

Raportare stiintifica

Introducere

Spectroscopia optica cu rezolutie temporala ultrarapida are un impact semnificativ asupra unei mai bune Intelegeri a fenomenelor fizice si chimice cu o dinamica temporala ridicata In intervalul dintre femtosecunde (10^{-15} s) si picosecunde (10^{-12} s). In plus, acesta este un domeniu de cercetare interdisciplinar, combinand o buna Intelegere a fizicii materialelor, ingineria laserelor, electronica Impreuna cu puternice notiuni de fizica fundamentala. Pentru caracterizarea fenomenelor fizico-chimice ultrarapide cu ajutorul luminii este nevoie de tehnici spectroscopice cu rezolutii temporale ridicate. Cu alte cuvinte, echipamentele folosite trebuie sa implice o componenta fizica care se schimba mai rapid decat procesul investigat.

Unul dintre elementele de dificultate ale acestei probleme este faptul ca fenomenele cu dinamica ultrarapida sunt greu de evidentiat. Astfel, pentru a le investiga, lumina trebuie sa fie controlata Intr-o maniera deosebit de precisa. Sursele de lumina care ofera un control fara precedent al proprietatilor luminii sunt laserele. Ele au fost inventate In anii 1960 de Maiman [1] si de atunci au atins un nivel tehnologic cu care pot fi controlate multe caracteristici, cum ar fi: intensitatea, lungimea de unda, directia, durata pulsurilor, polarizarea si faza. Un pas extraordinar In fizica laserelor a fost facut prin descoperirea pulsurilor ultra-scurte si ultra-intense bazate pe tehnica Chirped Pulse Amplification (CPA) de catre profesorul Gerard Mourou In 1985 [2]. Acesta a fost recompensat In 2018 cu Premiul Nobel pentru Fizica. Generarea pulsurilor laser ultrascurte prin tehnica CPA a deschis un nou domeniu de spectroscopie cu rezolutie temporala ultrarapida pentru nenumarate aplicatii In studiul proprietatilor electronice, optice, vibrationale si alte proprietati atomice precum si sisteme la scara moleculara, nano si de masa. Aplicatiile tehnicilor de spectroscopie optica liniara, cum ar fi absorbtia/transmisia UV-vizibila, reflexia si Imprastierea ofera informatii despre structura benzilor de electroni.

Unul dintre cele mai cercetate subiecte este dedicat filmelor epitaxiale ultrasubtiri de oxizi complecsi, functii principale si proprietati noi care pot fi utilizate pentru dezvoltarea de noi tehnologii pentru viitoare aplicatii. Unele dintre aplicatiile importante ale filmelor subtiri In tehnologie si industrii includ: microelectronica, optoelectronica, comunicare, comunicatii cuantice, toate tipurile de senzori, cataliza. Prin urmare, impactul stiintei si tehnologiei filmelor subtiri asupra vietii moderne este enorma.

Importanta cercetarii proceselor ultrarapide – rezolvate temporal – ce apar In filmele feroelectrice subtiri atunci cand acestea sunt supuse iradierii optice si la diferite niveluri de deformare, este prezentata de cele mai recente rapoarte privind imbunatatirea eficientei fotogenerarii In filmele subtiri BiFeO₃ [3]. BiFeO₃ este materialul perovskit ideal pentru studierea acestor fenomene, deoarece are proprietatile fizice necesare precum: un bandgap scazut, este feroelectric si este antiferomagnetic la temperatura camerei. Mai mult, poate fi depus epitaxial prin metoda de depunere cu laser pulsant (PLD) si posibilele efecte flexoelectrice datorate iradierii laser ultrarapide pot fi observate si utilizate pentru cresterea gradientului de deformare In filmele subtiri. Prin urmare, obiectivul principal al acestei propuneri este de a demonstra diferentele nete In caracteristicile de absorbtie In timpul iradierii cu lumina ultrarapida ale filmelor subtiri epitaxiale de materiale perovskite, cu diferiti gradienti de deformare structurala indusi In timpul cresterii.

