

## Raport științific final proiect PD 84/2019

In proiectul “*Spectroscopie ultra-rapida rezolvata temporal pentru caracterizarea filmelor subtiri perovskitice*” (UTRSCofPTF) a fost propusa o noua abordare care ofera posibilitatea caracterizarii proprietatilor filmelor subtiri din materiale oxidice perovskitice prin metoda spectroscopiei ultra-rapide rezolvate temporal, folosind pulsuri laser ultra-scurte intr-o configuratie de tip „pump-probe”. Aceasta metoda combina doua domenii importante ale cercetarii, si anume: ingineria laserilor cu pulsuri ultra-scurte si caracterizarea proprietatilor filmelor subtiri. Totodata, aceasta abordare ofera o perspectiva unica asupra proceselor dinamice rapide, cu durate in domeniul fs-ps, ca urmare a imbinarii rezultatelor spectroscopiei optice cu imagistica spatio-temporala obtinuta cu ajutorul pulsurilor laser ultra-scurte, facând din aceasta metoda o modalitate de a diagnostica o varietate de fenomene asociate cu dinamica de transport si relaxare a purtatorilor de sarcina din structura nanomaterialelor. Scopul proiectului a fost de a dezvolta pentru prima data in Romania, in cadrul Institutului National de Fizica Laserilor, Plasmei si Radiatiei (INFLPR) un montaj experimental de spectroscopie optica rezolvata temporal, cu rezolutie temporală mai mica de 100fs, bazat pe utilizarea pulsurilor laser ultracurte generate de doua sisteme laser. Cele doua sisteme laser prezinta o tehnologie de amplificare a pulsurilor laser cu deriva de frecventa (CPA), si anume: sistemul laser TEWALAS ([http://cetal.inflpr.ro/newsite/tewalas\\_system](http://cetal.inflpr.ro/newsite/tewalas_system)), a carui putere maxima este mai mare de 15 TW si etajul de amplificare incipient al sistemului laser CETAL-PW ([http://cetal.inflpr.ro/newsite/pw\\_facility](http://cetal.inflpr.ro/newsite/pw_facility)). In cadrul proiectului propus se urmareste caracterizarea absorbtiei tranzitorii a filmelor oxidice perovskitice cu diferite grade de deformare structurala, obtinute prin tehnici de depunere asistata cu laserul, ceea ce va oferi informatii importante asupra modificarii proprietatilor optice in domeniul temporal fs-ps, ca urmare a excitarii optice.

## 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 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 . 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 BiFeO<sub>3</sub>. BiFeO<sub>3</sub> este materialul perovskit ideal pentru studierea acestor fenomene, deoarece are proprietatile fizice necesare precum: un bandgap scazut, este ferroelectric 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 spectroscopiei optica cu pulsuri laser ultrarapide, facand acest lucru un mijloc pentru diagnosticarea unei game largi de fenomene asociate transportului purtatorilor de sarcina si dinamiciei de relaxare In materiale la scara nanometrica.

### **Obiectivele proiectului au fost 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 ultrasculte.

## Implementarea proiectului

In prima faza a proiectului a fost proiectat montajul experimental, prezentat in Fig.1, necesar pentru a putea realiza experimente de *spectroscopie ultra-rapida rezolvata temporal pentru caracterizarea filmelor subtiri perovskitice*.

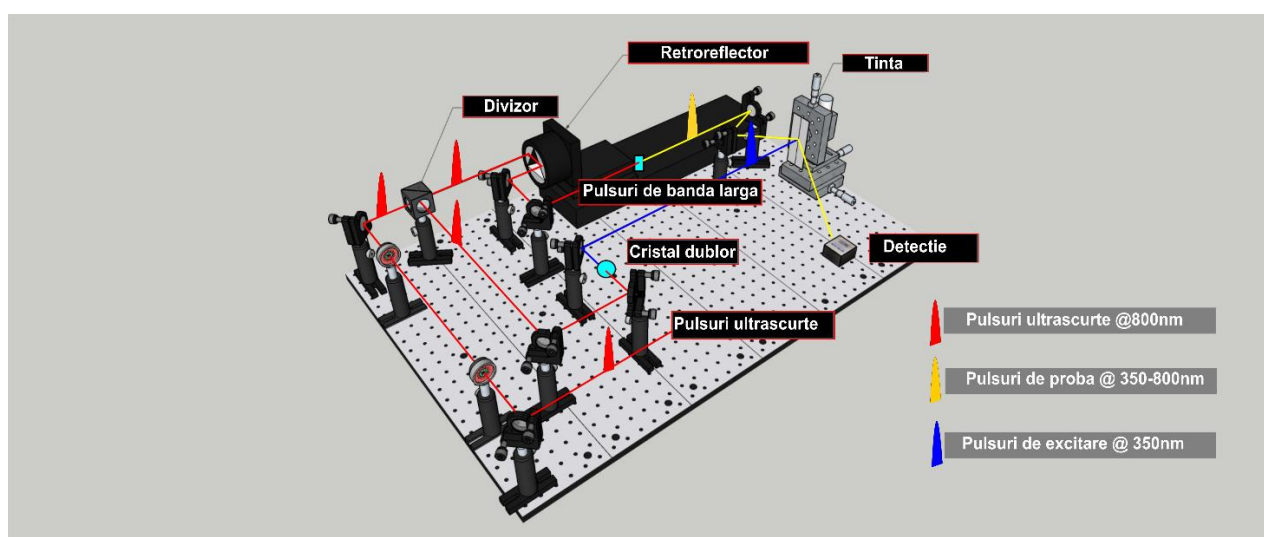
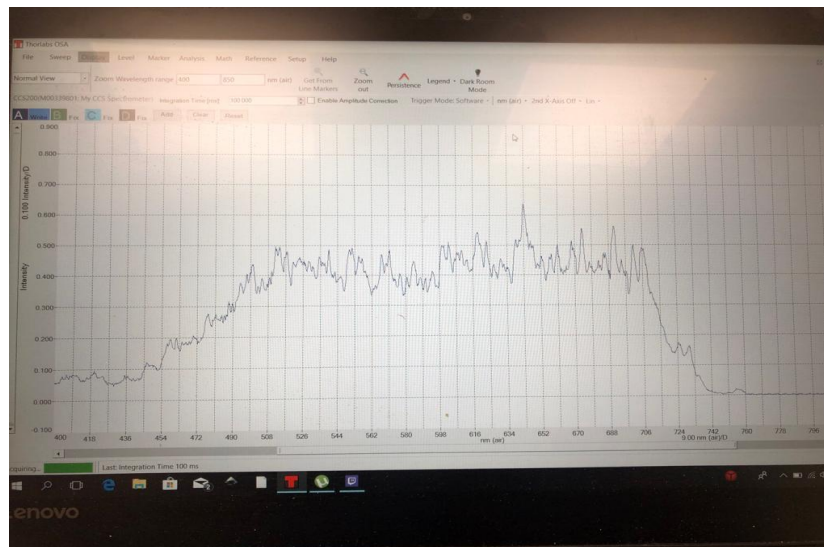


Fig.1 Montajul experimental propus pentru experimentele de spectroscopie ultra-rapida rezolvata temporal.

