

Б. БАРЩЕВСКИЙ

## ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В ТОНКИХ СЛОЯХ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 14 XII 1948)

Поглощение света галоидными солями серебра наиболее полно исследовали Фезефельдт и Гиулаи<sup>(1)</sup>, Гильш и Поль<sup>(2)</sup>, М. В. Савостьянова<sup>(3)</sup>. В связи с тем, что указанные соли очень сильно поглощают свет в полосе собственного поглощения, начиная от синего и далее к ультрафиолету, можно исследовать их в этой спектральной области только при получении достаточно тонких слоев. Таким путем пошли Фезефельдт и Гиулаи. Гильш и Поль, уже пользуясь их результатами, исследовали поглощение в видимой области спектра, вызванное наличием коллоидальных частиц серебра, образовавшихся после освещения кристаллов ультрафиолетовым светом, т. е. они исследовали спектр поглощения скрытого фотографического изображения. Фезефельдт и Гиулаи измерили поглощение в слое, толщину которого они оценили лишь грубо (с точностью до одного порядка), поэтому их результаты являются ориентировочными. Предположительно толщина препаратов в их исследованиях составляла  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  см. Гильш и Поль исследовали слои толщиной 1,4—1,8 мм.

Нами исследовалось поглощение света в слоях бромистого и иодистого серебра толщиной в  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  см, в зависимости от толщины слоя. Более толстые слои для исследования представляют затруднения ввиду почти полного поглощения света в них.

Слой приготавливались по ранее выработанной методике<sup>(4)</sup> термическим распылением серебра в вакууме на подложку из кристаллического кварца и последующей обработкой серебряного зеркала в парах иода или брома. Получался поликристаллический слой галоидного серебра, что хорошо было видно на микрофотографиях, полученных с увеличением до 2200 раз.

Разность в весе кварцевой пластинки со слоем и без слоя была определена на микроаналитических весах (чувствительность  $\sim 1 \cdot 10^{-5}$  г/дел.), откуда далее была определена толщина слоя. Плотность галоидного серебра, полученного таким путем, мы принимали равной плотности монокристаллического галоидного серебра<sup>(5)</sup> (для  $\text{AgBr}$   $d=6,47$  г/см<sup>3</sup>, для  $\text{AgI}$   $d=5,67$  г/см<sup>3</sup>).

Полученные вышеуказанным путем слои освещались монохроматическим светом из области 578—248 м $\mu$ , начиная с длинноволнового конца, так как после освещения их ультрафиолетовым светом поглощение в видимой части спектра заметно менялось вследствие образования в слое коллоидальных частиц серебра.

В качестве источника монохроматического света использовался двойной кварцевый монохроматор, входная щель которого освещалась ртутно-кварцевой лампой, горевшей при постоянном режиме.

Интенсивности падающего, отраженного и прошедшего света измерялись при помощи сурьмяно-цезиевого фотоэлемента с фиолетовым окошком<sup>(6)</sup>, соединенного с чувствительным гальванометром.

Для большей точности в определении поглощенной энергии предварительно была измерена отражательная способность тонких слоев как иодистого, так и бромистого серебра на подложке из кристаллического кварца. Было обнаружено, что от тонких слоев иодистого серебра отражение составляет от 10% для  $\lambda = 578$  м $\mu$  до 13% для 254 м $\mu$ . Для бромистого серебра соответственно: для  $\lambda = 578$  м $\mu$  15,5%,  $\lambda = 435$  м $\mu$  16,5%, для  $\lambda = 254$  м $\mu$  14%.

Фезефельдт и Гиулаи потери на отражение от галоидного серебра учитывали как потери на отражение от кварца. Гильш и Поль потери на отражение учитывали по формуле Френеля.

Результаты наших экспериментов, сведенные в табл. 1, демонстрируют изменение прозрачности слоев при изменении их толщины.