In acest proiect este propusa o noua abordare care ofera posibilitatea de a caracteriza proprietatile filmelor subtiri ale nanomaterialelor prin spectroscopie ultrarapida rezolvata temporal utilizand pulsuri laser ultracurte intr-o configuratie de tip “pump-probe”. Astfel, in cadrul proiectului sunt imbinate doua domenii importante de cercetare, dupa cum urmeaza: ingineria laser bazata pe pulsuri ultra-scurte si producerea si caracterizarea filmelor subtiri perovskitice. Aceasta abordare ofera informatii despre procesele dinamice rapide care au loc pe o scara de timp fs pana la ps, prin spectroscopie optica cu pulsuri laser ultrarapide, facand acest lucru un mijloc pentru diagnosticarea unei game largi de fenomene asociate transportului purtatorilor de sarcina si dinamicii de relaxare In materiale la scara nanometrica.

Obiectivele propunerii sunt urmatoarele:

1. dezvoltarea unui montaj optic pentru spectroscopie ultrarapida rezolvata temporal. Acest montaj este utilizat in cadrul proiectului pentru caracterizarea proceselor dinamice ultrarapide care apar atunci cand un puls scurt de pompaj optic interactioneaza cu filmele subtiri perovskitice. Aceasta configuratie experimentală este realizata pentru prima data la nivel national, dupa cunostintele noastre.
2. Evidentierea absorbtiei tranzitorii a filmelor subtiri perovskitice ca urmare a excitarii optice cu pulsuri ultracurte.

1. Rezumatul etapei

In cadrul acestei etape a fost implementat montajul optic experimental, proiectat in prima etapa a proiectului, pentru analiza absorbtiei tranzitorii a filmelor subtiric din material perovskit. Acesta a fost implementat si aliniat in cadrul laboratorului CETAL-PW din INFLPR, folosind ca sursa laser front-endul sistemului laser de 1 PW. In urma alimierii montajului experimental a fost realizata sincronizarea spatio-temporala a pulsurilor laser la nivelul tinte. Tot in cadrul acestei etape a fost dezvoltata o aplicatie in programul Labview, aceasta permitand controlul automat al sincronizarii temporale a pulsurilor, monitorizarii si achizitiei de date in timp real. Deasemenea, au fost fabricate si caracterizate din punct de vedere morfologic o serie de filme subtiri din material peovskit a caror absorbtie tranzitorie urmeaza a fi investigata in etapa 3 a proiectului.

2. Descrierea stiintifica si tehnica

Pentru indeplinirea obiectivelor propuse in aceasta etapa au fost efectuate urmatoarele studii:

- I. au fost obtinute si caracterizate din punct de vedere morfologic filme subtiri din material perovskit.
- II. a fost relizat montajul experimental pentru spectroscopie ultrarapida rezolvata temporal
- III. a fost realizata o aplicatie software in programul Labview pentru automatizarea montajului experimental si pentru achizitia de date in timp real;
- IV. a fost realizata suprapunerea spatiala si temporala a pulsurilor laser la nivelul tinte;

I. Producerea si caracterizarea filmelor subtiri din material perovskit prin depunere laser pulsata PLD

Filmele subtiri de tip heterostructuri din ferita de bismut (BiFeO_3 - BFO) si ferita de bismut dopata cu ytriu ($\text{Bi}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{FeO}_3$ - BYFO) au fost obtinute cu ajutorul unui sistem experimental de depunere laser pulsata PLD, aflat in cadrul INFLPR si prezentat in figura de mai jos (Fig. 1):