Asa cum este prezentat in Fig.1 pulsurile laser ultra-scurte (aproximativ 50 fs figurate cu rosu) generate de sistemele laser vor fi impartite in doua; ulterior, un puls va fi utilizat pentru generarea unui puls de banda larga (figurat cu galben) al carui spectru este cuprins in intervalul (450-750nm) 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 tinteii, decât fasciculul de proba deoarece produce modificari in structura filmelor subtiri de perovskit. 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.

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. In Fig. 2 este prezentat spectrul unui puls de banda larga (supercontinuu) obtinut prin focalizarea unui puls laser ultra-scurt, generat de sistemul laser de 15TW TEWALAS, 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 si CaF2.



*Fig.2 Spectru de banda larga obtinut la facilitatea laser TEWALAS*

Intârzierea temporală dintre cele două pulsuri va fi controlată cu ajutorul unei linii de întârziere optică motorizată pe care este amplasat un retroreflector. Suprapunerea temporală a pulsurilor laser ultra-scurte va fi obținută într-un cristal dublor (BBO) amplasat în zona de interacție a pulsurilor la nivelul tinte așa cum este prezentat în Fig.3. Semnalul celei de-a doua armonici ce poate fi observat în mijlocul celor două pulsuri fundamentale, generate de sistemul laser TEWALAS, reprezintă o suprapunere temporală a pulsurilor cu o rezoluție mai mică decât durata pulsurilor ultrascurte (50fs) utilizate.

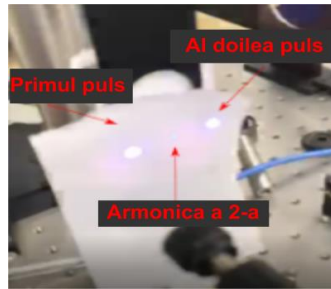


Fig.3. Sincronizarea temporală a pulsurilor ultra-scurte

Filmele subțiri din material perovskit sunt excitate optic cu un puls ultra-scurt și modificările obținute în urma excitației optice sunt investigate, la intervale scurte de timp (fs-ps), cu ajutorul unui puls ultra-scurt de bandă largă. După interacția pulsului de pompaj cu filmul subțire, se măsoară intensitatea pulsului de probă. Conform legii absorbției, intensitatea pulsului de probă obținută pe ținta excitată este:

$$I_{exc} = I_0 * 10^{-A_{exc}} \quad (1)$$

$I_0$  reprezintă intensitatea pulsului incident folosit pentru excitația optică a probei și  $A_{exc}$  reprezintă absorbția probei excitate.

În mod analog, când pulsul nu este excitat

$$I_{noexc} = I_0 * 10^{-A_{noexc}} \quad (2).$$

Împărțind ecuația (2) la (1) și prin logaritmare a ambelor părți ale ecuației, este obținută relația:

$$\Delta A \equiv A_{exc} - A_{noexc} = \lg \frac{I_{noexc}}{I_{exc}} \quad (3)$$

Conform relației (3) pentru a înregistra modificările în absorbție induse de pulsul de excitație optică, nu este nevoie să măsurăm intensitatea pulsului incident  $I_0$ . Intensitatea pulsurilor de probă va fi măsurată folosind sisteme de detecție adecvate astfel încât întregul spectru poate fi înregistrat simultan. Semnalul ce pune în evidență absorbția tranzitorie a probei ca rezultat al excitației optice este în funcție de timpul de întârziere dintre cele două pulsuri și lățimea de bandă spectrală a pulsului de probă.

$$\Delta A = \Delta A(t, \lambda) \quad (4)$$

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

- Proiectarea si implementarea montajului experimental utilizat pentru spectroscopie ultra-rapida;
- Generarea si caracterizarea pulsurilor de banda larga utilizate ca pulsuri de proba;

In cadrul acestei etape a fost implementat montajul optic experimental, proiectat in prima etapa a proiectului, pentru analiza absorbtiei tranzitorii a filmelor subtiri 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 tintei. 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 perovskit.

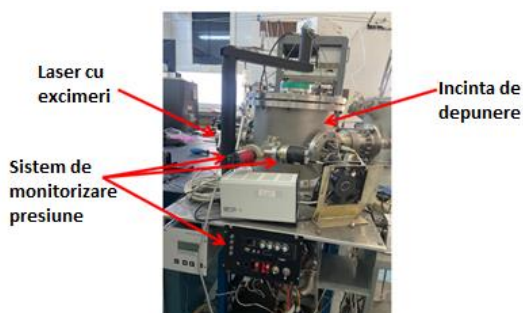
## Descrierea stiintifica si tehnica

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

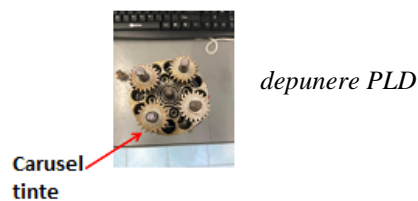
- I. au fost obtinute si caracterizate din punct de vedere morfologic filme subtiri din material perovskit.
- II. a fost realizat montajul experimental pentru spectroscopie ultrarapida rezolvata temporal
- III. a fost realizata o aplicatie software in programul Labview pentru automatizarea montajului 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 ( $\text{BiFeO}_3$  - 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.



