

К. ф.-м. н. К. А. КАТРУНОВ, А. И. ЛАЛАЯНЦ,
к. ф.-м. н. Л. П. ГАЛЬЧИНЕЦКИЙ, д. т. н. Н. Г. СТАРЖИНСКИЙ,
А. В. ЖУКОВ, к. т. н. С. Н. ГАЛКИН,
к. х. н. Е. Ю. БРЫЛЁВА, И. М. ЗЕНЯ, О. Г. ТРУБАЕВА

Украина г. Харьков, Институт сцинтилляционных материалов НАНУ
E-mail: kkatrunov@isma.kharkov.ua

Дата поступления в редакцию
14.06 2010 г.

Оппонент д. х. н. В. Н. ТОМАШИК
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

ЭФФЕКТИВНЫЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $ZnS_{1-x}Te_x$ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Изучен процесс образования твердого раствора при спекании порошков ZnS и $ZnTe$, подобраны оптимальные соотношения исходных компонентов и режим синтеза, изучено влияние дополнительной термообработки на люминесцентные и сцинтилляционные свойства полученных материалов.

Среди материалов, которые могут излучать свет под воздействием ионизирующего излучения, только малая часть является сцинтилляторами — веществами, по характеристикам свечения которых можно в режиме реального времени определять параметры ионизирующего излучения. С другой стороны, известно, что нет идеальных сцинтилляторов, которые подходили бы для решения всех проблем радиационной физики. Среди основных сцинтилляционных свойств всегда желательны высокий световой выход, низкая инерционность и радиационная стойкость.

В последнее время, помимо широко применяемых щелочно-галогидных и оксидных сцинтилляторов, появился новый класс сцинтилляторов на основе полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$, которые получают путем изовалентного легирования кристаллов $ZnSe$ [1, 2]. Такое легирование приводит к образованию ассоциатов собственных дефектов, определяющих оптические и люминесцентные свойства кристаллов. Расширение класса сцинтилляторов такого типа происходит за счет использования других соединений этой группы, что требует выяснения возможности их легирования, а также направленного дефектообразования, приводящего к возникновению необходимых для сцинтиллятора излучательных центров. В частности, интерес представляет широкозонный полупроводник ZnS , легированный изовалентными примесями (Te , Se). Это связано с высокой конверсионной эффективностью преобразования энергии в нем, а также с широкими возможностями влиять на спектры излучения и на другие выходные параметры. Кроме того, ZnS имеет достаточно низкий эффективный атомный номер ($Z_{эфф}=24$), что создает перспективы для использования сцинтилляторов на его основе в современной медицинской аппаратуре, где требуется малая лучевая нагрузка на пациента, а также возможность получения дополнительного низкоэнергетиче-

ского канала при создании мультэнергетических детектирующих систем в интроскопической аппаратуре. Хотя изучению этого материала посвящено огромное количество работ, исследование его свойств по-прежнему перспективно и актуально.

Как известно, область существования твердого раствора (ТР) $ZnS_{1-x}Te_x$ ограничена с двух сторон и находится в пределах $0 \leq x \leq 0,08$ и $0,8 \leq x \leq 1$ [3]. В то же время, имеются данные о неограниченной растворимости при получении ТР методом молекулярной эпитаксии [3].

В настоящей работе были проведены исследования процессов образования твердого раствора при спекании порошков ZnS и $ZnTe$, по определению оптимального состава, влиянию дополнительных отжигов, получению порошкообразных и объемных сцинтилляторов состава $ZnS_{1-x}Te_x$, и исследованы их люминесцентные и сцинтилляционные свойства.

