Wesch, К. Камт, *Герм. пат.* 682 660 (28.IX.1939); *C. A.*, **37**, 2996¹ (1943).
52. F. A. Kröger, *J. Chem. Phys.*, **20**, 345 (1952).
53. S. T. Henderson, P. W. Ranby, M. B. Halstead, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 27 (1959).
54. A. H. McKeag, P. W. Ranby, Там же, **96**, 85 (1949).
55. J. S. Prener, Там же, **98**, 406 (1951).
56. D. A. Cusano, *Сб. «Luminescence of Organic and Inorganic Materials»*, John Wiley and Sons, N. Y.—London, 1962, стр. 494.
57. F. Williams, *J. Opt. Soc. Am.*, **47**, 869 (1957).
58. E. F. Apple, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 271 (1959).
59. S. Rothschild, Там же, **110**, 28 (1963).
60. G. Wendel, *Naturforsch.* **16a**, 916 (1961).
61. W. van Gool, *Philips Res. Repts*, 1961, Supplements № 3.

62. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Sist.-Num. 35, Teil B, 242 (1934).
63. Т. И. Вознесенская, М. В. Фок, Опт. и спектроскоп., **15**, 249 (1963).
64. А. А. Бяндель, А. А. Глаголева, З. И. Гурецкая, О. А. Данилевская, Доунай-Хуа, Л. Н. Соколова, Изв. АН СССР, сер. физ., **25**, 408 (1961).
65. Р. Бьюб, Фотопроводимость твердых тел. М., ИЛ, 1962.
66. А. Н. Георгобиани, Тр. Физ. ин-та АН СССР им. Лебедева, **23**, 3 (1963).
67. А. М. Гурвич, Изв. АН СССР, сер. физ., **25**, 410, 411 (1961).
68. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, М.—Л., 1946.
69. H. Reiss, C. S. Fuller, F. J. Morin, Bell. Syst. Techn. J. (USA), **35**, 535 (1956).
70. М. В. Фок, Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров, Изд. «Наука», М., 1964.
71. R. Bowers, N. T. Melamed, Phys. Rev., **99**, 1781 (1955).
72. J. S. Prener, F. Williams, J. Electrochem. Soc., **103**, 342 (1956).
73. R. H. Bube, S. H. Thomsen, J. Chem. Phys., **23**, 15 (1955).
74. W. Veith, Z. Angew. Physik, **7**, 1 (1955).
75. Б. Т. Коломиец, Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 643 (1957).
76. А. М. Гурвич, А. Н. Кронгауз, А. П. Никифорова, А. А. Титов, Труды ГНИРРИ, **11**, 286 (1964).
77. Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, Гостехиздат, 1947, стр. 176.
78. R. E. Halsted, Phys. Rev., **99**, 1897 (1955).
79. Е. Е. Букке, Опт. и спектроскоп., **3**, 334 (1957).
80. А. А. Бундель, Труды МХТИ им. Менделеева, **39**, 5 (1962).
81. С. С. Галактионов, М. Фрумар, А. А. Бундель, Там же, стр. 49.
82. И. С. Андреев, Л. В. Зворыкина, Г. Б. Арзуманьян, Изв. АН УзССР, сер. физ.-мат. н., **1961**, № 4, 83.
83. H. Klasens, J. Electrochem. Soc., **100**, 72 (1953).
84. W. Hoogenstraaten, Там же, **100**, 356 (1953).
85. W. Hoogenstraaten, Philips Res. Repts, **13**, 515 (1958).
86. Д. И. Блохинцев, ДАН, **2**, 76 (1934).
87. H. Arbell, A. Halperin, Phys. Rev., **117**, 45 (1960).
88. А. А. Бундель, Тезисы докладов XII Совещ. по люминесценции. Изд. «Наука», М., 1964, стр. 14.
89. A. Schleede, Ztschr. angew. Chem., **63**, 173 (1951).
90. Н. А. Власенко, Е. Н. Павлова, Опт. и спектроскоп., **13**, 550 (1962).
91. A. Schleede, Chem. Ber., **90**, 1162 (1957).
92. В. В. Осико, Сб. Оптика и спектроскопия, I (Люминесценция), Изд. АН СССР, М.—Л., 1963, стр. 249.
93. А. И. Рыскин, Н. А. Толстой, Там же, стр. 257.
