05

Параметры Стокса для характеризации состояния поляризации второй оптической гармоники, отраженной от тонких пленок цирконата-титаната свинца

© А.С. Елшин[1], А.А. Гуськов[1], Н.В. Митетело[1], Е.Д. Мишина[1], И.П. Пронин[2], С.В. Сенкевич[2], А.Р. Валеева[1]

[1] МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия
[2] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: elshin_andrew@mail.ru

Поступило в Редакцию 31 июля 2024 г.
В окончательной редакции 24 октября 2024 г.
Принято к публикации 24 октября 2024 г.

С помощью методики нелинейно-оптической поляризационной микроскопии исследованы кристаллиты в пленках цирконата-титаната свинца. Определены 2D-карты параметров Стокса S_0, S_1, S_2, S_3. Анализируются компоненты нелинейной поляризации.

Ключевые слова: цирконат-титанат свинца, нелинейно-оптическая микроскопия, генерация второй гармоники, сферолиты, параметры Стокса.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.04.59839.20079

Нелинейно-оптическая микроскопия, основанная на измерении локального отклика второй оптической гармоники, чувствительна к анизотропии кристаллов и позволяет анализировать кристаллографические параметры материала [1]. Эта методика широко используется, в частности, для изучения доменных стенок в сегнетоэлектрических пленках [2], для обнаружения кристаллографических дефектов [3]. По интенсивности сигнала второй гармоники (ВГ) можно оценить нелинейную восприимчивость материала [4]. Напряженность поля ВГ связана с диэлектрической поляризацией материала, поэтому, проведя анализ параметров Стокса [5], можно охарактеризовать поведение диэлектрической поляризации в разных частях кристаллитов и образце в целом. Метод нелинейно-оптической микроскопии успешно применялся для изучения переключения поляризации в сегнетоэлектрических образцах [6]. Метод характеризации кристаллической ориентации, основанный на анализе параметров Стокса, в настоящее время используется как альтернатива дифракции обратноотраженных электронов (electron backscatter diffraction, EBSD) [7]. Тонкие пленки цирконата-титаната свинца (PZT) сегодня изучаются в качестве материала для микроэлектромеханических систем [8], нелинейно-оптических компонентов в интегральной оптике [4]. В настоящей работе методика нелинейно-оптической микроскопии с использованием формализма параметров Стокса использована для характеризации поведения нелинейно-оптического отклика в тонких сегнетоэлектрических пленках.

В качестве образцов были использованы пленки PZT на платинизированных кремниевых подложках со структурой $Si-SiO_2-TiO_2-Pt-PbZr_xTi_{1-x}O_3+10\,\%\,PbO$ (время напыления образцов 1 h, $T_{sputt} = 150\,^{\circ}C$, время отжига 1 h, $T_{ann} = 570\,^{\circ}C$, скорость нагрева $300\,^{\circ}C/h$, охлаждение вместе с печью, толщина пленки PZT 300 nm).

Скорость нагрева, как и температура кристаллизации, влияет на скорость испарения свинца из пленки в процессе кристаллизации фазы перовскита. Это в свою очередь влияет на процесс кристаллизации перовскита. При неоптимальных параметрах кристаллизация будет неполной. Медленное охлаждение образцов приводит к релаксации напряжений в системе пленка–подложка, что предотвращает растрескивание и отслоение пленки.

Соотношения атомов Zr и Ti, используемые в образцах, близки к морфотропной фазовой границе, вблизи которой сегнетоэлектрические свойства материала имеют максимум, поэтому такие соотношения представляют интерес для изучения. В эксперименте использовался конфокальный оптический микроскоп Witec alpha 300 с лазерной накачкой. Длина волны накачки 800 nm, длительность импульса 100 fs, частота повторения 80 MHz. Пучок лазерного излучения накачки проходил через поляризатор, попадал на образец, отражался под прямым углом, проходил через фильтры, пропускающие только излучение ВГ с длиной волны 400 nm. Далее пучок ВГ проходил через анализатор и попадал в фотоэлектронный умножитель. Излучение накачки для всех изображений имело одинаковую вертикальную поляризацию (вдоль оси y в лабораторной системе координат). Методика измерения параметров Стокса является мощным инструментом для описания поляризационного состояния нелинейно-оптического отклика анизотропных образцов [9]. Были использованы следующие параметры Стокса, в том числе степень линейной поляризации

