1950 г. Июль Т. XLI, вып. 3

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

БИБЛИОГРАФИЯ

G. F. J. Garlick, Luminescent materials Oxford, 1949, p. 254; **Г. Гарлик**, Люминесцирующие вещества.

Содержание монографии Гарлика и самый факт её появления тесно связаны с той борьбой представлений, которая существует сейчас в теории люминесценции кристаллофосфоров. Центральным пунктом этой борьбы является кинетическая схема электронных процессов в люминесцирующих кристаллах. Эта борьба возникла ещё в доквантовый период теории, когда классические бимолекулярные представления Видемана и Шмидта[1] вследствие своей недостаточности уступили место мономолекулярной теории Ленарда[2]. В 1933—1936 гг. В. В. Антонов-Романовский и В. Л. Левшин[3, 4] дали прямые экспериментальные доказательства бимолекулярности люминесцентных процессов в кристаллофосфорах. На этой экспериментальной основе возникла и развилась современная бимолекулярная зонная теория люминесценции кристаллических фосфоров, предложенная Д. И. Блохинцевым[5]. Против бимолекулярной теории и её обоснования в работах советских авторов выступили в 1945 г. Рэндалл и Уилкинс[6], а также Гарлик и Уилкинс[7]. Э. И. Адирович[8] показал однако, что «метастабильная» теория Рэндалла и Уилкинса ошибочна. Основная ошибка Рэндалла и Уилкинса состоит в пренебрежении повторными прилипаниями электронов (retrapping) в процессе послесвечения. Правильный учёт этого эффекта приводит к радикально иным результатам. Эти результаты позволили дать истолкование эксперименту по затуханию кристаллофосфоров, не прибегая, как это делают Рэндалл и Уилкинс, к ничего не доказывающему суммированию экспонент со специально подбираемыми коэффициентами. Ошибочность теоретических представлений Рэндалла и Уилкинса была отмечена затем и другими авторами[9, 10, 11, 12].

Широкая критика идей Рэндалла, Уилкинса и Гарлика, данная сначала советскими, а затем и зарубежными авторами, не получила с их стороны прямого ответа. В серии статей, опубликованных за последние пять лет Гарликом[13, 14] и др., исходные ошибочные идеи о мономолекулярности механизма свечения кристаллофосфоров повторяются не только без какой-либо попытки возразить на критику их, но даже без всякого упоминания о работах, где были даны доказательства ошибочности этих идей. Между тем рассмотрение последних публикаций школы Рэндалла показывает, что концепция Рэндалла, Уилкинса и Гарлика определенным образом эволюционировала в направлении постепенного устранения из нее внутренних противоречий, отмеченных критикой. Это отчетливо видно при сравнении основных работ 1945 г.[6, 7] с рецензируемой монографией Гарлика, вышедшей в 1949 г.

Заглавие книги шире её действительного содержания, относящегося почти полностью к кристаллическим фосфорам, активированным примесями металлов. Монография состоит из девяти глав и содержит ссылки на литературные данные (около 300 названий) до 1948 г.; следует отметить, что литература последних лет (1945—1948) представлена крайне неполно и односторонне.

Первая глава монографии посвящена выяснению: 1) общих условий люминесцентной способности тел; 2) структуры центров свечения; 3) обзору доквантовых теорий. В первом вопросе автор ограничивается формальной схемой потенциальных кривых Мотта-Зейтца. Во втором — сводкой экспериментальных данных, позволяющих утверждать, что существуют центры люминесценции двух типов — молекулярные (Mn^{++}, UO_2^{++} и др.), и более сложные, состоящие из иона активатора (Cu, Zn, Ag и др.) и группы ионов решётки. Заметим, что хотя центрам свечения уделено большое внимание в книге Гарлика и с ними связываются различного рода спекулятивные высказывания о механизме люминесценции кристаллофосфоров, каких-либо конкретных фактических данных о строении и структуре этих центров в монографии нет. Исторический обзор крайне неточен. Так, например, разделение люминесценции на мономолекулярную и бимолекулярную приписывается Э. Беккерелю, тогда как сами эти кинетические представления были развиты значительно позже соответствующих работ Э. Беккереля. Основная и важнейшая эмпирическая формула Э. Беккереля $U = (a + bt)^{-\alpha}$, установленная им в 1860 году [15], приписывается каким-то Гопкинсону и Джести со ссылкой на неопубликованную работу 1946 г. (!). В качестве первой работы по зонной теории послесвечения кристаллов Гарлик приводит статью Джонсона (1939), тогда как эта теория была высказана Д. И. Блохинцевым [5] ещё в 1934 г.

