

УДК 535.375.54+538.958

**ПРИРОДА ФОНА В СПЕКТРАХ
ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
ХОЛОДНООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК СЕРЕБРА.
РОЛЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ**

А. Н. Гасс, О. И. Капуста, С. А. Климин, А. Г. Мальшуков

Исследована форма спектра фона в эффекте гигантского комбинационного рассеяния света на холодноосажденных пленках серебра в широком интервале частот стоксова сдвига. С ростом частоты интенсивность фона возрастает, достигает максимума при частотах ~ 3700 см⁻¹, а затем медленно спадает. Такое поведение хорошо описывается теорией, в основу которой положена модель, предполагающая присутствие в окрестностях уровня Ферми холодноосажденной пленки узких квазистационарных одноэлектронных состояний, локализованных вблизи активных центров поверхности. Интенсивный фон обусловлен неупругим рассеянием света на флуктуациях числа электронов, локализованных на таких квазуровнях.

Спектры гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) адсорбированных молекул всегда сопровождаются бесструктурным фоном, простирающимся от возбуждающей линии далеко за 5000 см⁻¹. Присутствие фона отмечалось уже в первых работах по ГКР [1, 2]. Позже было показано [3], что интенсивный фон наблюдается и в отсутствие адсорбата, т. е. является характерным свойством металлических поверхностей, активных в отношении усиления сигнала КР (холодноосажденные в сверхвысоком вакууме металлические пленки; электроды электрохимической ячейки, подвергнутые активированию окислительно-восстановительным циклом; островковые пленки и т. д.). На неусиливающих поверхностях, таких как поверхности монокристалла, фон практически отсутствует. Это обстоятельство указывает на то, что как интенсивный фон, так и эффект ГКР обусловлены в значительной степени свойствами самой подложки, а не какими-либо уникальными характеристиками связанной системы адсорбат—подложка (например, наличием в видимой области спектра резонансных электронных переходов с переносом заряда между металлом и адсорбатом). Это делает необходимым более детальное исследование спектра неупругого фона в большом интервале частот комбинационного рассеяния $\Delta\nu_{\text{КР}}$ и сопоставление с имеющимися теоретическими представлениями о природе ГКР. Отметим, что в работах [4, 5], посвященных исследованию фона, интервал $\Delta\nu_{\text{КР}}$ был достаточно мал (≤ 500 см⁻¹ [4] и ≤ 1500 см⁻¹ [5]).

Вполне естественной представляется общепризнанная точка зрения, что столь широкий и бесструктурный фон обусловлен процессами неупругого рассеяния света на электронах металла [2, 6]. Относительно причины возрастания интенсивности неупругого фона существуют две точки зрения. Во-первых, это усиление может быть обусловлено резонансным возрастанием интенсивности электромагнитного поля вблизи шероховатой поверхности металла [7]. Вторая причина связана с наличием на шероховатой поверхности металла особого рода активных центров атомного масштаба, где осуществляется сильное взаимодействие света с электронами металла [8], причем присутствие такого рода центров, по-видимому, необходимо и для наблюдения сильных линий адсорбатов в спектрах ГКР.

Во всяком случае имеется ряд экспериментов, где наблюдается корреляция между падением интенсивности фона и сигнала ГКР адсорбатов при изменении условий эксперимента, приводящих к разрушению активных центров. Так, в работах [9, 10], проведенных на холодноосажденной пленке серебра при повышении температуры пленки до комнатной, наблюдалось исчезновение спектра ГКР и фона, что объяснялось отжигом поверхностных дефектов атомного масштаба [11]. В работе [4], проведенной в электрохимической ячейке, интенсивный сигнал ГКР и фон наблюдались только в области потенциалов, соответствующих стабильному состоянию адатомов (отдельных атомов серебра на монокристаллических гранях) серебряного электрода. В работе [12] было показано, что фон и сигнал ГКР на холодноосажденных пленках серебра и меди подавляются коадсорбцией кислорода. Существенно, что крупномасштабная шероховатость поверхности при этом не меняется. Следовательно, не меняется и величина электромагнитного усиления. Адсорбция кислорода приводит только к разрушению активных центров.

