

## Die spontane Lichtdurchlässigkeitsänderung von dünnen Silberfolien.

(I. Mitteilung.)

Von **A. Jagersberger** und **F. Schmid** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1934.)

Es wird eine zeitliche Änderung der Lichtdurchlässigkeit dünner, durch Kathodenzerstäubung hergestellter Silberschichten festgestellt. Diese Durchlässigkeitsänderungen werden auf ihre Ursachen untersucht, als welche drei Effekte, nämlich die Strukturänderung, die Gaseinsaugung und chemische Einflüsse erkannt werden.

Es ist bekannt, daß der spezifische Widerstand dünner Metallschichten, die durch Kathodenzerstäubung oder thermische Verdampfung hergestellt werden, vom Zeitpunkt ihrer Erzeugung an kleiner wird<sup>1)</sup>. Da durch die Grundgleichungen der Dispersionstheorie ein Zusammenhang zwischen den optischen und elektrischen Eigenschaften eines Mediums besteht und diese Gleichungen, wie Pogány<sup>2)</sup> gezeigt hat, mindestens qualitativ auch für dünne Metallfolien gelten, wurde der Versuch unternommen, diese sogenannten Alterungserscheinungen an dünnen kathodisch zerstäubten Silberschichten optisch nachzuweisen. Als optische Eigenschaft der Schichten wurde die Lichtdurchlässigkeit gewählt, welche diese bei einer Wellenlänge von 436 m $\mu$  aufweisen.

Die Lichtdurchlässigkeit ( $D$  = Energie des durchgehenden Lichtes /Energie des einfallenden Lichtes) der Silberschichten, die auf Glasplatten aufgestäubt waren, wurde mittels eines lichtelektrischen Spektralphotometers bestimmt, welches uns gestattete, die  $D$ -Werte auf durchschnittlich 1,5<sup>0</sup>/<sub>100</sub> genau zu bestimmen, wobei die Größe des untersuchten Flächenstückes 6 mm<sup>2</sup> betrug. Es wurde darauf geachtet, daß immer vollständig genau derselbe Teil der Silberfolie zur Untersuchung gelangte. Die Silberschichten wurden an einem staubfreien Ort aufbewahrt und in Zeitabständen von einigen Tagen (in besonderen Fällen auch täglich) gemessen.

Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der Zeit, die an einer Silberschicht von 4,0 m $\mu$  Dicke festgestellt wurde. Die erste  $D$ -Messung erfolgte unmittelbar nach der Herstellung und ergab in diesem Falle den Wert 0,6132. Die Durchlässigkeit nahm im Abschnitt I, das sind ungefähr

<sup>1)</sup> Siehe z. B.: A. Riede, ZS. f. Phys. **45**, 881, 1914; E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930. — <sup>2)</sup> B. Pogány, Ann. d. Phys. **49**, 531, 1916; Phys. ZS. **17**, 251, 1916.

10 Tage, sehr rasch bis auf 0,5813 ab, was eine Durchlässigkeitsverminderung um 5,2% bedeutet. Im Abschnitt II (Zeitintervall etwa 75 Tage) blieb die Durchlässigkeit annähernd konstant und stieg dann (Abschnitt III) wieder an, wobei sogar der Wert der Anfangsdurchlässigkeit erreicht und wesentlich überschritten wurde. Die Zahlenwerte sind aus Tabelle 1 zu ersehen.

Ein qualitativ gleiches Ergebnis erzielten wir bei zwei weiteren Silberschichten ähnlicher Dicke. Widerstandsmessungen ergaben, daß die Widerstandsänderung mit der Durchlässigkeitsänderung insofern parallel ver-

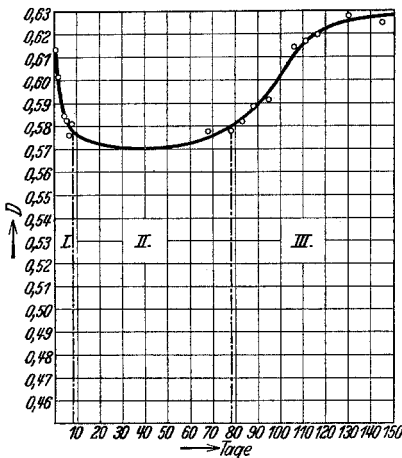


Fig. 1.