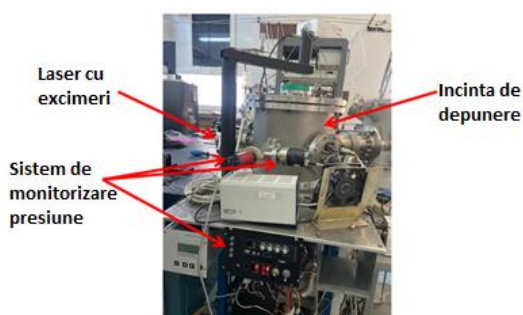


Figura. 1. Sistem de

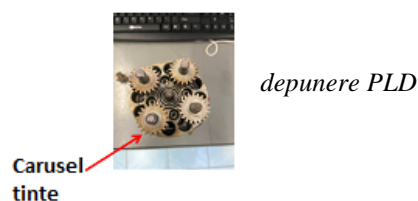


Figura. 2. Sistemul de control al tintelor

Sistemul este format dintr-un laser, o incinta de depunere prevazuta cu un sistem multi-tinta (Fig. 2), sistem de pompe de vid cu ajutorul caruia se poate ajunge la presiuni de 10^{-6} mbari. In exteriorul camerei PLD sunt montate: sistemul de control al translatiei fasciculului laser, sistemul de control al tintelor si sistemul de control al cuptorului electric. Laserul utilizat pentru ablatia tintelor a fost un laser cu excimeri ArF (193 nm), energia (34 mJ) si frecventa (5Hz) fiind pastrate identice in cazul ambelor materiale oxidice.

Aceste materiale perovskitice au fost crescute pe substraturi monocristaline de titanat de strontiu dopat cu niobiu (STON) cu constante de retea similare (3,91Å pentru STON, 3,94Å pentru BYFO [4], 3,96 pentru BFO [5]), grosimea acestora fiind unul dintre parametrii experimentali ce a fost variat. Sistemul de tinte a permis depunerea alternativa a filmelor subtiri din fiecare material, utilizand acelasi numar de pulsuri (1.000), variind numarul de straturi depuse (3, 10 si 25), rezultand grosimi diferite pentru fiecare proba (Tabel 1). Temperatura de depunere in cazul ambelor materiale a fost 700°C, parametru experimental utilizat in literatura de specialitate pentru cresterea eficienta a BFO/BYFO pe substraturi monocristaline [6].

In tabelul de mai jos sunt prezentate conditiile experimental in care au fost obtinute filmele subtiri:

Proba	Tinta	Substrat	PO ₂ (mbar)	E(mj)/ arie spot(mm ²)	d _{t-c} (cm)	T _{substr} (°C)	N _{Puls}	v _{laser} (Hz) / λ(nm)
737	BFO/BYFO 3%	STON	0.13	42 out/18in/0,8 mm ²	4	700	1.000/1.000 x 3	5/193
738	BFO/BYFO 3%	STON	0.13	42 out/18in/0,8 mm ²	4	700	1.000/1.000 x 25	5/193
739	BFO/BYFO 3%	STON	0.13	42 out/18in/0,8 mm ²	4	700	1.000/1.000 x 10	5/193

Tabelul 1. Conditiiile experimentale utilizate pentru obtinerea straturilor subtiri de BFO/BYFO

