

## ГИГАНТСКАЯ ВТОРАЯ ГАРМОНИКА В "ОХЛАЖДЕННЫХ" ПЛЕНКАХ, МЕХАНИЗМ ПОВЕРХНОСТНОГО УСИЛЕНИЯ

О.А.Акципетров<sup>1)</sup>, Е.М.Дубинина<sup>1)</sup>, С.С.Еловиков<sup>1)</sup>,  
Д.А.Есиков, Е.Д.Мишина, Н.Н.Фоминых

Обнаружена генерация гигантской второй гармоники на пленках серебра, напыленных в высоком вакууме при низкой температуре. Обсуждается электромагнитная природа механизма поверхностного усиления в "охлажденных" пленках.

Центр тяжести в дискуссии о природе поверхностного усиления в гигантском комбинационном рассеянии света (ГКР) в последнее время сместился на обсуждение особенностей этого явления для, так называемых, "охлажденных" ("холодных") пленок (ОХП)<sup>1)</sup>. При адсорбции органических молекул на серебряных пленках, напыленных в высоком вакууме на охлажденную ( $T < 150$  К) подложку, наблюдается возрастание сечения КР на несколько по-

---

<sup>1)</sup> Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

рядков. Эффект поверхностного усиления ГКР необратимо пропадает при нагреве пленок до температуры  $T \sim 250 \div 270$  К. Низкотемпературная адсорбция молекул на пленках, напыленных при комнатной температуре, не дает эффекта усиления и явление ГКР на таких пленках не наблюдается <sup>2</sup>.

Поскольку речь идет о пленках с достаточно большими массовыми толщинами  $d_m \sim (500 \div 2000)$  Å, "охлажденные" пленки не имеют ярко выраженной гранулярной структуры поверхности. В этом их отличие от островковых пленок с  $d_m \sim (10 \div 100)$  Å, имеющих гранулярную структуру. Эффект ГКР в островковых пленках наблюдается и при комнатной температуре и объясняется резонансным усилением локального поля при возбуждении в гранулах локализованных поверхностных плазмонов <sup>3</sup>. Относительная гладкость поверхности "охлажденных" пленок и необратимый отжиг, вызывающий исчезновение усиливающих свойств, привели к появлению понятия "ГКР-активных" центров <sup>1</sup>, адсорбция молекул на которых приводит к усилению ГКР вследствие не электромагнитного близкодействующего механизма. О природе этих гипотетических "ГКР-активных" центров в литературе нет однозначного мнения. К ним относят адсорбированные атомы серебра (адатомы), кластеры атомов, поверхностные вакансии, террасы и другие поверхностные неоднородности атомного масштаба.

Однако в последнее время появились экспериментальные свидетельства того, что поверхность "охлажденных" пленок, будучи сравнительно гладкой (в смысле отсутствия гранул), содержит узкие глубокие разломы, связанные с границами микрокристаллитов <sup>4</sup>. В работах <sup>5</sup> предложены электромагнитные механизмы возрастания локального поля и усиления ГКР при адсорбции молекул внутри таких разломов. Исчезновение ГКР при комнатных температурах в этом случае можно объяснить не как отжиг точечных "ГКР-активных" адсорбционных центров, а как залечивание трещин при нагревании вследствие самодиффузии серебра.

Исследование ГКР, как правило, не может дать однозначного ответа о природе поверхностного усиления, т. к. дипольный момент молекулы на стоксовой частоте  $d_{st} = \alpha L(\omega_L)E(\omega_L)$  зависит как от КР-поляризуемости молекулы  $\alpha$ , которая может возрастать при адсорбции на "ГКР-активном" центре (молекулярно-химический механизм), так и от фактора локального поля  $L(\omega_L)$ , учитывающего изменение электрического поля излучения накачки  $E(\omega_L)$  вследствие электромагнитных механизмов (эффекта щелей <sup>5</sup>, возбуждения поверхностных плазмонов <sup>3</sup>, эффекта громоотвода <sup>6</sup>). Однако при исследовании механизмов поверхностного усиления методом генерации отраженной второй гармоники (ВГ) можно исключить влияние адсорбции так как, в отличие от ГКР, генерация гигантской ВГ имеет место и на чистой поверхности металла в отсутствие адсорбата.

Генерация ВГ наблюдалась нами при отражении от поверхности ОХП  $p$ -поляризованного излучения импульсного одномодового YAG : Nd<sup>3+</sup> лазера с длиной волны  $\lambda = 1064$  нм, длительностью импульса  $\tau \sim 20$  нс, плотностью мощности  $W_L \sim 1$  МВт/см<sup>2</sup>. Система регистрации излучения ВГ с  $\lambda = 532$  нм описана в работе <sup>6</sup>. "Охлажденные" пленки готовились (и исследовались) в высоковакуумной камере при давлении  $\lesssim 10^{-9}$  торр напылением чистого (0,9999) серебра на охлаждаемую жидким азотом полированную медную подложку. Скорость напыления составляла  $0,5 \div 1$  Å/с, толщина пленок  $\sim 500$  Å. Температура подложки измерялась хромель-алюмелевой термопарой.

