

А. Т. АЩЕУЛОВ

**О ПРИРОДЕ АНОМАЛЬНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕРЕБРА**

*(Представлено академиком С. И. Вавиловым 6 V 1939)*

В тонких металлических слоях, нанесенных на прозрачные подкладки, при уменьшении толщины слоя ниже некоторого критического значения (порядка нескольких  $m\mu$ ) происходит резкое уменьшение электропроводности и изменение оптических постоянных  $n$  и  $k$ .

В настоящее время общепризнанной является точка зрения, согласно которой аномальные физические свойства тонких металлических слоев вызываются тем, что их структура отлична от структуры металлов в массивном состоянии. При этом высказывают две гипотезы: 1) коллоидального и 2) аморфного строения тонких металлических слоев <sup>(1)</sup>. Мы попытались выяснить природу аномальных свойств тонких слоев, исходя из наблюдений поглощения света пленками серебра и некоторых других металлов.

Выбор оптического метода для решения задач по существу структурного характера, при наличии прямых методов определения структуры тонких слоев, сделан по следующим соображениям:

1. Оптические свойства коллоидальных металлов в жидкой и твердой фазе экспериментально изучены довольно подробно. Более того, в этой области разработаны и теоретические представления (теория Рэлея-Ми), которые позволяют предсказывать оптические свойства таких систем, а следовательно и, наоборот, — по поглощению света судить об их структуре. М. В. Савостьянова <sup>(2)</sup> показала в ряде работ, что наблюдаемые оптические свойства кристаллов, содержащих коллоидальные металлы, удовлетворительно согласуются с теорией Рэлея-Ми. При наличии наблюдений, свидетельствующих о коллоидальной структуре тонких металлических слоев, вполне законной является поэтому попытка применить к ним аппарат оптики коллоидальных металлов <sup>(3,4)</sup>.

2. Имеются основания предполагать, что структура тончайших слоев непосредственно после их получения весьма неустойчива. Поэтому желательно применять такие методы исследований, относительно которых не возникает опасений, что в процессе измерения они нарушают структуру исследуемого объекта. В этом смысле оптический метод повидимому наиболее безупречен.

Слой серебра наносился на подкладки из стекла, плавленного кварца и кристаллов NaCl и KCl в высоком вакууме. Серебро (в виде петли) подвешивалось на вольфрамовую проволоку и испарялось при нагревании последней током. Температуру подкладок во время конденсации паров

серебра на них можно было менять по желанию в широких пределах. Были созданы обычные для таких опытов условия, устраняющие возможность загрязнений слоев металла (жидкий воздух, обезгаживание и т. п.). Измерения поглощения света пленками серебра производились на кварцевом спектрографе Хильгера с фотометрическими приспособлениями Спеккера, Дж. Льюиса и на стеклянных монохроматорах разных систем.

Мы измеряли поглощение света пленками серебра в зависимости от толщины слоя и подогрева подкладки во время напыления. Результаты, полученные при этом, таковы:

1. Слои, полученные при комнатной температуре подкладки, показывают селективное поглощение света, зависящее от толщины слоя серебра. Так, тончайшие слои толщиной порядка 1 м $\mu$  в проходящем свете желтые; максимум поглощения для них находится примерно при 430—440 м $\mu$ ; при увеличении толщины слоя максимум поглощений смещается в сторону длинных волн и при 6—7 м $\mu$  лежит уже в красной части спектра (в проходящем свете такие слои синие). Дальнейшее увеличение толщины заметного изменения окраски уже не вызывает. Ход поглощения света тонкими слоями серебра на стекле представлен на фиг. 1.

2. Совершенно иная картина наблюдается в случае, когда подкладка во время напыления нагревается. При таком способе напыления удается получать достаточно толстые слои с аномальной окраской. Так, при температуре подкладки в 300—350° и при подходящей скорости напыления слои толщиной в 10—15 м $\mu$  показывают аномальные оптические свойства, максимум поглощения которых находится примерно там же, где и максимум поглощения тончайших слоев. Смещение аномальных оптических свойств наблюдалось для всех применявшихся подкладок. Крауткремер\* показал, что смещение аномалий в сторону больших толщин имеет место и для оптических и для электрических свойств.

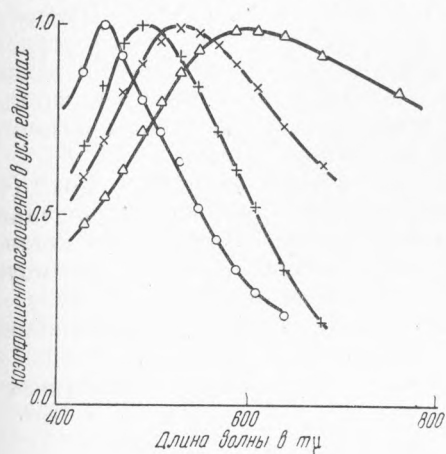
Слои, полученные на подогретых подкладках, имеют неустойчивую структуру; под влиянием ряда факторов они превращаются в «нормальные» слои, т. е. показывают такие же оптические свойства, как если бы они были получены не на подогретой подкладке. Превращение наступает при длительном нахождении такого слоя в воздухе (дни, недели), очень быстро под влиянием паров иода и еще быстрее под влиянием паров брома. При этом подчеркиваем, что речь идет не о превращении в галоидное серебро; это явление, правда, произойдет, если мы будем достаточно долго действовать парами галоида. Кратковременное действие например паров иода, хотя конечно и вызывает частичное образование подистого серебра, но в таком количестве, что слой показывает оптические свойства серебра (слой из желтого превращается в синий, характерный для толстых слоев серебра; подистое серебро в таких слоях почти бесцветное).

