



# Гигантское комбинационное рассеяние света как способ инспекции дефектов и трещин металлических покрытий диэлектрических материалов

Н. П. Ковалец<sup>1,2</sup>, С. А. Бедин<sup>1,2</sup>, И. В. Разумовская<sup>1</sup>, А. В. Наумов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Физический институт РАН им. П. Н. Лебедева, Троицкое обособленное подразделение, Троицк, Москва, Россия

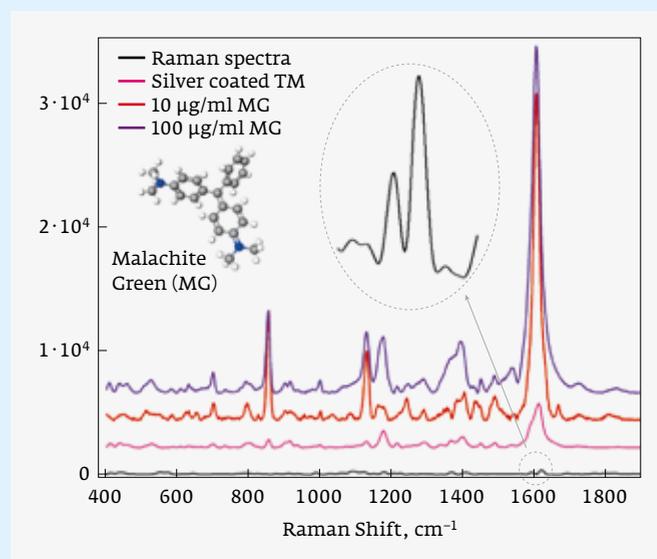
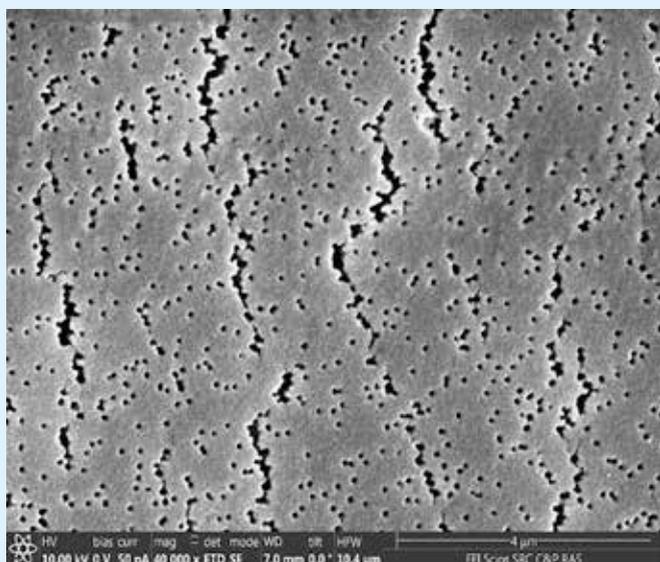
**Представлен дайджест патента на изобретение РФ, суть которого состоит в способе определения степени локального растрескивания металлического покрытия, нанесенного на поверхность диэлектрического материала. Новый метод основан на регистрации сигнала гигантского комбинационного рассеяния света «зондового» аналитического материала, нанесенного в низкой концентрации на инспектируемую поверхность.**

Открытое Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом в 1928 году явление комбинационного рассеяния света (КРС, *англ.* - *Raman light scattering*) [1] легло в основу большого количества спектроаналитических методик, предоставляя при исследовании взаимодействия электромагнитного излучения с веществом своего рода уникальные спектральные «отпечатки пальцев» для каждого материала, соответствующие комбинациям частот внутри и межмолекулярных колебаний.

КРС преодолевает ряд недостатков, характерных для других широко применяемых аналитических методов, в частности связанных с ограниченной скоростью и селективностью. Тем не менее, этот метод позволяет идентифицировать различные соединения только при весьма высоких количествах (концентрациях) анализируемого вещества 0,1–0,5 М из-за крайне малого значения эффективного сечения процесса КРС. В то же время значительное количество современных аналитических задач требует обеспечить чувствительность инструментария на уровне чрезвычайно низких концентраций (вплоть до отдельных молекул и наночастиц). Решение этой проблемы было найдено вместе с обнаружением эффекта существенного увеличения эффективности КРС вблизи поверхности металлических наноструктур. Данный метод получил название гигантского КРС (ГКРС) или поверхностно-усиленного КРС (*англ.* *Surface enhanced Raman scattering – SERS*). Суть эффекта состоит в резком уси-

лении интенсивности сигналов (до  $10^4$ – $10^{12}$  раз) за счет увеличения эффективного поперечного сечения КРС молекулами, адсорбированными на поверхности наночастиц/наноструктур плазмонных металлов (серебра, золота, меди и др.). Особенность диагностики методом ГКРС состоит в измерении спектров в области «молекулярных отпечатков пальцев» ( $650$ – $1500$  см<sup>-1</sup>), что увеличивает информативность для распознавания отдельных органических соединений в анализах сложного состава на уровне ультранизких концентраций. Метод востребован не только в академических задачах химии и физики, но и в области химической промышленности и материаловедения, медицине, системах безопасности и криминалистике, используется для детектирования органических загрязнителей, фармацевтических препаратов, биообъектов и пр. Принципиальным в этом направлении является поиск высокоэффективных ГКРС-активных материалов [2].