В настоящей работе исследовался спектр фона холодноосажденных пленок серебра в области частот стоксова сдвига вплоть до 7000 см^{-1} на трех длинах волн возбуждающего света: $\lambda_b = 488.0, 514.5$ и 647.1 нм . Результаты данных измерений позволяют заключить, что на пленках серебра появление интенсивного фона обусловлено наличием активных центров атомного масштаба. Форма спектра хорошо описывается в рамках модели [13], предполагающей присутствие в окрестности уровня Ферми узких квазистационарных одноэлектронных состояний, локализованных вблизи активных центров.

1. М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а

Эксперимент был проведен на пленках толщиной $\sim 1000 \text{ \AA}$, которые были получены термическим испарением металла на подложку, охлажденную до 85 К . Вакуум при напылении $\sim 4 \cdot 10^{-8}$ и $\sim 10^{-8} \text{ Па}$ при проведении эксперимента. Изменения формы спектра с ростом температуры пленок исследовались двумя путями. После удаления жидкого азота из системы охлаждения подложки образец нагревался либо за счет естественного теплопритока, либо специальным нагревателем. В первом случае для нагрева до $\sim 250 \text{ К}$ требовалось $\sim 5 \text{ ч}$. Во втором — несколько десятков минут для достижения любой наперед заданной температуры. Различий в результатах замечено не было.

Результаты измерений нормировались на спектральную чувствительность измерительного тракта, которая была определена при использовании источника с известным спектральным распределением мощности излучения (светоизмерительная лампа СИРШ-6-40 при температуре вольфрамового излучателя 2840 К), а также и на температурный фактор $(1 - \exp(\hbar\nu/kT))^{-1}$ статистики Бозе—Эйнштейна.

2. Р е з у л ь т а т ы э к с п е р и м е н т а

Спектры фона, записанные на холодноосажденных пленках серебра и меди при температуре 85 К , представлены на рис. 1, а, б. Узкие линии на спектрах при $2136 \text{ см}^{-1} - \nu_{\text{CO}}$ — валентные колебания молекул CO (4250 см^{-1} — обертоны $2\nu_{\text{CO}}$), присутствующих как загрязнения [14].

На рис. 2 представлены нормированные на спектральную чувствительность и фактор Бозе—Эйнштейна зависимости интенсивности фона, наблюдаемые на пленках серебра при возбуждении светом с длинами волн 488 (1) и 514.5 нм (2), от величины стоксова сдвига. Видно, что с увеличением стоксова сдвига интенсивность фона плавно нарастает до $\Delta\nu_{\text{ГКР}} \sim \sim 3700 \text{ см}^{-1}$, а затем медленно уменьшается. При возбуждении светом с длиной волны $\lambda_b = 647.1 \text{ нм}$ также наблюдается рост интенсивности нормированного спектра до $\Delta\nu_{\text{ГКР}} \sim 2000 \text{ см}^{-1}$. Однако установить положение максимума в данном случае не удалось из-за низкой интенсивно-

сти фона вообще, а при $\Delta \nu_{\text{кр}}^c > 2000 \text{ см}^{-1}$ в особенности. Для получения достаточно интенсивного спектра требуется практически максимальное раскрытие входной щели спектрографа (до 1 мм). При этом регистрируемый

