

А. Г. ГУМЕНЮК

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В ТОНКИХ И СВЕРХТОНКИХ СЛОЯХ СЕРЕБРА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 8 VI 1953)

Исследование спектра поглощения весьма тонких металлических слоев представляет значительный интерес, особенно в связи с аномальным поведением этих слоев. Кроме того, эти исследования могут дополнить имеющиеся сведения о природе фотохимического окрашивания кристаллов (1, 2). Е. А. Кириллов (1) указывает, что центрами окрашивания, образующимися в решетке галоидного серебра под действием фотохимически активного света, могут быть не только коллоидные частицы серебра, но и отдельные атомы или небольшие группы атомов серебра, слабо связанных с решеткой кристалла.

Изучение спектра поглощения аддитивно окрашенного галоидного серебра (2) показало, что центры тонкой структуры могут быть образованы путем нанесения весьма тонкого слоя серебра на поверхность кристаллов хлористого или бромистого серебра без предварительной засветки их. Таким образом, спектр поглощения фотохимически окрашенного галоидного серебра предоставляет собой по существу спектр тонкой металлической пленки, облегающей кристалл галоидного серебра.

В связи с этим представляет определенный интерес изучение слоев более тонких, чем исследованные другими авторами, так как в таких слоях должны преобладать, как нам казалось, частицы серебра, каждая из которых в отдельности еще не обладает свойствами нормального металла. В пользу такого предположения свидетельствуют проведенные Кенигом (3) электронографические исследования тонких термически напыленных металлических слоев. Этими исследованиями, как известно, установлено существование диффракционных колец, соответствующих не кристаллической, а газовой интерференции. При прогреве слоев резкость колец увеличивалась, получалась диффракционная картина, соответствующая нормальной кристаллической структуре.

Тонкие слои серебра на кварце получались в высоком вакууме термическим распылением. Плотность слоя определялась по таблицам, составленным С. А. Векшинским (4). Спектр поглощения и спектральное распределение термического эффекта в тонких и сверхтонких слоях серебра измерялись методом дифференциальных спектров (1). В первом случае этот метод сводился к нахождению натурального логарифма отношения интенсивности света, прошедшего через чистую кварцевую пластинку и пластинку со слоем серебра со стороны подстилающей поверхности

$$\left(\ln \frac{I_k}{I_c} \right).$$

При изучении спектрального распределения термического эффекта методом дифференциальных спектров сводился к нахождению натурального логарифма отношения интенсивностей света, прошедшего через непрогретый и прогретый препараты $\left(\ln \frac{I_n}{I_n} \right)$.

Измерения производились в установке, подробно описанной Е. А. Кирилловым с сотр. (1). Источником света в области длин волн от 250 до

330 м^μ служила криптоновая лампа. Точность измерения достигает 0,05—0,07% в среднем из 10 отсчетов. Прогрев слоев производился в электрической печи в течение 2 час. как в воздухе, так и в азоте при нормальном давлении.

Изучение кривых спектра поглощения слоев серебра различной толщины (как до прогрева, так и после него) показало, что характер спектра поглощения в сильной степени зависит от толщины слоев. Так, кривые спектра поглощения сравнительно толстых слоев (толщиной ~ 10⁻⁵ г/см², заметно окрашенные слои) почти гладкие. Их общий ход аналогичен кривым поглощения, полученным А. Т. Ащеуловым (5) и Смакулой (6) для слоев серебра соответствующей толщины. Слабо выраженные максимумы, наблюдаемые на кривых спектра поглощения слоев серебра указанной толщины, сохраняют тем не менее определенные положения в спектре, соответствующие данным Смакулы. С уменьшением толщины слоев резкость максимумов, наблюдаемых на кривых спектра поглощения, увеличивалась, и при переходе к сверхтонким (толщиной ~ 10⁻⁷ г/см²) слоям серебра обнаруживалась сложная структура спектра поглощения, которая в основном сохранялась после прогрева слоев.

На рис. 1 представлены для одного из 5 препаратов кривые спектра поглощения слоя серебра толщиной 2,2 · 10⁻⁷ г/см² после прогрева его до различных температур.

При исследовании сверхтонких слоев серебра вторым методом оказалось, что спектральные кривые термического эффекта в таких слоях также обладают сложной структурой, причем спектральные положения максимумов термического эффекта (минимумов кривых, рис. 2) совпадают или очень близки к максимумам кривых спектра поглощения слоев. Из рис. 2 видно, что после прогрева слоя до 250—300° образуются участки избирательного обращения кривых, причем чем выше температура прогрева слоя, тем далее в сторону длинных волн смещаются эти участки (ср. кривые Г и Д). Аналогичные результаты получены на других четырех исследованных препаратах данной толщины.

