

Università degli Studi di Trieste

DIPARTIMENTO DI FISICA Corso di Laurea Triennale in Fisica

STUDIO DELLE DINAMICHE ELETTRONICHE IN UN CUPRATO SUPERCONDUTTORE TRAMITE ESPERIMENTI DI PUMP – PROBE A CORRELAZIONE DI FLUTTUAZIONI

Laureando: TOMMASO FAGOTTO Relatore: Prof. DANIELE FAUSTI

Correlatori: Dott.ssa ANGELA MONTANARO Dott. ENRICO MARIA RIGONI

ANNO ACCADEMICO 2020–2021

Introduzione

I superconduttori ad alta temperatura critica (HTSC) sono una classe di materiali soggetta a numerosi studi negli ultimi decenni. Fin dalla loro scoperta, nel 1986, si è cercato di comprendere le meccaniche che inducono il comportamento superconduttivo ad una temperatura molto più alta di quella predetta dall'attuale modello che spiega la superconduttività convenzionale. Tuttavia, non è ancora stato realizzato un modello completo che chiarisca le dinamiche di questo fenomeno. In questa tesi ci si propone di studiare e analizzare le proprietà ottiche di un campione di Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} (anche detto BSCCO), un superconduttore ad alta temperatura critica appartenente alla famiglia dei cuprati: in dettaglio, tramite tecniche di pump-probe e dell'innovativa spettroscopia a correlazione di fluttuazioni (*Noise Correlation Spectroscopy*, NCS), vogliamo studiare l'anisotropia della gap superconduttiva e delle dinamiche di rilassamento tramite scattering elettronico del campione quando eccitato con un impulso nel medio-infrarosso (MIR).

Nel capitolo 1 viene fatta un'introduzione sulla superconduttività, dalla sua scoperta, fino alla messa a punto di una teoria comprensiva, formulata da Bardeen, Cooper e Schrieffer, che ne spiega l'origine e i meccanismi, per poi passare ad una descrizione degli HTSC: ne viene discussa la loro struttura e il loro diagramma di fase. Infatti, in base alla temperatura ed al livello di drogaggio (di elettroni o di lacune), questi presentano delle fasi distinte con caratteristiche completamente diverse. Infine viene introdotto il concetto di anisotropia della gap superconduttiva, tipica dei cuprati.

Successivamente, nel capitolo 2, si parla della risposta dinamica del campione soggetto ad eccitazioni. Si parte con una breve descrizione della tecnica di pump & probe, per poi passare alla formulazione di un modello fenomenologico, le equazioni di Rothwarf-Taylor, che spieghi le dinamiche di rilassamento del campione. Sebbene queste equazioni siano valide solamente per superconduttori convenzionali, possono essere applicate agli HTSC con alcune approssimazioni, e rappresentano uno strumento fondamentale per studiare le dinamiche ultraveloci di rilassamento. Si discute quindi di come queste dinamiche cambiano a seconda dell'orientazione di pompa e probe. Nel capitolo 3 viene poi introdotto il concetto di *Noise Correlation Spectro*scopy (NCS), la sua utilità e i risultati già ottenuti per ottenere informazioni sullo spettro Raman di un campione di quarzo tramite l'utilizzo del coefficiente di Pearson.

Nel capitolo 4, vengono presentati i dati ottenuti tramite gli esperimenti di pump & probe, per misure di birifrangenza e di NCS, entrambe in varie configurazioni, dove studiamo le varie fasi del campione a seconda dell'orientazione dei due impulsi laser rispetto ad esso.

Nel capitolo 5, viene riassunto il lavoro di tesi ed i risultati ottenuti, con uno sguardo al futuro di questo campo di ricerca.