94. P. M. Jaffe, E. Banks, J. Electrochem. Soc., **111**, 52 (1964).
95. F. E. Williams, См. ⁵⁹, стр. 305.
96. J. S. Prener, F. E. Williams, Phys. Rev., **101**, 1427 (1956).
97. Д. Кюри, Люминесценция кристаллов, М., ИЛ, 1961, стр. 88, 89, 109, 119.
98. J. Broser, R. Broser-Warminsky, Ztschr. Elektrochem., **61**, 209 (1957).
99. J. H. Schulman, C. C. Klick, Phys. Rev., **104**, 548 (1956).
100. F. E. Williams, См. ⁵⁶, стр. 620.
101. F. A. Kröger, A. M. Dikhooff, J. Electrochem. Soc., **99**, 144 (1952).
102. J. S. Prener, J. Chem. Phys., **25**, 1294 (1956).
103. J. Mita, J. Phys. Soc. Japan, **18**, 1739 (1963).
104. H. Koelmans, J. Phys. Chem. Solids, **17**, 69 (1960).
105. А. М. Гурвич, М. А. Ильина, Р. В. Катомина, А. П. Никифорова, Изв. АН СССР, сер. физ., **30**, 649 (1966).
106. R. H. Bube, Phys. Rev., **80**, 655 (1950).
107. R. H. Bube, J. Chem. Phys., **25**, 708 (1952).
108. R. H. Bube, S. Larach, Там же, **21**, 5 (1953).
109. F. A. Kröger, H. J. Vink, Там же, **22**, 250 (1954).
110. P. H. Kasai, Y. Ootomo, Там же, **37**, 1263 (1962).
111. J. S. Prener, F. E. Williams, Там же, **25**, 361 (1956).
112. А. Лидьярд, Ионная проводимость кристаллов, М., ИЛ, 1962, стр. 112.
113. Н. Риль, Г. Ортман, ЖОХ, **25**, 1057 (1955).
114. А. В. Лавров, Изв. АН СССР, сер. физ., **23**, 1351 (1959).
115. А. А. Бундель, А. И. Русанова, Л. Г. Таушканова, Там же, **23**, 1326 (1959).
116. А. А. Бундель, Л. Г. Таушканова, Труды ГИПХ, Госхимиздат, Л., 1960, стр. 109.
117. E. Tiede, в книге «Handbuch der präparativen anorganischen Chemie» Hrsg. G. Brauer, 1954, стр. 1311.
118. Н. Риль, Г. Ортман, ЖОХ, **25**, 1289 (1955).
119. W. van Gool, A. P. Cleiren, Naturforsch., **16a**, 948 (1961).
120. N. Riehl, R. Sizmann, Там же, **14a**, 394 (1959).

121. C. C. Klick, J. H. Schulman, в кн. Solid State Physics, Academic Press Inc., Publishers, N. Y., **5**, 97 (1957).
122. K. Takagi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **61**, 962 (1958); РЖХим., **1960**, 66057.
123. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Sist.-Num. **21**, 537, Berlin (1928).
124. А. М. Гурвич, ЖФХ, **36**, 1678 (1962).
125. А. М. Гурвич, ЖФХ, **38**, 456 (1964).
126. A. Kremheller, S. Faria, J. Electrochem. Soc., **107**, 892 (1960).
127. Н. Риль, Г. Ортман, ДАН, **66**, 613 (1949).
128. M. Bance-Grillot, C. r., **238**, 1216 (1954).
129. A. Kremheller, S. Faria, A. K. Levine, J. Electrochem. Soc., **107**, 753 (1960).
130. T. Koda, S. Shiono, Phys. Rev. Letters, **11**, 77 (1963).
131. H. Treptow, Phys. status solidi, **3**, K 414 (1963).
132. П. П. Феофилов, Материалы V совещ. по люминесценции, Гарту, 1957, стр. 5.
133. S. Shiono, T. Koda, K. Ega, H. Fujiwara, Acta physica Polonica, **26**, 801 (1964).
134. P. H. Kasai, Y. Otomo, Phys. Rev. Letters, **7**, 17 (1961).
135. A. Räuber, J. Schneider, F. Matossi, Naturforsch., **17-a**, 654 (1962).
136. A. Räuber, J. Schneider, Physics Letters, **3**, 230 (1963).
137. А. А. Бундель, ЖФХ, **30**, 2260 (1956).