Analiza proprietatilor morfologice ale filmelor subtiri de BiFeO₃ si BiYFeO₃

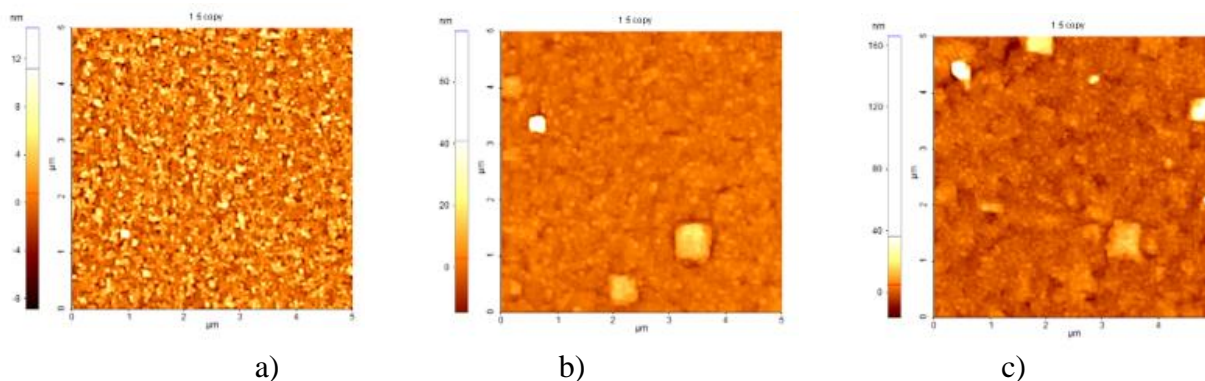


Figura.3. Imagini AFM pentru filme subtiri de BFO/BYFO/STON avand grosimi diferite: a)1000/1000x3; b)1000/1000x10; c)1000/1000x25

Probele au fost analizate din punct de vedere morfologic utilizand microscopia de forta atomica, cu un sistem AFM XE100 (Park Systems). Variatia numarului de pulsuri conduce la diferente notabile in ceea ce priveste morfologia suprafetei straturilor subtiri de BFO/BYFO. In cazul probei 737 obtinuta in urma folosirii a 1000/1000 x 3 de pulsuri laser, suprafata este alcatuita din aglomerari de particule mici (20-30 nm). Pentru un numar de pulsuri laser mai mare (1000/1000 x 25), se constata o delimitare mai pronuntata a aglomerarilor de pe suprafata- Figura. 3 c). De asemenea, se constata aparitia unor particule mari cu dimenisuni de aproximativ 61 nm inaltime si 800 nm diametru pe suprafata filmelor subtiri ale probelor cu numarul 738 si 739.

Filmele subtiri au fost analizate si din punct de vedere al proprietatilor optice cu ajutorul spectroelipsometriei. Datele experimentale au fost achizitionate cu ajutorul software-ului VASE32 pe un interval spectral cuprins intre 250-1000 nm. Aceste date au fost fitate folosind un singur oscillator Gauss obtinand astfel atat valorile grosimilor filmelor cat si valorile si dispersia constantelor optice.

Proba	Grosime (nm)	Rugozitate (nm)
737	57.4	1.85
738	489.7	2.98
739	285.5	2.94

Tabelul 2. Valorile grosimii si rugozitatii masurate cu ajutorul spectroelipsometriei

Odata cu cresterea numarului de pulsuri este constatata o crestere a rugozitatii, de la aproximativ 2 nm pentru proba 737, pana 3 nm pentru probele, 738 si 739 (Tabelul 2).

Din punct de vedere al indicilor de refractie, pentru toate cele trei probe au fost obtinute valori caracteristice acestui tip de material, respectiv:

737			738			739		
400 nm	600 nm	800 nm	400 nm	600 nm	800 nm	400 nm	600 nm	800 nm
3,21	2,96	2,79	3,22	2,94	2,77	3,25	2,96	2,78

Tabelul 3. Valorile indicilor de refractie la 3 lungimi de unda $\lambda=400$ nm, 600 nm si 800 nm

In ceea ce priveste valorile coefecintilor de extinctie (Fig. 4) acestea sunt foarte apropiate pentru probele groase. Pentru proba cea mai subtire exista o diferenta, atat in forma curbei cat si in valorile lui „k” la lungimi de unda mai joase de 400 nm. Aceasta diferenta se poate pune pe seama faptului ca structura cristalina in cazul acestei probe este distorsionata din cauza dopajului sau din cauza diferentei de retea intre substrat si film. In momentul in care grosimea creste stratul de BFO-BYFO incepe sa se relaxeze iar proprietatile optice devin caracteristice acestui tip de material. Varful in curba lui ”k” de la 400 nm (3.1 eV) este caracteristic benzilor energetice introdus de Fe.