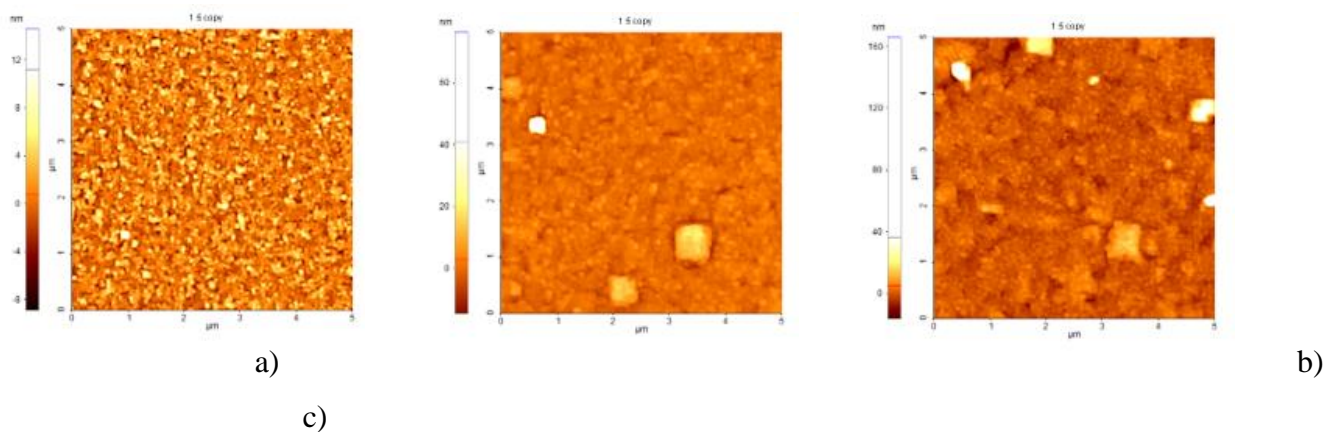
Aceste materiale perovskitice au fost crescute pe substraturi monocristaline de titanat de strontiu dopat cu niobiu (STON) cu constante de retea similare (3,91Å pentru STON, 3,94Å pentru BYFO 3,96 pentru BFO ), grosimea acestora fiind unul dintre parametrii experimentali ce a fost variat. Sistemul de 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.

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

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



**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).

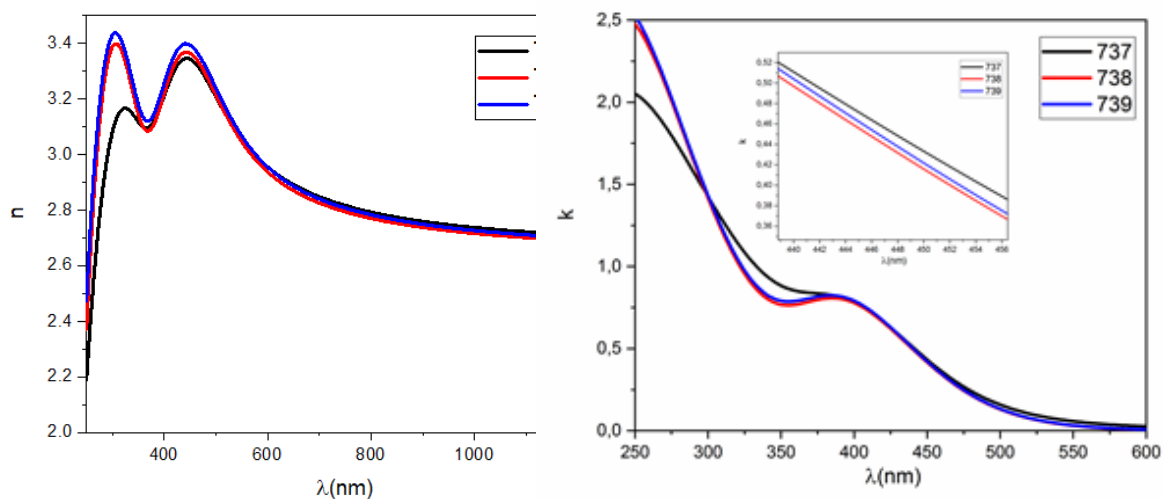
Din punct de vedere al indicilor de refractie, pentru toate cele trei probe au fost obtinute valori caracteristice acestui tip de material, respectiv:

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.



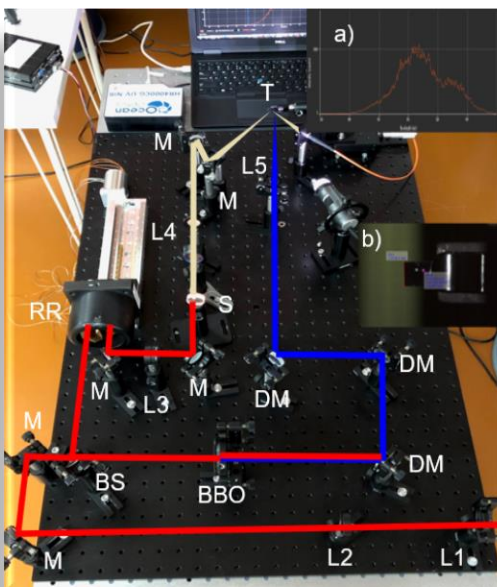
**Figura 4.** Valorile indicilor de refractie si ai coeficientilor de absorbtie pentru probele de BFO/BYFO/STON

## **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 tinte, 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.

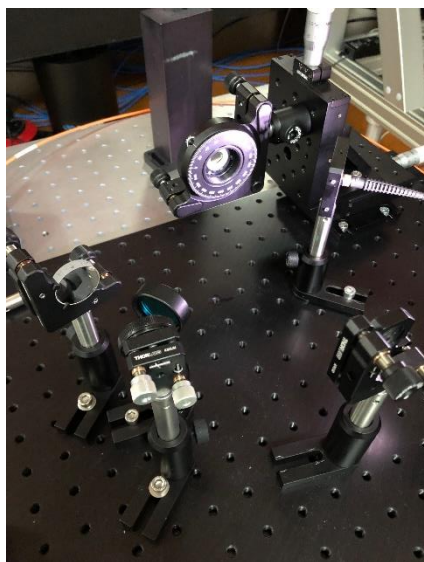


**Figura 5.** *Montajul experimental pentru spectroscopie ultra-rapida rezolvata temporal. M-oglinzi metalice, L1-L5 lentile, DM- oglinzi dicroice 400/800, BS-divizor de fascicul, BBO-cristal dublor, T-tinta, a) spectrul fasciculului de proba, b) imagine a tinteii obtinuta cu ajutorul microscopului optic.*

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 tinte***

Sincronizarea temporală dintre cele două pulsuri este realizată cu ajutorul unei linii de întârziere optică motorizată pe care este amplasat un retroreflector. Pentru a putea pune în evidență suprapunerea temporală a pulsurilor laser ultra-scurte a fost utilizat un cristal dublor (BBO) amplasat în planul de interacție a pulsurilor la nivelul țintei așa cum este prezentat în Figura 6. Apariția semnalului celei de-a doua armonici ca urmare a suprapunerii spațiale și temporale a celor două pulsuri în cristalul dublor reprezintă poziția de 0 (suprapunere temporală cu o rezoluție mai mică de 50fs). Semnalul armonicii a doua este monitorizat cu ajutorul unei camere CCD și este prezentat în Figura 7.