Вторая глава книги Гарлика посвящена изложению теоретических представлений о механизме люминесценции кристаллических фосфоров. Однако кроме общих вводных сведений из зонной теории твёрдых тел, содержание этой главы ошибочно. Эта основная теоретическая глава книги состоит главным образом из пересказа идей Рэндалла и Уилкинса о мономолекулярной кинетике свечения кристаллофосфоров, ошибочность которых была в своё время показана в работах Э. И. Адировича [8] и В. В. Антонова-Романовского [9]. Гарлик, избегая полемики с этими результатами, попросту не упоминает о них. Между тем не только вторая глава, но и вся книга посвящена одной задаче—доказать допустимость пренебрежения повторными прилипаниями электронов в процессе послесвечения. Такая тенденциозность делает книгу неинтересной, так как весь подбор материала рассчитан не на широкое освещение рассматриваемых проблем, а на подтверждение ошибочного основного тезиса автора. Любопытно отметить, что в качестве одного из аргументов автор приводит работу Германа и Мейера 1946 г. [16], тогда как сами эти авторы в специальной заметке [11] признали ошибочность проводимого ими вслед за Рэндаллом и Уилкинсом пренебрежения повторными прилипаниями электронов, а в своей статье 1948 г. [17] после двухлетних расчётов с помощью электроинтегратора они приходят к тем же результатам, которые получил Э. И. Адирович в 1946 г.

В третьей главе проводится классификация и рассмотрение каждого из типов практически наиболее интересных кристаллофосфоров. Небольшой параграф посвящён «чистым» фосфорам, в основном алмазу. Вся остальная часть главы посвящена различным фосфорам, активированным примесями.

При этом наряду с описанием свойств, оптических характеристик и технологии каждого из фосфоров, автор уделяет значительное вни-

мание анализу кривых температурного высвечивания, что очень типично для школы Рэндалла. Однако автор не даёт правильного истолкования факту замерзания «глубоких» уровней прилипания (стр. 54). При длительном возбуждении до насыщения захват электронов мелкими уровнями прилипания не может подавить запасание светосуммы на глубоких уровнях. Причина здесь иная—необходимость активации процесса прилипания электрона, причём энергия активации тем больше, чем глубже уровень [18].

В разделе, посвящённом щёлочногалоидным фосфорам, автор обсуждает известные опыты Бюнгера и Флексига (1931), показавших, что затухание некоторых образцов KCl·Tl происходит по экспоненциальному закону: $I = I_0\, e^{-\alpha t}$, где $\alpha = Se^{-\varepsilon/kT}$. Этот результат, послуживший основой представлений о метастабильном механизме свечения щёлочногалоидных фосфоров [Зейтц (1938), Рэндалл и Уилкинс (1945) и др.], автор истолковывает в том же смысле, хотя В. В. Антоновым-Романовским [19] ещё ранее был доказан бимолекулярный характер свечения этих составов. Вместо рассмотрения многочисленных экспериментальных доказательств В. В. Антонова-Романовского, однозначно решающих этот вопрос, Гарлик приводит банальный аргумент о том, что гиперболическое затухание KCl·Tl может быть представлено как сумма экспонент. Подобная возможность разложения гиперболы на экспоненты, разумеется, никак не доказывает реальности каждой из таких компонент и мономолекулярности процесса. Заметим, что Э. И. Адирович [8,20] показал, что самый результат Бюнгера и Флексига непосредственно следует из бимолекулярной схемы свечения фосфоров при достаточно малых эффективных сечениях прилипания.