Термодинамика протекания основных реакций

Для определения оптимальных условий образования твердых растворов были проведены термодинамические расчеты протекания основных реакций и вычислены их константы равновесия K_p в интервале температуры 600—1400 К при синтезе в инертной и восстановительной атмосферах:

- $ZnO_{(ТВ)} + H_{2(Г)} = Zn_{(Ж)} + H_2O_{(Г)}$;
- $ZnS_{(ТВ)} + H_{2(Г)} = Zn_{(Ж)} + H_2S_{(Г)}$;
- $ZnTe_{(ТВ)} + H_{2(Г)} = Zn_{(Ж)} + H_2 + Te_{(Г)}$;
- $ZnS_{(ТВ)} + Te_{(Ж)} = ZnTe_{(ТВ)} + S_{(Г)}$;
- $ZnS_{(ТВ)} = Zn_{(Ж)} + 1/2S_{2(Г)}$;
- $ZnTe_{(ТВ)} = Zn_{(Ж)} + Te_{(Ж)}$;
- $ZnTe_{(ТВ)} = Zn_{(Ж)} + 1/2Te_{2(Г)}$;
- $1/2S_{2(Г)} + H_{2(Г)} = H_2S_{(Г)}$;
- $H_{2(Г)} + 1/2Te_{2(Г)} = H_2Te_{(Г)}$.

При расчетах K_p использовалось приближение Улиха [4]:

$$\lg K_p = (\Delta S_{298}^{\circ} + \Delta H_{298}^{\circ} / T) / 2,3R = A - B/T$$

где ΔS_{298}° , ΔH_{298}° — изменения энтропии и энтальпии, соответственно, в результате реакции при $T=298$ К;

R — универсальная газовая постоянная.

Константы A и B для различных реакций рассчитывались по термодинамическим данным [5—7]. Ход температурной зависимости констант равновесия рассмотренных реакций в реальном для каждой реакции температурном интервале показан на **рис. 1**.

При расчете реакций, протекающих в системе ZnS—ZnTe в процессе спекания исходных компонентов с участием водорода, были учтены, кроме собственно процесса спекания реагентов (ZnS и ZnTe), диссоциация этих реагентов (реакции 5—7) и реакции взаимодействия водорода с продуктами диссоциации (реакции 8, 9).

Известно, что спекание порошков происходит эффективно, если температура процесса лежит в диапазоне 0,65—0,75 от температуры плавления компонентов [8, 9].

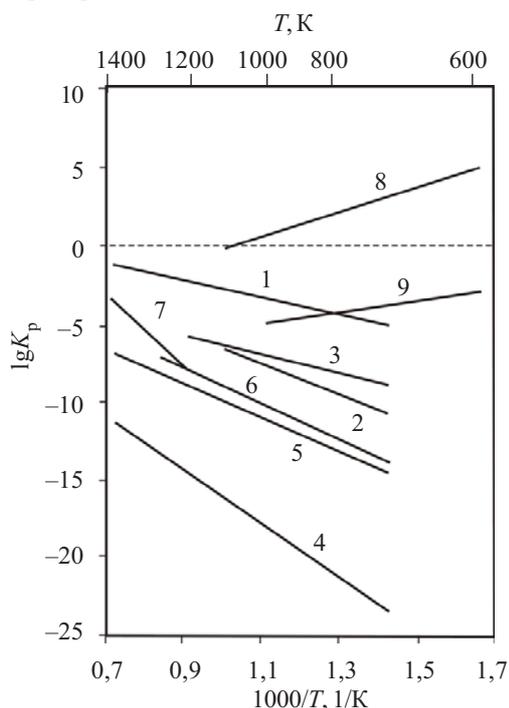


Рис. 1. Зависимость константы равновесия основных реакций от температуры (номера кривых соответствуют номерам реакций)

Анализируя представленные на рис. 1 данные, можно сделать следующие выводы.

Учитывая значения температуры плавления исходных реагентов $T_{пл}$ (ZnS)=1991 К и $T_{пл}$ (ZnTe)=1570 К [10, с. 77—86], следует ожидать, что в данной системе приемлемые эффективные значения температуры спекания находятся в диапазоне 1200—1400 К.

