

## Нелинейно-оптическая микроскопия и спектроскопия сегнетоэлектрических и мультиферроидных материалов

© Е.Д. Мишина<sup>1</sup>, С.В. Семин<sup>1</sup>, К.В. Швырков<sup>1</sup>, А.В. Кудрявцев<sup>1</sup>, Н.А. Ильин<sup>1</sup>,  
Н.Э. Шерстюк<sup>1</sup>, В.М. Мухортов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, Москва, Россия

<sup>2</sup> Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: oldousavk@yandex.ru

Рассмотрены особенности применения двухфотонной микроскопии и спектроскопии для исследования мультиферроидных и пьезоэлектрических наноразмерных структур. Для наноразмерных планарных мультислойных структур титанат бария-стронция/феррит висмута показано проявление в нелинейно-оптическом отклике локальных электроиндуцированного и магнитоиндуцированного вкладов в определенных спектральных диапазонах. Для пьезоэлектрических био-микротрубок пептидов показано, что максимальное значение интенсивности второй гармоники не меняется вдоль трубки, в то время как направление поляризации изменяется значительно.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и Министерством образования и науки РФ.

### 1. Введение

Нелинейно-оптическая микроскопия находит широкое применение при изучении различных физических и биологических явлений и объектов, как правило, в конфокальной геометрии. Данный метод диагностики материалов включает в себя такие методики, как генерация второй оптической гармоники (ГВГ) и двухфотонная люминесценция.

В настоящее время основной областью применения многофотонной конфокальной микроскопии является биология. Данная методика позволяет получать детальные трехмерные изображения биологических объектов и тканей за счет изменения фокусировки лазерного излучения [1] благодаря существенно большей по сравнению с неорганическими материалами глубине проникновения излучения на основной длине волны (700–1000 nm) в биологические ткани (биологическое окно прозрачности [2]). Для исследования твердотельных микроструктур выпускаются конфокальные профилометры, позволяющие получать аналогичные изображения, однако эти приборы являются однофотонными, и их функциональные возможности ограничены.

Нелинейно-оптическая сканирующая микроскопия, основанная на ГВГ, эффективна при исследовании функциональных материалов. Она позволяет исследовать доменную структуру сегнетоэлектриков и мультиферроиков, а также эффекты переключения поляризации и особенности фазовых переходов в сегнетоэлектрических и мультиферроидных микроструктурах.

Основное отличие микроскопии ГВГ от линейной микроскопии заключается в возможности визуализации 180° сегнетоэлектрических доменов, что невозможно в линейной оптике. Это связано с тем, что замена знака поляризации меняет знак некоторых компонент нели-

нейной восприимчивости, в то время как для линейной восприимчивости этого не происходит.

Вместе с тем и для ГВГ возможны конфигурации поляризаций в сочетании с исследуемой кристаллографической поверхностью, когда 180° домены становятся неразличимы. Такая ситуация возникает в том случае, если поле второй гармоники (ВГ) определяется единственной компонентой тензора нелинейной восприимчивости, тогда в интенсивности ВГ квадрат нелинейной восприимчивости не несет информации о направлении поляризации. Подобные условия возникают, например, для материалов точечной группы симметрии 4mm.

Для этого случая в работах [3,4] была предложена методика интерференционной микроскопии, в которой поле ВГ, генерируемое на 180° доменах, складывается с полем ВГ, генерируемым эталоном, и доменная структура „проявляется“.

Как и для любой оптической методики, пространственное разрешение при работе в дальнем поле ограничено длиной волны, а при работе в ближнем поле оно составляет величину около 100 nm. Это означает, что для наноразмерных пленок, для которых справедливо соотношение равенства по порядку величины размера домена и толщины пленки, визуализация отдельных доменов невозможна. Однако и в этом случае существует преимущество использования нелинейно-оптической микроскопии: при наложении коэрцитивного поля интегральный сигнал от совокупности доменов близок к нулю, а по мере увеличения поля домены одного знака увеличиваются и становятся разрешимыми.

В настоящей работе рассматриваются результаты применения метода нелинейно-оптической микроскопии для исследования тонких пленок и мультислойных структур, обладающих сегнетоэлектрическими и мультиферроидными свойствами в планарной геометрии приложения

поля, а также для исследования органических пьезоэлектрических наноструктур.