Четвёртая глава посвящена рассмотрению: 1) выхода люминесценции в зависимости от температуры опыта и условий возбуждения; 2) роли повторных прилипаний электронов; 3) природы и положения в решётке центров свечения и мест прилипания.

По первому вопросу приводятся литературные и собственные экспериментальные данные Гарлика, в целом значительно менее содержательные, чем опубликованные в 1946—1948 гг. результаты В. А. Ястребова, В. Л. Левшина, Ф. И. Вергунас и Ф. Ф. Гаврилова, не приведённые автором. Теоретическое освещение явлений тушения опирается на идеи Шена и Класенса, относящиеся к кинетике миграции энергии возбуждения и оставляющие без ответа проблему механизма превращения её в тепло на «центрах тушения».

Второй раздел этой главы — центральное место книги. Здесь автор ставит своей целью доказать несущественность повторных прилипаний электронов. Однако вместо обещанного доказательства автор дает лишь несколько экспериментальных кривых температурного высвечивания, сопоставленных с теоретическими кривыми, полученными без учёта и с учётом повторных прилипаний электронов. Результаты оказываются одинаково малоубедительными, что и не удивительно, ибо Гарлик ошибочно полагает, что учет повторных прилипаний необходимо приводит к гиперболе второго порядка. Не достигнув желаемой цели, автор с грустью замечает, что на основе этих данных окончательного вывода о роли повторных прилипаний электронов сделать нельзя. Он обращается к экспериментальным кривым затухания ZnS·Cu и Zn_2SiO_4 и констатирует, что они, как правило, выражаются гиперболой с дробными показателями. Такой ход затухания в точности соответствует бимолекулярным представлениям о свечении кристаллофосфоров [8]. Не понимая этого и исходя из ошибочного убеждения, что бимолекулярному механизму соответствует гипербола второго порядка, Гарлик считает факт затухания по

дробной гиперболе доказательством справедливости защищаемой им мономолекулярной концепции. Основной «аргумент» состоит в том, что дробную гиперболу возможно представить как сумму экспонент. Здесь Гарлик повторяет путь Ленарда и далее в точности переписывает его идеи об изолированных центрах свечения, внутри которых протекают все процессы: абсорбция, прилипание, термическое высвобождение, рекомбинация. Этим Гарлик и объясняет отсутствие повторных прилипаний электронов. Сравнение этой главы с работами Ленарда[3] показывает трогательное совпадение взглядов и будет тем более полезно, что ссылок на Ленарда Гарлик здесь не приводит. Однако 40 лет назад, химическая теория Видемана и Шмидта не содержала прямого доказательства бимолекулярности механизма люминесценции кристаллофосфоров и не могла дать истолкования экспериментальным данным по затуханию, описываемым дробной гиперболой Беккереля. Поэтому аргументация Ленарда была в какой-то степени убедительной. Современная же бимолекулярная теория опирается на прямое доказательство бимолекулярности, данное впервые В. В. Антоновым-Романовским[4], а также на огромный экспериментальный материал, косвенно подтверждающий эту теорию. Современная бимолекулярная теория получила дробную гиперболу Беккереля в качестве элементарного теоретического закона затухания[8,20]. Поэтому указание на факт затухания фосфоров по закону дробной гиперболы, как решающий аргумент в пользу мономолекулярной теории, производит странное впечатление и показывает полное отсутствие у автора сколько-нибудь серьёзных аргументов.