138. А. А. Бундель, Труды МХТИ им. Менделеева, **1960**, вып. 31, 3.
139. А. А. Бундель, Там же, стр. 8.
140. А. А. Бундель, З. И. Гурецкая, Л. Б. Таушканова, Изв. АН СССР, сер. физ., **25**, 445 (1961).
141. A. A. Vuylsteke, Y. T. Sihvonen, Phys. Rev., **113**, 40 (1959).
142. Н. А. Власенко, В. Ф. Романенко, Опт. и спектроск., **16**, 642 (1964).
143. Э. Я. Арапова, Там же, **13**, 416 (1962).
144. A. Choudhury, Ztschr. Phys., **173**, 159 (1963).
145. Я. М. Зеликин, Кандид. диссертация, ЛГУ, 1963.
146. G. Wendel, Ztschr. physik. Chem., **215**, 77 (1960).
147. А. М. Гурвич, Р. В. Катомина, А. П. Никифорова, Тезисы докладов XII Совещ. по люминесценции, Изд. «Наука», М., 1964.
148. M. H. Aven, R. M. Potter, J. Electrochem. Soc., **105**, 134 (1958).
149. Г. Шефер, Химические транспортные реакции, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 19.
150. H. Samuelson, A. Lepicki, Phys. Rev., **125**, 901 (1962).
151. Ф. Вагенкнехт, Р. Юза, в кн. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауэра, М., ИЛ, 1956, стр. 491, 503.
152. D. T. Raumbo, A. K. Levine, J. Electrochem. Soc., **102**, 181 (1955).
153. М. В. Григорьев, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 760 (1951).
154. А. В. Москвин, Катодолюминесценция, II. Гостехиздат, М.—Л., 1949, стр. 138.
155. А. А. Бундель, ЖФХ, **30**, 2469 (1956).
156. P. F. Brown, J. Electronics, **2**, сер. I, 154 (1956).
157. G. F. J. Garlick, в кн. Handbuch der Physik, **26**, 1 (1958).
158. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов, Химическая термодинамика в цветной металлургии, I, М., Металлургиздат, 1960, стр. 211.
159. N. W. Smith, F. A. Kröger, J. Opt. Soc. Am., **39**, 661 (1949).
160. B. A. Kulpr, Phys. Rev., **125**, 1865 (1962).
161. Л. А. Сысоев, Н. И. Крайнюков, Б. С. Скоробогатов, С. А. Сазонова, Опт. и спектроск., **13**, 859 (1962).
162. Э. Я. Арапова, Изв. АН СССР, сер. физ., **25**, 324 (1961).
163. J. Malur, Monatsber. Deutsch. Akad. Wissensch. Berlin, **4**, 641 (1962).
164. F. A. Kröger, J. Opt. Soc. Am., **39**, 670 (1949).
165. E. B. Fehr, A. I. Friedman, F. J. Shuder, G. R. Fonda, Там же, **42**, 917 (1952).
166. R. Link, R. Seiwert, в кн. Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore, Akademie-Verlag, Berlin, 1960, стр. 100.
167. Л. Дрозд, В. Л. Левшин, Опт. и спектроск., **10**, 773 (1961).
168. В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 484 (1957).
169. N. T. Melamed, Phys. Rev., **107**, 1727 (1957).
170. J. Uchida, J. Phys. Soc. Japan, **19**, 670 (1960).
171. F. A. Kröger, H. J. Meyer, Physica, **20**, 1149 (1954).
172. J. J. Lambe, C. C. Klick, D. L. Dexter, Phys. Rev., **103**, 1715 (1956).
173. В. А. Архангельская, П. П. Феофилов, Опт. и спектроск., **2**, 107 (1957).
174. C. C. Klick, Phys. Rev., **89**, 274 (1953).
175. Э. Грийо, М. Банси-Грийо, Изв. АН СССР, сер. физ., **22**, 1357 (1958).
176. E. Grillot, Advances Molec. Spectrosc., Vol. 2, Pergamon Press, Oxford — London — New York — Paris, 1962, стр. 634.
177. M. Bance-Grillot, Там же, стр. 168.
178. G. F. J. Garlick, в кн. Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials, N. Y.—London, 1948, стр. 188.
179. G. Wendel, Fortschritte d. Phys., **1**, 45 (1953).
180. T. Koda, M. Kamiyama, J. Appl. Physics Japan, **28**, 535 (1959).

181. W. A. Weyl, в кн. *Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials*, N. Y.—London, 1948, стр. 189.
182. В. А. Кulp, R. H. Kelley, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1057 (1960).