Indice

1	Sup	perconduttività ad alta temperatura critica	5
	1.1	Superconduttori ad alta temperatura critica: i cuprati	7
		1.1.1 Diagramma di fase	10
		1.1.2 Anisotropia della gap superconduttiva	11
2	$\mathbf{Ris}_{\mathbf{I}}$	posta dinamica del campione	13
	2.1	Pump & probe	13
	2.2	Equazioni di Rothwarf-Taylor	13
	2.3	Simmetrie del campione	15
	2.4	Risposta dinamica per eccitazioni nel medio-infrarosso (MIR) .	17
3	Noi	se Correlation Spectroscopy e setup sperimentale	20
	3.1	Noise correlation spectroscopy	20
	3.2	Coefficiente di Pearson	21
		3.2.1 Mappe di Pearson	22
	3.3	Apparato sperimentale	24
		3.3.1 Pulse shaping	26
		3.3.2 Setup del pulse shaper	27
	3.4	Risultati ottenuti tramite lo studio di un campione di quarzo .	29
4	Misure effettuate		31
	4.1	Dipendenza temporale della birifrangenza nelle diverse fasi	
		cristalline	31
	4.2	Dipendenza temporale delle correlazioni	34
5	Cor	nclusioni	42
A	Mo	dulazione dell'impulso di probe	44
в	SLN	A a cristalli liquidi	46
	B.1	LC-SLM bidimensionale	48

Capitolo 1

Superconduttività ad alta temperatura critica

La superconduttività fu scoperta oltre 100 anni fa, nel 1911, da Kamerlingh Onnes, mentre studiava la resistenza del mercurio alle temperature dell'elio liquido. Notò infatti che questa calava bruscamente alla temperatura di 4.2 K. Nei decenni successivi, questo effetto, chiamato "superconduttività", venne osservato in altri materiali.

Nel 1933, venne scoperto l'effetto Meissner: quando un metallo viene raffreddato in un debole campo magnetico, questo'ultimo è spontaneamente espulso appena si scende sotto ad una temperatura critica, come visualizzato in figura 1.1. L'effetto Meissner dimostra che un superconduttore è, in sostanza, un diamagnete perfetto.

Nel 1937, London propose che una supercorrente persistente è una proprietà del ground-state, che si ottiene quando la funzione d'onda del ground-state sviluppa una rigidità rispetto all'applicazione di un campo magnetico. L'idea di London si applica ad una funzione d'onda a molti corpi, ma originariamente era stata sviluppata utilizzando una funzione d'onda fenomenologica di singola particella $\psi(x)$, che oggi è chiamata parametro d'ordine. London notò che la corrente di probabilità contiene una componente "paramagnetica" e una "diamagnetica":

$$\vec{j} = \frac{\hbar e}{2im} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) - \left(\frac{e^2}{m}\right) \psi^* \psi \vec{A}$$

Nel ground-state, in assenza di un campo $(\vec{A} = 0)$, la corrente svanisce, perciò la funzione d'onda del ground-state ψ_0 deve essere uniforme. Normalmente, la funzione d'onda è molto sensibile alla presenza di un campo magnetico esterno, ma London dedusse che se la funzione d'onda non cambia con l'ordine lineare



Figura 1.1: Rappresentazione dell'effetto Meissner: a temperatura superiore a T_c , il campo magnetico attraversa il materiale, mentre a temperatura inferiore, questo viene espulso [1]

in un campo magnetico, $\psi(x) = \psi_0 + O(B^2)$, allora la corrente trasportata dallo stato uniforme è

$$\vec{j} = -\frac{e^2}{m} |\psi_0|^2 \vec{A} + \dots$$

L'equazione di London fornisce una naturale spiegazione per l'effetto Meissner. Per rendersene conto, si usa la legge di Ampère $\vec{j} = \mu_0^{-1} \nabla \times \vec{B}$, e si scrive l'equazione di London come:

$$\nabla \times \vec{B} = -\frac{1}{\lambda_L^2} \vec{A}, \qquad \left(\frac{1}{\lambda_L^2} = \mu_0 \frac{e^2}{m} |\psi_0|^2\right) \tag{1.1}$$

dove λ_L , definita nell'equazione a destra, è la "lunghezza di penetrazione di London". Prendendo il rotore dell'equazione, si ottiene

$$\nabla^2 B = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \tag{1.2}$$

Le soluzioni dell'equazione descrivono il comportamento del campo magnetico $B(x) \sim B_0 e^{\pm x/\lambda_L}$, che decade esponenzialmente quando entra nel metallo superconduttore, come osservato nell'effetto Meissner.