Для получения нелинейно-оптических изображений образцов использовался разработанный нами двухфотонный сканирующий микроскоп [5]. Источником излучения в этом приборе является фемтосекундный лазер на кристалле сапфира, легированного ионами титана (ООО „Авеста-Проект“), с частотой повторения импульсов 100 МГц, шириной импульсов порядка 100 fs, длиной волны в диапазоне 730–900 nm. Излучение накачки фокусируется на образце в пятно диаметром 1.5  $\mu\text{m}$  градиентной линзой, угол падения излучения на образец 45°. Сканирование производится в плоскости образца. Плотность энергии в импульсе составляет порядка 0.05 J/cm<sup>2</sup>, что обеспечивает неинвазивность (атравматичность) воздействия излучения на исследуемый объект, что важно как для неорганических, так и для органических материалов. В некоторых экспериментах лазерное пятно имело диаметр 50  $\mu\text{m}$ . При таком пятне элементы структуры микронного размера неразрешимы; результаты, полученные в этих экспериментах будем называть усредненными, имея в виду, что интенсивность ВГ в этом случае является результатом усреднения полей ВГ, генерируемых отдельными микронными элементами по всей площади пятна. Отметим, однако, что даже усредненные по пятну в 50  $\mu\text{m}$  характеристики для планарной геометрии являются на несколько порядков более локальными, чем характеристики, полученные электрофизическими методами.

## 2. Мультислойные структуры BST/BFO

Интерес к мультиферроидным структурам титанат бария-стронция/феррит висмута (BST/BFO) обусловлен тем, что и магнитными, и сегнетоэлектрическими свойствами эти структуры обладают при комнатной температуре.

Мультислойные структуры были изготовлены методом высокочастотного распыления на подложке MgO [6], толщина слоев составляет 30 nm, количество пар слоев в структуре равно пяти, верхним подэлектродным является слой BST. Для наложения электрического поля на поверхности структур методом взрывной литографии нанесена встречно-штыревая система электродов с шириной электрода 2  $\mu\text{m}$  и зазором между электродами 2  $\mu\text{m}$ , размер одной структуры составляет 0.2  $\times$  1 mm. Задачей настоящей работы было выявить особенности проявления сегнетоэлектрических и магнитных свойств, а также их переключения в локальном нелинейно-оптическом отклике.

На рис. 1, *a–c* представлены изображения мультислойной структуры (BST/BFO) на длине волны ВГ 400 nm при различных напряжениях между электродами. Во встречно-штыревой системе электродов электрическое поле в соседних зазорах направлено в противоположные стороны. При нулевом напряжении об-