183. Б. С. Разбирин, *Физ. тверд. тела*, **6**, 318 (1964).
184. Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, С. А. Пермогоров, Там же, **7**, 558 (1965).
185. G. F. J. Garlick, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **1964**, № 1, 21.
186. Е. Ф. Гросс, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **25**, 531 (1961).
187. М. К. Шейнкман, Кандид. диссертация, Киев, 1959.
188. H. C. Froelich, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 280 (1953).
189. М. Н. Алепцев, А. А. Черепнев, *ЖЭТФ*, **26**, 473 (1954).
190. Н. Риль, Г. Ортман, *ДАН*, **66**, 841 (1949).
191. Я. Я. Кирс, А. И. Лайсаар, *Тр. Ин-та физ. и астр. ЭССР*, **23**, 61 (1963).
192. А. М. Гурвич, *ЖФХ*, **38**, 1111 (1964).
193. О. Н. Казанкин, Кандид. диссертация, ГИПХ, Л., 1964.
194. R. E. Shrader, S. Lagach, *Phys. Rev.*, **103**, 1899 (1956).
195. J. F. Wauymouth, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 81 (1953).
196. R. M. Potter, *См.*⁵⁶, стр. 774.
197. S. Namba, T. Koda, *Оё буццри (J. Appl. Phys. Japan)*, **29**, 771 (1960).
198. А. М. Гурвич, М. А. Ильина, *Опт. и спектроск.*, **17**, 893 (1964).
199. К.-С. К. Ребане, *Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР*, **12**, 67 (1960).
200. E. Grillo, M. Banceie-Grillo, *С. г.*, **231**, 966 (1950).
201. E. Grillo, *J. Chim. Phys.*, **50**, 515 (1953).
202. E. Grillo, *Brit. J. Appl. Phys.*, **1955**, Supl. № 4, стр. 63.
203. Н. Риль, Г. Ортман, *ЖОХ*, **25**, 1693 (1955).
204. М. А. Константинова-Шлезингер, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **13**, 167 (1949).
205. М. А. Константинова-Шлезингер, *Ж. экстр. теор. физ.*, **21**, 252 (1951).
206. Н. А. Горбачева, М. А. Константинова-Шлезингер, Е. Г. Теремецкая, З. А. Трапезникова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **15**, 730 (1951).
207. M. Banceie-Grillo, E. Grillo, *С. г.*, **254**, 1605 (1962).
208. F. A. Kröger, *Brit. J. Appl. Phys.*, **1955**, Supl. № 4, стр. 63.
209. N. Riehl, H. Ortman, *Monographie Nr. 72 zu Angewandte Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1957, стр. 47.
210. A. Smekal, *Über den Aufbau der Realkrystalle*, Como, 1927.
211. H. Blicks, N. Riehl, R. Sizmann, *Ztschr. Phys.*, **163**, 59 (1961).
212. G. Wendel, *Ztschr. phys. Chem.*, **215**, 80 (1960).
213. И. С. Андреев, С. Б. Белоцерковская, И. В. Каширская, *Научные труды Ташкентского ун-та*, **1963**, вып. 221, 5.
214. F. E. Williams, *См.*⁵⁶, стр. 625.
215. А. А. Бундель, *ЖФХ*, **26**, 1512 (1956).
216. Н. Риль, Г. Ортман, Там же, **27**, 1730 (1957).
217. N. Riehl, R. Sizmann, *См.*⁵⁶, стр. 344.
218. H. Ortman, *Festkörperphysik und Physik der Leuchtstoffe*, Akad. Verl., Berlin, 1958, стр. 220.
219. F. A. Kröger, N. W. Smit, *Physica*, **16**, 317 (1950).
220. А. И. Русанова, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **15**, 754 (1951).
221. А. И. Русанова, *Труды ЦНИИРП*, **9**, 146 (1955).
222. R. Marshall, *Brit. J. Appl. Phys.*, **14**, 727 (1963).
223. И. К. Верещагин, *Опт. и спектроск.*, **9**, 519 (1960).
224. В. А. Ястребов, *ДАН*, **53**, 609 (1946).