Было показано [3], что система микротрещин на деформированной металлизированной серебром полимерной трековой мембране (см. рис.) является активной ГКРС-поверхностью. Дальнейшее сопоставление SERS-данных с данными по поверхностной проводимости металлизированной поверхности позволили заключить, что интенсивность ГКРС-сигнала (за которую принимается интенсивность одного из пиков спектра анализируемого вещества) пропорциональна суммарной длине микротрещин на единице площади [4].



Этот факт лег в основу патента по способу экспресс-диагностики степени локального растрескивания покрытия из плазмонного металла, нанесенного на диэлектрическую поверхность [5]. Уровень повреждений металлического покрытия диагностируется путем определения характеристического параметра  $nl$ , где  $n$  – поверхностная плотность микротрещин,  $l$  – их средняя длина. Предварительно создают эталонное покрытие: диэлектрическую (например полимерную) подложку с покрытием из плазмонного металла (Ag, Au, Cu, Al и др.) толщиной от 50 до 200 нм. Эти численные значения толщины напыления выбраны из граничных условий, что при толщине покрытия менее 50 нм невозможно обеспечить его однородность (вместо сплошного покрытия образуется так называемое «островковое»), при толщине покрытия более 200 нм появляются отслоения различной морфологии. Вне границ эта методика неприменима. Прикладывая к образцу внешнее воздействие (например, одноосное продольное растяжение) и моделируя условия эксплуатации, приводят покрытие к растрескиванию. Измеряя среднюю длину микротрещин эталонного покрытия, определяем поверхностную плотность микротрещин эталонного покрытия  $n_e$  как количество микротрещин на единицу площади поверхности. На поверхность наносят заданное количество «зондового» материала с известным спектром КРС (например, молекулы красителя малахитовый зеленый). Определяют с помощью КРС-спектрометра интенсивность ГКР-сигнала эталонного покрытия  $I_e$ . Далее при инспекции рабочего материала

на поверхность наносится то же заданное количество зондового материала и измеряется интенсивность  $I$  сигнала ГКРС. Важно, чтобы площадь образца, с которого собирают сигнал, и количество зондового материала в эталонном и рабочем образце совпадали с приемлемой точностью. Искомый параметр, характеризующий степень растрескивания металлического покрытия, рассчитывается по формуле  $nl = n_e I_e (I/I_e)$ .

Работа выполнена в рамках темы государственного задания МПГУ (AAAA-A20-120061890084-9). Авторы входят в состав ведущей научной школы РФ (НШ-776.2022.1.2).

## REFERENCES

1. Landsberg, G.; Mandelstam, L. Über die Lichtzerstreuung in Kristallen. *Zeitschrift für Physik* 1928; 50: 769–780, doi:10.1007/bf01339412.
2. Кукушкин В.И., Кирпичев В.Е., Морозова Е.Н., Соловьев В.В., Федотова Я.В., Кукушкин. И.В. Метаструктуры для гигантского усиления рамановского рассеяния света в ближней ИК-области спектра. *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2020; 112: 38–44, doi: 10.31857/s1234567820130066.
3. Kovalets N.P., Kozhina E. P., Razumovskaya I. V., Bedin S. A., Pirayazev A. A., Grigoriev Y. V., Naumov A. V. Toward single-molecule surface-enhanced Raman scattering with novel type of metasurfaces synthesized by crack-stretching of metallized track-etched membranes. *J Chem Phys*. 2022; 156: 034902, doi:10.1063/5.0078451.
4. Ковалец Н.П., Разумовская И. В., Бедин С. А., Наумов А. В. Гигантское комбинационное рассеяние света на поверхностях из плазмонных металлов как метод контроля их функциональных и надмолекулярных структурных характеристик. *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2023; 118: 245–251, doi:10.31857/S1234567823160048
5. RU 2801477 С1. Способ определения степени локального растрескивания покрытия из плазмонного металла, нанесенного на диэлектрическую подложку, и способ получения эталонного покрытия для его осуществления / Бедин С. А., Ковалец Н. П., Разумовская И. В., Наумов А. В.