С увеличением толщины слоя спектральные кривые термического эффекта (как и кривые спектра поглощения) сглаживаются. Это иллюстрируется рис. 3, на котором представлены спектральные кривые термического эффекта для одного из слоев серебра толщиной 1 · 10⁻⁶ г/см² (тонкие слои). Такие слои исследовались в области от 250 до 700 м^μ.

Таблица 1
Максимумы поглощения Ag и фотохимически окрашенного AgCl (в м^μ)

Сверхтонкие слои Ag	408	426	445	477	498	521	549	566	581	602	633	660	672		
AgCl (по (?))	407	424	432	440	450	475	500	522	540	570	—	610	630	657	682

При сопоставлении спектральных положений максимумов, наблюдаемых в спектре поглощения сверхтонких слоев Ag и фотохимически окрашенного AgCl (табл. 1, где приведены средние положения максимумов), обнаруживается вполне удовлетворительное совпадение тех и других, особенно если допустить, что максимумы 426 и 445 м^μ, наблюдаемые в спектре поглощения Ag, представляют усреднения фотохимических максимумов, помещенных в соответствующих столбцах таблицы. Это свидетельствует о том, что природа совпадающих полос поглощения одна и та же. На основании этого можно заключить, что частицы, ответственные за

тонкую структуру спектра поглощения тончайших слоев серебра, состоят, по видимому, всего лишь из нескольких атомов, т. е. представляют собой группы атомов, еще не обладающие, каждая в отдельности, свойствами

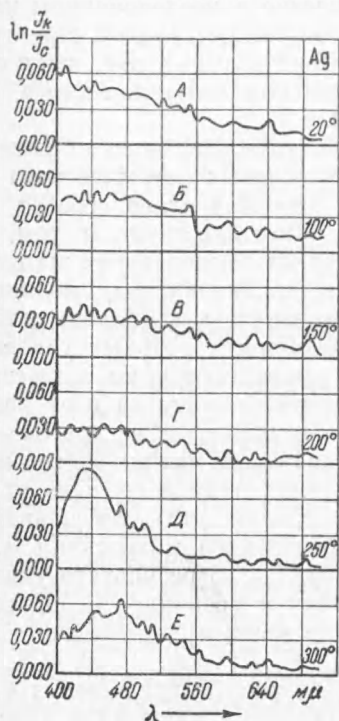


Рис. 1. Кривые спектра поглощения слоя серебра толщиной $2,2 \cdot 10^{-7}$ г/см² после прогрева при различных температурах. I_k — интенсивность света, прошедшего через чистую кварцевую пластинку, и I_c — через пластинку со слоем серебра

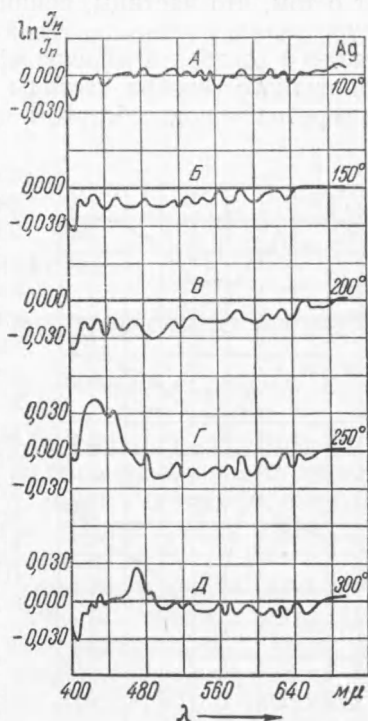


Рис. 2. Спектральные кривые термического эффекта в слое серебра толщиной $2,4 \cdot 10^{-7}$ г/см². I_n — интенсивность света, прошедшего через непрогретый, и I_p — через прогретый слой

нормального металла. Кроме указанных частиц, в сверхтонких слоях серебра имеются и коллоидные частицы разных размеров, однако относительная роль их в таких слоях невелика.