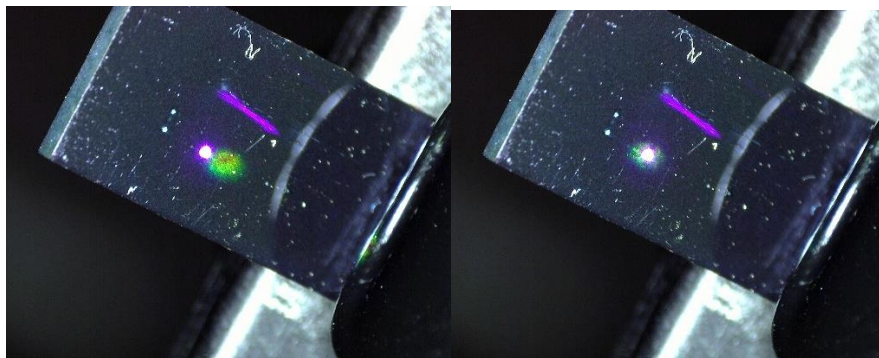


**Figura 6.** *Sincronizarea temporală la nivelul probei*



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

Sincronizarea spatiala la nivelul tinteii a fost monitorizata cu ajutorul unui microscop optic digital Microscop Digital Dino-Lite AF4115ZTL achizitionat in cadrul proiectului. In Figura 8 este prezentata o imagine obtinuta cu ajutorul microscopului optic si prezinta suprapunerea spatiala a pulsurilor la nivelul tinteii.

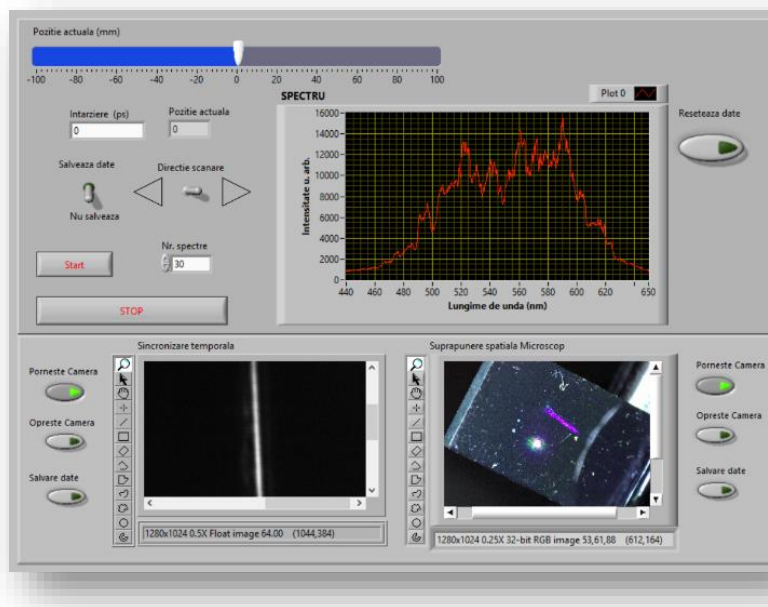


**Figura 8.** *In partea din stanga sunt prezentate fasciculele laser atunci cand nu sunt suprapuse spatial si in partea din dreapta sunt prezentate fasciculele laser atunci cand sunt suprapuse spatial.*

#### 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*

In cadrul proiectului a fost realizat un experiment ce a avut ca scop largirea spectrala a pulsurilor laser ultracurte ca urmare a interactiei acestora cu filme subtiri polimerice (cyclic olefin polymer-COP, marca ZeonorFilm™) si tinte subtiri de sticla (fused silica - FS). Au fost facute studii comparative pentru a evidentia care din cele doua materiale ofera cea mai mare largire spectrala si ulterior cea mai scurta durata de puls.

### **Raspunsul neliniar al filmelor subtiri folosite**

Dependenta de intensitate neliniara a indicelui de refractie a materialelor  $n(t) = n_0 + n_2 \cdot I(x, t)$  depinde de intensitatea pulsului  $I$  care este dependenta de timp si da nastere la automodularea de faza (SPM) pe masura ce pulsurile laser se propaga pe o lungime de interactiune  $\Delta z$  intr-un material, datorita schimbarii rapide a intensitatii pe durata pulsului. In cazul unui fascicul cu profil plat, in care variatia spatiala a intensitatii pulsului este minimizata, deplasarea spectrala indusa  $\delta\omega_{rel}$  in raport cu frecventa fundamentala  $\omega_0$  este de asteptat sa fie uniforma de-a lungul profilului de intensitate al pulsului si este derivata din definitia frecventei unghiulare instantanee  $\omega(t) = \omega_0 + \delta\omega_{rel}(t)$ . Deplasarea spectrala este astfel de asteptat sa fie proportionala cu  $\frac{\partial I}{\partial t}$  prin definitia lui  $\omega(t) = \frac{d\phi}{dt}$ , unde  $\phi = \omega_0 t - kz$  pentru vectorul de unda  $k = k_0 n(t)$ , sau

$$\delta\omega_{rel}(t) = \omega(t) - \omega_0 = \frac{d\phi}{dt} - \omega_0 = k_0 n_2 \frac{dI(t)}{dt} \Delta z$$