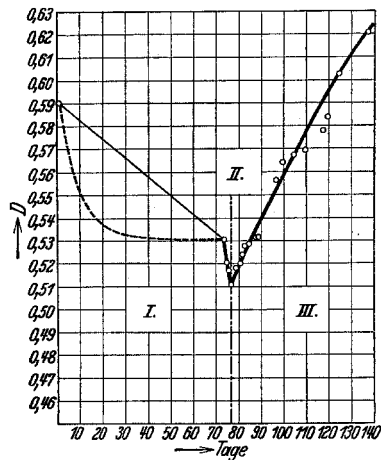


Fig. 2.

läuft, als einer Widerstandsverminderung bzw. -erhöhung eine Durchlässigkeitsverminderung bzw. -erhöhung entspricht, daß aber die Widerstandsänderungen prozentual bedeutend größer sind.

Ein weiterer Versuch wurde so ausgeführt, daß eine Silberschicht von 5,0  $\mu$  Dicke unmittelbar nach der ersten Durchlässigkeitsmessung, die den Wert 0,5905 ergab, im Vakuum (etwa 0,1 mm Hg) aufbewahrt wurde. Nach 70 Tagen, also einer Zeitspanne, innerhalb welcher die Durchlässigkeit der anderen Schichten längst konstant war, maßen wir die Schicht an Luft weiter. Das Ergebnis zeigt Fig. 2.

Innerhalb der 70 Tage ist die Durchlässigkeit auf 0,5309, das ist um 10,1% gesunken. Den genauen zeitlichen Verlauf der Durchlässigkeitsänderung im Vakuum konnten wir bei diesem Versuch noch nicht ermitteln. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß dieser durch eine der gestrichelten Kurve

Tabelle 1.

Zeit (Tage)	Durchlässigkeit	Zeit (Tage)	Durchlässigkeit
1	0,6132	84	0,5820
2	0,6015	89	0,5889
5	0,5842	96	0,5914
6	0,5826	107	0,6147
7	0,5759	112	0,6169
8	0,5813	117	0,6194
69	0,5780	131	0,6284
79	0,5779	146	0,6245

ähnliche ausgedrückt wird<sup>1)</sup>. Im Gegensatz zu den an Luft aufbewahrten Schichten zeigte sich nach dieser Zeit ein weiteres Absinken der Durchlässigkeit innerhalb der drei folgenden Tage bis auf einen Wert 0,5114, worauf die Durchlässigkeit wieder im Gegensatz zu den an Luft aufbewahrten Schichten sofort beträchtlich anstieg. Die größte Durchlässigkeitsverminderung betrug also in diesem Falle 13,4% des Anfangswertes. Die Zahlenangaben findet man in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Zeit (Tage)	Durchlässigkeit	Zeit (Tage)	Durchlässigkeit
1	0,5905	88	0,5320
74	0,5309	89	0,5318
75	0,5208	97	0,5569
76	0,5176	100	0,5644
77	0,5114	105	0,5676
79	0,5186	110	0,5694
81	0,5206	118	0,5785
82	0,5246	120	0,5846
83	0,5280	125	0,6032
85	0,5286	138	0,6214

In dreierlei Hinsicht unterscheidet sich das Verhalten der im Vakuum aufbewahrten Silberfolien von den ständig an Luft gemessenen Schichten. Bei den Schichten, die im Vakuum aufbewahrt wurden, ist

1. die Differenz zwischen der Anfangsdurchlässigkeit und der minimalen Durchlässigkeit bedeutend größer;
2. die Differenz der Durchlässigkeiten der Schicht vor und nach dem Einschluß im Vakuum bedeutend größer als die maximale Durchlässigkeitsabnahme bei den an Luft aufbewahrten Schichten;

<sup>1)</sup> Dies behaupten wir auf Grund von Durchlässigkeitsmessungen an Schichten, die im Vakuum gemessen sind. Über die Versuche, die unmittelbar vor Abschluß dieser Arbeit begonnen wurden, wird später berichtet werden.

3. ein Gaseffekt vorhanden: Die Durchlässigkeit sinkt nach dem Aufbewahren im Vakuum (bei unseren Versuchen nach etwa 70 Tagen) innerhalb dreier Tage bedeutend ab.

Diese Eigenschaften der Silberschichten sind nur in einem ganz bestimmten Dickenbereich ausgeprägt und fehlen teilweise (oder auch möglicherweise ganz) bei Schichten unterhalb und oberhalb gewisser Grenzdicken<sup>1)</sup>.