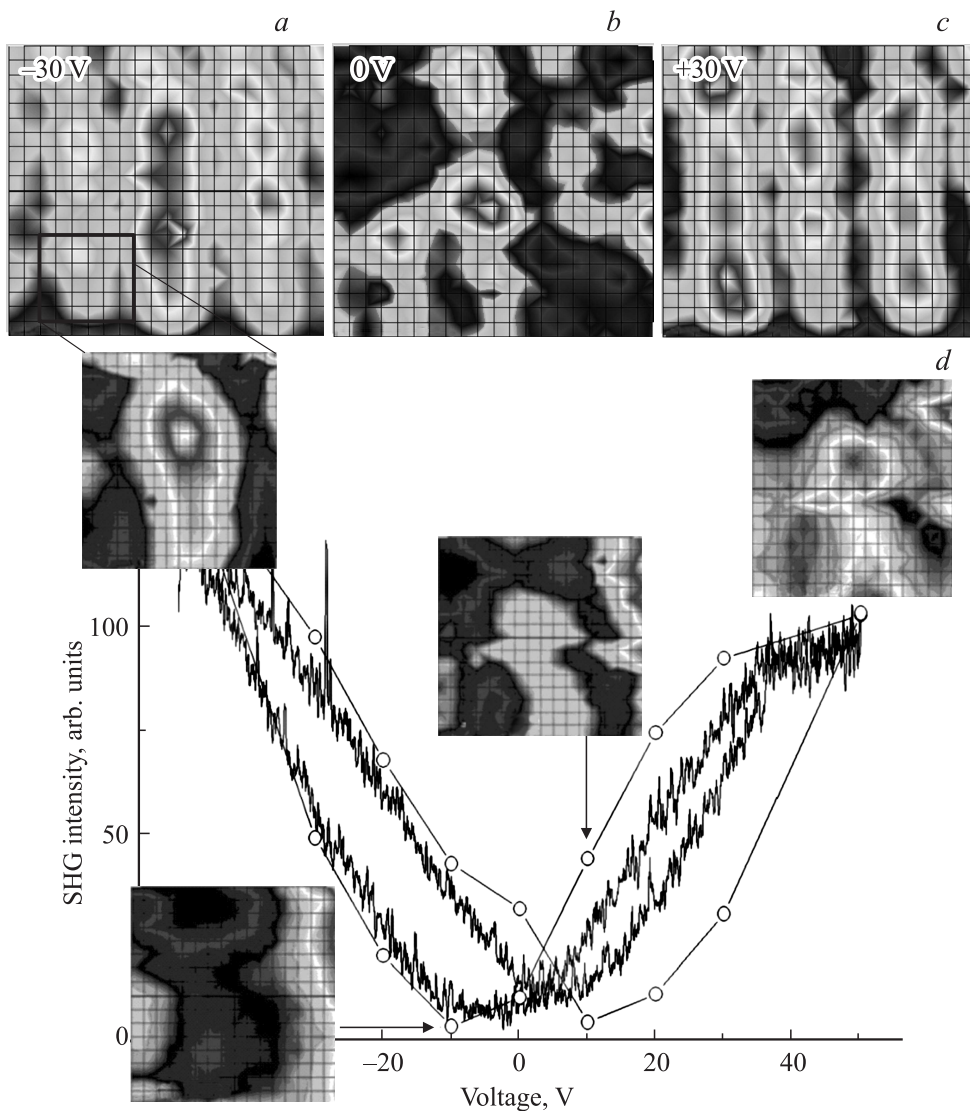
ласть электродов выделяется неоднозначно, поскольку на изображении и светлые, и темные полосы прерывисты. Однако приложение поля эту неоднозначность полностью снимает: область сегнетоэлектрика (зазора) становится намного ярче межэлектродной области. Поскольку нелинейно-оптические петли гистерезиса, как правило, несимметричны (за счет наличия непереключаемой поляризации [7]), интенсивность сигнала в соседних зазорах разная. При переключении знака электрического поля микроскопическая картина изменяется на противоположную: более яркие области сегнетоэлектрика тускнеют, а те, которые были тусклыми, становятся ярче. Электродная область также несколько изменяется по интенсивности ВГ, что связано с размером пятна, которое близко к размеру самого элемента структуры (зазора или электрода), т. е. при зондировании структуры край пятна задевает электрод, и наоборот.

Практически полное совпадение петель гистерезиса, построенных по усредненному (100  $\mu\text{m}$ ) и локальному (1.5  $\mu\text{m}$ ) сигналам ВГ (рис. 1, *d*), подтверждает, что доменная структура не может быть разрешена методом оптической микроскопии. Вместе с тем микроскопические изображения показывают, что изменение поляризации на площади порядка 2  $\mu\text{m}^2$  происходит неоднородно, что может быть в наших образцах связано как с неоднородностью структуры, так и с шероховатостью боковых поверхностей электродов, а также с вызванными этими шероховатостями утечками с областей повышенного локального поля.

Магнитные измерения в наноразмерных пленках даже с использованием традиционных методик (например, SQUID) представляют непростую техническую задачу, что связано с крайне малым количеством вещества. Для нелинейной оптики, чувствительной к монослоям, измерение магнитоиндуцированной ВГ не представляет трудностей даже в слабомагнитной наноразмерной пленке. Для мультиферроидной структуры типа сегнетоэлектрик/магнетик основной проблемой является выделение слабого магнитного вклада на фоне высокого сегнетоэлектрического. Обычно в мультиферроидных материалах для выделения магнитоиндуцированного вклада в интенсивность ВГ используют поляризационные правила отбора, а также анализ спектральных зависимостей интенсивности ВГ с последующим выбором магнито-резонансных длин волн [8]. В наших исследованиях в дополнение к перечисленным выше использовалась оригинальная методика исключения сегнетоэлектрического вклада путем приложения коэрцитивного напряжения (порядка –10 V для наших образцов).

При таком напряжении сигнал ВГ от структуры BST/BFO меньше, чем от электрода, т. е. на микроскопических изображениях (рис. 2, *a* и *b*) именно темные полосы соответствуют структуре BST/BFO, а светлые — электродам.