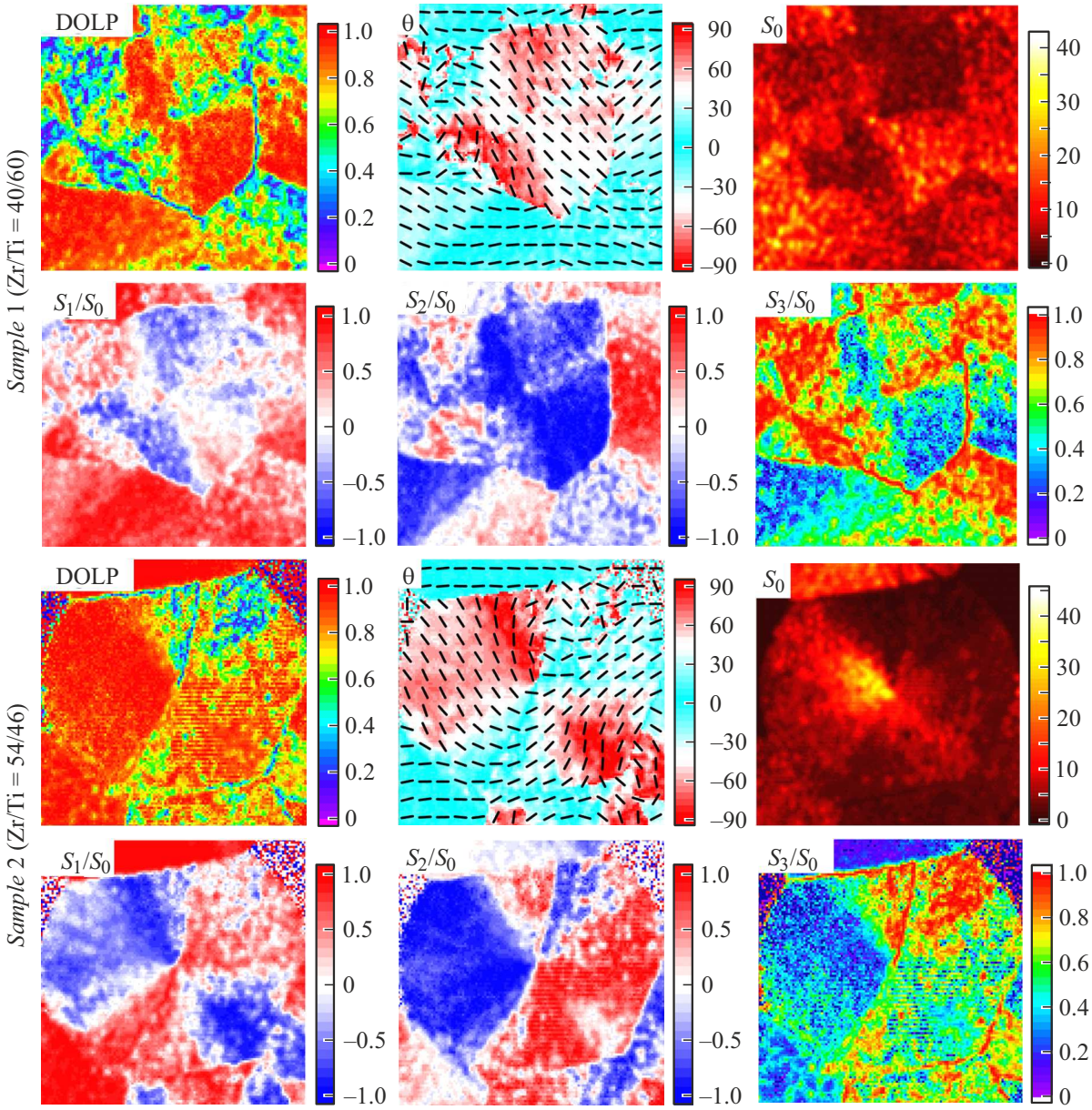


Рис. 1. 2D-карты параметров Стокса. Два верхних ряда соответствуют образцу № 1, два нижних — образцу № 2 (см. таблицу). DOLP — степень линейной поляризации (второй гармоники), θ — направление линейной поляризации второй гармоники, S_0, S_1/S_0, S_2/S_0, S_3/S_0 — параметры Стокса. Размеры всех изображений $30 \times 30\,\mu$m. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

(DOLP) [10,11]:

$$S = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_0 + I_{90} \\ I_0 - I_{90} \\ I_{45} - I_{-45} \\ I_{\mathrm{RCP}} - I_{\mathrm{LCP}} \end{bmatrix}, \qquad (1)$$

$$\mathrm{DOLP} = \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2}{S_0}}, \qquad (2)$$

где I — интенсивность ВГ при соответствующем угле анализатора, RCP и LCP — правая и левая циркулярная поляризация соответственно.

Направление линейной поляризации ВГ от образца может быть выражено через параметры Стокса как

$$\theta = \frac{1}{2}\,\mathrm{Arg}(S_1 + iS_2), \qquad (3)$$

где $S_1 + iS_2$ — комплексная интенсивность ВГ с линейной поляризацией.

В случае монохроматического излучения параметры Стокса связаны следующим образом:

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2. \qquad (4)$$

Параметры пленок

Номер образца	Zr/Ti	Доля перовскитной фазы, % (сплошность пленок)	Кристаллическая структура согласно фазовой диаграмме
1	40/60	100	Тетрагональная
2	54/46	90–95	Смесь тетрагональной и ромбоэдрической
3	54/46	20–30, островки	То же
4	60/40	5–10, островки	Ромбоэдрическая