Таблица 1

Значения прозрачности  $T = I_{\text{п}}/I_{\text{в}}$

Толщина слоя в $10^{-6}$ см	Длина волны $\lambda$ в м $\mu$									
	578	536	435	405	365	313	302	265	254	
AgBr										
42	0,37	0,35	0,28	0,21	0,10	0,03	0,005			
26,2	0,45	0,35	0,28	0,23	0,13	0,01	0,005			
20,3	0,39	0,43	0,07	0,03	0,02	0,01				
15	0,86	0,90	0,79	0,76	0,54	0,19	0,10	0,02	0,015	
8,8	0,88	0,82	0,58	0,60	0,28	0,10	0,08	0,02		
6,2	0,74	0,72	0,54	0,44	0,34	0,14	0,07	0,03	0,03	
5,6	0,58	0,61	0,38	0,29	0,15	0,16	0,17	0,14	0,07	
3,8	0,61	0,58	0,38	0,35	0,16	0,20	0,19	0,19	0,18	
3,1	0,60	0,60	0,42	0,33	0,20	0,11	0,17	0,17	0,17	
2,2	0,70	0,70	0,47	0,36	0,19	0,19	0,19	0,16	0,14	
AgI										
53	0,49	0,38	0,19	0,09	0,009	0,004	0,003			
31,2	0,55	0,50	0,16	0,075	0,007	0,002	0,002			
18	0,81	0,68	0,28	0,30	0,21	0,20	0,165	0,15	0,13	
17	0,67	0,66	0,30	0,22	0,12	0,08	0,05	0,03	0,02	
15	0,73	0,70	0,50	0,38	0,20	0,06	0,06	0,03	0,02	
10	0,70	0,64	0,57	0,23	0,08	0,03	0,03	0,03	0,02	
9,7	0,50	0,45	0,43	0,27	0,13	0,12	0,10	0,11	0,09	
8,4	0,52	0,51	0,325	0,25	0,16	0,10	0,10	0,08	0,05	
6	0,68	0,75	0,22	0,33	0,20	0,20	0,20	0,18	0,18	
3,2	0,60	0,50	0,45	0,42	0,30	0,31	0,31	0,20	0,20	

Примечание. Незаполненные места указывают на полное поглощение в слое.

Прозрачность  $T = I_{\text{п}}/I_{\text{в}}$  определялась как отношение интенсивности прошедшего сквозь слой света к интенсивности вошедшего в слой света, где интенсивность вошедшего света определялась как разность между интенсивностями падающего и отраженного света. Толщина слоев галоидного серебра менялась почти в 20 раз.

Большинство приведенных результатов указывает на то, что при таком значительном изменении толщины слоя (до 20 раз) поглощение в них меняется в меньшей степени для более длинных волн и в боль-

шей степени для коротких волн. Помимо этого, относительно очень велико поглощение в видимой области спектра. Закон Бугера—Ламберта

$$T = I_{\Pi} / I_{\text{в}} = e^{-kd}$$

для тонких пленок галоидного серебра не применим, так как поглощение в основном происходит в тончайшем поверхностном слое. Тончайшие слои галоидного серебра являются чрезвычайно толстыми в оптическом отношении.

Для таких слоев определять коэффициент поглощения как  $k = -\ln T/d$  уже не представляется возможным, так как он меняется с изменением толщины, увеличиваясь с уменьшением последней.

В связи с тем, что поглощение света все же происходит в слое вещества конечной толщины, для характеристики поглощательной способности приходится поглощенную энергию относить к единице толщины поглощающего слоя и эту величину принимать за коэффициент поглощения  $k'$ . Таким образом, для наших слоев значение коэффициента поглощения  $k' = (1 - T)/d$ , где  $1 - T$  представляет собой долю поглощенного светового потока по отношению к световому потоку, вошедшему в слой,  $d$  — толщина слоя в миллиметрах или других единицах. Тогда зависимость коэффициента поглощения  $k'$  от толщины слоя в исследованной области толщин представляется кривыми, приведенными на рис. 1 и 2.

Зависимость между коэффициентом поглощения  $k'_{\text{мм}}$  и толщиной слоя описывается гиперболической функцией.

Принимая, что при дальнейшем уменьшении толщины слоя свойства его остаются без изменения и пользуясь экспериментально найденной зависимостью  $k'_{\lambda}$  от  $d$ , можно, экстраполируя, найти значение  $k'_{\lambda}$  для поверхностного (порядка  $10^{-7}$  см) слоя галоидного серебра для разных длин волн (рис. 3). Соответствие данной кривой действительности потребует дальнейшей экспериментальной проверки.

Приведенные экспериментальные факты находятся в согласии с ранее обнаруженным автором (4,7) явлением уменьшения фотопроводимости галоидного серебра при увеличении толщины слоя. Действительно, когда поглощение световой энергии происходит в тонком слое, то фотоэлектроны, освобожденные из полосы заполненных состояний микрокристаллов, после пребывания в полосе проводимости застревают на всех возможных „центрах прилипания“. В более толстом слое „центров прилипания“ больше, чем в тонком, поэтому в более толстом слое вероятность „прилипания“ фотоэлектрона больше и фототок уменьшается. Кривая зависимости величины фототока от толщины слоя (4) по характеру своему очень близка к приведенным кривым.