225. P. Goldberg, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1520 (1961).
226. И. В. Каширская, *Изв. АН УзССР, сер. физ.-мат. н.*, **1963**, № 6, 101.
227. G. F. J. Garlick, F. J. Bryant, A. F. J. Cox, *Proc. Phys. Soc.*, **83**, 967 (1964).
228. T. Peters, J. Singler, V. A. Brophy, J. L. Birman, *J. Appl. Phys.*, **34**, 2210 (1963).
229. P. Sviszt, P. Kovács, *Phys. status solidi*, **9**, K 5 (1965).
230. H. Hartmann, Там же, **2**, 929 (1962).
231. А. М. Гурвич, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **30**, 644 (1966).
232. Ф. Д. Клемент, *Материалы VII Совещ. по люминесценции*, Тарту, 1959, стр. 3.
233. А. Х. Коттрелл, *Дислокации и пластическое течение в кристаллах*, Металлургиздат, М., 1958, стр. 73.
234. W. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 45 (1957).
235. G. Curie, D. Curie, *J. Phys. et Rad.*, **21**, 127 (1960).
236. D. Curie, *Acta physica Polonica*, **26**, 613 (1964).
237. G. Diemer, Там же, **26**, 619 (1964).
238. H. Gobrecht, H. Nelkowieki, P. Albrecht, *Naturforsch.*, **16a**, 916 (1961).
239. F. H. Brown, H. Kallmann, K. Luchner, Там же, **16a**, 879 (1961).
240. H. C. Froelich, *J. Opt. Soc. Am.*, **42**, 982 (1952).
241. W. van Gool, A. P. D. M. Cleiren, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 672 (1959).
242. S. Shionoya, T. Koda, K. Era, H. Fujiwara, *См.*⁵⁶, стр. 355.
243. G. Sziget, *Acta phys. polon.*, **26**, 829 (1964).
244. Л. Я. Марковский, И. С. Оршанская, *Опт. и спектроск.*, **17**, 901 (1964).

245. M. J. Presland, R. Marshall, J. Franks, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 168, 628 (1964).
246. Z. Svec, J. Mravina, *Phys. status solidi*, **7**, K161 (1964).
247. W. van Gool, H. A. Klasens, *J. phys. radium*, **17**, 664 (1956).
248. W. van Gool, *Philips Res. Repts.*, **13**, 157 (1958).
249. J. Lambé, *Phys. Rev.*, **98**, 983 (1955).
250. J. Lambé, C. C. Klick, Там же, **98**, 909 (1955).
251. P. Wachter, *См.*⁵⁶, стр. 599.
252. J. Dieleman, S. H. de Bruin, C. Z. van Doorn, J. H. Haastra, *Philips Res. Repts.*, **19**, 311 (1964).
253. S. H. de Bruin, J. Dieleman, C. Z. van Doorn, *Acta physica Polonica*, **26**, 579 (1964).
254. H. Payen de la Garanderie, *J. phys. et radium*, **22**, 428 (1961).
255. A. Croisnier, G. Curie, *См.*⁵⁶, стр. 418.
256. M. Bancie-Grillot, E. Grillot, *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, **53**, 521 (1956).
257. M. Bancie-Grillot, *С. р.*, **242**, 1159 (1956).
258. В. В. Антонов-Романовский, *ДАН*, **2** (II), 93 (1936).
259. F. Kröger, *Some Aspects of the Luminescence of Solids*, 1948, стр. 29.
260. W. A. Weyl, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1035 (1942).
261. В. В. Варгин, Т. И. Вайнберг, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **9**, 563 (1945).
262. А. М. Гурвич, *Опт. и спектроск.*, **12**, 642 (1962).
263. А. М. Гурвич, *Сб. Оптика и спектроскопия, I (Люминесценция)*, Изд. АН СССР, М.—Л., 1963, стр. 267.
264. J. K. Inman, A. M. Mraz, W. A. Weyl, *Сб. Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials*, N. Y.—London, 1948, стр. 182.
265. А. М. Гурвич, А. П. Никифорова, М. А. Ильина, *Опт. и спектроск.*, **17**, 137 (1964).
266. А. Гейдон, *Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул*, М., ИЛ, 1949, стр. 262, 274.

Гос. научно-исслед.
рентгено-радиологический ин-т, Москва