

Гигантское комбинационное рассеяние света на поверхностях из плазмонных металлов как метод контроля их функциональных и надмолекулярных структурных характеристик

Н. П. Ковалец^{+*1)}, И. В. Разумовская⁺, С. А. Бедин⁺, А. В. Наумов⁺

⁺Московский педагогический государственный университет (МПГУ), 119991 Москва, Россия

^{*}Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН,
Троицкое обособленное подразделение (ТОП ФИАН), 108840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 июля 2023 г.

После переработки 19 июля 2023 г.

Принята к публикации 19 июля 2023 г.

Разработаны фундаментальные основы и рассмотрены возможности применения спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС) для анализа некоторых структурных характеристик поверхностей и агломератов наноструктур из плазмонных металлов. Представлен пример реализации неразрушающего дистанционного экспресс-метода ГКРС-диагностики степени локального растрескивания металлического покрытия и влияния дефектов/трещин на проводимость тонкой металлизированной пленки (одноосно растянутой трековой полимерной мембраны из полиэтилентерефталата с серебряным 50 нм покрытием).

DOI: 10.31857/S1234567823160048, EDN: ittlwf

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС) или поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния (англ. *surface-enhanced Raman scattering*, SERS) используется во все новых и новых областях, от медицины до идентификации старинных предметов искусства. Соответственно не уменьшается интерес к разработке новых SERS-активных поверхностей (см., например, [1–6]) для анализа новых органических соединений [7], полупроводниковых квантовых точек [8], гибридных металл-органических нанокомпозитов [9], лекарств, отравляющих и взрывоопасных веществ [10], обнаружения вирусов [11] и т.п. Плазмон-усиленное комбинационное рассеяние света (КРС) в слоевых структурах металл-диэлектрик позволяет контролировать локальную плотность электромагнитных состояний [12].

Однако, может быть поставлена и обратная задача: с помощью известного, в достаточной мере изученного вещества-аналита, использовать SERS-спектроскопию для характеристики некоторых структурных особенностей активных поверхностей, если они имеют и другие области применения [13]. Например, в работах [14, 15] было показано, что в металлизированных нанопроволочных поверхностных структурах, выращенных методом шаблонного

синтеза в трековых мембранах (ТМ), происходит слипание нанопроволок (НП). Для такого слипания было выведено основанное на энергетическом критерии соотношение между длиной НП и их диаметром (начиная с некоторой критической поверхностной плотности пор ТМ, на которых они выращены, и меньше которой слипание невозможно по геометрическим причинам). Поскольку именно в таких агломератах НП возникают так называемые “горячие точки”, при попадании в которые анализируемое вещество проявляет эффект гигантского усиления КРС [4, 5], в принципе можно по величине SERS-сигнала определить некоторые структурные характеристики (или их сочетания) для ансамбля НП из плазмонного металла, что может быть полезно при использовании его в различных технологиях (излучающие и преобразующие элементы в дисплеях, активные структуры солнечных батарей, топливные элементы, сенсоры).

Как было показано в работе [6], созданные в результате одноосного растяжения микро- и нанотрещины в серебряном или золотом покрытии ТМ представляют собой “горячие точки”, на которых происходит существенное усиление КРС-сигнала. Это превращает растянутые металлизированные ТМ в весьма эффективные SERS-активные металлоповерхности. Таким образом, становится возможной “обратная” постановка задачи, и функциональная связь “поверх-

¹⁾e-mail: np.kovaletc@mpgu.su

ностная плотность микротрещин – интенсивность SERS-сигнала” может быть использована для создания дистанционной неразрушающей методики диагностики степени локального растрескивания металлических покрытий из плазмонных металлов на диэлектрических подложках (полимеры, стекла, кремний).

Металлизированные поверхности широко применяются в технике. В частности, они актуальны в космической промышленности [16]. Так, телескоп Уэбба имеет составное зеркало из бериллия с золотым напылением. Активно используются металлизированные полимерные пленки с напылением серебра [17, 18] и алюминия [19, 20]. Они применяются на космических аппаратах в качестве термоокислительно-стабилизационных покрытий, рефлекторов или коллекторов световой энергии, в солнечных парусах.