Для выбора поляризационной конфигурации и длины волны зондирования нами были проведены спектральные исследования и измерения поляризационных диа-

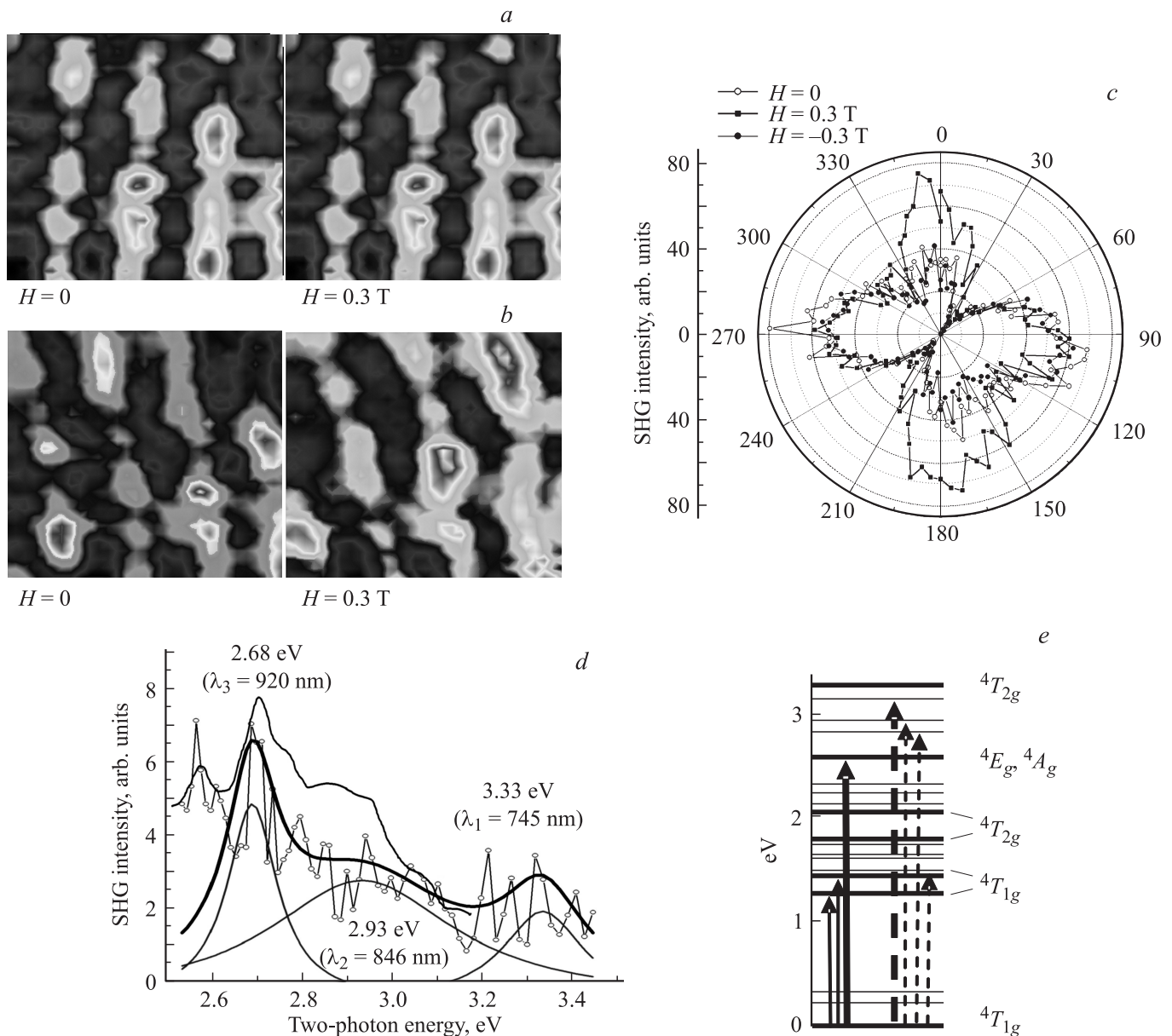


**Рис. 1.** Изображения мультислойной структуры BST/BFO на длине волны второй гармоники 400 nm при различных напряжениях между электродами (*a-c*). Размер изображения  $15 \times 15 \mu\text{m}$ . *d* — петли гистерезиса, полученные „усредненным“ методом при диаметре пятна  $50 \mu\text{m}$  (сплошная линия) и методом ГВГ-микроскопии (точки). Последние получены в центре изображений размером  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . Примеры таких изображений для некоторых точек приведены на вставках.