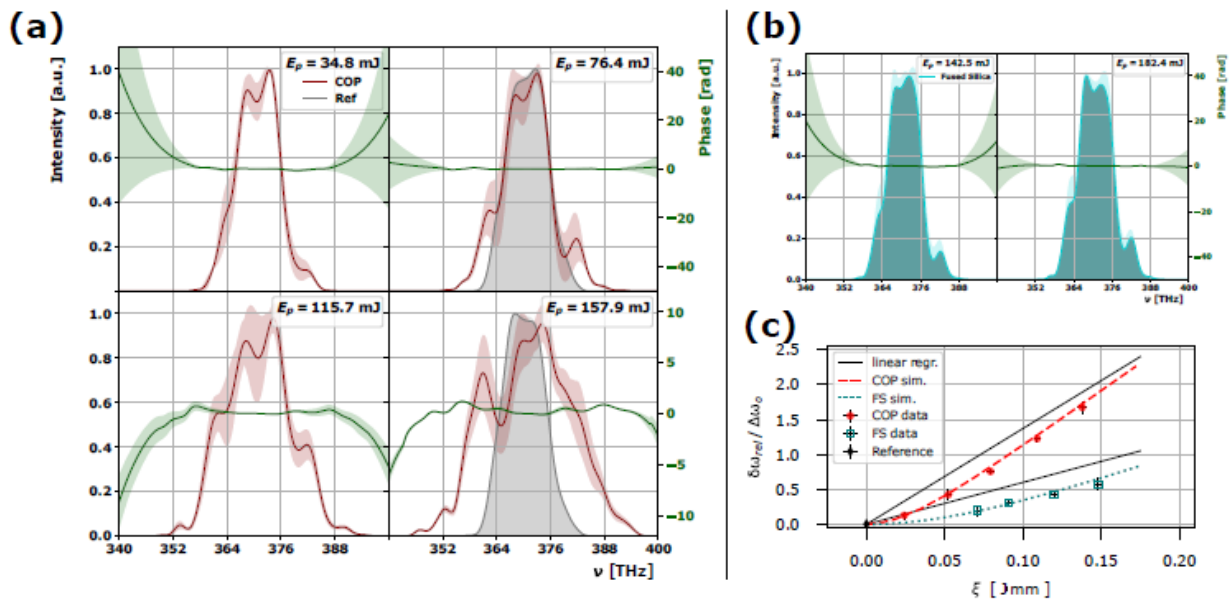
Deoarece intensitatea pulsului are o anvelopa temporală Gaussiană, este de asteptat ca variatia in timp a profilului de intensitate a pulsului sa varieze deoarece  $\frac{dI(t)}{dt} \sim I_0/\tau_p$ , unde intensitatea de vârf este



estimata prin energia pulsului de intrare  $E_p$ , durata pulsului  $\tau_p$ , si aria efectiva a pulsului  $A_p$  prin relatia  $I_0 \propto E_p/(\tau_p \cdot A_p)$  [1]. O estimare a largimii de banda dupa extinderea spectrala poate fi apoi estimata din Eq. 1 in ceea ce priveste cantitatile de fascicul usor masurate,

$$\delta\omega_{rel} = k_0 n_2 z \left. \frac{dI(t)}{dt} \right|_{max} \propto \frac{k_0 n_2}{\tau_p^2 A_p} (E_p \cdot \Delta z)$$

Este investigat raspunsul COP, mentinând constanta cantitatea de film la sase treceri si variind energia pulsului pentru a vedea raspunsul la schimbarea intensitatii laser. Amplitudinea spectrala a pulsului (rosu) si faza (verde) masurate cu WIZZLER sunt prezentate in Figura 3(a) ca o functie a energiei de intrare. Când este disponibil, spectrul de referinta este suprapus pe fundal gri. Acesta din urma a fost masurat cu FRM indepartat din linia fasciculului; sunt disponibile doar doua puncte de energie ( $E_p = 78,7$  mJ si  $E_p = 157,9$  mJ), cu valori ale energiei pulsului similare cu cele folosite la filmele COP.



Fazele pentru spectrele de referinta sunt plate, deoarece compresorul a fost ajustat in timpul experimentului pentru a furniza durata optimizata a pulsului. Curbele corespund valorilor medii. Banda umbrita indica incertitudinea estimata ca fiind jumătate din abaterea maxima dintre masuratori.

**Figura 3.** Spectrele masurate si raspunsul de faza al pulsului care trece prin sase straturi de film COP sunt prezentate in (a). Energia pulsului creste de la stanga sus la dreapta jos, corespunzator cu 35 mJ, 76 mJ, 116 mJ si, respective 158 mJ. Suprapuse in gri sunt spectrele originale masurate fara material

prezent în calea fasciculului. În (b), sunt prezentate spectrele și faza măsurate folosind o placă de siliciu topită (FS). Raspunsul măsurat al filmului COP este comparat cu FS în (c). Latimea de bandă indusă ( $\delta\omega_{rel}$ ) în raport cu latimea de bandă de referință inițială  $\Delta\omega_0$  a pulsului de intrare este prezentată față de parametrul  $\xi$ . O regresie liniară efectuată asupra celor două seturi de date este suprapusă măsurătorilor (linie continuă), precum și rezultatelor obținute din simulări (linii întrerupte).

Latimea de bandă a pulsurilor și valorile duratei sunt date în Tabelul 1 în funcție de energia de intrare  $E_p$ . Pentru fiecare măsurătoare, latimea de bandă a pulsului este calculată ca RMS al spectrului  $\Delta\nu_\sigma$ . Pentru fiecare punct de energie, valoarea medie este apoi calculată, iar incertitudinea acesteia este estimată ca jumătate din abaterea maximă. O potrivire gaussiană este suprapusă duratei pulsului reconstruită, iar FWHM extras împreună cu incertitudinea de potrivire sunt utilizate pentru a estima durata pulsului  $\tau_p$ . Parametrii pulsului sunt prezentați și în funcție de variabila de scalare  $\xi \equiv E_p \cdot \Delta z$ ,

Film	$E_p$ [mJ]	$\xi$ [J · mm]	$\Delta\nu_\sigma$ [ $\pm 0.4$ , THz]	$\Delta\lambda_{FWHM}$ [ $\pm 2.$ , nm]	$\tau_p$ [fs]
NA	all	–	4.1	21.	45.5
COP	35	0.025	4.6	24.	43.3
COP	76	0.054	5.9	30.	32.6
COP	116	0.081	7.2	37.	29.4
COP	158	0.112	9.2	47.	23.4
FS	143	0.071	4.9	25.	39.8
FS	182	0.091	5.4	28.	36.3
FS	240	0.120	5.9	30.	31.9
FS	296	0.148	6.4	33.	29.0

$\Delta z$  fiind grosimea tinte în milimetri. Creșterea (scăderea) așteptată este văzută în tendința pentru latimea de bandă (durata pulsului) ca o funcție a creșterii energiei pulsului de intrare cu o cantitate fixă de material. Durata pulsului rezultată de 23 fs este jumătate din durata pulsului inițial de 45 fs în cazul cu cea mai mare energie, cu puține modificări în fascicul.