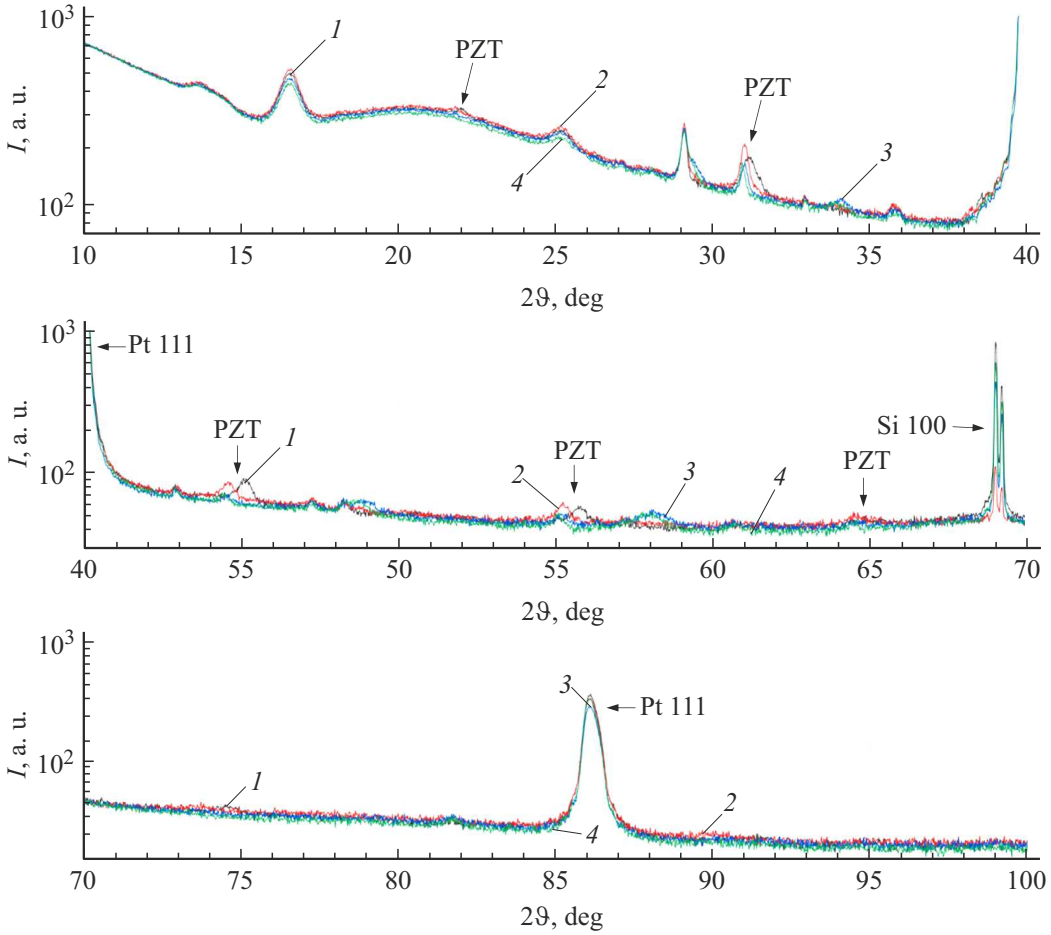


Рис. 2. Дифрактограммы четырех образцов PZT. Номера кривых соответствуют номерам образцов. У образца № 1, имеющего только тетрагональную фазу, пики от PZT сдвинуты вправо и соответствуют меньшим межплоскостным расстояниям. Различающаяся интенсивность пиков PZT связана со сплошностью кристаллизованных областей (у образцов № 1 и 2 она была выше).

В эксперименте измерялись параметры S_0, S_1 и S_2, а параметр S_3 был рассчитан по формуле (4), поэтому на соответствующей карте показан модуль этого параметра. Используемое выражение справедливо для полностью поляризованного света. В эксперименте падающее и отраженное от образца излучение имело высокую степень поляризации. На картах видно (рис. 1), что степень линейной поляризации излучения ВГ на сросшихся и несросшихся сферолитах имеет неоднородное распределение. В сферолитах имеется нелинейный отклик, обладающий циркулярной поляризацией ВГ. Сравнивая карты S_3 (интенсивность циркулярной поляризации) и DOLP, можно видеть, что циркулярная поляризация присутствует в областях с низкой степенью линейной поляризации.

Карты параметра S_0 представляют собой карты интенсивности ВГ. Она отлична от нуля только в кристаллизованных областях со структурой перовскита. Эта интенсивность в кристаллизованных областях зависит от направления поляризации падающего пучка по отношению к кристаллографическим направлениям отдельных кристаллитов. Неоднородность распределения интенсив-