Das Verhalten der dünnen Silberschichten kann man durch die Wirkung von drei Faktoren erklären:

1. Die Strukturänderung der Schichten.
2. Die Gaseinsaugung.
3. Chemische Einflüsse.

Die Strukturänderung besteht in der Bildung von größeren Kristalliten (Körnern) aus dem im Anfangszustand teilweise amorphen Silber<sup>2)</sup> und bewirkt eine Leitfähigkeitserhöhung, woraus aus den Dispersionsgleichungen eine Vergrößerung des Extinktionskoeffizienten, also eine Verminderung der Lichtdurchlässigkeit folgt.

Die Gaseinsaugung kann eine Leitfähigkeitserhöhung hervorrufen. Janitzky<sup>3)</sup> stellte fest, daß sich höchstentgaste Metallbleche wie Dielektrika verhalten, und behauptet auf Grund seiner Versuche, daß die im Metall gelösten Gase für die Leitfähigkeit von besonderer Bedeutung sind. Eine Gaseinsaugung ruft daher nach dem vorhin Gesagten ebenfalls eine Durchlässigkeitsverminderung hervor.

Die chemische Veränderung der Silberschichten (möglicherweise in einer Sulfidierung bestehend) bewirkt eine Leitfähigkeitsverminderung, da eine Silberverbindung jedenfalls einen bedeutend größeren spezifischen Widerstand besitzt als das reine Ag-Metall. Chemische Veränderungen bewirken demnach bei der angegebenen Wellenlänge eine Durchlässigkeitserhöhung.

Die Verhältnisse liegen bei den an Luft aufbewahrten Schichten folgendermaßen: Es wirken alle drei Faktoren gleichzeitig, jedoch nicht immer mit gleicher Intensität. Im Abschnitt I (Fig. 1) überwiegt die Summe der Wirkungen der Strukturänderung und der Gaseinsaugung gegenüber dem chemischen Einfluß; die Durchlässigkeit muß daher abnehmen. Die Strukturänderung und Gaseinsaugung sind aber nach einer gewissen Zeit beendet. Abschnitt II stellt den Zeitraum dar, in welchem die Wirkungen dieser beiden Effekte dem durchlässigkeitserhöhenden chemischen Einfluß das

---

<sup>1)</sup> Über die genaue Ermittlung der Grenzdicken sind Versuche im Gange.  
— <sup>2)</sup> Siehe z. B.: W. Reinders u. L. Hamburger, Ann. d. Phys. **10**, 649, 1931. — <sup>3)</sup> A. Janitzky, ZS. f. Phys. **31**, 277, 1925.

Gleichgewicht halten. Im Abschnitt III sind die Effekte 1 und 2 größtenteils beendet, wodurch die chemische Wirkung überwiegt und ein Steigen der Durchlässigkeit verursacht.

Bei den im Vakuum eingeschlossenen Schichten wird der chemische Einfluß in Abschnitt I ausgeschaltet. Im ersten Teil von I (Zeitintervall zwischen den ersten beiden Messungen) haben wir die Wirkung der Strukturänderung allein vor uns. Der Abfall ist viel größer als beim ersten Versuch, da der entgegenwirkende chemische Einfluß wegfällt. Nachdem die Schicht an Luft gebracht wird, wirkt die Gaseinsaugung und die chemische Veränderung. Die Gaseinsaugung ist bald beendet, so daß der chemische Einfluß schließlich allein vorhanden ist und eine starke Durchlässigkeits-erhöhung verursacht. Abschnitt II verschwindet in diesem Falle.

Quantitative Angaben über die Größe des Einflusses der drei Effekte auf die Lichtdurchlässigkeit von Silberschichten werden in einer späteren Mitteilung bekanntgegeben.

*Zusammenfassung.* Es wird festgestellt, daß es analog zu den durch Widerstandsmessungen an kathodenzerstäubten dünnen Silberschichten gefundenen Alterungserscheinungen auch optisch mittels Lichtdurchlässigkeitsmessungen nachweisbare Alterungserscheinungen gibt. Aus der Art der zeitlichen Durchlässigkeitsänderung wird auf das Vorhandensein von drei Effekten, der Strukturänderung, der Gaseinsaugung und einer chemischen Veränderung geschlossen, durch deren Existenz sich das Verhalten der Silberschichten erklären läßt. Die optisch feststellbare Alterung der Silberschichten ist nur in einem bestimmten Dickenbereich ausgeprägt vorhanden und ist bei Schichten von 5  $\mu$  Dicke von größter Wirkung.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

---