**Tabelul 1.** Parametrii de puls măsurați pentru pulsul de referință fără film instalat (NA), 6× COP cu grosimea efectivă totală de 0,69 mm și plachete de siliciu (FS).

Majoritatea acestor parametri ( $f(k_0\tau_p A_p)$ ) depind de condițiile laserului și rămân constante pe tot parcursul experimentului, cu excepția energiei variate a pulsului de intrare  $E_p$  și a distanței de

interactiune  $\Delta z$  datorita grosimii materialului. Acest lucru simplifica dependenta multivariata de largirea spectrala a Ecuatiei 1 prin studierea largimii spectrale in functie de variabila  $\xi \equiv E_p \cdot \Delta z$ ,

$$\delta\omega_{rel} \propto \frac{k_0}{\tau_p^2 A_p} \cdot n_2 \cdot (E_p \cdot z) \equiv C_L \cdot n_2 \cdot \xi$$

Din ecuatia simplificata 3, se asteapta o dependenta liniara a deplasarii frecventei in raport cu  $\xi$  din aproximarea presupusa. Panta poate fi separata in doi factori,  $n_2$  dependent de material si factorul constant  $C_L$  care depinde de geometria pulsului laser  $m = C_L \cdot n_2$ . Aceasta demonstreaza ca largimea spectrala masurata pentru un anumit material ar trebui sa se potriveasca cu o linie dreapta in raport cu variabila  $\xi$ . Panta  $m$  a regresiei liniare este astfel proportionala cu  $n_2$  pentru un material dat. Parametrul necunoscut  $n_2$  al COP poate fi apoi estimat prin compararea pantei extrase  $m$  a raspunsului COP cu cea a materialului bine cunoscut siliciu (FS),  $= m_{COP}/m_{FS} = n_2^{COP}/n_2^{FS}$ . Spectrul si faza au fost astfel masurate utilizand o singura placa de siliciu cu grosimea de 0,5 mm la incidenta normala; doua exemple de spectre sunt prezentate in Figura 3(b) pentru diferite valori ale energiei pulsului, iar parametrii masurati sunt, de asemenea, prezentati in Tabelul 1.

Deplasarea spectrala maxima relativa datorata SPM ( $\delta\omega_{rel}$ ) este aproximata din experiment scazand latimea de banda de referinta initiala ( $\Delta\omega_0$ ) din latimea de banda masurata dupa SPM ( $\Delta\omega_{spm}$ ):  $\delta\omega_{rel} = \Delta\omega_{spm} - \Delta\omega_0$ . Comparatia deplasarii spectrale relative masurate pentru sase treceri de COP la o grosime de 0,1 mm ( $6 \times COP$ ) cu o placa de siliciu la incidenta normala este prezentata in Fig. 3(c). Raspunsul filmului COP este semnificativ mai mare decat cel al siliciului. O regresie liniara este efectuata pe cele doua seturi de date si suprapusa masuratorilor sub forma de linii negre din Fig. 3(c). Raportul pantelor extrase din potrivirile liniare ale COP la datele de siliciu ( $m_{COP}/m_{FS} = 2.3 \pm 0.1$ ) ofera acces la  $n_2^{COP}$  folosind valoarea cunoscuta pentru siliciu,  $n_2^{FS} = 2.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{TW}$  [2]. Prin urmare, valoarea  $n_2$  pentru COP poate fi estimata a fi  $n_2^{COP} = (2.3 \pm 0.2) n_2^{FS}$ ,

$$n_2^{COP} = (5.5 \pm 0.6) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$$

Estimarea simplificata utilizata pentru largimea spectrala relativa este o functie liniara a lui  $\xi$  si este prezentata in Figura 3(c) prin liniile negre solide cu panta extrasa pentru a nu se potrivi bine cu datele. Valoarea estimata a  $n_2^{COP}$  este apoi utilizata in simularile bazate pe pachetul de optica neliniara Python

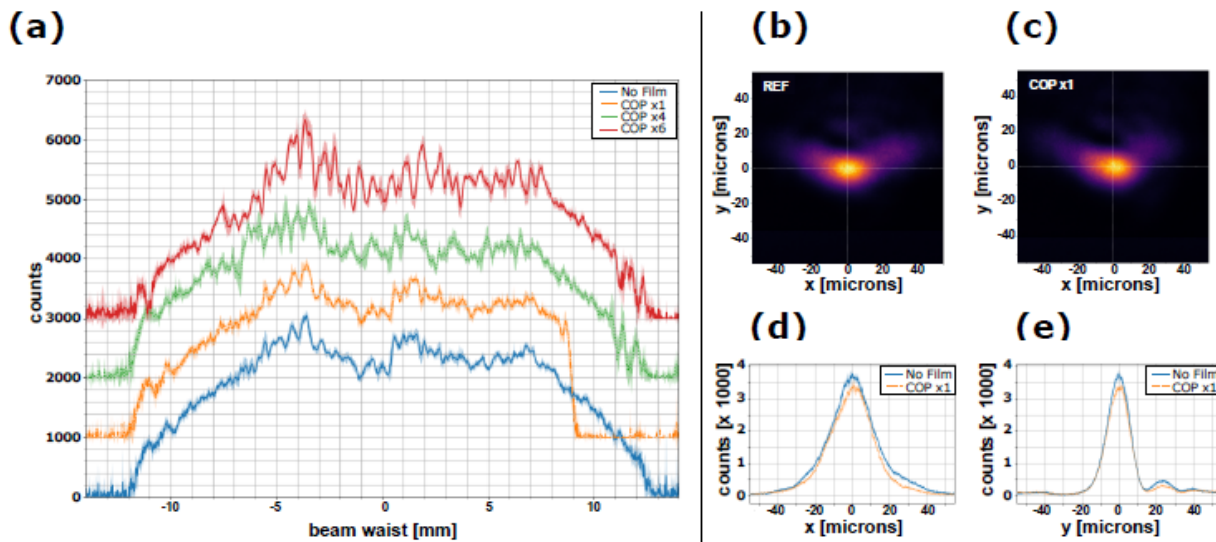
pyNLO [3] si suprapusa pe datele experimentale din Figura 3(c) ca linii intrerupte. Simularea este capabila sa demonstreze mai bine comportamentul observat utilizand valorile respective pentru  $n_2$  si luand in considerare pierderea de reflexie la fiecare suprafata datorita unghiului de incidenta ( $\theta_i$ ) cu fiecare film. Transmisia pentru o suprafata este calculata folosind ecuatiile Fresnel tipice pentru lumina p-polarizata ( $T(\theta_i) = 1 - R_p(\theta_i)$ ). Primele cinci filme COP au fost masurate cu  $\theta_i = 50^\circ$  ( $T = 0.99$ /suprafata), in timp ce din cauza constrangerilor de spatiu filmul final a fost redus astfel incat  $\theta_i = 23^\circ$  ( $T=0.93$ /suprafata). Intregul set de sase filme ar trebui sa aiba ca rezultat o transmisie totala,  $T_{tot} = (0.99)^{10} \times (0.93)^2 = 0.78$ . In general, fiecare film are o transmisie totala de 98% si daca filmul final ar fi fost la un  $\theta_i$  similar, atunci  $T_{tot} = (0.99)^{12} = 0.89$  pentru setul de sase filme. Pentru un film singular FS la incidenta normala,  $T_{tot} = 0.96$ .