В указанном температурном интервале можно пренебречь реакциями взаимодействия ZnS и ZnTe с водородом (реакции 2 и 3), т. к. вероятность их протекания при таких температурах очень низка. По этой же причине также не вносят существенного вклада в процесс спекания реакции диссоциации соединений ZnS и ZnTe (реакции 5—7), взаимодействия ZnS с Te (реакция 4) и взаимодействия серы и теллура с водородом (реакции 8 и 9). К тому же, соединения H_2S и H_2Te существуют при гораздо более низкой температуре, чем температура спекания (H_2S — при темпе-

ратуре ниже 1000 К, а H_2Te — при температуре ниже 300 К [11]). Эти данные хорошо согласуются с данными, представленными на рис. 1 значениями $lg K_p$.

Таким образом, единственная реакция, которая имеет наибольшую вероятность протекания в диапазоне 1200—1400 К, это реакция восстановления оксида цинка водородом (реакция 1), которая приводит к интенсификации процесса спекания ZnS и ZnTe и образованию ТР $ZnS_{1-x}Te_x$, т. к. пленка ZnO только тормозит этот процесс. Причем, как видно из анализа температурного хода реакции 1, ее вероятность с повышением температуры растет.

Эксперимент

Была проведена серия синтезов в системе ZnS—ZnTe, основанных на результатах термодинамических расчетов, при различных условиях спекания, в частности варьировались среда и продолжительность синтеза. Исходная шихта представляла собой смесь порошков ZnS и ZnTe марки ХЧ (г. Зеленоград, Россия); масса навески составляла 10 г. Процесс спекания смеси проводился в инертной атмосфере аргона и в восстановительной атмосфере водорода. Была подготовлена также серия образцов с разным содержанием ZnTe в области малых концентраций. С учетом сказанного ранее, температура проведения синтеза была выбрана равной 1000°С. Массовая доля ZnTe в исходной шихте составляла 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 и 10%. Содержания теллура контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) на спектрометре Trace ScanAdvantage Termo Jarrell Asc и оптическим методом (по измерению диффузного отражения на спектрофотометре КСВУ-23 с приставкой ПДО-1). Из спектров диффузного отражения по сдвигу края на спектральной зависимости $R_{диф}(\lambda)$, который соответствует краю фундаментальной полосы поглощения (E_g), можно получить информацию о полноте реакции образования твердого раствора. Такой метод использовался в [1, 12, 13] при изучении образования твердых растворов $ZnSe_{1-x}Te_x$. Его эффективность связана со значительными изменениями ширины запрещенной зоны в ТР при малых изменениях x , что дает возможность оценивать величину сдвига края полосы, а следовательно, и ориентировочное содержание теллура в решетке. По форме кривой в спектре можно также судить о монофазности образца.

Кроме содержания Te, контролировалась масса исходного продукта в процессе спекания. Спектры рентгенолюминесценции измерялись на спектрофотометре КСВУ-23 с использованием рентгеновского аппарата РЕИС-И с напряжением на трубке 30 кэВ. Измерение уровня послесвечения η через заданное время производилось с помощью измерительно-вычислительного комплекса по исследованию кинетических характеристик кристаллов. Световой выход относительно эталонного образца определялся токовым методом с использованием Si-фотодиода при рентгеновском облучении.

Результаты и их обсуждение

Анализ спектров диффузного отражения образцов ТР с массовой долей ZnTe 2 %, полученных при различных условиях спекания (**рис. 2**), показывает, что

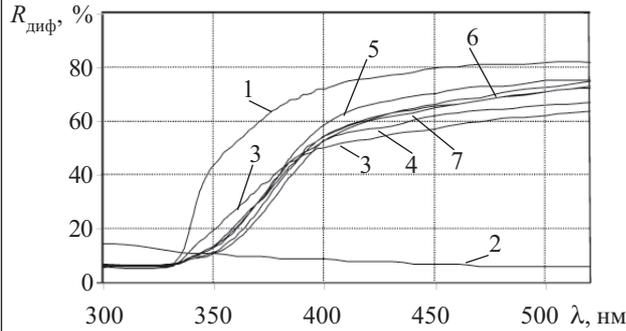


Рис. 2. Спектры диффузного отражения образцов ZnS (1), ZnTe (2) и твердого раствора ZnS+2% ZnTe, полученного при разном времени синтеза в водороде и аргоне: 3 — 1 ч, Ar; 4 — 3 ч, Ar; 5 — 5 ч, Ar; 6 — 3 ч, H₂; 7 — 5 ч, H₂