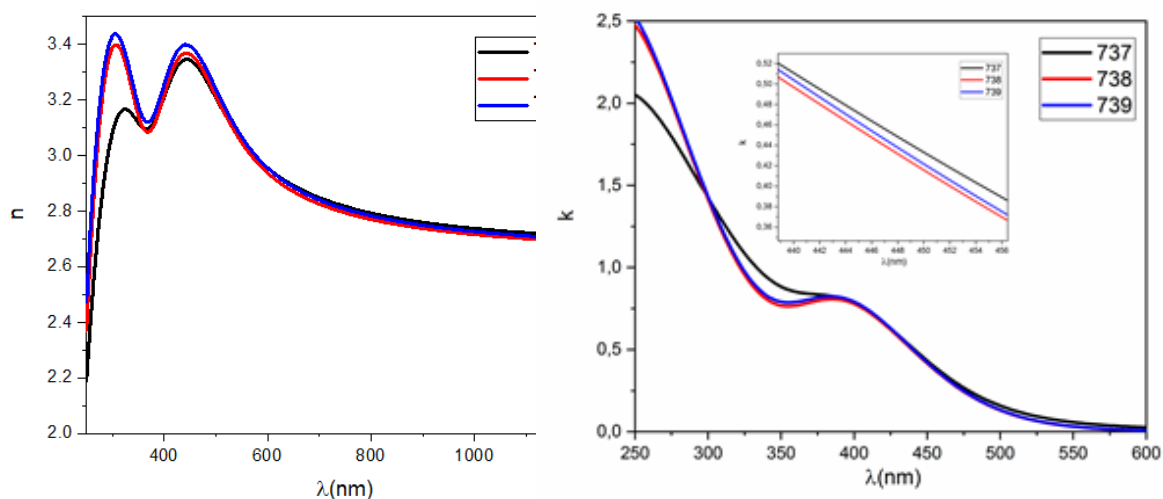


Figura 4. Valorile indicilor de refractie si ai coeficientilor de absorbtie pentru probele de BFO/BYFO/STON

II. Dezvoltarea si implementarea unui sistem de detectie si caracterizare a absorbtiei tranzitorii, a filmelor subtiri perovskitice, in timp real

In cea de-a doua etapa a proiectului a fost implementat montajul experimental necesar pentru a putea realiza experimente de *spectroscopie ultra-rapida rezolvata temporal pentru caracterizarea filmelor subtiri perovskitice*. Montajul experimental a fost realizat in cadrul laboratorului CETAL-PW din INFLPR. Ca sursa laser a fost folosit o parte din front-endul sistemului laser de 1 PW. Parametrii fasciculului laser utilizati in cadrul dezvoltarii montajului experimental sunt: putere 350mW, durata de puls 50 fs, rata de repetitie 1kHz, lungime de unda centrala: 808 nm.

Asa cum este prezentat in Figura 5 pulsurile laser ultra-scurte (aproximativ 50 fs figurate cu rosu) generate de sistemul laser sunt impartite In doua cu ajutorul unui divizor de fascicul; ulterior, un puls este utilizat pentru generarea unui puls de banda larga (figurat cu galben) al carui spectru este cuprins In intervalul (450-650nm) si acesta va fi folosit ca fascicul de proba, In timp ce al doilea puls (figurat cu albastru) va fi utilizat pentru excitarea optica a filmelor subtiri perovskitice In curs de investigare. Fasciculul utilizat pentru excitarea optica trebuie sa prezinte o intensitate mai mare, la nivelul tintei, decat fasciculul de proba deoarece produce modificari In structura filmelor subtiri de pervoskit. Pulsul de proba are rolul de a pune In evidenta modificarile generate de fasciculul de excitare optica si nu trebuie sa influenteze proprietatile probei investigate.