На рис. 1 приведена динамика изменения интенсивности отраженной ВГ в процессе напыления. При напылении на холодную подложку сигнал ВГ появляется при толщине пленки в несколько Ангстрем и резко возрастает при толщинах  $d_m \sim (150 \div 200)$  Å (кривая 1). При дальнейшем увеличении толщины пленки интенсивность ВГ не меняется. После прекращения напыления  $I_{2\omega}$  убывает на 20 – 30 % за время 1000 с, что, по-видимому, связано с адсорбцией мономолекулярного слоя остаточных газов, так как это время при давлении  $10^{-9}$  торр соответствует экспозиции адсорбата  $\sim 1$  Ленгмюра. На кривой 2 приведена зависимость  $I_{2\omega}(t)$  при напылении серебра на подложку, имеющую комнатную температуру. Стационар-

ное значение  $I_{2\omega}^0$  для теплой подложки в 30 – 40 раз меньше по сравнению с интенсивностью ВГ в "охлажденной" пленке  $I_{2\omega}^{max}$ .

На рис. 2 приведена температурная зависимость  $I_{2\omega}(T)$  для ОХП при циклическом нагреве пленок до комнатной температуры. Поведение интенсивности ВГ при отжиге несколько различается для ОХП, напыленных на медную подложку (зависимость 1) и на отожженную серебряную пленку с толщиной  $d_m \sim 2000 \text{ \AA}$  (зависимость 2). В первом случае имеется участок медленного убывания  $I_{2\omega}$ , а при  $T \sim 230 \text{ K}$   $I_{2\omega}(T)$  круто падает, выходя на стационарное значение  $\sim I_{2\omega}^0$  при комнатной температуре. Для пленок второго типа резкое уменьшение наблюдается уже на начальном участке  $T \sim 80 \text{ K}$ . При последующем охлаждении до азотной температуры и повторном нагреве до  $T \sim 300 \text{ K}$  интенсивность ВГ заметно не меняется и имеет величину  $\sim I_{2\omega}^0$ .

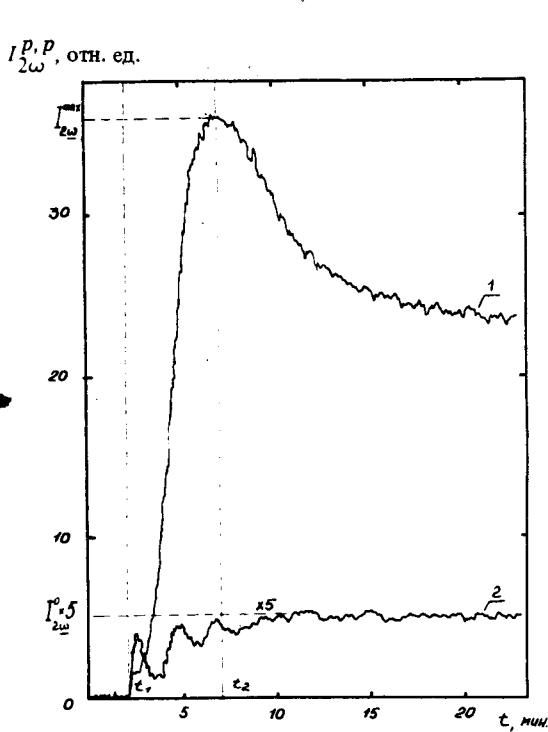


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость интенсивности  $p$ - поляризованной ВГ для  $p$ -поляризованной накачки от времени в процесс напыления серебра на медную подложку: 1 – температура подложки  $T = 77 \text{ K}$ , 2 – температура подложки  $T = 300 \text{ K}$ . Начало напыления –  $t_1$ , конец напыления –  $t_2$ . Интервал стационарного поведения интенсивности ВГ  $I_{2\omega}^{max}$  при изменении толщины пленки от 150  $\text{\AA}$  до 500  $\text{\AA}$  на кривой 1 не показан (см. текст). Масштаб кривой 2 увеличен в 5 раз