ности ВГ указывает на то, что кристаллиты, из которых состоит сферолит, имеют различные кристаллографические направления.

Параметры Стокса S_1, S_2 и S_3 нормированы на S_0 (т.е. показаны в виде отношений S_1/S_0, S_2/S_0 и S_3/S_0) для того, чтобы их было удобнее анализировать. Эти отношения (в отличие от самих параметров S_1, S_2 и S_3) имеют значения от -1 до 1.

Параметр S_1 представляет собой разность вертикальной и горизонтальной компонент поляризации. Если он положителен, то преобладает вертикальная компонента, а если отрицателен, то горизонтальная. В сферолитах присутствовали обе компоненты поляризации.

В образцах № 1 и 2 (различающихся соотношением Zr/Ti и кристаллической структурой, см. таблицу), где имеются сросшиеся сферолиты, параметры S_1 и S_2 имеют резкие границы между сферолитами, так как кристаллографические направления кристаллитов в основном определяются центрами кристаллизации. На всех картах можно видеть, что кристаллиты имеют радиальное направление роста. Поляризация ВГ от соседних кристаллитов может резко различаться. Вдоль одного кристаллита (вдоль радиального направления) поляризационное состояние ВГ меняется незначительно. Направление линейной поляризации ВГ θ меняется на границах сферолитов. В самих сферолитах это направление меняется плавно.