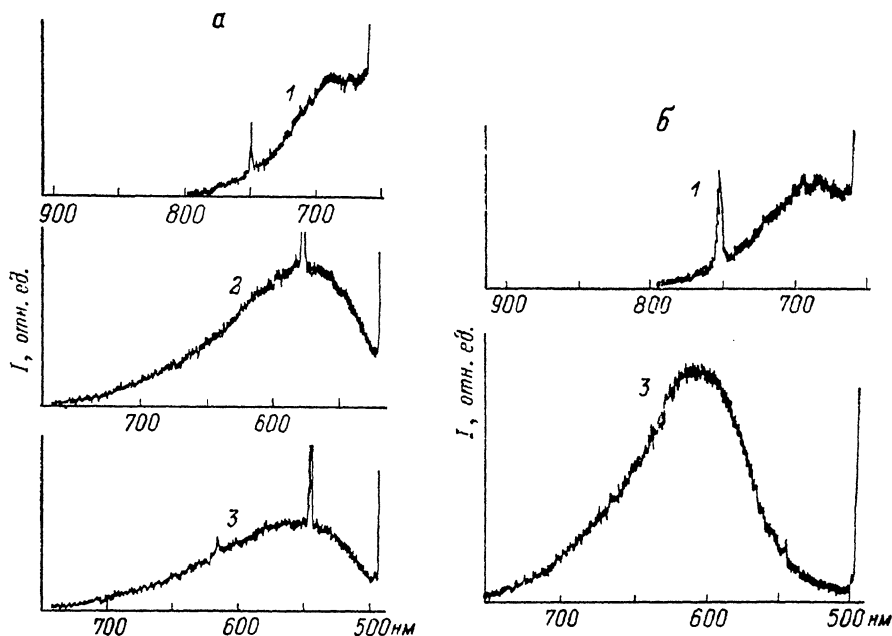


Рис. 1. Спектры фона холодноосажденных пленок серебра (а) и меди (б). Возбуждение светом с длиной волны 647.1 (1), 514.5 (2), 488 нм (3).

на выходе сигнал от упругорассеянного излучения с $\lambda_n = 647.1 \text{ нм}$ по порядку величины оказывается сравнимым, а возможно, даже и превосходит полезный сигнал. При нормировке на весьма низкую чувствительность измерительного тракта в области $> 700 \text{ нм}$ это приводило к резкому возрастанию интенсивности при $\Delta \nu_{\text{кр}}^c \geq 2000 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 3 приведены изменения формы спектра в зависимости от температуры T отогрева. Видно, что при увеличении температуры максимум интенсивности фона смещается к возбуждающей линии, а интенсивность возрастает вплоть до $T \sim 250 \text{ К}$, а затем снижается. Изменения положения максимума и его интенсивности представлены на рис. 4.

Особенности в области $\Delta \nu_{\text{кр}}^c \sim 900, 1360, 1600$ и 2900 см^{-1} связаны с обра-

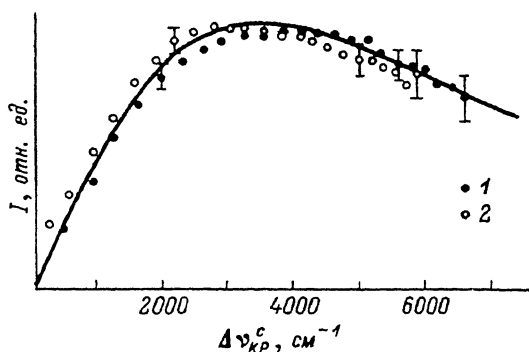


Рис. 2. Сравнение экспериментальных результатов с теорией [13].

зованием на поверхности образца углеродных кластеров [15]. Здесь, однако, следует отметить, что источником появления углерода не являются молекулы остаточного газа, адсорбирующиеся на поверхности за время, необходимое для нагрева образца до температуры измерения. Об этом свидетельствует то, что при быстром ($\sim 30 \text{ мин}$) нагреве образца до любой наперед заданной температуры интенсивность спектра углерода оказывается практически такой же, как и при длительном (порядка нескольких часов) нагреве до той же температуры. Возможно, что на поверх-