грамм. Из рис. 2, *c* видно, что наибольшего контраста в магнитном поле можно достичь в поляризационной конфигурации *p*-in, *s*-out. Для анализа спектральной зависимости интенсивности ВГ (рис. 2, *d*) была использована модель, предложенная в работе [9]: в спектрах ВГ проявляются не только электронные уровни (жирные линии на рис. 2, *e*), но и магнитные боковые уровни (тонкие линии на рис. 2, *e*). Хотя в наших спектрах тонкая структура не проявилась, основные черты полученного нами спектра совпадают с полученными в работе [9]. Вместе с тем полоса на 3.33 eV (этот диапазон не представлен в работе [9]), скорее всего, может быть отнесена к электронному переходу на 3.4 eV, обогащенному магнитными боковыми полосами в районе 3.2 eV. Именно в районе этой полосы — при длине волны 750 nm

(рис. 2, *b*), близкой к  $\lambda_1 = 745 \text{ nm}$  (рис. 2, *d*), — удалось зарегистрировать изменение изображения структуры под действием магнитного поля, в то время как в промежутке между полосами  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  (на длине волны 800 nm, рис. 2, *a*) микроскопическое изображение под действием магнитного поля не изменилось.

Поскольку сегнетоэлектрический вклад на изображении, показанном на рис. 2, *b*, исключен, все изменение распределения интенсивности может быть связано только с магнитным вкладом. В отдельных точках интенсивность ВГ в магнитном поле увеличивается почти в 2 раза, что хорошо видно также из поляризационных диаграмм. Показано также пространственное перераспределение интенсивности внутри темных полос, относящихся к структуре BST/BFO. Феррит висмута является



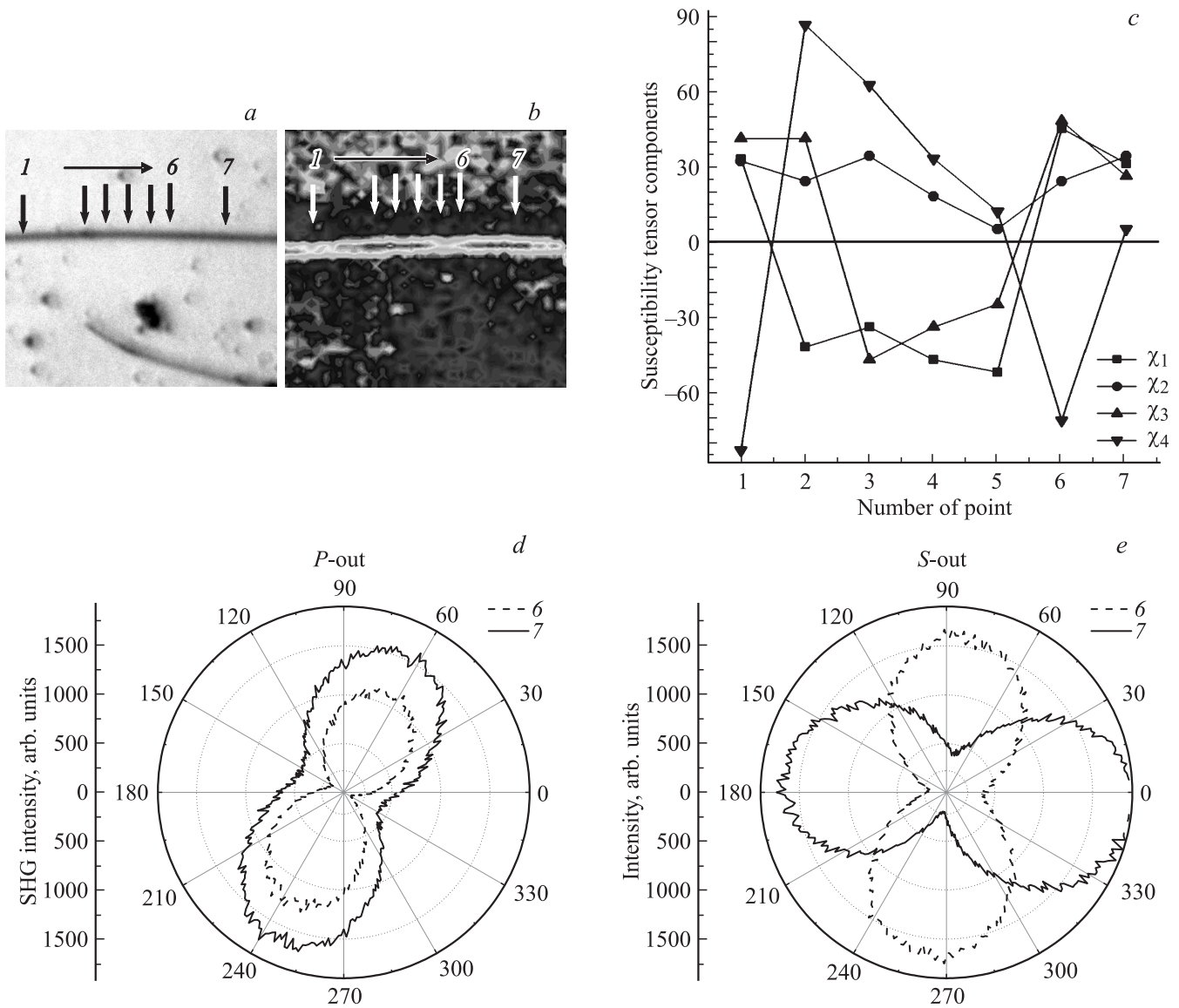
**Рис. 2.** Микроскопические изображения ( $20 \times 20 \mu\text{m}$ ) структуры BST/BFO при длине волны накачки 800 (a) и 750 nm (b), полученные при приложении коэрцитивного поля, геометрия *p*-in, *s*-out; c — поляризационные диаграммы, измеренные при длине волны накачки 750 nm (нуль диаграмме соответствует входной *p*-поляризации, *s*-out); d — спектр ВГ в поляризационной геометрии *p*-in, *s*-out (точки) и его деконволюция (тонкие линии), жирная линия — спектр ВГ для пленки BFO (данные работы [9]); e — схема уровней, обеспечивающих электронные и магннные переходы; жирными стрелками отмечены переходы, полученные в наших спектрах.