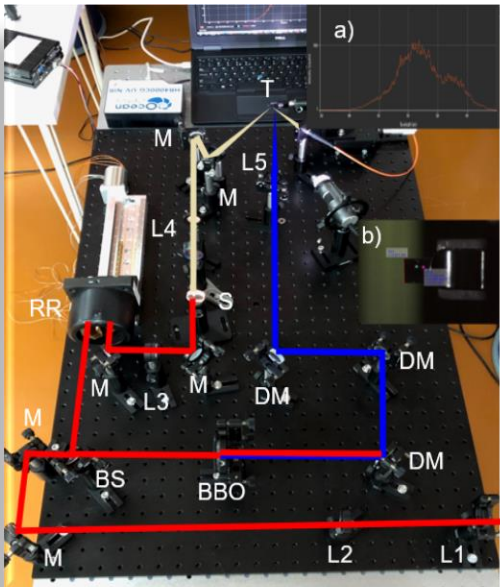


Figura 5. *Montajul experimental pentru spectroscopie ultra-rapida rezolvata temporal. M-oglinzi metalice, L1-L5 lentile, DM- oglinzi dicroice 400/800, BS-divizor de fascicul, BBO-cristal dublor, T-tinta, a) spectrul fasciculului de proba, b) imagine a tinteii obtinuta cu ajutorul microscopului optic.*

Pentru pulsul de excitare optica este prevazuta utilizarea a doua lungimi de unda diferite si anume: lungimea de unda fundamentala a sistemului laser CPA la 800 nm si armonica a doua la o lungime de unda de 400 nm. Lungimea de unda de 400nm este obtinuta prin dublarea in frecventa intr-un cristal dublor BBO a pulsului laser cu lungimea de unda de 800nm. In Figura 5 este prezentat spectrul unui puls de banda larga (supercontinuu) obtinut prin focalizarea unui puls laser ultra-scurt, generat de sistemul laser de 1PW, intr-o proba de sticla de siliciu. Latimea de banda spectrala a fasciculului de banda larga poate fi variata prin utilizarea de materiale cu indici de refractie neliniari diferiti. Pentru a obtine pulsuri de banda larga cu spectre diferite In cadrul proiectului au fost achizitionate materiale cu indici de refractie diferiti. Materialele achizitionate sunt din Safir, YAG si CaF2.

III. Sincronizarea spatio-temporala a pulsurilor laser la nivelul tinteii

Sincronizarea temporala dintre cele doua pulsuri este realizata cu ajutorul unei linii de intarziere optica motorizata pe care este amplasat un retroreflector. Pentru a putea pune in evidenta suprapunerea temporala a pulsurilor laser ultra-scurte a fost utilizat un cristal dublor (BBO) amplasat In planul de interactie a pulsurilor la nivelul tinteii asa cum este prezentat in Figura 6. Aparitia semnalului celei de-a doua armonici ca urmare a suprapunerii spatiale si temporale a celor doua pulsuri in cristalul dublor reprezinta pozitia de 0 (suprapunere temporala cu o rezolutie mai mica de 50fs). Semnalul armonicii a doua este monitorizat cu ajutorul unei camera CCD si este prezentat in Figura 7.

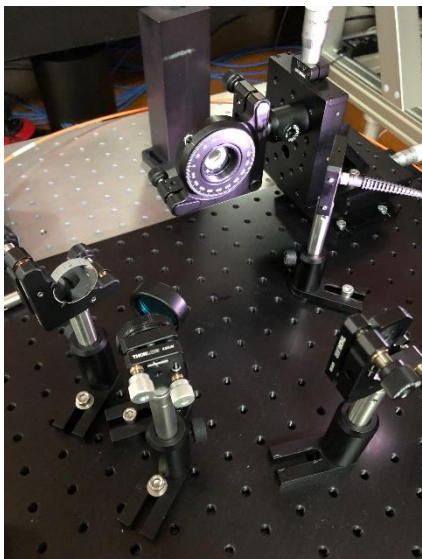


Figura 6. Sincronizarea temporală la nivelul probei



Figura 7. Semnalul armonicii a doua (400nm) se afla in mijlocul celor doua fascicule a caror lungime de unda este de 800nm

Sincronizarea spațială la nivelul țintei a fost monitorizată cu ajutorul unui microscop optic digital Microscop Digital Dino-Lite AF4115ZTL achiziționat în cadrul proiectului. În Figura 8 este prezentată o imagine obținută cu ajutorul microscopului optic și prezintă suprapunerea spațială a pulsurilor la nivelul țintei.