В пятой главе рассматриваются электрические свойства фосфоров изменение электропроводности при люминесценции; изменение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь; «электрофотолюминесценция», возбуждаемая сильными электрическими полями. Основываясь на литературных и собственных экспериментальных данных, Гарлик приходит к выводу о том, что как изменения диэлектрической проницаемости, так и изменения диэлектрических потерь обусловлены электронами прилипания, а не электронами проводимости. Тем самым Гарлик пытается доказать справедливость своих основных представлений о мономолекулярном механизме свечения, т. е. о том, что поглощение, прилипание и испускание происходят в пределах отдельных центров. Экспериментальные факты, приводимые Гарликом, свидетельствуют как раз об обратном. Достаточно указать на результаты самого Гарлика, показывающие, что наклон гиперболы затухания фосфоресценции не совпадает с наклоном гиперболы затухания светосуммы в фосфоре (см. рис. 76), а на единицу больше его. Лучшего подтверждения бимолекулярности процесса свечения не приходится и ожидать. Показательно, что далее Гарлик сам признаёт несовпадение фактов с его взглядами и для спасения последних вынужден делать дополнительные и необоснованные допущения (стр. 137—139).

Последний параграф пятой главы («электрофотолюминесценция») представляет собой краткую сводку работ Дестрио (1937—1947 гг.) по возбуждению люминесценции фосфоров сильными переменными электрическими полями.

В шестой главе рассматриваются фосфоры, чувствительные к инфракрасному свету: 1) щёлочногалоидные сульфиды, активированные редкими землями, и 2) сульфиды цинка, содержащие Mn, Pb и Cu. Экспериментальный материал приводится в основном по работам Урбаха и его сотрудников и Варда. Отмечается существование высвечивающего и тушащего действия инфракрасного света, зависимость соотношения их от длины волны, а также существенная роль одно-

временного присутствия в фосфоре двух активаторов. Все эти факты хорошо известны советскому читателю по работам В. Л. Левшина, В. В. Антонова-Романовского, З. Л. Моргенштерн и З. А. Трапезниковой. Теоретическая интерпретация эксперимента по фосфорам, чувствительным к инфракрасному свету, проводится в схеме общих идей Гарлика о мономолекулярности люминесцентных процессов, протекающих в отдельных центрах свечения. В качестве ещё одного аргумента в пользу своей точки зрения (точнее, в пользу представлений школы Рэндалла) Гарлик приводит результат Элликсона и Паркера, обнаруживших, что затухание этих фосфоров, вызываемое действием инфракрасного света, происходит по закону дробной гиперболы. Для Элликсона и Паркера, правильно проинтегрировавших уравнения электронной кинетики в фосфорах, но затем утерявших основное решение и получивших гиперболу второго порядка, такой экспериментальный результат послужил причиной поисков объяснения в побочных эффектах (поглощение света в толстом слое люминофора). Гарлик признаёт равноценность такого истолкования с идеей о сумме экспонент и заключает поэтому, что вопрос о моно- или бимолекулярности свечения кристаллофосфоров остаётся открытым (стр. 168—169). Это очень ценное признание после всех широковещательных заявлений Гарлика о мономолекулярности свечения и об отсутствии повторных прилипаний электронов. Существенно также, что там же Гарлик признаёт эксперимент по затуханию решающим критерием (crucial test) в вопросе о механизме свечения кристаллических фосфоров. Между тем, как было показано Э. И. Адировичем[8], для объяснения результатов Элликсона и Паркера нет надобности прибегать к предположениям о побочных эффектах; эти результаты в точности соответствуют бимолекулярной теории люминесценции кристаллофосфоров. Следовательно, «решающий критерий» говорит не в пользу Гарлика, выступившего в защиту идей Рэндалла.

Седьмая глава посвящена катодолюминесценции и в основном состоит из описания свойств экранных фосфоров (сульфиды и силикаты цинка) и их поведения при различных условиях катодного возбуждения. Гораздо более полные сведения читатель найдёт в недавно вышедшей двухтомной монографии А. В. Москвина[21]. В конце главы кратко излагаются общие теоретические сведения о взаимодействии электронного пучка с веществом и о механизме катодолюминесценции. Достичь согласия фактов с мономолекулярными представлениями автору здесь тоже не удаётся.