антиферромагнитным материалом, размер доменов в нем имеет порядок нескольких сотен нанометров [10]. Это означает, что, несмотря на то что магнитный вклад в ВГ выделяется, он представляет собой сигнал, усредненный по нескольким доменам.

### 3. Пептидные трубки

Нами исследовались нелинейно-оптические свойства, а также фазовый переход в пептидных нанострукту-

рах дифенилаланина (FF-пептида), представляющих собой пептидные трубки (ПТ) с диапазоном диаметров от 500 nm до  $10 \mu\text{m}$  и длиной до нескольких сотен микронетров, самоорганизующиеся из раствора в процессе осаждения на кремнии [11]. Такие структуры представляют огромный интерес для различных областей науки и технологии: эти структуры, например, формируются в живом организме при амилоидных болезнях (Паркинсона, Альцгеймера), а кроме того, они обладают, как показано, в том числе, в наших работах, мультифунк-



**Рис. 3.** Линейное (обычное) (a) и нелинейно-оптическое (в поляризационной конфигурации *p*-in, *p*-out) (b) микроскопические изображения пептидной трубки (размер изображений  $200 \times 200 \mu\text{m}$ ). (c) — компоненты тензора нелинейной восприимчивости для точек (1–7), отмеченных на изображениях; d,e — поляризационные зависимости для *p*-out и *s*-out соответственно.

циональностью: высокими значениями пьезокоэффициента [12], нелинейно-оптической восприимчивости [13], высоким квантовым выходом люминесценции [14].

Обычное изображение ПТ в оптическом микроскопе представлено на рис. 3, a. Горизонтальная трубка выглядит достаточно однородной, с небольшим утолщением в левой части трубки. Трубка, расположенная внизу, имеет несколько утолщений и выглядит менее однородной. Темное пятно в нижней половине изображения представляет собой дефект подложки. На рис. 3, b представлено нелинейно-оптическое изображение той же части образца. В первую очередь отметим, что на этом изображении присутствует только горизонтальная трубка, причем ее нелинейно-оптическое изображение

стало неоднородным: на фоне в основном яркой трубки хорошо видны провалы почти до уровня фона.