ности углерод появляется в результате поверхностной миграции с незапыленных серебром частей подложки, а также и из углеродного слоя, расположенного на границе раздела подложка—напыленная серебряная пленка. Последнее возможно по внутренней поверхности трещин, достигающих границы раздела. Такие трещины могут развиваться при нагреве пленки. Об этом свидетельствует следующий факт: на некоторых холодноосажденных пленках, отогретых до комнатной температуры, наблюдалось шелушение и отслаивание серебряного слоя. Кроме того, при температурах, приближающихся к комнатным, на многих пленках (на которых шелушения визуально замечено не было) наблюдался дополнительный широкий максимум, положение которого на шкале длин волн совпадало с наблюдаемым максимумом фона от медной пленки (рис. 1, б). Здесь следует отме-

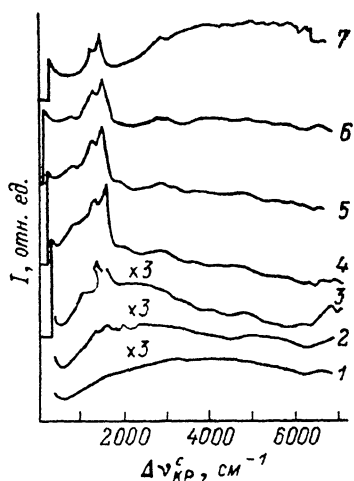


Рис. 3. Изменения формы спектра фона холодноосажденной пленки серебра от температуры.

T, K : 1 — 85, 2 — 175, 3 — 205, 4 — 245, 5 — 250, 6 — 260, 7 — 300. Спектры нормированы на спектральную чувствительность измерительного тракта и фактор Бозе—Эйнштейна.

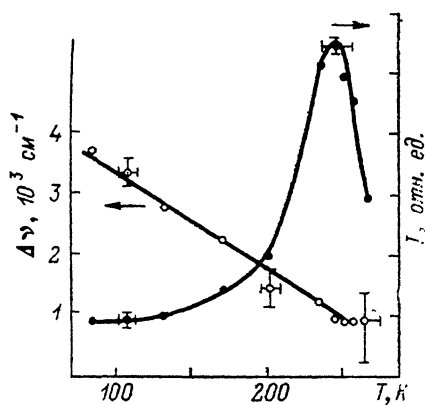


Рис. 4. Изменения положения максимума и его интенсивности в спектрах фона холодноосажденной пленки серебра от температуры.

тить, что форма спектра на холодноосажденной медной пленке весьма слабо отличается от наблюдаемой непосредственно на медной подложке как при 85 К, так и при комнатной температуре. Это связано с тем, что медная поверхность (так же как и поверхность золота), в отличие от поверхности серебра сильно люминесцирует [16]. По-видимому, появление дополнительного максимума в спектрах фона серебряной пленки при температурах, приближающихся к комнатной, обусловлено взаимодействием света с медной подложкой.

3. Обсуждение результатов

Прежде всего следует отметить линейный рост интенсивности фона в области частот стоксова сдвига $\Delta \nu_{кр} \leq 3700 \text{ см}^{-1}$, за исключением самых малых частот, где заметный вклад в спектр дают широкие полосы фоновых возбуждений пленки и упругорассеянный свет. Такое поведение фона, очевидно, согласуется с предположением о том, что он обусловлен возбуждением электронов и дырок в вырожденном газе электронов. В этом случае при $\hbar \Delta \nu_{кр} \geq kT$ фазовый объем конечных состояний при неупругом рассеянии света пропорционален $\Delta \nu_{кр}$, что и определяет линейное поведение фона. В отсутствие каких-либо особенностей в плотности состояний электронов вблизи уровня Ферми E_F линейный рост должен наблюдаться по крайней мере вплоть до $\Delta \nu_{кр} \sim \nu_v$ (ν_v — частота возбуждающего спектр

света). Однако, как видно из рис. 2, уже при $\Delta \nu_{\text{КР}} > 4000 \text{ см}^{-1}$ интенсивность фона убывает, что может объясняться, в частности, присутствием вблизи E_F пиков в плотности электронных состояний подложки.