Зачастую условия эксплуатации приводят к развитию дефектов и микротрещин в металлическом покрытии. Это резкие перепады температур, связанные с переходом устройства из области, освещенной Солнцем, в тень; космическая пыль; влияние собственной внешней атмосферы и пр. Повреждения и микротрещины могут быть не видимы невооруженным глазом, но при этом влиять на функциональные свойства металлического покрытия [21, 22]: отражательную способность, проводимость, прочность, защитные свойства. При этом в последние годы существенно изменились требования к материалам для космических аппаратов с точки зрения надежности и сроков активного существования.

Металлизированные полимерные пленки, благодаря своей гибкости, находят также применение в различных областях наземной техники, как токопроводящие и нагревательные элементы. Широко используются отражательные способности таких пленок.

Отдельный интерес представляют металлизированные полимерные трековые мембраны, чьи прочностные, оптические, электрические характеристики специфически меняются в результате деформаций [23, 24].

Все вышеперечисленное требует разработки новых оригинальных методов неразрушающего оперативного контроля наличия поверхностных дефектов и трещин.

В данной работе продемонстрирована возможность ГКРС (SERS)-диагностики/визуализации поверхностных дефектов и трещин в металлическом тонкопленочном покрытии применительно к металлическим покрытиям из плазмонных металлов (серебра, золота, меди), нанесенным на поверхность ди-

электриков, исследованы закономерности образования горячих ГКРС-областей.

Как было показано в нашей работе [6], одноосное растяжение полимерных ТМ с нанесенными на них тонкопленочными металлизированными (Ag, Au) покрытиями приводит к возникновению сети трещин и/или дефектов, в окрестности которых возникают горячие точки двух видов – “острие” и “зазор” (англ., “*tip hot spot*”, “*gap hot spot*”). Данные относятся к металлизированному коммерческим ТМ из полиэтилентерефталата с системой пересекающихся пор, направленных под углом около 43° к поверхности мембраны, производства ЛЯР ОИЯИ, г. Дубна [25, 26]. Толщина пленки составляла 10 мкм, диаметр пор – 100 нм, характерное среднее расстояние между порами – 290 нм, характеризующее поверхностную плотность пор $n = 1,2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Толщина серебряного покрытия 50 нм. Контролируемое растяжение тонкопленочного образца с размерами 5×40 мм осуществлялось с помощью минитестовой разрывной машины со скоростью 4 мм/мин. Оптический контроль структуры образца проводился с использованием микроскопа Nikon LV100 (Япония). Наблюдение за изменением свойств пленки после снятия нагрузки осуществлялось в течение 60 мин.

Часть опытов на разрывной машине проводилась с одновременным измерением электрического сопротивления (проводимости) образца с использованием мостового измерителя импеданса UNIT UT-612LCR. Ток через образец подавался от регулируемого источника постоянного тока, гарантирующего достаточную стабильность во времени. Погрешность измерения сопротивления не превышала 3 %.

При нанесении на такие поверхности анализируемого вещества (здесь и в случае [6] хорошо изученного красителя малахитовый зеленый (MG) с концентрацией 100 мкг/мл) в районе трещин и дефектов наблюдается существенное усиление сигнала КРС (см. рис. 1, адаптированный из [6]). Для измерения использовался лабораторный КРС-спектрометр Horiba LabRam Evolution с лазером на длине волны 532 нм, мощность 8.5 мВт (5 % от максимальной мощности).

