

## РОЛЬ ШЕРОХОВАТОСТИ В ГИГАНТСКОМ КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ И СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ

*О.А.Акципетров, С.И.Васильев, В.И.Панов*

Методом сканирующей туннельной микроскопии обнаружено образование шероховатости сверхатомного масштаба при электрохимическом травлении моноатомного поверхностного слоя серебра, что говорит об определяющей роли электромагнитного механизма усиления гигантских нелинейно-оптических процессов в этих условиях.

Несмотря на то, что с момента экспериментального обнаружения гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) прошло более десяти лет, до настоящего времени в литературе, по-видимому, нет единого мнения о природе этого явления<sup>1</sup>. Для объяснения эффекта поверхностного усиления предложены два типа механизмов. Прежде всего это дальнедействующие электромагнитные механизмы, связанные с модификацией напряженности падающего поля вблизи шероховатой металлической поверхности: поле излучения накачки  $E_0(\omega)$  возрастает до значений  $E_{loc}(\omega) = L(\omega)E_0(\omega)$  вследствие возбуждения в гранулах шероховатости локализованных поверхностных плазмонов (ПП)<sup>2</sup>. Альтернативными являются молекулярно-адсорбционные механизмы, связывающие усиление ГКР с возрастанием КР-поляризуемости адсорбированных молекул вследствие образования металлорганических комплексов на адсорбированных атомах (адаатомах) металла<sup>3</sup>.

При экспериментальном исследовании ГКР не удается полностью исключить влияние одного из альтернативных механизмов, поскольку в интенсивность ГКР  $I_{ГКР} \sim N_{ag} \alpha_{эфф}^2 L^4(\omega) E_0^2(\omega)$  всегда входит комбинация поверхностной плотности молекул адсорбата  $N_{ag}$ , их эффективной КР-поляризуемости  $\alpha_{эфф}$ , учитывающей молекулярно-адсорбционное (МА) усиление, и фактора локального поля  $L(\omega)$ , связанного с электромагнитным (ЭМ) усилением. Неоднозначность результатов таких экспериментов прежде всего связана с неоднозначностью определения характера и степени шероховатости исследуемой поверхности, поскольку размеры усиливающих неоднородностей могут лежать за пределами разрешения сканирующих электронных микроскопов. Это зачастую приводит к неверной оценке относительного вклада в поверхностное усиление ЭМ и МА механизмов.

В одной из основополагающих работ по изучению роли молекулярно-адсорбционного механизма в ГКР<sup>4</sup> для "гладкой" поверхности серебра было получено усиление  $\sim 10^4$  при электрохимическом травлении моно- и субмоноатомных поверхностных слоев. По мнению авторов<sup>4</sup>, такая подготовка поверхности исключает образование гранулярной шероховатости, необходимой для возбуждения локализованных ПП, и наблюдаемое усиление ГКР имеет молекулярно-адсорбционный характер и связано с шероховатостью атомного масштаба: атомами серебра, атомными ступенями и т. д.

В настоящей работе методом генерации гигантской второй гармоники (ВГ) и прямыми исследованиями топографии поверхности в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) обнаружено образование гранулярной шероховатости при электрохимическом окислении и последующем восстановлении моноатомного поверхностного слоя серебра и, тем самым, установлена электромагнитная природа ГКР в этих условиях.

Поверхность чистого (0,9999) поликристаллического серебра предварительно подвергалась двухстадийной полировке. На первой стадии образцы полировались окисью алюминия с размером зерен  $\sim 0,05$  мкм. Затем серебро помещалось в электрохимическую ячейку с водным раствором хлористого калия и длительно поляризовалось при больших катодных (отрицательных) значениях потенциала. Такая процедура позволяет получить поверхность с коэффициентом шероховатости  $\sigma = S_p/S_B \ll 1,1$ , где  $S_p$  и  $S_B$  – реальная и видимая площади поверхности образца<sup>5</sup>. Для травления поверхности с субмонослойным разрешением проводились анодные окислительно-восстановительные циклы с известной плотностью заряда  $q$  (одному монослою серебра соответствует  $q \sim 0,3$  мКл/см<sup>2</sup>).