продолжительность синтеза даже в течение 3 ч в атмосфере как аргона, так и водорода, приводит к образованию твердого раствора, судя по одинаковому положению подъема в спектре $R_{\text{диф}}(\lambda)$, причем содержание теллура в решетке в обоих случаях практически одинаково. Более высокий уровень отражения в длинноволновой области спектра образцов, полученных при длительном синтезе объясняется большим испарением («уносом») непрореагировавшего ZnTe, который обладает в этой области спектра поглощающими свойствами (кривая 6). Это подтверждается большей потерей массы и уменьшением общего содержания Te при увеличении времени синтеза (табл. 1).

Процесс спекания порошков и образование ТР тормозит пленка ZnO. В то же время, как было показано выше, при протекании реакции в присутствии водорода существует большая вероятность протекания восстановительной реакции 1 (см. рис. 1). Поэтому спекание в атмосфере водорода приводит к более быстрому, чем в атмосфере аргона, химико-термическому стравливанию слоя ZnO. При этом усложняется кинетика и термодинамика процесса, однако это не является принципиальным препятствием вследствие рыхлости структуры слоя ZnO [13].

Спектры диффузного отражения образцов ТР, полученных в результате спекания порошков с различным содержанием исходных компонентов в атмосфере водорода и аргона, показаны на рис. 3. Там же приведены зависимости $R_{\text{диф}}(\lambda)$ для исходных компонентов ZnS и ZnTe.

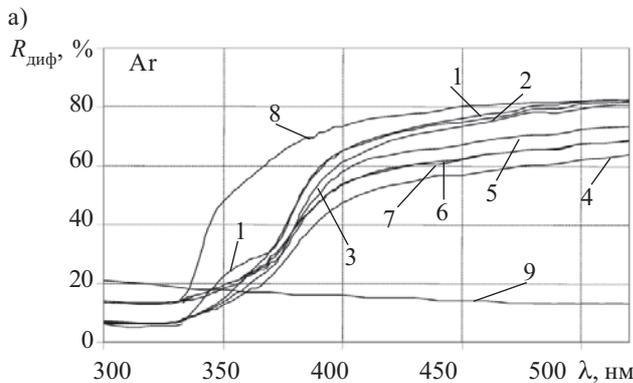


Таблица 1
Содержание Te и потеря массы исходного продукта в твердом растворе ZnS+2% ZnTe при различных условиях синтеза (T=1000°C)

Условия синтеза	Массовая доля Te, %	Потеря массы исходного продукта, %
2 ч, Ar	0,58	0,91
3 ч, Ar	0,38	1,92
5 ч, Ar	0,15	2,23
3 ч, H ₂	0,66	1,95
5 ч, H ₂	0,34	3,82

Сравнивая спектры для образцов, имеющих одинаковый состав, но полученных в разных средах, можно сделать вывод о том, что в атмосфере водорода ТР получается более гомогенным, о чем свидетельствует большая крутизна кривых. Содержание Te в решетке в обоих случаях не сильно меняется от состава шихты и, по всей вероятности, ограничивается двумя-тремя % от массы, что определяет предел его растворимости, который достигается при таких условиях. Содержание теллура оказалось более высоким в случае синтеза в водороде (табл. 2), что свидетельствует о более полном прохождении реакции в этом случае.

Следует учитывать, что реальный процесс спекания порошков ZnS–ZnTe в атмосфере водорода представляет собой сложную гетерогенную реакцию, на которую оказывают влияние как чисто термодинамические параметры, характерные для равновесного состояния, так и кинетические (скорость стравливания слоя оксида цинка, скорость реакции водорода с компонентами, скорость образования ТР при спекании и др).

Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) полученных твердых растворов представляют собой наложение ряда полос, основными из которых являются полосы с $\lambda_{\text{max}}=460$ нм и $\lambda_{\text{max}}=520$ нм, присутствующие и в исходном образце ZnS (рис. 4). Такие полосы обычно свидетельствуют о «самоактивированной» люминесценции, обусловленной либо собственными дефектами, либо их ассоциатами, образованными с

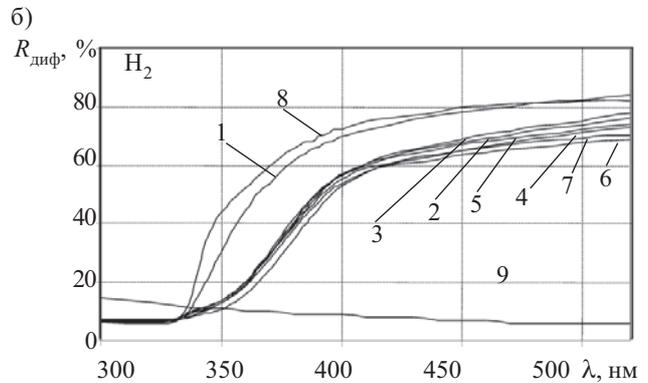


Рис. 3. Спектры диффузного отражения исходных образцов ZnS (8) и ZnTe (9) и образцов ТР ZnS_{1-x}Te_x, полученных при спекании порошков в атмосфере аргона (а) и водорода (б) с различным содержанием ZnTe в шихте (в % от массы): 1 — 0,5 %; 2 — 1 %; 3 — 2 %; 4 — 3 %; 5 — 5 %; 6 — 7 %; 7 — 10 %

Таблица 2

Содержание Te в образцах TP ZnS–ZnTe с разным составом, полученных при 1000°C в течение 3 ч в разной атмосфере

Содержание ZnTe в шихте, %	Массовая доля теллура, %	
	Синтез в Ar	Синтез в H ₂
0,5	0,047	0,20
1	0,11	0,26
2	1,16	0,83
3	0,84	1,58
5	0,54	1,52
7	1,20	5,61
10	2,94	5,73

кислородом [14]. Так, полосу 460 нм принято приписывать двухзарядной вакансии цинка или ассоциации на ее основе [15].

Основной особенностью полученных спектров является перераспределение интенсивности этих полос при изменении состава TP, синтезированных и в атмосфере водорода, и в инертной среде: при большем содержании ZnTe в шихте преобладает длинноволновая полоса с $\lambda=520$ нм и наоборот.

Как было показано в [2], для сцинтилляционных кристаллов ZnSe, легированных изовалентными примесями, определяющим фактором при формировании излучательных центров является послеростовая термическая обработка в насыщенных парах цинка.

При этом существенно (до 10 раз) повышается интенсивность люминесценции. Поэтому представляло интерес изучение влияния дополнительной термической обработки на формирование излучательных центров в системе ZnS–ZnTe. Исследования проводились для состава ZnS + 2% ZnTe, полученного при спекании в потоке водорода в течение 5 ч. Термическая обработка проводилась при разном времени выдержки в замкнутом объеме при температуре 1000°C как в насыщенных парах цинка, так и в инертной среде (аргоне).

При отжиге в парах цинка порошок приобретает сероватый оттенок. В спектрах диффузного отражения это проявляется как снижение уровня отражения в длинноволновой области. При этом положение края полосы поглощения не изменяется (рис. 5). Интенсивность рентгенолюминесценции также практически не изменяется, хотя и наблюдается незначительное перераспределение полос (рис. 5, б). Отсюда можно сделать вывод, что отжиг в парах цинка образцов твердого раствора ZnS–ZnTe либо вообще не приводит к формированию центров, характерных для ZnSe(Te), либо сформированные центры малоэффективны как излучательные.