В работах [17, 18] высказано предположение, что такого рода пики могут быть обусловлены одноэлектронными квазистационарными состояниями, локализованными вблизи дефектов поверхности атомного масштаба («адатомов»). Имеются свидетельства [17] в пользу того, что квазисвязанные состояния на «адатомах» имеются по крайней мере у наиболее активных в ГРП металлов — Ag, Cu, Au. В работе [13] была рассчитана интенсивность фона, вызванного возбуждением электронов и дырок на квазиуровнях «адатомов». Фон в данном случае определяется неупругим рассеянием света на флуктуациях числа электронов, локализованных на квазиуровнях. Его интенсивность описывается функцией [13]

$$I \sim -\text{Im} \left\{ \frac{2\Gamma}{\pi\omega(\omega - 2i\Gamma)} \ln \left[1 - \frac{\omega(\omega - 2i\Gamma)}{\Gamma^2 + E_n^2} \right] \right\}, \quad (1)$$

E_n — энергия одноэлектронного состояния, отсчитанная относительно E_F ; Γ — его ширина ($\Gamma \sim \hbar/\tau$, где τ — время жизни квазистационарного состояния). На рис. 2 сплошная линия изображает эту функцию при $E_n = 940 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma = 2850 \text{ см}^{-1}$. Как видно, имеется хорошее совпадение. Уровень «адатома» при этом может находиться как выше, так и ниже E_F из-за того, что функция (1) симметрична при замене E_n на $-E_n$. Следует заметить, что функция (1) не зависит от частоты ν_b и наблюдающийся спектр фона (рис. 2) также практически не меняется при переходе от $\lambda_b = 488$ к $\lambda_b = 514.5 \text{ нм}$. Небольшое отличие, по-видимому, обусловлено электромагнитным усилением (оно входит как множитель в полную интенсивность), которое представляет собой произведение факторов усиления в каналах возбуждения и рассеяния, т. е. на частотах соответственно ν_b и $\nu_r = \Delta \nu_{\text{КР}}$. Это и определяет некоторую разницу спектров для двух возбуждающих частот.

Следует отметить, что рассеяние света на флуктуациях заряда «адатомов» объясняет не только форму спектра неупругого фона, но и возрастание его интенсивности. При $\Delta \nu_{\text{КР}} < \nu_0 = \max(\Gamma, |E_n|)$ интенсивность пропорциональна $\Delta \nu_{\text{КР}}/\nu_0^2$. В то же время при рассеянии на свободных электронах следует ожидать $I \sim \Delta \nu_{\text{КР}}/E_F^2$. При $\nu_0 \ll E_F$ усиление оказывается порядка E_F^2/ν_0^2 . Это обстоятельство позволяет понять уменьшение интенсивности фона, вызванное разрушением активных центров при адсорбции кислорода [12] или отжиге холодноосажденных пленок [10]. Однако в некоторых условиях при очень сильном электромагнитном усилении и при отсутствии достаточного числа «адатомов» на поверхности подложки сильный фон может определяться рассеянием на электронах проводимости. В этом случае спектр фона в довольно широкой области частот ($\Delta \nu_{\text{КР}} \ll \nu_b$) должен быть бесструктурным и характеризоваться слабым, если вообще заметным, ростом с увеличением частоты стоксова сдвига. По-видимому, такая ситуация имеет место на островковых пленках Ag [5]. Отметим, что приведенный в [5] расчет спектра КР на свободных электронах вызывает серьезные сомнения, так как там использовался отклик электронов в неограниченном металле, что привело к убыванию фона уже при $\Delta \nu_{\text{КР}} > > 100 \text{ см}^{-1}$. Такое поведение фона связано с необходимостью удовлетворения закона сохранения импульса в неограниченной среде при возбуждении электрона и дырки. В то же время, очевидно, низкочастотное рассеяние определяется флуктуациями плотности электронов в узком слое толщиной порядка длины экранирования вблизи поверхности, где закон сохранения импульса в направлении по нормали к поверхности не выполняется. Разумеется, этот вопрос требует отдельного исследования.