Процесс генерации отраженной ВГ весьма чувствителен к неоднородности поверхности. На гладкой поверхности centrosymmetric среды этот процесс подчиняется поляризационным правилам отбора, называемым  $p$ ,  $s$ - и  $s$ ,  $s$ -запретами<sup>6</sup>. Эти правила отбора означают, что  $s$ -поляризованная ВГ отсутствует для  $p$ - и  $s$ -поляризованного излучения накачки. Однако на шероховатой поверхности поляризационные запреты нарушаются и появление "запрещенной" ВГ может служить критерием образования шероховатости. Особенно высока чувствительность нелинейно-оптического метода к шероховатости поверхности металлов, поскольку генерация ВГ может переходить в режим гигантского усиления<sup>7</sup>. На рис. 1 приведена зависимость  $I_{2\omega}^{ps}(N)$  интенсивности гигантской ВГ от числа моноатомных слоев серебра  $N$ , протравленных в электрохимическом цикле. В качестве единицы масштаба выбрана интенсивность разрешенной  $p$ ,  $p$ -гармоники на гладкой поверхности полированного электрода. "Запрещенная" ВГ регистрируется уже при  $N \ll 1$ , что означает появление шероховатости с гранулами сверхатомного масштаба и возбуждение в них внешним полем локализованных ПП. Отметим, что пороговая величина  $N$ , при которой регистрируется  $p$ ,  $s$ -гармоника, определяется чувствительностью измерительной системы и может быть уменьшена.

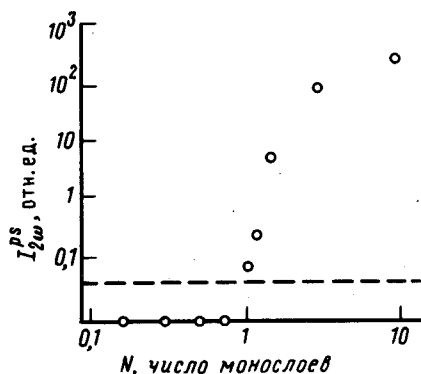


Рис. 1. Зависимость интенсивности гигантской  $s$ -поляризованной ("запрещенной") второй гармоники от числа протравленных монослоев серебра. Пунктирная линия – предельная чувствительность системы регистрации

Топография поверхности исследовалась на воздухе в СТМ высокого разрешения<sup>8</sup>. Типичный вид поверхности серебряного электрода после его механической полировки представлен на рис. 2а. Электрохимическое травление одного-двух монослоев существенно меняет вид поверхности – рис. 2б, на которой при этом наблюдаются неоднородности с вертикальным размером  $\Delta z \sim 7 \div 10$  Å и размером у основания  $\Delta l \sim 15 \div 20$  Å. Поскольку поверхность электрода исследовалась в СТМ при достаточно длительной экспозиции на воздухе, обнаруженные неоднородности представляют из себя устойчивые металлические гранулы, а не

метастабильные кластерные образования, которые могут существовать на границе раздела металл — электролит. Объем гранул позволяет оценить количество атомов серебра в самых больших из них  $n \sim 10^2$ , что означает возможность локализации на этих неоднородностях поверхностных электромагнитных мод (возбуждение дипольных колебаний газа свободных электронов в металлических частицах). Резонансная частота таких локализованных ПП