Основное предположение нашей модели усиления SERS-сигнала на микротрещинах заключается в том, что “горячие области” располагаются по краям (“берегам”) микротрещин, и чем длиннее микротрещина, тем больше ее вклад в сигнал. Такое предположение основано на сопоставлении двух временных зависимостей [6]: интенсивности SERS-сигнала и поверхностной проводимости металлизированной ТМ (рис. 2). Время наблюдения на графиках рис. 2 включает: увеличение деформации растяжения об-

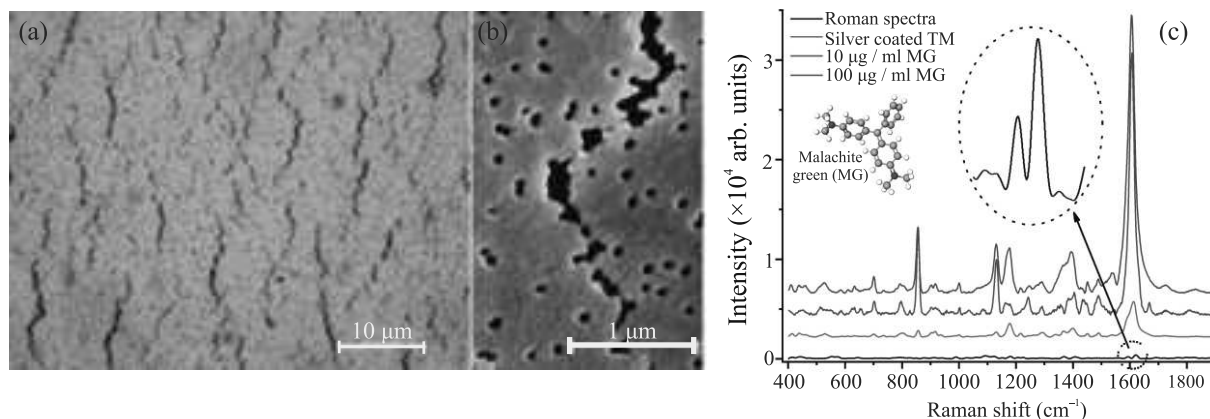


Рис. 1. (Цветной онлайн) Одноосно растянутая Ag-металлизированная ПЭТФ-полимерная трековая мембрана, как ГКРС-активная поверхность [6]. (a) – Оптическая микрофотография поверхности с трещинами. (b) – Увеличенное изображение трещины, полученной с использованием просвечивающего электронного микроскопа. (c) – Спектр ГКРС малахитового зеленого на поверхности ТМ для двух различных концентраций в сравнении с обычным спектром КРС малахитового зеленого

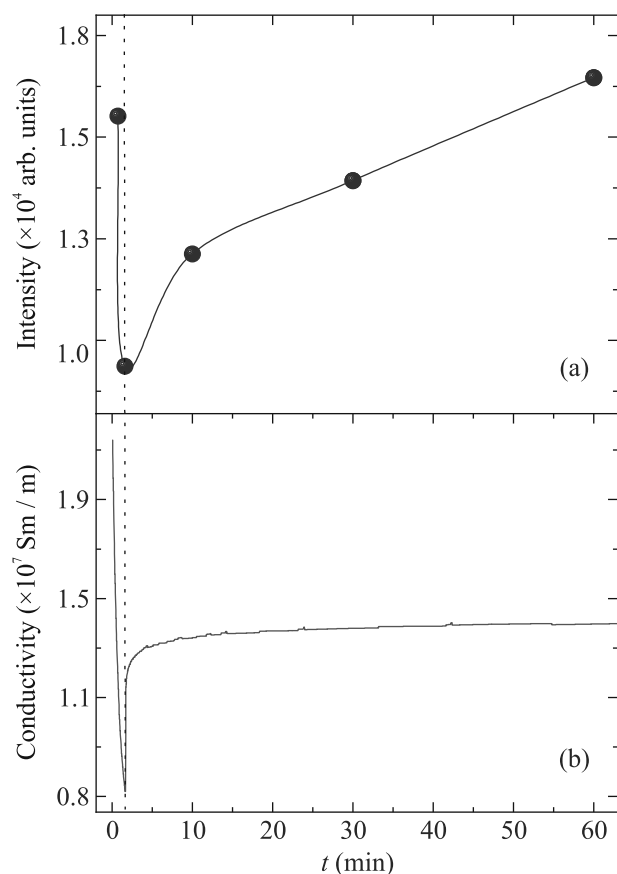


Рис. 2. (Цветной онлайн) Временные зависимости: (a) – интенсивности SERS-сигнала (спектральный пик на 1600 см^{-1}); (b) – проводимости образца металлизированной серебром ТМ