Для аналогичных образцов, прошедших термическую обработку в инертной атмосфере (Ar, 72 ч) при той же температуре, интенсивность люминесценции существенно (до 20 раз) увеличивается, при этом доминирующей становится полоса $\lambda=450$ нм. Существенно снижается и послесвечение (табл. 3), достигая значений, характерных для классического

Таблица 3

Влияние термической обработки в различных условиях на параметры сцинтилляторов на основе TP состава ZnS+2% ZnTe

Состав сцинтиллятора	Условия термообработки	Массовая доля теллура, %	Содержание фазы, %		Световый выход, отн. ед.	Уровень послесвечения, % по истечении заданного времени			
			вюрцит	сфалерит		3 мс	5 мс	10 мс	20 мс
ZnS	—	—	—	—	1,5	43,5	42,3	39,6	35,5
ZnS+2% ZnTe	Без термообработки	0,83	64,0	9,3	2,7	8,64	8,59	8,47	8,24
	Ar, 72 ч, 1000°C	1,0	1,4	72,6	28,5	3,81	3,75	3,63	3,41
	Zn, 4 ч, 1000°C	0,3	—	—	3,4	27,2	26,5	24,8	22,0
	Zn, 72 ч, 1000°C	0,36	40,8	21,2	5,1	17,4	15,7	12,6	9,35

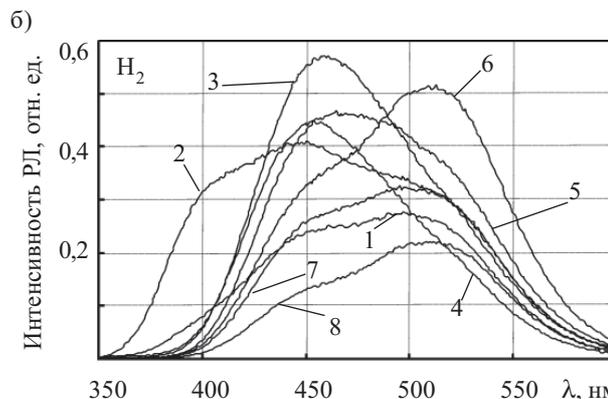
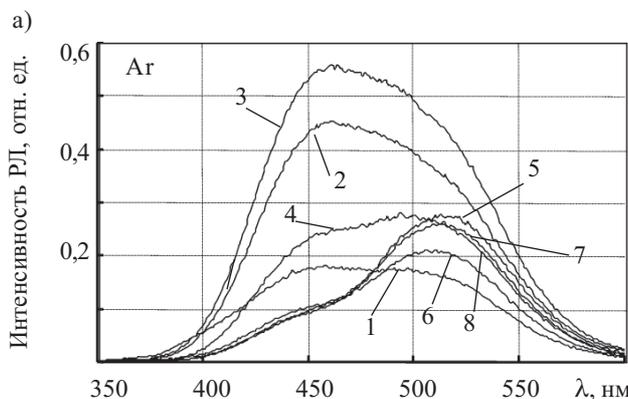


Рис. 4. Спектры рентгенолюминесценции ZnS (8) и образцов TP ZnS–ZnTe, полученных при спекании в атмосфере аргона (а) и водорода (б) порошков с различным содержанием ZnTe в шихте (в % от массы):