L'equazione di London non solo diede una spiegazione all'effetto Meissner, ma pose le basi per lo sviluppo di un modello che descrivesse la superconduttività: negli anni successivi, infatti, venne proposto che l'equazione di London fosse la conseguenza di uno stato quantistico coerente.



Figura 1.2: (a) Rappresentazione schematica di una coppia di Cooper, aggiunta al ground state di un gas di elettroni liberi. I due elettroni iniziali scatterano se si trovano nella regione d'energia $E_F < E_k$, $E_{k'} < E_F + \hbar \omega_D$. (b) Diagramma di Feynman dello scattering dei due elettroni mediato da un fonone [3]

Nel 1955, John Bardeen propose l'esistenza di una gap Δ nello spettro elettronico, che teneva conto della rigidità della funzione d'onda proposta da London, ma mancava un modello ed un meccanismo per la creazione di questa gap.

Questo avvenne qualche anno dopo, nel 1957, ad opera di Bardeen, Cooper e Schrieffer. La loro teoria, chiamata modello BCS in loro onore, spiegava il fenomeno della superconduttività con l'accoppiamento degli elettroni. Questo accoppiamento consiste nella formazione di un debole potenziale attrattivo tra due elettroni di spin opposto prossimi alla superficie di Fermi, che porta alla formazione di uno stato fondamentale elettronico separato dagli stati eccitati da una certa Δ . Questa interazione è mediata da un fonone e può essere descritta così: dati i due elettroni con vettori d'onda $\vec{k} e -\vec{k}$, uno dei due interagisce con il reticolo polarizzandolo, mentre il secondo risente di tale polarizzazione e tende a minimizzare la propria energia potenziale.

Avviene perciò un fenomeno di scattering, mediato da un fonone di momento $\hbar \vec{q}$, che può essere visualizzato con il formalismo dei diagrammi di Feynman in figura 1.2. Lo stato che si viene a formare non è altro che il parametro d'ordine introdotto da London, ed è un condensato bosonico, che prende il nome di coppia di Cooper [2].

1.1 Superconduttori ad alta temperatura critica: i cuprati

Sin dalla scoperta della superconduttività, i ricercatori hanno tentato di osservare questo fenomeno a temperature sempre più elevate. Nel 1986, Bednorz e Müller, osservarono un particolare ossido di rame, o cuprato, la



Figura 1.3: (a) Rappresentazione del piano Cu-O; (b) Rappresentazione degli orbitali nel piano [4]

cui resistenza scendeva di colpo a 0 alla temperatura di 35.1 K. L'accoppiamento elettrone-elettrone della teoria BCS è troppo debole per spiegare la superconduttività a questa temperatura, e il fenomeno deve essere per forza spiegato da un meccanismo diverso, del quale non si ha ancora una descrizione dettagliata. Dopo quella data, sempre più materiali appartenenti a questa famiglia di composti, i cuprati, vennero studiati e si notò che molti presentavano una temperatura critica particolarmente alta.

I cuprati hanno una struttura a strati: un piano superconduttivo CuO_2 , comune a tutta la famiglia di questi materiali, e dei piani isolanti che li separano, le cosiddette riserve di carica, la cui composizione chimica varia in base al materiale. Si ipotizza che il trasporto degli elettroni e i processi responsabili per la superconduttività ad alta T_c siano intimamente connessi con i piani CuO_2 . I cuprati possono essere suddivisi in famiglie in base a quanti piani di Cu-O sono presenti per cella. In ogni famiglia, la transizione di temperatura aumenta con l'aumentare del numero di strati. Il nostro campione di Bi-2212, comunemente chiamato BSCCO, come si osserva in figura 1.4, presenta due piani Cu-O per cella.