При нагревании холодноосажденной пленки от 85 до $\sim 250 \text{ К}$ наблюдались сдвиг максимума интенсивности фона в сторону более низких частот и одновременный рост интенсивности. При последующем охлаждении пленки картина оставалась прежней, что говорит о необратимом изменении

структуры поверхности пленки. Относительно наблюдающегося температурного поведения фона можно высказать два предположения. Во-первых, можно допустить структурное превращение активных центров (изменение равновесных положений адатомов или перестройку конфигурации активного центра, если он состоит из малого кластера адатомов). В пользу этого предположения говорит появление в той же области температур новых пиков в области фоновых колебаний пленки, которые в работе [19] были интерпретированы как колебания атомов серебра, составляющих активный центр. Однако изменение формы спектра фона выглядит скорее как плавный сдвиг максимума, а не как появление нового максимума в более низкочастотной области. Поэтому возможна и другая интерпретация, основанная на предположении, что активные центры являются заряженными. Тогда уменьшение числа активных центров при отогреве пленки должно сопровождаться изменением электрического поля, действующего на каждый из них, и соответствующим сдвигом положения уровня E_a относительно E_F . Это явление по существу представляет собой эффект деполаризации, проявляющийся, например, в специфическом поведении работы выхода при изменении концентрации адсорбата на поверхности подложки [20]. Предположив, что E_a находится ниже E_F и «адатом» заряжен положительно (что соответствует уходу части электронов из гибридных состояний выше E_F), можно ожидать, что при уменьшении концентрации «адатомов» их уровень сместится вверх, ближе к E_F . Это смещение, согласно [20], равно

$$\delta E_a = -9 \frac{d(n_a^2)}{dn_a} e^* d^2 \gamma n, \quad (2)$$

где e — заряд электрона, $e^* d$ — эффективный дипольный момент, состоящий из среднего заряда адатома и заряда электростатического изображения. Полагая $n_a = 1/50 \text{ \AA}^{-2}$ (т. е. считая, что общее число активных центров не превышает 10 % от общего числа атомов на поверхности Ag (111)), $e^* = e/2$, $d = 1 \text{ \AA}$, получим $\delta E_a = -0.3 \text{ эВ} (\delta n/n)$. Таким образом, сдвиг E_a порядка 1000 см^{-1} может обеспечиваться уменьшением концентрации активных центров примерно на 30 %. При этом интенсивность фона должна возрасти, так как уровень становится существенно ближе к E_F , а уменьшение концентрации на 30 % не может привести к заметному убыванию фона. При дальнейшем отжиге, вплоть до комнатной температуры, число «адатомов» существенно убывает, что и приводит к наблюдаемому резкому исчезновению фона.

Следует отметить, что экспериментальные результаты позволяют судить лишь об общей тенденции поведения фона при отогреве пленки, а именно о сдвиге положения максимума в более низкочастотную область и увеличении интенсивности фона в максимуме. Однако аппроксимировать спектр фона кривой, рассчитанной по формуле (1), в широкой области частот, как это было при 85 К, не удастся. Наблюдаемая интенсивность фона при $\Delta \nu_{\text{КР}} \geq 4000 \text{ см}^{-1}$ значительно превышает теоретическое значение. И это различие тем сильнее, чем выше температура пленки. Во всяком случае при 130 К экспериментальная кривая аппроксимируется еще достаточно хорошо. Возможно, что рост интенсивности при $\Delta \nu_{\text{КР}} \geq 4000 \text{ см}^{-1}$ обусловлен отмеченным выше растрескиванием серебряной пленки при высоких температурах и наложением на спектр неупругого фона люминесценции медной подложки. Существенно, что начиная с температур $\sim 170 \text{ К}$ становятся заметными спектральные особенности, связанные с углеродным загрязнением, появление которых также скорее всего обусловлено растрескиванием пленки (см. выше). В спектр фона медных пленок (рис. 1, б) вносят вклад не только КР на электронно-дырочных возбуждениях, но и люминесценции, о чем уже упоминалось выше. Так как разделить вклад каждого механизма в фоновый сигнал в условиях проведения эксперимента не представлялось возможным, то описание эксперименталь-

ных результатов для медных пленок теоретической зависимостью (1) не имеет смысла.