Поляризационные зависимости ВГ, измеренные в различных точках трубки (отмечены на изображениях стрелками), имеют форму „восьмерок“. Их можно разделить на две группы: в точках с высокой интенсивностью на изображении поляризационные зависимости для *p*-out и *s*-out поляризаций ориентированы почти перпендикулярно друг другу (см. пример для точки 7 на рис. 3, d и e); в точках с низкой интенсивностью на изображении „восьмерки“ *p*-out и *s*-out поляризации ориентированы почти параллельно друг другу (точка б на рис. 3, d и e), при этом интенсивность ВГ *s*-out поляризации в максимуме „восьмерки“ для всех точек одинакова, а в

случае  $p$ -out поляризации для точки  $b$  („темной“) она несколько меньше.

Для выявления связи такого поведения поляризационных кривых проведем аппроксимацию в рамках феноменологической модели [15]. Для гексагональной точечной группы  $6$ , к которой принадлежат ПТ, ненулевыми являются следующие компоненты тензора нелинейной восприимчивости:  $\chi_{xxx} = \chi_{xzx} = \chi_{yyz} = \chi_{zyy} = \chi_1$ ,  $\chi_{xyz} = \chi_{xzy} = -\chi_{yxz} = -\chi_{yzx} = \chi_2$ ,  $\chi_{zxx} = \chi_{zyy} = \chi_3$ ,  $\chi_{zzz} = \chi_4$ .

В общем виде поляризационную зависимость можно представить следующим образом:

$$I_{2\omega}^{p,s}(\theta) = (C_0^{p,s} + C_1^{p,s} \cos \theta + S_1^{p,s} \sin \theta + C_2^{p,s} \cos 2\theta + S_2^{p,s} \cos 2\theta)^2, \quad (1)$$

где  $C_i$  и  $S_i$  — линейные комбинации произведений компонент тензора нелинейной восприимчивости  $\chi_{ijk}$  на френелевские факторы. Совместная подгонка поляризационных кривых для каждой точки дает численные значения компонент тензора нелинейной восприимчивости, представленные на рис. 3, с. Из рисунка видно, что для „темных“ точек (точки  $1$  и  $6$ ) три из четырех восприимчивостей меняют знак (по сравнению со значениями восприимчивостей в „светлых“ точках), при этом их абсолютные величины меняются незначительно.

Можно ли на основе полученных результатов сделать вывод о структуре ПТ менее тривиальный, чем просто констатация их неоднородности по длине (которая может быть связана, например, с „испарением“ по какой-либо причине воды из пор трубки [11])?

ПТ являются пьезоэлектрическими с полярной осью, ориентированной вдоль оси трубок [12]. Именно в такой модели и проводилась аппроксимация поляризационных зависимостей. Изменение знаков отдельных компонент нелинейной восприимчивости при практически неизменных абсолютных значениях могло бы означать изменение направления полярной оси. В ПТ, однако, можно изменить направление оси только на противоположное, при этом в точечной группе  $6$  происходит изменение направлений „восьмерок“ обеих поляризаций (в отличие от группы  $4mm$ , в которой изменения направления „восьмерок“ вообще не происходит). Такое предположение противоречит результатам эксперимента.

Следующим шагом для выявления связи между нелинейной восприимчивостью и структурой должен стать учет хиральности трубок. Для хиральных структур в тензоре нелинейной восприимчивости, связанной с кристаллографической симметрией, появляются дополнительные компоненты, учитывающие направление поворота спирали. В настоящее время, однако, не существует теоретической модели, дающей возможность однозначно записать хиральный тензор нелинейной восприимчивости для известного класса молекул [16,17].

Поэтому единственный вывод, который можно сделать на основании экспериментальных результатов, состоит в том, что в био-микротрубках пептидов максимальное значение интенсивности ВГ не меняется вдоль трубки,

в то время как направление поляризации волны ВГ изменяется значительно. Если такое поведение связано с хиральностью, то она должна проявляться и в линейно-оптических поляризационных экспериментах. Необходимо отметить, что в пьезоотклике ранее также были обнаружены неоднородности типа доменной структуры, хотя и значительно меньшего масштаба [18].