1 — 0,5 %; 2 — 1 %; 3 — 2 %; 4 — 3 %; 5 — 5 %; 6 — 7 %; 7 — 10 %

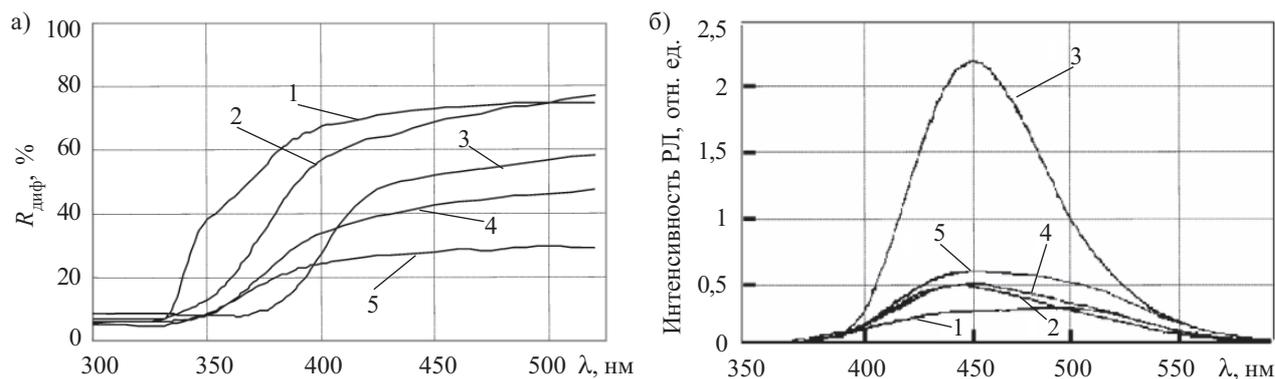


Рис. 5. Спектры диффузного отражения (а) и рентгенолюминесценции (б) образцов исходного ZnS (1) и твердого раствора ZnS+2% ZnTe до (2) и после (3—5) отжига при разных условиях: 3 — в Ar, 72 ч; 4 — в парах Zn, 4 ч; 5 — в парах Zn, 72 ч

сцинтилляционного материала CsI(Tl). Край полосы поглощения в спектрах диффузного отражения отожженных образцов сдвинут по сравнению со спектрами неотожженных образцов того же состава, что можно объяснить увеличением количества растворенного теллура в системе. Также следует отметить, что результаты рентгенофазового анализа (РФА) показали кардинальное изменение содержания фаз при указанной термообработке. Если до отжига в составе образца, в основном, наблюдалась фаза вюрцита, то после отжига в инертной атмосфере при 1000°С это, в основном, была фаза сфалерита (табл. 3). В случае отжига в парах цинка подобное фазовое превращение не наблюдается. Кроме того, РФА показал, что параметры решетки каждой фазы заметно превышают параметры чистых вюрцита и сфалерита, что свидетельствует о наличии теллура в решетке сульфидов цинка.

Таким образом, установлено, что спекание смеси порошков ZnS и ZnTe в атмосфере аргона или водорода при 1270 К в течение 3 часов приводит к образованию твердого раствора $ZnSe_{1-x}Te_x$ в области $0,01 \leq x \leq 0,1$, а его состав зависит от газовой среды.

Спекание порошков в водороде приводит к более эффективному образованию твердого раствора, благодаря протеканию химических реакций, приводящих к разрушению слоя ZnO, который ограничивает скорость спекания.

Последующий отжиг материала в инертной атмосфере приводит к перестройке решетки, увеличению светового выхода более чем в 20 раз, формированию новой полосы излучения и снижению уровня послесвечения до 2—3% через 20 мс. Полученные результаты могут быть использованы при изготовлении качественных сцинтилляционных материалов на основе твердых растворов $ZnSe_{1-x}Te_x$.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Галкин С. Н., Гальцинецкий Л. Н., Катрунов К. А. и др. Изучение взаимодействия компонентов в системе ZnSe-ZnTe-Se-H₂ // Журнал неорганической химии.— 1993.— Т. 38, № 42.— С. 711—713. [Galkin S. N., Gal'tsinetskii L. N., Katrunov K. A. i dr. // Zhurnal neorganicheskoi khimii. 1993. Vol. 38, N 42. P. 711]
2. Старжинский Н. Г., Гринев Б. В., Гальцинецкий Л. П., Рыжиков В. Д. Сцинтилляторы на основе соединений A²B⁶.— Харьков: Институт монокристаллов, 2007. [Starzhinskii N. G., Grinev B. V., Gal'chinetskii L. P., Ryzhikov V. D. Stintillyatory na osnove soedinenii A²B⁶. Khar'kov. Institut monokristallov. 2007]