Таблица 2

Максимумы термического эффекта Ag и выцветания AgCl (в мμ)

Сверхтонкие слои Ag	408	422	447	466	485	500	521	532	549	567	600	627	641	666
AgCl (по (?))	410	425	440	453	470	—	500	522	540	570	605	635	670	

С увеличением толщины слоев тонкая структура становится менее выраженной, а в толстых слоях она совсем исчезает. Это свидетельствует о том, что такие слои состоят, в основном, из коллоидных частиц: относительная роль частиц иной природы в этих слоях невелика.

При сопоставлении спектральных положений максимумов термического эффекта, наблюдаемых в настоящем исследовании, и максимумов

выцветания фотохимически окрашенных солей галоидного серебра, изученных Е. А. Кирилловым с сотр. (7), обнаруживается достаточно хорошее совпадение указанных максимумов (табл. 2). Это также свидетельствует о том, что частицы, принимающие участие в исследованном нами явлении, весьма сходны по своей природе с частицами тонкой структуры галогенидов серебра. Различие эффектов состоит только в том, что в случае галоидного серебра частицы разрушаются под действием света, а в слоях серебра — под действием температуры.

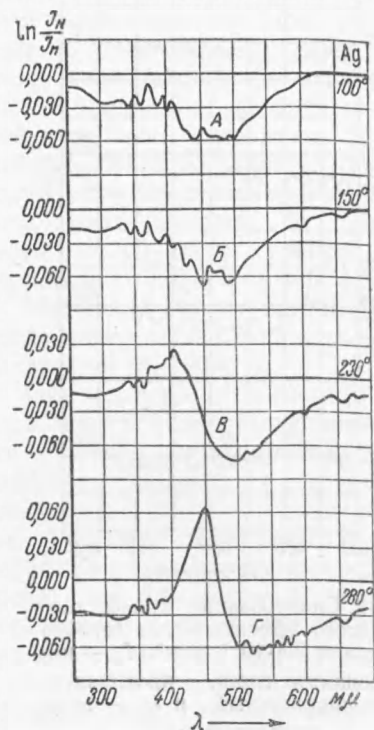


Рис. 3. Спектральные кривые термического эффекта в слое серебра толщиной $1 \cdot 10^{-6}$ г/см². Обозначения те же, что на рис. 2

Появление избирательного обращения спектральных кривых термического эффекта после прогрева слоев серебра при 230° и выше свидетельствует о том, что прогрев при таких температурах вызывает заметную перестройку частиц, сводящуюся к тому, что частицы, наиболее устойчивые при данных температурных условиях, не только не уменьшаются, но возрастают в числе, с одной стороны за счет разрушения более крупных, а с другой — за счет укрупнения более мелких частиц в результате ползания атомов серебра по поверхности подложки, что наблюдали с помощью электронного микроскопа А. Б. Шехтер и сотр. (8). В результате указанной перестройки и возникает избирательное обращение кривых термического эффекта (рис. 2 Г, Д; рис. 3, В, Г) или подъем кривых спектра поглощения в определенных областях длин волн (рис. 1, Д, Е).

Перемещение обращенных участков кривых при повышении температуры прогрева слоя в сторону длинных волн указывает на коллоидную природу соответствующих частиц. На основании этого можно прийти к выводу, что в результате прогрева слоев серебра при 230° и выше поверхностная миграция частиц, состоящих всего лишь из нескольких атомов, ведет к их срастанию и к образованию металлических (коллоидных) частиц. Такая точка зрения согласуется с результатами электронномикроскопических и электронографических исследований В. А. Каргина и его сотрудников, показавших, что образование кристаллических (коллоидных) частиц проходит через аморфную фазу (9).

При измерении слоев серебра, прогреваемых в азоте, никаких различий по сравнению с прогреваемыми в воздухе не наблюдалось.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступило
31 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Кириллов, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 533 (1948). ² М. Е. Фонкич, Тр. Одесск. гос. ун-та, 13 (69), 33 (1951). ³ Н. Кёниг, Optik, 3, Н. 3, 204 (1948). ⁴ С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов. 1944. ⁵ А. Т. Ащеулов, ДАН, 24, № 2, 121 (1939). ⁶ А. Smakula, Zs. f. Phys., 86, 185 (1933). ⁷ Е. А. Кириллов, Усп. научн. фотогр., 1, 183 (1951). ⁸ А. Б. Шехтер, А. И. Ечеистова, И. И. Третьяков, ЖФХ, 24, в. 2, 202 (1950). ⁹ З. Я. Берестнева, Т. А. Корецкая, В. А. Каргин, Колл. журн., 14, № 6, 395 (1952).