разца (и соответствующее увеличение концентрации микротрещин); его разгрузку и упругое восстановление длины в момент t_1 ; дальнейшую релаксацию длины образца. Здесь под интенсивностью ГКРС-сигнала мы понимаем интегральную интенсивность (площадь) наиболее интенсивного пика в спектре малахитового зеленого в области $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ (рис. 1с).

Как было показано в [6], проводимость тонкопленочных покрытий и ее зависимость от различных параметров служит важным дополнительным параметром для характеристики синтезированных структур. Эксперимент показывает, что временная зависимость интенсивности ГКРС-сигнала на всем протяжении четко коррелирует с соответствующей зависимостью поверхностной проводимости. Но последняя явно должна зависеть не только от концентрации микротрещин, но и от их длины. Хотя условие к расстоянию между “берегами” трещины для разрыва электрической цепи может несколько отличаться от аналогичного условия для обеспечения сигнала ГКР, но наблюдается общая тенденция.

Плазмонный резонанс возникает также в нанометровом зазоре в концах трещин, где ее “берега” асимптотически смыкаются, но мы предполагаем, что при достаточно большой длине трещины этим эффектом можно пренебречь.

Далее формулируются две модели, основанные на вышеупомянутом предположении о зависимости как поверхностной проводимости, так и интенсивности ГКРС-сигнала от длины трещин.

Модель влияния микротрещин на проводимость. В случае напыления плазмонного металла на диэлектрическую подложку (в нашем случае –

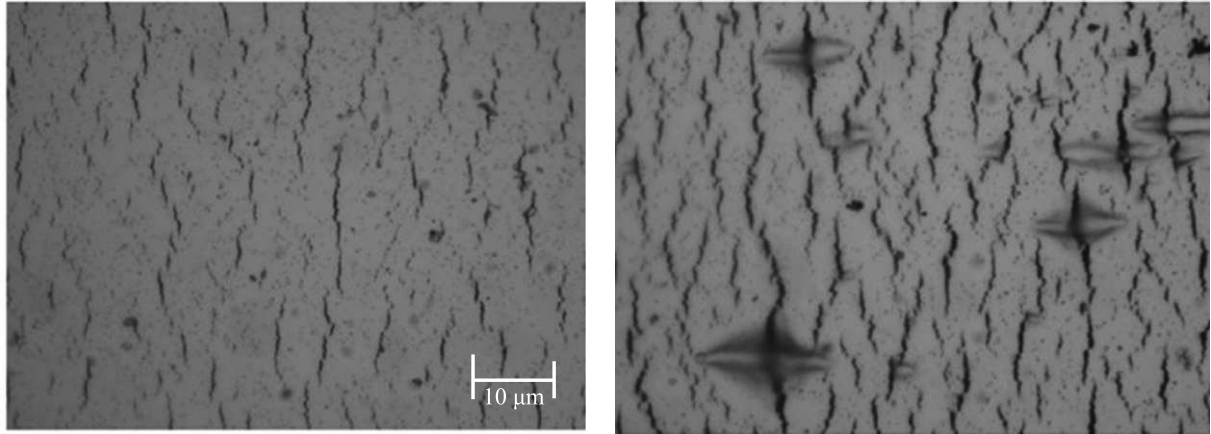


Рис. 3. Трещины на посеребренной поверхности трековой мембраны при деформации 10.5 и 18 % в оптическом микроскопе Nikon Eclipse LV100. Увеличение 100х. Направление растяжения по горизонтали. Толщина покрытия 50 нм

ТМ) электропроводность фактически является поверхностной, за счет металлической пленки. Предполагаем, что микротрещины распространяются на всю глубину достаточно тонкого покрытия, причем они практически все перпендикулярны направлению растяжения пленки (рис. 3).