Исследованы спектры КР фона холодноосажденных пленок серебра и меди в широком интервале частот стоксова сдвига. Интенсивность фона нарастает от возбуждающей линии до $\Delta \nu_{\text{КР}} \sim 3700 \text{ см}^{-1}$, а затем спадает. Показано, что форма спектра фона серебряной пленки обусловлена неупругим рассеянием света на флуктуациях числа электронов, заполняющих одноэлектронные состояния вблизи уровня Ферми, локализованные на активных центрах поверхности. Оценены энергетическое положение (относительно уровня Ферми) $E_u \sim 940 \text{ см}^{-1}$ и полуширина $\Gamma \sim 2850 \text{ см}^{-1}$ уровня активного центра.

В заключение считаем приятным долгом выразить благодарность В. М. Аграновичу за ценные обсуждения и Б. Н. Маврину за интерес к работе.

Л и т е р а т у р а

- [1] Otto A. Surf. Sci., 1978, vol. 75, N 2, p. L392—L396.
- [2] Chen G. Y., Burstein E., Lundquist S. Sol. St. Commun., 1979, vol. 32, N 1, p. 63—66.
- [3] Otto A., Timper J., Billmann J. et al. Surf. Sci., 1980, vol. 92, N 1, p. L55—L57.
- [4] Маринюк В. В., Лазоренко-Маневич Р. М., Колотыркин Я. М. Электрохимия, 1981, т. 17, № 5, с. 643—648.
- [5] Monreal R., Flores F., Gao Y., Lopez-Rios T. Europhys. Lett., 1987, vol. 4, N 1, p. 115—120.
- [6] Бурштейн Е., Лундквист С., Миллс Д. Л. См. [7], с. 75—93.
- [7] Гигантское комбинационное рассеяние. М.: Мир, 1984. 408 с.
- [8] Otto A. In.: Light scattering in Solids / Ed. M. Cardona, G. Güntherodt. Springer, Berlin etc., 1983. vol. 4. 576 p.
- [9] Wood Th., Klein M. v. Sol. St. Commun., 1980, vol. 35, N 3, p. 263—265.
- [10] Pockrand I., Otto A. Sol. St. Commun., 1981, vol. 38, N 12, p. 1159—1163.
- [11] Otto A., Pockrand I., Billman Дж., Петтенкофер С. См. [7], с. 145—171.
- [12] Ertürk Ü., Pettenkofer C., Otto A. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1986, vol. 38, p. 113—122.
- [13] Мальшук А. Г. ФТТ, 1987, т. 29, № 1, с. 272—274.
- [14] Алимардонов Э., Гасс А. Н., Капуста О. И., Климин С. А. Поверхность, 1987, № 3, с. 10—20.
- [15] Гасс А. Н., Капуста О. И. Поверхность, 1987, № 4, с. 27—32.
- [16] Mooradian. Phys. Rev. Lett., 1969, vol. 22, N 5, p. 185—187.
- [17] Otto A., Billman J., Eickmans J. et al. Surf. Sci., 1984, vol. 138, N 213, p. 319—338.
- [18] Mal'shukov A. G. J. de Physique, 1983, vol. 44, N 10, p. C 10-315—C10-319.
- [19] Алимардонов Э., Гасс А. Н., Капуста О. И., Климин С. А. Поверхность, 1988, № 2, с. 133—136.
- [20] Gomer R. In: Solid State Physics / Ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull. Academic Press, N. Y., 1975, vol. 30, p. 338.

Институт спектроскопии АН СССР
Троицк
Московская область

Поступило в Редакцию
26 апреля 1988 г.