3. Твердые растворы в полупроводниковых системах. Справочник / Под ред. А. В. Новоселовой.— М.: Наука, 1978. [Tverdye rastvory v poluprovodnikovykh sistemakh. Spravochnik / Pod red. A. V. Novoselovoi. Moscow. Nauka 1978]

4. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика.— М.: Химия, 1975. [Karapet'yants M. Kh. Khimicheskaya termodinamika. M. Khimiya. 1975]

5. Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко.— М.: ВИНТИ, 1966. [Termicheskie konstanty veshchestv / Pod red. V. P. Glushko. Moscow. VINITI 19666]

6. Верятин У. Д., Маширев В. П., Рябцев Н. Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ.— М.: Атомиздат, 1965. [Veryatin U. D., Mashirev V. P., Ryabtsev N. G. i dr. Termodinamicheskie svoistva neorganicheskikh veshchestv. Moscow. Atomizdat. 1965]

7. Базы данных. Термические константы веществ [Электронный ресурс] / МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет. Режим доступа: www. URL http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html [Bazy dannykh. Termicheskie konstanty veshchestv [Elektronnyi resurs] / MGU im. M. V. Lomonosova, Khimicheskii fakul'tet. Rezhim dostupa: www. URL http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html]

8. Гергузин Я. Е. Физика спекания.— М.: Наука, 1984. [Geguzin YA. E. Fizika spekaniya. Moscow. Nauka. 1984]

9. Теория и технология спекания / Под ред. Г. В. Самсонова— Киев: Наукова думка, 1974. [Teoriya i tekhnologiya spekaniya / Pod red. G. V. Samsonova. Kiev. Naukova dumka. 1974]

10. Томашик В. Н. Полупроводниковые материалы на основе соединений типа A^{III}B^V, A^{IV}B^{VI}, A^{IV}B^{VI} / В кн.: Неорганическое материаловедение. Т. 2. Материалы и технологии // Под ред. В. В. Скорохода, Г. Г. Гнесина.— Киев: Наукова думка, 2009. [Tomashik V. N. / V kn.: Neorganicheskoe materialovedenie. T. 2. Materialy i tekhnologii // Pod red. V. V. Skorokhoda, G. G. Gnesina. Kiev. Naukova dumka. 2009]

11. Химическая энциклопедия.— М.: Большая российская энциклопедия, 1992. [Khimicheskaya entsiklopediya. M. Bol'shaya rossiiskaya entsiklopediya. 1992]

12. Галкин С. Н., Гальцинецкий Л. П., Катрунов К. А. и др. Образование твердых растворов CdS_{1-x}Te_x при спекании порошков CdS и CdTe // Неорганические материалы.— 1992.— Т. 28.— С. 2058—2062. [Galkin S. N., Gal'chinetskii L. P., Katrunov K. A. i dr. // Neorganicheskie materialy. 1992. Vol. 28. P. 2058]

13. Галкин С. Н., Гальцинецкий Л. П., Дмитриев Ю. Н. и др. Изучение процесса образования твердых растворов ZnSe_{1-x}Te_x при спекании порошков ZnS и ZnTe. // Журнал неорганической химии.— 1990.— Т. 35.— № 12.— С. 3178. [Galkin S. N., Gal'chinetskii L. P., Dmitriev Yu. N. i dr. // Zhurnal neorganicheskoi khimii. 1990. Vol. 35. N 12. P. 3178]

14. Казанкин О. И., Марковский Л. Я., Миронов И. А. и др. Неорганические люминофоры.— Л.: Химия, 1975. [Kazankin O. I., Markovskii L. YA., Mironov I. A. i dr. Neorganicheskie lyuminofony. L. Khimiya. 1975]

15. Морозова Н. К., Кузнецов В. А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства.— М.: Наука, 1987. [Morozova N. K., Kuznetsov V. A. Sul'fid tsinka. Poluchenie i opticheskie svoistva. Moscow. Nauka. 1987]