Величина проводимости дает возможность косвенно судить о количестве трещин, ширина которых достаточно велика, чтобы уменьшать фактическое сечение электрической цепи (рис. 4), и о их средней

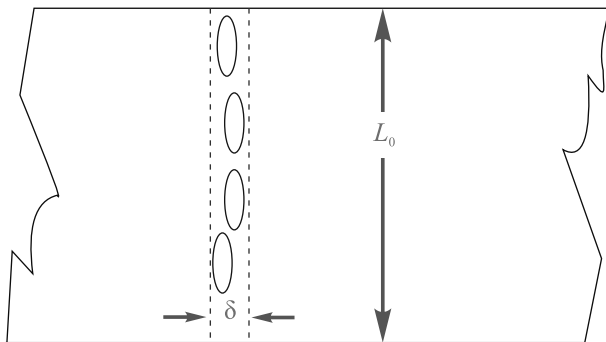


Рис. 4. (Цветной онлайн) Схема, иллюстрирующая возникновение микротрещин в тонкой металлизированной пленке, что приводит к изменению поверхностной проводимости металлического покрытия

длине. Полагаем, что отношение реального поперечного сечения проводника S_{real} к сечению номинальному S_{nom} равно

$$S_{\text{real}}/S_{\text{nom}} = (L_0 - L)/L_0, \quad (1)$$

где L_0 – ширина образца, L – вклад трещин, перпендикулярных растяжению, который можно интерпретировать как среднее значение суммы длин всех

трещин в некотором поперечном сечении металлического проводника шириной δ (рис. 4). Величина δ порядка ширины микротрещины. Проводимость σ_{real} пропорциональна реальному сечению:

$$\sigma_{\text{real}}/\sigma_{\text{nom}} = S_{\text{real}}/S_{\text{nom}} \quad (2)$$

где σ_{nom} – проводимость при отсутствии трещин.

Ведем среднюю величину длины трещины l . Тогда

$$L = N_1 l = L_0 n l \delta, \quad (3)$$

где N_1 – число микротрещин в слое шириной δ , n – поверхностная плотность микротрещин.

Подставляя значение L в формулу (1) и учитывая (2), находим

$$\sigma_{\text{real}} = \sigma_{\text{nom}}(1 - n l \delta) = \sigma_{\text{nom}} - A n, \quad (4)$$

где величина $A = \sigma_{\text{nom}} l \delta$.

Модель влияния концентрации и длины микротрещин на интенсивность ГКРС-сигнала. Полагая, что интенсивность J SERS-сигнала при освещении лазером пятна площадью S пропорциональна суммарной длине микротрещин внутри пятна (“горячие области” сосредоточены на краях микротрещин), получаем

$$J = j S n l = C n, \quad (5)$$

где j – величина условного “единичного” сигнала, рассчитанного на единицу длины микротрещины, $C = j S l$.

Таким образом, по нашей простой модели как реальная проводимость, так и интенсивность ГКРС-сигнала линейно зависят от поверхностной плотности микротрещин n . Это дает возможность прове-