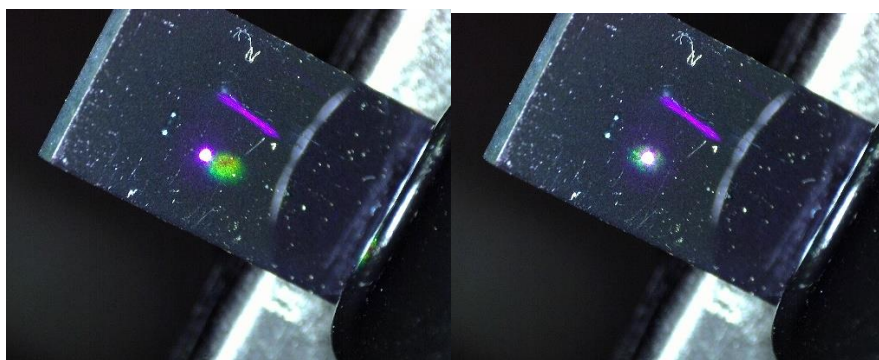


Figura 8. În partea din stânga sunt prezentate fasciculele laser atunci când nu sunt suprapuse spațial și în partea din dreapta sunt prezentate fasciculele laser atunci când sunt suprapuse spațial.

IV. Automatizarea montajului experimental prin dezvoltarea de aplicatii software in programul LabVIEW

Unul dintre obiectivele proiectului a fost dezvoltarea unui program in Labview pentru monitorizarea si achizitia in timp real a datelor experimentale. In Figura 9 este prezentata interfata grafica a aplicatiei dezvoltate in cadrul proiectului. Cu ajutorul aplicatiei sunt realizate urmatoarele operatii:

- controlul intarzierii temporale a pulsurilor laser la nivelul tinteii prin ajustarea pozitiei retroreflectorului amplasat pe tranzlatia motorizata;
- achizitia si monitorizarea spectrului de banda larga al fasciculului de proba. Spectrul este achizitionat cu ajutorul unui spectrometru OceanOptics HR400CG UV-NIR.
- monitorizarea suprapunerii spatiale a pulsurilor in planul tinteii
- monitorizarea semnalului armonicii a doua (400nm) pentru realizarea suprapunerii temporale a celor doua pulsuri
- salvarea datelor experimentale in timp real