Таким образом, очень большое поглощение вошедшего в слой света в ультрафиолетовой области в слоях порядка  $10^{-6}$  см объяс-

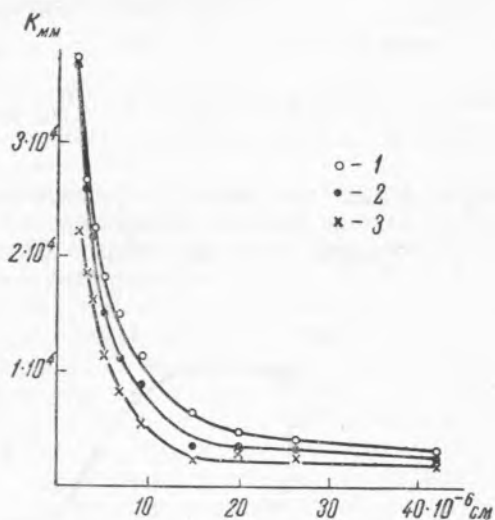


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения от толщины слоя для AgBr: 1 —  $\lambda = 302$  мк, 2 —  $\lambda = 365$  мк, 3 —  $\lambda = 435$  мк

няется тем, что поглощение в них имеет фотоэлектрическую природу, т. е. связано с уходом фотоэлектрона в решетку, за пределы узла кристаллической решетки. Такой уход и застревание фотоэлектрона на „центрах прилипания“, если их достаточно много, может вызвать появление объемных поляризационных зарядов, вызывающих аномальный (отрицательный) внутренний фотоэффект.

Последнее явление наблюдалось автором (8) в таких же тонких поликристаллических слоях указанных веществ и притом в значительно большей степени, чем в более толстых монокристаллических слоях.

Изложенные выше особенности поглощения света тонкими слоями галлоидных солей серебра поясняют необъясненное до сего времени явление образования скрытого фотографического изображения, главным образом на поверхности микрокристаллов („зерен“) бромистого серебра в фотографических эмульсиях (9), и тот факт, что определенный

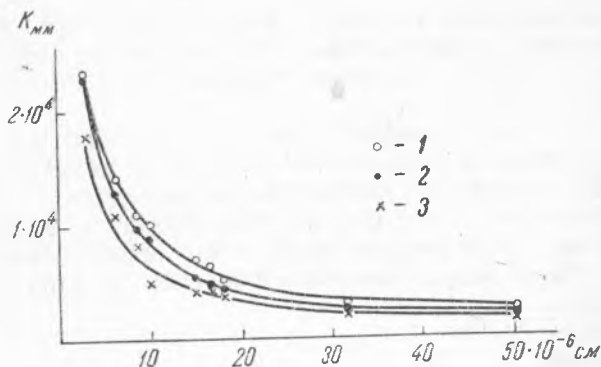


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения от толщины слоя для AgI; 1 —  $\lambda = 302$  м $\mu$ , 2 —  $\lambda = 365$  м $\mu$ , 3 —  $\lambda = 435$  м $\mu$

образование скрытого фотографического изображения, главным образом на поверхности микрокристаллов („зерен“) бромистого серебра в фотографических эмульсиях (9), и тот факт, что определенный

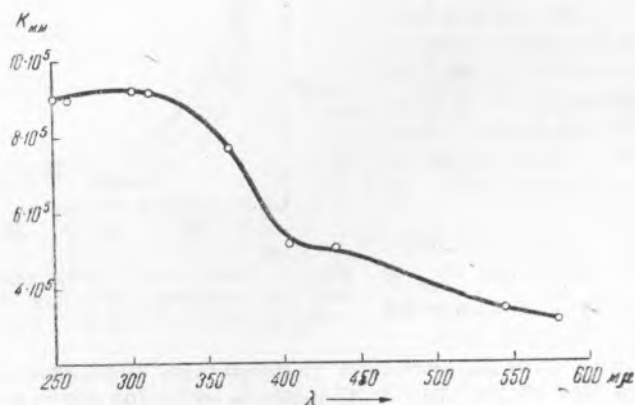


Рис. 3. Спектральное распределение коэффициента поглощения поверхностного слоя AgBr толщиной  $\sim 10^{-7}$  см (экстраполяция)

фотоэлектрическим методом квантовый выход значительно меньше единицы (в AgBr для  $\lambda = 254$  м $\mu$   $\eta = 0,17$ ) (10).

В заключение приношу глубокую благодарность проф. В. Л. Левшину за внимание и интерес к проведенным исследованиям.

Научно-исследовательский  
кинофотоинститут

Поступило  
18 XI 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Fesefeldt u. Z. Gyulai, Nachr. Ges. Wiss., 3, 226 (1929). <sup>2</sup> R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. f. Phys., 64, 606 (1930). <sup>3</sup> М. В. Савостьянова, Усп. физ. наук 11, в. 3, 351 (1931). <sup>4</sup> Б. Барщевский, ЖЭТФ, 12, в. 5—6, 225 (1942). <sup>5</sup> F. Milmann, Z. f. Phys., 80, 161 (1933). <sup>6</sup> Б. Барщевский, ЖТФ, 18, в. 9, 1230 (1948). <sup>7</sup> Б. Барщевский, ЖЭТФ, 16, в. 9, 805 (1946). <sup>8</sup> Б. Барщевский, ЖФХ, 21, в. 9, 1007 (1947). <sup>9</sup> М. В. Савостьянова, Усп. физ. наук, 22, в. 2, 168 (1938). <sup>10</sup> W. Lefeldt, Göt. Nachr., 14, 172 (1935).