Каким образом можно объяснить эффект, вызываемый подогревом подкладки во время напыления слоя? Самый способ получения таких слоев совершенно исключает для них аморфную структуру<sup>(5)</sup>. Здесь можно говорить только или о коллоидальной структуре, или о химическом соединении серебра. Последнее предположение однако маловероятно, так как возможные в таких условиях соединения серебра по физическим свойствам не имеют ничего общего с исследованными пленками серебра. Следовательно остается единственное заключение, что слои, полученные на подогретых подкладках, имеют коллоидальную структуру. Это подтверждается также тем, что такие слои заметно рассеивают свет. Так как однако эти

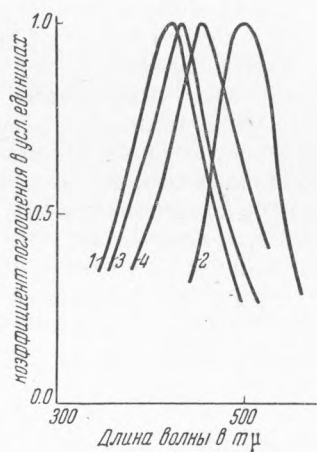
\* Вышеуказанные результаты получены нами в 1936 г. и тогда же в мае 1936 г. доложены на конференции по поверхностным свойствам Государственного оптического института. Работа Крауткремера опубликована в 1938 г. (4).

слои по физическим свойствам совершенно аналогичны тончайшим аномальным слоям, полученным при комнатной температуре, мы должны и последним приписать коллоидальную структуру\*.

К такому же заключению о коллоидальной структуре тончайших слоев серебра приводит и сравнение характера поглощения света этими пленками и заведомо коллоидальным серебром внутри твердой фазы. На фиг. 2 представлены кривые поглощения коллоидального серебра в KCl (1 и 2), в стекле (3) и пленки серебра толщиной в 8 м $\mu$  (4, получена на подогретом KCl). Из фиг. 2 видно, что: а) максимумы поглощения коллоидального серебра в KCl и стекле лежат в области 420—500 м $\mu$ , причем максимум поглощения для серебра в одной и той же среде с ростом размеров частиц смещается в длинноволновую часть спектра; б) кривые поглощения пленок серебра лежат в этой же области и с ростом толщины слоя дают смещение



Фиг. 1.



Фиг. 2.

максимума поглощения также в сторону длинных волн. Таким образом эти системы показывают полную аналогию в оптических свойствах, и поэтому естественно приписать им тождественную структуру.

Приведенные экспериментальные кривые для коллоидального серебра в твердой фазе по поглощению максимума поглощения и характеру его смещения при увеличении размеров частиц серебра достаточно удовлетворительно совпадают с кривыми, вычисленными для этих систем по теории Рэля-Ми. Отсюда следует, что: 1) даже тончайшие слои серебра состоят из частиц, каждая из которых обладает решеткой и оптическими постоянными массивного металла; 2) при вычислениях оптических свойств системы коллоидальное серебро на границе твердое тело—газ для показателя преломления среды необходимо брать показатель преломления подкладки (т. е. предположить, что коллоидальные частицы серебра находятся внутри подкладки).

Последнее предположение в известной мере и физически реально. Так, если шарики из серебра на вольфрамовой проволоке привести в соприкосновение с подкладкой—стеклом—и нагревать до температуры, при которой начинается испарение серебра, то оказывается, что в зависимости от условий нагревания можно получить системы по оптическим свойствам родственные, но с различной степенью проникновения серебра в стекло.

\* Этот вывод, находящийся в согласии с большинством электронографических наблюдений, не распространяется конечно на слои, полученные при низких температурах подкладок.

Поведение слоев, полученных на подогретых подкладках, также лучше всего может быть объяснено при таком предположении.

Измерения, произведенные нами на тончайших пленках золота, показывают, что: 1) золотые слои имеют также коллоидальную структуру и 2) их оптические свойства могут быть приближенно описаны с помощью теории Рэлея-Ми.

Структура тончайших слоев серебра и золота, полученных в вакууме при комнатной температуре подкладки, оказывается также неустойчивой. Именно, такие слои при вынесении на воздух показывают довольно редкое изменение оптических свойств уже после кратковременного пребывания в воздухе. Можно получить слои серебра, которые в вакууме кажутся практически бесцветными (нам не удалось измерить их поглощение в видимой области). При соприкосновении с атмосферой эти слои на глазах превращаются в окрашенные (в проходящем свете желтого цвета). Измерения на более толстых слоях показывают, что при этом имеет место смещение максимума поглощения в длинноволновую часть спектра. Такое изменение соответствует укрупнению частиц; мы склонны объяснить рекристаллизацию слоя тепловым эффектом за счет теплоты адсорбции элементов атмосферы, которая несомненно имеет место при этом.

Вопрос о том, какова природа металла в этих тончайших слоях (бесцветных, до превращения), т. е. имели ли мы там также коллоидальные частицы, но меньших размеров, или атомарное распределение металла, или наконец некоторое промежуточное состояние,—будет рассмотрен в другой работе в связи с аналогичными процессами в кристаллах.

Выражаю благодарность проф. Т. П. Кравцу и М. В. Савостьяновой за предложенную тему и руководство работой.

Поступило  
7 V 1939.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Т. Ащеулов, УФН, XX, 481 (1938). <sup>2</sup> M. Savostianowa, ZS. f. Phys., 64, 266 (1930). <sup>3</sup> Tadao Fukuroi, Honda anniversary volume, p. 80 (1936). <sup>4</sup> J. Krautkrämer, Ann. d. Phys., 32, 537 (1938). <sup>5</sup> J. Kramer, ZS. f. Phys., 106, 675 (1937); 106, 692 (1937).