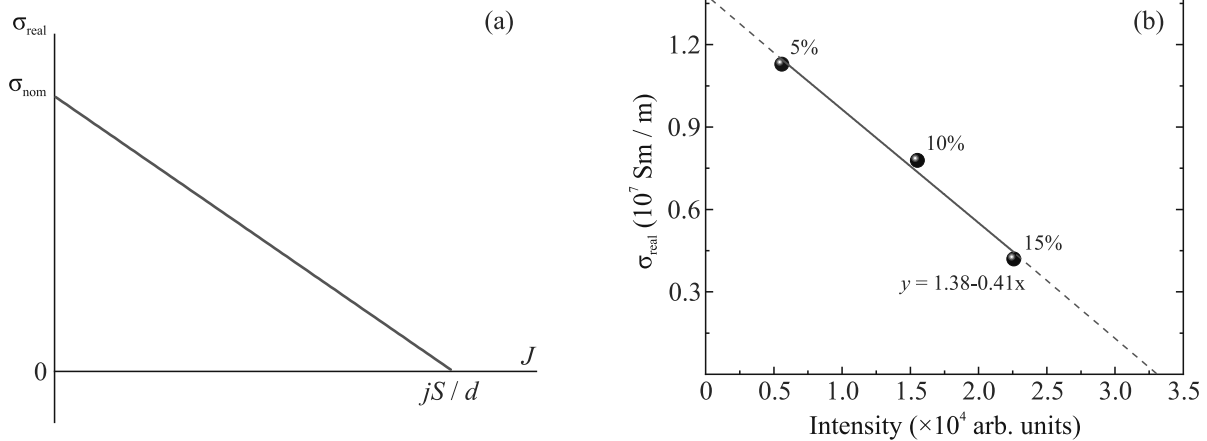


Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Теоретическая зависимость (6) между проводимостью σ_{real} и интенсивностью SERS-сигнала при заданной поверхностной плотности микротрещин n ; (b) – экспериментальная зависимость $\sigma_{\text{real}} - J$ для трех значений n , соответствующих деформации образца 5, 10 и 15 %, рассчитанная по данным [6]

рить модель, согласно которой между этими величинами также существует линейная зависимость, используя экспериментальные данные [6].

Из (4) и (5) следует, что при данной концентрации микротрещин n :

$$\sigma_{\text{real}} = \sigma_{\text{nom}}(1 - J\delta/jS) = \sigma_{\text{nom}} - (\sigma_{\text{nom}}\delta/jS)J. \quad (6)$$

Заметим, что в конечную формулу (6) не входит среднее значение длины трещины l . На рисунке 5a дан график $\sigma_{\text{real}} - J$, соответствующий формуле (6).

На рисунке 5b представлена экспериментальная зависимость $\sigma_{\text{real}} - J$ при трех значениях поверхностной плотности микротрещин, которая менялась за счет разной степени деформации металлизированной ТМ. Линейный характер зависимости соответствует формуле (6). Тем самым подтверждается определяющая роль в ГКРС-сигнале “горячих точек” на “берегах” трещин.

В случае напыления плазмонного металла на проводящую подложку рассмотренная выше модель влияния микротрещин на проводимость, естественно, не применима. Но и в этом случаях возможно применима формула (5). Именно эта формула является основой общего метода локальной экспресс-диагностики растрескивания покрытий из плазмонных металлов.

Изменение эксплуатационных характеристик покрытия зависит как от поверхностной плотности микротрещин, так и от их размеров (длины). Это справедливо не только для электропроводности, но и для прочности, отражательной способности и других физических характеристик. Поэтому в качестве

характеристики повреждения поверхности мы предлагаем принять произведение nl .

Следует отметить, что в работе [27] был предложен критерий повреждения металлизированной полимерной пленки при ее одноосном растяжении с точки зрения влияния на поверхностную проводимость. Критерием является произведение $n_l l$, где n_l – линейная плотность трещин (число трещин на линии, проведенной по поверхности образца перпендикулярно растяжению). Очевидно, что $n = n_l^2$. Указанный критерий относится к частному случаю повреждений и подразумевает одинаковую ориентацию всех трещин. В наших экспериментальных данных также существовала выделенная ориентация микротрещин, заданная приложенным к образцу растяжением. Однако эти результаты использованы только для обоснования предлагаемого оптического метода, который, в отличие от метода электропроводности, является более общим и применим для произвольной ориентации трещин. Между тем в случае влияния на растрескивание поверхности различных факторов распределение по ориентации трещин действительно может быть различным, так как различные эксплуатационные воздействия имеют разную симметрию. Но во всех случаях величина nl остается естественной характеристикой степени повреждения покрытия.