### **Profilul spatial fasciculului laser in urma interactiei pulsurilor ultra-scurte cu filmele subtiri polimerice de COP**

Cu camera care monitorizeaza campul apropiat pentru a detecta deteriorarea filmului subtire, trebuie luata in considerare capacitatea de a caracteriza dezvoltarea procesului de multi-filamentare din cauza instabilitatilor de modulatie din fascicul. In teoria castigului de instabilitate a modulatiei bazata pe undele in stare de echilibru, dimensiunea caracteristica,  $d$ , ar trebui sa creasca exponential in timpul propagarii pana la atingerea iesirii materialului sau pragul de deteriorare indusa de laser (LIDT) al materialului. Cand puterea de varf a pulsului depaseste puterea critica  $P_{cr} = 3.79\lambda_0^2/(8\pi n_0 n_2)$  ( $\sim 1.2$  MW pentru COP la 810 nm), pulsurile intense cu moduri super-gaussiane sunt susceptibile la multi-filamentare prin instabilitatea modulatiei initiata de zgomot in profilul fasciculului [44,45].

Marimea caracteristica pentru amplificarea maxima a MI este data de parametrul  $d \approx \left(\frac{2\pi P_\sigma}{I_0}\right)^{1/2}$  care, in cazul COP la  $I_0 \approx 1.4 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>, ofera o dimensiune aproximativa a caracteristicii  $d \approx 23$   $\mu$ m [6], care este mai mic decat sistemul de camp apropiat este capabil sa rezolve (46  $\mu$ m cu doi pixeli). Imaginile de profil vor trebui dezvoltate in continuare pentru a captura mai bine dimensiunile esentiale ale caracteristicilor in raport cu primele etape de deteriorare. In Fig. 4(a), modificarea discreta a materialului cu treceri suplimentare ale filmului variaza de la o referinta fara pelicula, un

singur film de 0.1 mm grosime, filme de  $4 \times 0.1$  mm grosime si filme de  $6 \times 0.1$  mm grosime aratand dezvoltarea a mult zgomot in ultimele treceri prin film. Cand a aparut deteriorarea materialului sau decolorarea, aceasta a aparut in trecerea finala a filmului, astfel incat deplasările parțiale ale materialului sunt suficiente pentru a reimprospata filmul.

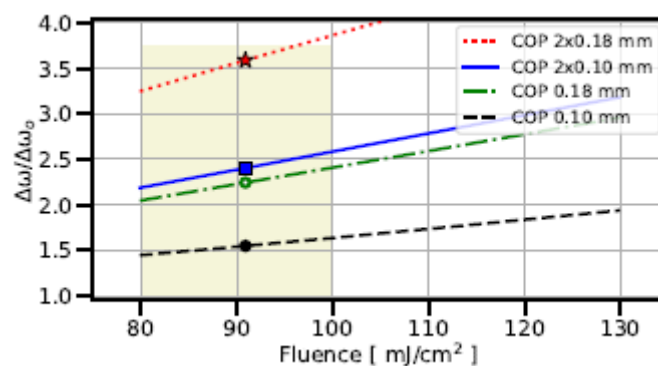


**Figura 4.** Profilul fasciculului cu film COP. In (a) iesirile liniei centrale din imaginile din campul apropiat sunt comparate cu numarul tot mai mare de treceri de film de jos in sus: fascicul de referinta (fara film); o singura pelicula de 0.1 mm (care arata taierea abrupta in fascicul datorita montarii);  $4 \times 0.1$  mm; si, respectiv,  $6 \times 0.1$  mm. Energia de intrare este mentinuta la 160 mJ. In (b) focalizarea REF este afisata fara film subtire in fascicul, in timp ce (c) arata focalizarea dupa ce filmul  $1 \times$  COP [0.1 mm] este plasat in fascicul. In (d), este prezentata comparatia cu/fara film in locul liniei orizontale de iesire, in timp ce (e) compara aceeasi energie de-a lungul axei verticale.

Deoarece studiul spectral multipass a fost efectuat cu un grad de calitate optica mai scazut al COP, focalizarea de la un singur film COP de inalta calitate este, de asemenea, luata in considerare pentru a demonstra efectul asupra focalizarii fasciculului. Imaginile de focalizare tipice fara film (Ref) si cu un singur film ( $\text{COP} \times 1$ ) sunt prezentate in (b) si, respectiv, (c) din Figura 4. Iesirile de linie care compara directiile orizontale si verticale sunt date in (d) si (e) din Figura 4. Focalizarea nu este optimizata chiar inainte de introducerea filmului, dar nu exista o schimbare semnificativa in structura focalizarii odata cu includerea filmului. Detaliile profilurilor ar trebui clarificate in studii ulterioare prin implementarea unei oglinzi deformabile pentru o focalizare initiala imbunatatita, filme optice de

calitate superioara si un ansamblu imagistic dedicat caracterizarii spatiale a fasciculului laser cu o rezolutie mai buna.