Дифрактограммы (рис. 2) получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8Т с медным катодом в следующей конфигурации: на плече рентгеновской трубки — щель Соллера $1^\circ 30'$, щель экваториальная 2 mm, на плече детектора — щель Соллера $1^\circ 30'$, щель экваториальная 0.25 mm, никелевый бета-фильтр. Параметры сканирования: дискретное, шаг 0.02°, время накопления 20 s, с вращением.

На дифрактограммах имеются пики от подложки и подслоев (Si, Pt, а также SiO_2 и TiO_2). Эти пики для всех четырех образцов совпадают, так как подложка и подслои были одинаковыми. Пики цирконата-титаната свинца на дифрактограммах различаются. От образцов № 1 и 2 эти пики (в областях 31, 45 и $55-56^\circ$) интенсивнее, что связано с большей сплошностью этих пленок. У образца № 1 пики PZT сдвинуты вправо, что, вероятно, связано с отличающимся соотношением Zr/Ti (40/60) и наличием только тетрагональной фазы.

Данные исследования позволяют сделать следующие выводы:

— согласно картам параметров Стокса, сферолиты имеют неоднородное распределение линейной поляризации ВГ;

— имеется компонента циркулярной поляризации;

— сферолиты состоят из отдельных радиально направленных кристаллитов с различающимися кристаллографическими параметрами, что согласуется с дифрактограммами.

Финансирование работы

Исследования выполнены при поддержке РНФ (грант 23-72-01110).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S.A. Denev, T.T.A. Lummen, E. Barnes, A. Kumar, V. Gopalan, J. Am. Ceram. Soc., **94** (9), 2699 (2011). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04740.x
[2] S. Cherifi-Hertel, H. Bulou, R. Hertel, G. Taupier, K.D. Dorkenoo, C. Andreas, J. Guyonnet, I. Gaponenko, K. Gallo, P. Paruch, Nat. Commun., **8** (1), 15768 (2017). DOI: 10.1038/ncomms15768
[3] S. Psilodimitrakopoulos, L. Mouchliadis, I. Paradisanos, A. Lemonis, G. Kioseoglou, E. Stratakis, Light Sci. Appl., **7** (5), 18005 (2018). DOI: 10.1038/lsa.2018.5
[4] G.F. Feutmba, A. Hermans, J.P. George, H. Rijckaert, I. Ansari, D. Van Thourhout, J. Beeckman, Adv. Opt. Mater., **9** (16), 2100149 (2021). DOI: 10.1002/adom.202170062
[5] J. Qiu, N. Mazumder, H.-R. Tsai, C.-W. Hu, F.-J. Kao, SPIE, **8228**, 82280C (2012). DOI: 10.1117/12.907199
[6] Е.Д. Мишина, К.А. Гришунин, Russ. Technol. J., **5** (3), 41 (2017). DOI: 10.32362/2500-316X-2017-5-3-41-50
[7] H. Safaie, M. Coleman, R. Johnston, A. Das, J. Russell, C. Pleydell-Pearce, Mater. Charact., **185**, 111749 (2022). DOI: 10.1016/j.matchar.2022.111749
[8] Y.C. Lee, C.C. Tsai, C.Y. Li, Y.C. Liou, C.S. Hong, S.Y. Chu, Ceram. Int., **47** (17), 24458 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.161
[9] N. Mazumder, J. Qiu, M.R. Foreman, C.M. Romero, C.W. Hu, H.R. Tsai, P. Török, F.J. Kao, Opt. Express, **20** (13), 14090 (2012). DOI: 10.1364/OE.20.014090
[10] N. Mazumder, C.W. Hu, J. Qiu, M.R. Foreman, C.M. Romero, P. Török, F.J. Kao, Methods, **66** (2), 237 (2014). DOI: 10.1016/j.ymeth.2013.07.019
[11] J.G. Webster, *The Measurement, instrumentation and sensors handbook* (CRC Press, 1998), ch. 60.