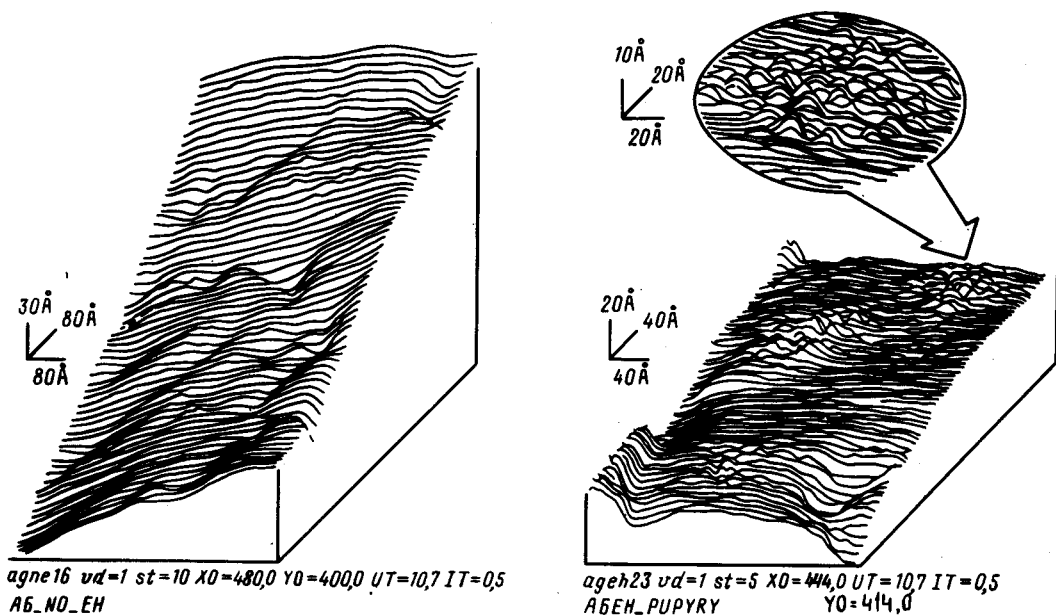


Рис. 2. Топография поверхности серебряного электрода: а — после механической полировки; б — после электрохимического травления одного-двух поверхностных монослоев серебра

попадает, вероятно, в видимую область, во-первых, из-за значительного отличия формы частиц от сферической<sup>9</sup>, во-вторых, из-за сильного диполь-дипольного взаимодействия возбуждений в соседних частицах<sup>10</sup>, поскольку гранулы объединены в тесные группы (см. вставку к рис. 2 б). Итак, прямые топографические исследования и наблюдение гигантской второй гармоники позволили установить электромагнитный характер поверхностного усиления для гигантского комбинационного рассеяния света при монослойных электрохимических травлениях поверхности серебра.

В заключение авторы благодарят Л.В.Келдыша за постановку работы и полезные обсуждения, А.В.Ермушева, В.Б.Леонова и А.В.Петухова за помощь в проведении измерений.

#### Литература

1. Otto A. Light Scattering in Solids, v. IV. Berlin: Springer, 1984, v. 54.
2. Moscovits M. J Chem. Phys., 1978, 69, 4159.
3. Отто А., Покранд И., Биллман Дж., Паттенкофер С. Гигантское комбинационное рассеяние М: Мир, 1984, с. 145.
4. Pittinger B., Wenning U., Kolb D.M. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, 82, 1326.
5. Larkin D., Guyer K.L., Hupp J.T., Weaver M.J. J. Elektroanal. Chem., 1982, 138, 401.
6. Акципетров О.А., Баранова И.М., Ильинский Ю.А. ЖЭТФ, 1986, 91, 287.
7. Акципетров О.А., Петухов А.В., Петухова А.Л. Опт. и спектр., 1987, 63, 437.

8. *Васильев С.И., Леонов В.Б., Паюв В.И.* Письма в ЖТФ, 1987, 13, 937.
9. *Gersten J.I., Nitzan A.* J. Chem. Phys., 1980, 73, 3023.
10. *Никулин А.А., Петухов А.В.* ДАН СССР, 1988 (в печати)

Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

---

Поступила в редакцию  
17 декабря 1987 г.