Rezultatele acestor studii, care masoara compresia de la 45 fs pana la 23 fs la o fluenta a pulsului similara cu laserele PW de la ELI-NP, indica obtinerea compresiei cu cel putin un factor de doi pentru pulsurile cu putere de varf care contin energii de ordinul Joulilor. Acest lucru va imbunatati capacitatile noilor generatii de tehnologie laser de inalta energie prin comprimarea pulsurilor curente de 25 fs printr-un factor similar [4]. Scalabilitatea filmului COP pana la un diametru de 1 m face ca acest material sa fie potrivit pentru implementarea la incidenta normala, sau chiar la unghi Brewster, pentru diametrele mari ale fasciculului sistemelor de 10 PW, de exemplu diametrul fasciculului de 55 cm la iesirea HPLS 10 PW. Simularile cresterii rezultate a latimii de banda pentru un puls cu o durata de 25 fs la fluentele corespunzatoare pentru sistemul laser HPLS 10 PW din cadrul ELI-NP sunt prezentate in Figura 5. Deoarece pulsul incepe la 25 fs, in comparatie cu 45 fs din cadrul experimentelor de la LASERIX, este necesar mai putin material. Simularea indica faptul ca trecerea de o data sau de doua ori prin filme cu grosimea de 0.10 mm sau 0.18 mm (etichetate in figura ca COP 0.10 mm COP 0.18 mm, COP 2 × 0.10 mm, respectiv COP 2 × 0.18 mm) este de asteptat sa se obtina o largire spectrala semnificativa, chiar suficienta pentru a suporta un puls cu o durata de sub 10 fs.



**Figura 5.** Raspunsul simulat al filmului COP obtinut dintr-o simulare 1-D in PyNLO pentru o durata initiala a pulsului de 25 fs. Cresterea indusa latimii de banda ( $\Delta\omega$ ) in raport cu latimea de banda de referinta initiala  $\Delta\omega_0$  a pulsului de intrare este prezentata in raport cu fluenta pulsului pentru exemple

cu un singur film si cu doua filme. Regiunea umbrita evidentiaza valorile care corespund fluentelor pulsului relevante de 80 - 100 mJ/cm<sup>2</sup>. Punctele corespund la latimi de banda care accepta durate de puls ftl de 17,75 (•), 12,75 (◦), 12,0 (■), 8,25 (★) fs.

Ca un exemplu de design optimizat pentru un compresor COP, un puls cu durata de 25 fs care interactioneaza cu doua treceri ale unei pelicule de 0.18 mm grosime de COP la unghiul Brewster produce o latime de banda care accepta un puls cu o durata mai mica de 9 fs cu o mica compensare de numai -70 fs<sup>2</sup> in GDD. Aceasta valoare reduce provocarile pentru productia de oglinzi cu chirp si sugereaza, de asemenea, posibilitatea de a le inlocui cu oglinzi de banda larga conventionale cu GDD rezidual negativ. O alta posibilitate este utilizarea unei a doua placi subtiri cu grosimea de ordinul lungimii de unda in reflexie [4]. Deoarece designul consta din doar doua treceri, transmisia totala este de asteptat sa fie  $T_{tot} = (0.99)^4 = 0.96$ . Astfel de implementari ar permite pulsuri cu putere de varf mai mare de 20 PW.

Filmele termoplastice extrudate de calitate optica, cum ar fi COP, demonstreaza un potential foarte promitator pentru manipularea neliniara a fasciculelor de inalta energie cu diametre mari. Polimerul prezinta o uniformitate mai mare in grosime pentru un cost mult mai redus decat multe sticle, sau alte materiale rigide, la aceste dimensiuni. Rolele de film pot fi montate folosind un dispozitiv FRM pentru utilizare pe termen lung in cazul in care eventuala degradare necesita reimprospatarea materialului. O versiune extinsa a configuratiei poate fi demonstrata cu tehnologia existenta si, in combinatie cu gestionarea dispersiei adecvata si mai putin constransa, poate oferi acces practic la pulsuri cu putere de varf care depaseste 20 PW. Aceasta este o alternativa eficienta, alaturi de amplificarea neliniara [4] si metodele de combinare coerenta, pentru a genera lasere din clasa Exawatt.

Rezultatele obtinute in perioada derularii proiectului au fost trimise spre publicare la revista Photonics( factor de impact 2.536) , asteptandu-se decizia finala a editorului ca urmare a doua recenzii pozitive obtinute de la doi referenti.

## Bibliografie:

1. Lassonde, P.; Mironov, S.; Fourmaux, S.; Payeur, S.; Khazanov, E.; Sergeev, A.; Kieffer, J.C.; Mourou, G. High energy femtosecond 354 pulse compression. *Laser Physics Letters* 2016, 13, 075401. doi:10.1088/1612-2011/13/7/075401. 355 Version June 21, 2022 submitted to *Photonics* 11 of 11
2. Taylor, A.J.; Clement, T.S.; Rodriguez, G. Determination of  $n_2$  by direct measurement of the optical phase. *Optics Letters* 1996, 21, 1812. doi:10.1364/ol.21.001812. 357
3. Hult, J. A Fourth-Order Runge – Kutta in the Interaction Picture Method for Simulating Supercontinuum Generation in Optical 358 Fibers 2007. 25, 3770–3775. 359
4. Bespalov, V.; Talanov, V. Filamentary Structure of Light Beams in Nonlinear Liquids. *ZhETF Pisma* 1966, 3, 471–476. 360
5. Rubenchik, A.M.; Turitsyn, S.K.; Fedoruk, M.P. Modulation instability in high power laser amplifiers. *Optics Express* 2010, 18, 1380–1388. doi:10.1364/OE.18.001380. 362
6. Voronin, A.A.; Zheltikov, A.M. Pulse self-compression to single-cycle pulse widths a few decades above the self-focusing 363 threshold. *Physical Review A* 2016, 94, 1–6. doi:10.1103/PhysRevA.94.023824. 364
7. Mironov, S.Y.; Wheeler, J.A.; Khazanov, E.A.; Mourou, G.A. Compression of high-power laser pulses using only multiple ultrathin 365 plane plates. *Optics Letters* 2021, 46, 4570. doi:10.1364/OL.438154. 366
8. Li, Z.; Kato, Y.; Kawanaka, J. Simulating an ultra-broadband concept for Exawatt-class lasers. *Scientific Reports* 2021, 11, 151. 367 Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, doi:10.1038/s41598-020-80435-6.

Director Proiect,  
Dr. Cojocaru Victor Gabriel