## 4. Заключение

Нелинейно-оптическая микроскопия дальнего поля является информативной при исследовании функциональных материалов даже в том случае, если размеры доменов существенно меньше, чем пространственное разрешение метода. Это связано с тем, что структуры, однородные согласно электронно-микроскопическим и линейно-оптическим исследованиям, могут иметь особенности параметров (масштаба порядка длины волны и больше), проявляющиеся только в нелинейно-оптическом отклике и имеющие существенное влияние на их функциональные свойства. В наноразмерных планарных мультислойных структурах титанат бария/стронция/феррит висмута к таким особенностям относится пространственное распределение сегнетоэлектрической поляризации и намагниченности при их переключении, в пептидных наноструктурах — особенности поляризации, свидетельствующие, вероятно, о локальном изменении хиральности. Эти особенности, проявляющиеся на микроскопическом и субмикроскопическом уровнях, могут играть значительную роль в функционировании устройств, масштаб которых сравним с размером функциональной неоднородности.

## Список литературы

- [1] W. Denk, J.H. Strickler, W.W. Webb. *Science* **248**, 73 (1990).
- [2] B.J. Tromberg, N. Shah, R. Lanning, A. Cerrussi, J. Espinoza, T. Phaml, L. Svaasand, J. Butler. *Neoplasia* **2**, 26 (2000).
- [3] Y. Uesu, S. Kurimura, Y. Yamamoto. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2165 (1995).
- [4] Y. Uesu, H. Yokota, S. Kawado, J. Kaneshiro, S. Kurimura, N. Kato. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 182904 (2007).
- [5] С.В. Семи́н, А.В. Кудрявцев, Е.Д. Мишина. ПТЭ, *1*, 1 (2012).
- [6] Ю.И. Головки, В.М. Мухортов, О.А. Бунина, И.Н. Захарченко, А.С. Анохин, В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк. ФТТ **52**, 7, 1336 (2010).
- [7] E.D. Mishina, N.E. Sherstyuk, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, R. Barberi, M.P. Moret, F. Manders, M.P. De Santo, P.K. Larsen, Th. Rasing. *Appl. Phys. B* **74**, 783 (2002).
- [8] M. Fiebig, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev. *J. Opt. Soc. Am. B* **22**, 96 (2005).
- [9] M.O. Ramirez, A. Kumar, S.A. Denev, N.J. Podraza, X.S. Xu, R.C. Rai, Y.H. Chu, J. Seidel, L.W. Martin, S.-Y. Yang, E. Saiz, J.F. Ihlefeld, S. Lee, J. Klug, S.W. Cheong, M.J. Bedzyk, O. Auciello, D.G. Schlom, R. Ramesh, J. Orenstein, J.L. Musfeldt, V. Gopalan. *Phys. Rev. B* **79**, 22, 224106 (2009).



- [10] Y.H. Chu, L.W. Martin, M.B. Holcomb, R. Ramesh. *Mater. Today* **10**, 16 (2007).
- [11] N. Amdursky, P. Beker, I. Koren, B. Bank-Srour, E. Mishina, S. Semin, T. Rasing, Y. Rosenberg, Z. Barkay, E. Gazit, G. Rosenman. *Biomacromolecules* **12**, 1349 (2011).
- [12] A. Kholkin, N. Amdursky, I. Bdikin, E. Gazit, G. Rosenman. *ACS Nano* **4**, 2, 610 (2010).
- [13] G. Rosenman, P. Beker, I. Koren, M. Yevnin, B. Bank-Srour, E. Mishina, S. Semin, *J. Peptide. Sci.* **17**, 75 (2011).
- [14] N. Kol, L. Adler-Abramovich, D. Barlam, R.Z. Shneck, E. Gazit, I. Rouso. *Nano Lett.* **5**, 1343 (2005).
- [15] Н. Бломберген. *Нелинейная оптика*. Мир, М. (1966).
- [16] F. Hache. *J. Phys. Chem. A* **114**, 37, 10 278 (2010).
- [17] V. Ostroverkhov, O. Ostroverkhova, R.G. Petschek, K.D. Singer, L. Sukhomlinova, R.J. Twieg, S.-X. Wang, L.C. Chien. *Chem, Phys.* **257**, 263 (2000).
- [18] A. Heredia, I. Bdikin, S. Kopyl, E. Mishina, S. Semin, A. Sigov, K. German, V. Bystrov, J. Gracio, A.L. Kholkin. *J. Phys. D* **43**, 462 001 (2010).