I piani di Cu-O, come mostrato nella figura 1.3(a) sono reticoli a scacchiera con quadrati di ioni O^{2-} con al centro uno ione Cu^{2+} . La cella unitaria è ruotata di 45° rispetto a questi quadrati. Il rame ha una configurazione elettronica $3d^9$. Se osserviamo la struttura tridimensionale, il rame forma con gli altri ossigeni una struttura CuO_6 , di forma ottaedrica. In questa configurazione, la lacuna si dispone nell'orbitale $d_{x^2-y^2}$, denominato così per la loro disposizione, come mostrato in figura 1.3(b). La struttura a strati dei cuprati porta ad una forte anisotropia nelle proprietà elettroniche.



Figura 1.4: Struttura del BSCCO [5]



Figura 1.5: Diagramma di fase per un cuprato [7]

1.1.1 Diagramma di fase

I cuprati, nello stato base, si comportano da isolanti di Mott, cioè materiali che la teoria a bande predice come conduttori, ma sperimentalmente mostrano proprietà isolanti: ciò è dovuto alla repulsione coulombiana, che viene trascurata nel classico approccio di teoria a bande. Inoltre, questi materiali hanno proprietà anti-ferromagnetiche. Quando una moderata densità di portatori di carica è introdotta nel sistema (questa tecnica viene chiamata drogaggio, o doping), le proprietà fisiche cambiano radicalmente: questo porta a diagrammi di fase molto complessi. [6]

La superconduttività ad alta T_c si ottiene introducendo una moderata densità di elettroni o buche nelle fasi anti-ferromagnetiche del cuprato. Come mostrato nella figura 1.5, sia la parte drogata di elettroni che quella drogata di buche hanno degli elementi in comune:

- un livello critico di drogaggio necessario per ottenere la fase superconduttiva;
- una temperatura di transizione che prima aumenta con il drogaggio (regione underdoped), poi raggiunge un valore massimo (doping ottimale), e per finire viene soppressa da un ulteriore drogaggio (regione overdoped);

• uno stato superconductivo preceduto dalla formazione di una zona di pseudogap con una temperatura iniziale T^* che diminuisce con il drogaggio.

Il contorno della zona di pseudogap non è ben definito, e la sua posizione è incerta e dipende dalla particolare tecnica di misura utilizzata e dalla specifica T_c del sistema. La regione nel diagramma di fase sotto T^* , è generalmente chiamata regione di pseudogap. Non si conosce molto di questa regione, ma sembra che sia il risultato dello sviluppo di una gap parziale nella densità degli stati. Tuttavia, non è chiaro se questa sia una fase che precede o che compete con la fase superconduttiva. La regione nel diagramma di fase in cui si trovano le temperature più alte della transizione superconduttiva, ovvero la regione di doping ottimale, è anche la regione con le proprietà elettromagnetiche più non convenzionali. Questa regione, chiamata anche zona dei metalli strani, è caratterizzata da leggi di potenza inusuali per la maggior parte delle costanti ottiche. A livelli più alti di drogaggio, nella regione overdoped, il sistema è simile ad un metallo ordinario sotto molti punti di vista, mentre a livelli di drogaggio inferiore, questo è dominato dalla pseudogap.

1.1.2 Anisotropia della gap superconduttiva

Una delle differenze più evidenti tra i superconduttori convenzionali che obbediscono alla teoria BCS e quelli ad alta temperatura critica, è la simmetria della gap superconduttiva. Infatti, secondo la teoria BCS, la funzione d'onda della coppia di Cooper è total-simmetrica, ovvero è una funzione d'onda isotropa con la simmetria di un'onda s. Al contrario, i superconduttori ad alta temperatura critica, presentano una simmetria d-wave. Questo è particolarmente evidente se mettiamo a confronto la prima zona di Brillouin per entrambi i tipi di simmetrie (figura 1.6). Come si può osservare, la funzione d'onda cambia segno (linee rosse e nere) per abbassare il potenziale repulsivo che si crea tra gli atomi, e dà origine a regioni nodali (dove cambia il segno della funzione) e antinodali. La distinzione tra le due regioni è particolarmente evidente in figura 1.6(b): le regioni antinodali sono rappresentate in giallo e verde, a seconda del segno della funzione d'onda, mentre quelle nodali sono nelle zone di confine.