При определении по формуле (5) величины nl необходимо знать параметр j . Чтобы обойти эту проблему, следует иметь эталонный образец с известным значением $n_e l_e$ для данного вида покрытия, величины площади S пятна от лазера, его мощности и вида анализатора, применяемого в SERS-спектроскопии. Кон-

трольное измерение даст для него величину сигнала J_e . При других измерениях величина nl равна

$$nl = n_e l_e (J/J_e). \quad (7)$$

По данным рис. 5b можно определить значение произведения $jS/\delta \approx 3.3 \cdot 10^4$ отн. ед. В эксперименте [6] $S \approx 25 \text{ мкм}^2$. Величина δ зависит от механизма электропроводности покрытия при наличии микротрещин с нанометровой шириной. Упрощая модель, можно считать значение δ порядка ширины микротрещины. Это и другие упрощения определяются экспрессным характером предлагаемой методики. Если, в соответствии с данными микроскопии, принять в качестве величины δ среднюю ширину микротрещины, примерно 100 нм, то $j \approx 0.1$ отн. ед./нм.

Таким образом, проведенный анализ позволяет сформулировать методику оперативного дистанционного контроля функциональных характеристик (в данном случае, поверхностной проводимости) металлизированных покрытий с использованием ГКРС-спектроскопии, изменяющихся вследствие наноструктурирования и/или формирования трещин, дефектов, шероховатостей.

1. Предложено использовать ГКРС-спектроскопию для анализа некоторых функциональных (проводимость) и надмолекулярных структурных характеристик активных подложек (поверхностей и наноагломератов из плазмонных металлов), которые имеют дополнительные области применения.

2. В качестве примера рассмотрен метод диагностики с помощью ГКРС-спектроскопии локальной степени растрескивания покрытий из плазмонных металлов.

3. В качестве характеристики повреждения поверхности предложено принять произведение nl , где n – концентрация микротрещин, l – их средняя длина.

4. Для серебряного покрытия толщиной 50 нм, напыленного на трековую мембрану, и малахитового зеленого (MG) в качестве аналита получена теоретическая оценка средней величины ГКРС-сигнала с единицы длины микротрещины.

Работа поддержана Министерством Просвещения РФ (тема государственного задания Московского Педагогического Государственного Университета АААА-А20-120061890084-9) и Министерством науки и высшего образования РФ (тема ГЗ ФИАН им. П. Н. Лебедева АААА-А19-119083090053-9).

Авторы являются членами Ведущей научной школы РФ (Грант Президента РФ НШ-776.2022.1.2).