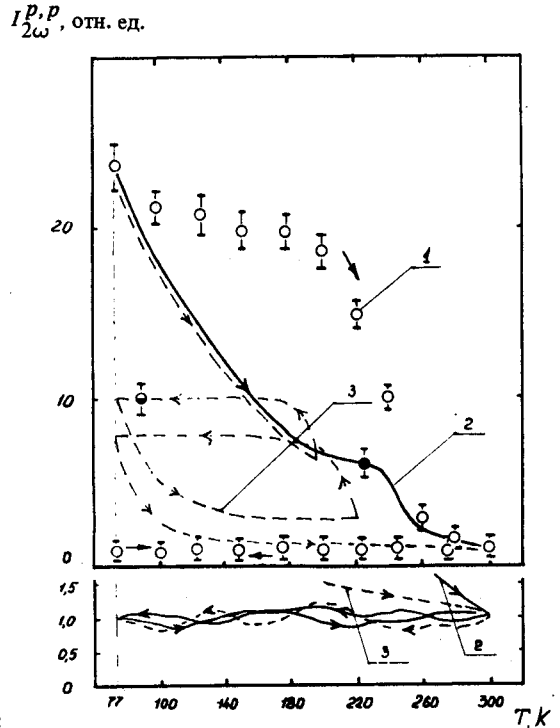


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость интенсивности ВГ при циклических изменениях температуры. Стрелками на кривых указаны направления изменения температуры. 1 – ОХП напылена на медную подложку; 2 – ОХП напылена на отожженную серебряную пленку; 3 – частично обратимое поведение интенсивности гигантской ВГ при отжиге до  $T \lesssim 220 \text{ K}$ , при  $T \gtrsim 220 \text{ K}$  отжиг необратим (аналогично для 1 и 2). В нижней части рисунка приведен укрупненный масштаб для кривых 2, 3 после отжига до комнатной температуры; единица масштаба  $\sim I_{2\omega}^0$

Для определения критической температуры необратимости отжига циклы нагрева-охлаждения проводились с последовательным повышением температуры нагрева — кривая 3. При отжиге до температур  $T < 220$  К повторное охлаждение приводит к заметному возрастанию  $I_{2\omega}$ . Отжиг до  $T > 220$  К вызывает необратимое уменьшение  $I_{2\omega}$ .

Отметим, что излучение отраженной ВГ р-поляризовано. Это говорит об отсутствии гранулярной структуры на поверхности ОХП, так как на шероховатой поверхности должна наблюдаться s-поляризованная ВГ вследствие нарушения поляризационных правил отбоя<sup>8</sup>.

Подводя итог, можно сказать, что, аналогично ГКР, на "охлажденных" пленках наблюдается генерация поверхностно усиленной ВГ. Гигантская ВГ наблюдается на чистой поверхности серебра в отсутствие адсорбата, поэтому для объяснения механизма усиления отраженной ВГ, по-видимому, нет необходимости в привлечении понятия "ГКР-активных" центров. Механизм усиления гигантской ВГ не связан, по-видимому, и с нелинейнооптическими свойствами образований атомного масштаба (адатомов, кластеров и др.), так как, во-первых, высокая поверхностная плотность таких образований достигается при толщинах существенно меньших 200 Å, при которых наблюдается гигантская ВГ, и, во-вторых, разрушение адатомов и кластеров должно быть необратимым при любом повышении температуры вследствие встраивания атомов серебра в решетку микрокристаллитов<sup>4</sup>. Таким образом, механизм усиления гигантской ВГ в "охлажденных" пленках имеет электромагнитную природу и связан с усилением поля накачки в межкристаллитных щелях. Для грубой оценки усиления домножим отношение  $I_{2\omega}^{max}/I_{2\omega}^0$  на обратную пористость пленки  $\beta$  ( $\beta$  — отношение видимой площади пленки к площади щелей). Поскольку прямых низкотемпературных измерений  $\beta$  для ОХП нет, воспользуемся данными<sup>4</sup>, где приведена оценка  $\beta \sim 10$ . Тогда коэффициент усиления гигантской ВГ  $\sigma_{ВГ} \sim 4 \cdot 10^2$ . Отметим, что измерения  $\beta$  подобные<sup>9</sup>, но выполненные при низких температурах, могут существенно изменить нашу оценку  $\sigma_{ВГ}$ . Для ГКР коэффициент усиления  $\sigma_{ГКР}$  достигает 4 ÷ 5 порядков. Дополнительный вклад в ГКР  $\sim 10 \div 100$  может быть связан с молекулярно-химическим механизмом усиления и шероховатостью атомного масштаба.

В заключение авторы благодарят Л.В.Келдыша за помощь в организации исследований и полезные обсуждения.

#### Литература

1. Otto A. In: Light Scattering in Solids, v. IV, Eds. M.Cardona and G. Günthertherodt, Springer v. 54, Berlin, 1984, 289; Otto A., Покранд И., Биллман Дж., Петтенкофер С. В кн. "Гигантское комбинационное рассеяние" (Пер. с англ. под ред. В.М.Аграновича), М.: Мир, 1984, 145.
2. Pockrand I. Surface Enhanced Raman Vibrational Studies at Solid/Gas Interfaces, Springer, Berlin, 1984.
3. Moscovits M. J. Chem. Phys., 1978, 69, 4159.
4. Albano E. V., Daiser S., Miranda R., Wandelt K. Surf. Scie., 1985, 150, 367, 386.
5. Chew H., Kerker M. J. Opt. Soc. Am. B, 1985, 2, 1025; Seki H., Chuang T. J., Escobar J. F., Morawitz H., Albano E. V. Surf. Scie., 1985, 158, 254; Lopez-Rios T., Wirgin A. Sol. St. Comm., 1984, 52, №2, 197.
6. Акципетров О.А., Баранова И.М., Мишина Е.Д., Петухов А.В. Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 240.
7. Chen C.K., De Castro A.R.B., Shen Y.R. Phys. Rev. Lett., 1981, 46, 145.
8. Акципетров О.А., Баранова И.М., Ильинский Ю.А. ЖЭТФ, 1986, 91, 287.
9. Gimzewski J.K., Humbert A., Bednorz J.G., Reihl R. Surf. Scie., 1985, 162, 961.