Восьмая глава («Люминесценция органических молекул») стоит особняком и слабо связана с остальным материалом книги. В ней кратко излагаются общие сведения о свечении органических молекул в растворах и в твёрдом состоянии (структура спектров, тушение, поляризация, деполяризация и т. д.). В значительной степени материал этой главы опирается на основные для этой области работы С. И. Вавилова и его сотрудников. Небольшой параграф посвящён люминесценции полимеризованных красителей.

В последней, девятой, главе книги даётся краткое резюме всего предыдущего.

В целом монография Гарлика не представляет интереса ни для специалиста, ни для неподготовленного читателя. Фактические сведения о люминесценции и о люминофорах излагаются в ней очень бегло, торопливо и не блещут новизной. Теоретическое освещение явлений ошибочно. Огромный экспериментальный и теоретический материал, однозначно доказывающий бимолекулярность люминесценции кристаллофосфоров, попросту игнорируется. Вследствие своей крайней тенденциозности в стремлении защитить ошибочные идеи школы

Рэндалла монография Гарлика создаёт у читателя совершенно превратные представления о механизме люминесценции кристаллов и о состоянии фактических экспериментальных и теоретических знаний в этой области.

Э. Адирович

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. Wiedemann and G. C. Schmidt, Ann. der Phys. **54**, 604 (1895); **56**, 201 (1895).
2. Hand. Exp. Phys., **23**, t. I und II, 1928.
3. В. Л. Левшин и В. В. Антонов-Романовский, ДАН СССР, № **5**, 205 (1933); ЖЭТФ, **4**, 1022 (1934).
4. В. В. Антонов-Романовский, ДАН СССР **2** (**11**), 93 (1936); Труды ФИАН 1, вып. *2*, 35 (1937).
5. Д. И. Блохинцев, ДАН СССР **2**, 76 (1934).
6. J. T. Randall and M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. (A) **184**, 347, 366, 390 (1945).
7. G. F. J. Garlick and M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. (A) **184**, 408 (1945).
8. Э. И. Адирович, ДАН СССР **53**, 317 (1946); Изв. АН СССР, сер. физич. **10**, 467 (1946); ЖЭТФ **18**, 58 (1948).
9. В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физич. **10**, 477 (1946).
10. H. A. Klasens and M. E. Wise, Nature, **158**, 483 (1946).
11. R. C. Herman and C. F. Meyer, Journ. App. Phys. **18**, 258 (1947).
12. D. Curie, Journ. de Phys. **11**, 179 (1950); C. R. **230**, 1400 (1950).
13. G. F. J. Garlick, Cornell Symposium of the American Physical Society, 1948; Reports on Progress in Physics **12**, 34 (1949) (Physical Society of Great Britain).
14. G. F. J. Garlick and A. F. Gibson, Proc. Phys. Soc. **60**, 574 (1948).
15. E. Becquerel, C. R. **51**, 921 (1860).
16. R. C. Herman and C. F. Meyer, Journ. App. Phys., **17**, 743 (1946).
17. R. C. Herman, C. F. Meyer and H. S. Hopfield, IOSA **38**, 999 (1948).
18. Э. И. Адирович, Изв. АН СССР, сер. физич. **13**, 101 (1948).
19. В. В. Антонов-Романовский, Труды ФИАН **2**, вып. *2—3*, 157 (1942).
20. Э. И. Адирович, Труды ФИАН **5**, 387 (1950).
21. А. В. Москвин, Катодолюминесценция, т. 1, 2, 1948—1949.

Редактор *Г. В. Розенберг.* Техн. редактор *М. Д. Суховцева.*

Подписано к печати 15/VII 1950 г. Бумага 60×92/16. 4,32 бум. л. 8,25 печ. л.
9,94 уч.-изд. л. 47 167 типогр. зн. в печ. л. Тираж 3900 экз. Т-05118
Цена книги 10 руб. Заказ № 1474

13-я типография „Главполиграфиздата" при Совете Министров Союза ССР.
Москва, Денисовский пер., 30.