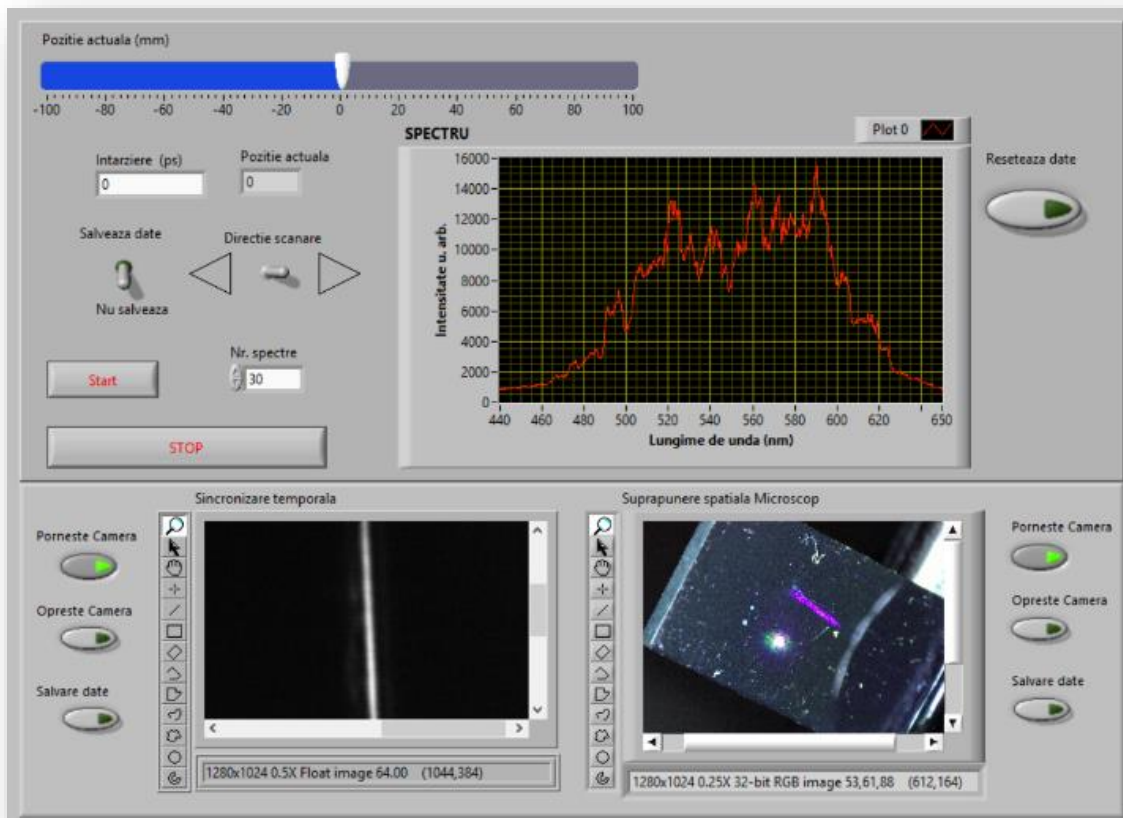


Figura 9. Interfata grafica a aplicatiei in LabVIEW dezvoltata pentru achizitia datelor in timp real

In aceasta faza a proiectului au fost realizate in proportie de 100% activitatile propuse in cadrul proiectului si anume:

- ***Dezvoltarea si implementarea unui sistem de detectie si caracterizare a absorbtiei tranzitorii, a filmelor subtiri perovskitice, in timp real***
- ***Sincronizarea spatio-temporala a pulsurilor laser la nivelul tintei***
- ***Automatizarea montajului experimental prin dezvoltarea de aplicatii software in programul LabVIEW***

Referinte:

[1] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nature*, vol. 187, no. 4736, pp. 493–494, Aug. 1960.

[2] D. Strickland and G. Mourou, "Compression of amplified chirped optical pulses," *Opt. Commun.*, vol. 56, no. 3, pp. 219–221, Dec. 1985.

[3] F. Haydous et al., "Rolling dopant and strain in Y-doped BiFeO₃ epitaxial thin films for photoelectrochemical water splitting," *Sci. Rep.*, vol. 8, Oct. 2018.

[4] Wu, Y.-J. et al., *Pressure effect on structural and vibrational properties of Y-substituted BiFeO₃*. *J. Phys. Condens. Matter*. doi:10.1088/0953-8984/25/36/365401

[5] Fan, Z., et. al., (2014). *Structural Instability of Epitaxial (001) BiFeO₃ Thin Films under Tensile Strain*. *Scientific Reports*, 4(1). doi:10.1038/srep04631

[6] Scarisoreanu, N. D., et. al., (2016). *Joining Chemical Pressure and Epitaxial Strain to Yield Y-doped BiFeO₃ Thin Films with High Dielectric Response*. *Scientific Reports*, 6(1). doi:10.1038/srep25535

Director Proiect,
Dr. Cojocaru Victor Gabriel