1. G. Barbillon, *Int. J. Mol. Sci.* **23**(18), 10592 (2022).

2. M. Jahn, S. Patze, I. J. Hidi, R. Knipper, A. I. Radu, A. Muhlig, S. Yuksel, V. Peksa, K. Weber, T. Mayerhofer, D. Cialla-May, and J. Popp, *Analyst* **141**(3), 756 (2016).
3. В. И. Кукушкин, В. Е. Кирпичев, Е. Н. Морозова, В. В. Соловьев, Я. В. Федотова, И. В. Кукушкин, *Письма в ЖЭТФ* **112**(1), 38 (2020) [V. I. Kukushkin, V. E. Kirpichev, E. N. Morozova, V. V. Solov'ev, Ya. V. Fedotova, and I. V. Kukushkin, *JETP Lett.* **112**(1), 31 (2020)].
4. E. P. Kozhina, S. N. Andreev, V. P. Tarakanov, S. A. Bedin, I. M. Doludenko, and A. V. Naumov, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **84**, 1465 (2020).
5. E. P. Kozhina, S. A. Bedin, N. L. Nechaeva, S. N. Podoyntsyn, V. P. Tarakanov, S. N. Andreev, Y. V. Grigoriev, A. V. Naumov, *Appl. Sci.* **11**, 1375 (2021).
6. N. P. Kovalets, E. P. Kozhina, I. V. Razumovskaya, S. A. Bedin, A. A. Piryazev, Y. V. Grigoriev, and A. V. Naumov, *J. Chem Phys.* **156**(3), 034902 (2022).
7. M. Fan, G. F. Andrade, and A. G. Brolo, *Anal Chim Acta.* **693**(1–2), 7 (2011).
8. А. Г. Милехин, Л. Л. Свешникова, Т. А. Дуда, Н. В. Суровцев, С. В. Адищев, Д. Р. Т. Цан, *Письма в ЖЭТФ* **88**(12), 918 (2008) [A. G. Milekhin, L. L. Sveshnikova, T. A. Duda, N. V. Surovtsev, S. V. Adichtchev, and D. R. T. Zahn, *JETP Lett.* **88**(12), 799 (2008)].
9. М. Д. Тюгаев, А. В. Харитонов, А. Р. Газизов, А. И. Фишман, М. Х. Салахов, А. А. Дедкова, А. М. Алексеев, А. В. Шелаев, С. С. Харинцев, *Письма в ЖЭТФ* **110**(12), 772 (2019).
10. A. Hakonen, P. O. Andersson, M. Stenbaek, Schmidt, T. Rindzevicius, and M. Kall, *Anal Chim Acta.* **893**, 1 (2015).
11. E. Zavyalova, O. Ambartsumyan, G. Zhdanov et al. (Collaboration), *Nanomaterials* **11**, 1394 (2021); <https://doi.org/10.3390/nano11061394>.
12. A. R. Gazizov, M. K. Salakhov, and S. S. Kharintsev, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **86**(Suppl 1), S71 (2022).
13. Патент РФ на изобретение. Заявка # 2022133942 от 22.12.2022.
14. N. P. Kovalec, E. P. Kozhina, I. M. Doludenko, I. V. Razumovskaya, S. A. Bedin, Y. V. Grigoriev, and V. M. Kanevsky, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **85**(8), 854 (2021).
15. I. V. Razumovskaya, N. P. Kovalets, S. A. Bedin, Y. V. Grigor'ev, *JETP* **132**(5), 818 (2021).
16. L. L. Muhina, I. V. Razumovskaja, S. K. Kudaikulova, B. A. Zhubanov, and M. J. M. Abadie, *Eurasian Chemico-Technological Journal* **6**, 37 (2004).
17. R. E. Southward and D. W. Thompson, *Mater. Des.* **22**(7), 565 (2001).

18. H.G. Pippin, *Analysis of Silverized Teflon Thermal Control Material Flown on the Long Duration Exposure Facility*, NASA CR-4663 (July 1995).
19. О. А. Ананьева, В. К. Милинчук, Д. Л. Загорский, *Химия высоких энергий* **41**(6), 445 (2007).
20. B.A. Banks, K.K. de Groh, Sh.K. Miller, and D.L. Waters, *Low Earth AIP Conf. Proc.* **1087**, 312 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3076845>.
21. S.L. Bazhenov, I.N. Nasrullaev, I.V. Razumovskaya, S.K. Kudaikulova, B.A. Zhubanov, and M.J.M. Abadie, *Eurasian Chemico-Technological Journal* **6**(1), 41 (2004).
22. V.A. Bogatov, A.G. Krynin, O.V. Popkov, and Y.A. Khokhlov, *Proceedings of VIAM* **1**, 42 (2016); DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-42-49.
23. В. Н. Гумирова, И. В. Разумовская, А. В. Наумов, *Известия РАН. Серия физическая* **86**(12), 1746 (2022).
24. V. Gumirova, I. Razumovskaya, P. Apel, S. Bedin, and A. Naumov, *Membranes* **12**, 1168 (2022).
25. P.Y. Apel, O.M. Ivanov, N.E. Lizunov, T.I. Mamonova, A.N. Nechaev, K. Olejniczak, J. Vacik, and S.N. Dmitriev, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **365**, 641 (2015).
26. P.Y. Apel, O.V. Bobreshova, A.V. Volkov, V.V. Volkov, V.V. Nikonenko, I.A. Stenina, A.N. Filippov, Y.P. Yampolskii, and A.B. Yaroslavl'tsev, *Membr. Technol.* **1**, 45 (2019).
27. O. Glushko, P. Kraker, and M.J. Cordill, *Appl. Phys. Lett.* **110**(19), 191904 (2017).