In un superconductore con simmetria di onda d, la densità degli stati è finita per tutte le energie finite. Questa è la condizione necessaria per spiegare la non scomparsa della gap superconductiva a T_c , al contrario di quanto succede per superconductori convenzionali.

Nelle regioni nodali ed antinodali, la gap superconduttiva si comporta diversamente: nelle regioni nodali la gap superconduttiva tende a 0, mentre



Figura 1.6: (a-b) Superficie di Fermi per (a) onda $s \in (b)$ onda d con la rispettiva gap superconduttiva. (c-d) Prima zona di Brillouin per (c) onda $s \in (d)$ onda d. Le linee rosse e nere rappresentano la superficie di Fermi. Adattato da [8]

in quelle antinodali è massima. Questa anisotropia della gap porta ad avere risposte diverse quando andiamo ad indagare diverse regioni della zona di Brillouin.

Capitolo 2

Risposta dinamica del campione

2.1 Pump & probe

In questo lavoro di tesi, si è deciso di indagare le dinamiche elettroniche ultraveloci di un campione di BSCCO. Necessitiamo quindi di monitorare le proprietà ottiche durante tutta la fase di rilassamento. A tale scopo, si è realizzato un esperimento di spettroscopia pump-probe.

Attraverso questa tecnica, un impulso di luce ultracorto (pump) fotoeccita il campione, generando uno stato di non equilibrio, che nel nostro caso è la rottura delle coppie di Cooper. Per monitorare la risposta ottica in fase di rilassamento, un secondo impulso meno intenso (probe), investe il campione con un ritardo temporale regolato da una slitta meccanica. Misurare la variazione delle proprietà ottiche del campione come funzione del ritardo temporale tra l'arrivo del pump e del probe ci dà informazioni sul rilassamento degli stati elettronici nel campione.

2.2 Equazioni di Rothwarf-Taylor

Per studiare le dinamiche elettroniche fotoindotte in un campione superconduttore e dare un'interpretazione ai dati ottenuti, abbiamo bisogno di un modello fenomenologico che le spieghi. Un modello, sia per i superconduttori convenzionali che per quelli ad alta temperatura critica, sono le equazioni di *Rothwarf-Taylor* [9].

Il processo di rilassamento di un elettrone fotoeccitato può essere schematizzato nei seguenti passaggi (figura 2.1):

- 1. Fotoeccitazione e rottura delle coppie di Cooper
- 2. Termalizzazione elettrone-elettrone e rilassamento a valanga



Figura 2.1: Descrizione schematica del processo di rilassamento di elettroni fotoeccitati [9]

- 3. Ricombinazione degli elettroni disaccoppiati, chiamati anche quasiparticelle, alla gap superconduttiva Δ con emissione di un fonone¹ ad alta frequenza (HFP) con energia $\hbar \omega > 2\Delta$
- 4. Rottura delle coppie a causa degli HFP emessi: questo porta ad un processo ciclico di rottura e ricombinazione degli elettroni disaccoppiati. Questo ciclo si arresterà per scattering anelastico di fononi con energia $\hbar \omega < 2\Delta$ o per la fuga dei fononi dal volume fotoeccitato.

Terminato questo ciclo, viene recuperato lo stato superconduttivo.

Nel 1979, Rothwarf e Taylor osservarono che il tempo di vita delle quasiparticelle (QP) in questi stati non è governato solamente dall'intrinseco tasso di ricombinazione R, perché bisogna tener conto del processo di riassorbimento dei fononi ad alta frequenza nel ground state. L'equilibrio tra fononi ed elettroni disaccoppiati è riassunto nelle due equazioni:

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = I_0 + \eta N - Rn^2 \\ \frac{dN}{dt} = -\frac{\eta N}{2} + \frac{Rn^2}{2} - \gamma (N - N_T) \end{cases}$$
(2.1)

Le quantità che compaiono nelle equazioni:

• n è la popolazione di elettroni disaccoppiati

 $^{^{1}}$ Un fonone è la descrizione quantistica di un moto vibrazionale, dove il reticolo cristallino formato da atomi o molecole oscilla uniformemente ad una singola frequenza. I fononi possono essere quindi essere descritti come quanti di onde sonore

- N è la popolazione di fononi, che può essere suddivisa nel contributo dovuto alla fotoeccitazione e a quello termico: $N = N_{PE} + N_T$
- η è la probabilità di rottura di una coppia tramite l'assorbimento di un fonone;
- R è il tasso di ricombinazione delle QP con l'emissione di un fonone;
- γ descrive la perdita di fononi dovuta ai meccanismi di scattering anelastico e allontanamento dalla regione superconduttiva;
- I_0 è l'impulso incidente.

Il fattore 2 nella seconda equazione deriva dal fatto che in un evento di ricombinazione, due QP si annichilano per formare un singolo fotone.

Esistono differenti regimi per la ricombinazione delle quasi-particelle:

- Regime di *weak bottleneck*, dove $\gamma/\eta \gg 1$, ovvero con un rapido decadimento di QP nel tempo;
- Regime di strong bottleneck, dove $\gamma/\eta \ll 1$, con la rottura delle coppie dovuta a HFP dominante rispetto al loro decadimento per scattering anelastico.

In questo secondo regime c'è un rapido scambio tra QP e HFP che portano ad una situazione di equilibrio dinamico: questo stato viene chiamato *prebottleneck dynamics*. Successivamente, avviene una fase di rilassamento e ricostituzione del ground state attraverso scattering anelastico degli HFP: questa fase viene chiamata *superconducting state recovery dynamics*.

Le equazioni di Rothwarf-Taylor presentate sono state derivate per una gap isotropa (simmetria onda s), mentre i calcoli per una gap anisotropa producono risultati diversi. É possibile estendere le equzioni per considerare una gap anisotropa, ma esula dagli obiettivi di questa tesi. Tuttavia, dato che questo modello per la gap ad onda s funziona bene per molti HTSC, si ritiene che il processo di ricombinazione avvenga principalmente negli antinodi, dove la gap superconduttiva è massima.

2.3 Simmetrie del campione

Attraverso il processo di *electronic Raman scattering*, vogliamo studiare le dinamiche elettroniche del campione di BSCCO. In generale, un'interazione Raman è uno scattering anelastico dove un fotone di frequenza ω_1 incide sulla



Figura 2.2: In alto sono presenti le regioni che i modi Raman vanno ad indagare nella prima zona di Brillouin; le linee in nero rappresentano le superfici di Fermi. In basso si possono osservare il cambio della polarizzazione dell'impulso di probe incidente rispetto al piano Cu-O [10]

materia e viene annichilato, e successivamente uno nuovo viene creato ad una frequenza ω_2 , a causa delle eccitazioni prodotte all'interno del materiale.

La luce scattera sugli elettroni creando variazioni della densità di carica nella regione illuminata del campione. Osservando il cambio in frequenza e polarizzazione del fotone uscente, si possono misurare le proprietà di rilassamento della densità di carica.

Il nostro campione appartiene ad un gruppo di simmetria che presenta 3 modi Raman attivi distinti lungo il piano Cu-O che vengono indicati con A_{1g} , B_{1g} e B_{2g} . Dalla figura 2.2, si può notare che solo i modi B_{1g} e B_{2g} inducono una variazione di polarizzazione del probe. Il modo B_{1g} proietta le eccitazioni attorno alle regioni antinodali della zona di Brillouin, dove la gap superconduttiva è massima ($2\Delta \sim 95$ meV), mentre il modo B_{2g} le proietta nelle regioni nodali, dove la gap superconduttiva è quasi pari a zero [11]. Per questi motivi, l'orientazione B_{1g} evidenzia il comportamento superconduttivo del cuprato, al contrario dell'orientazione B_{2g} . Tutte le misure condotte in questa tesi sono state svolte in queste due configurazioni.

La risposta in riflettività che verrà misurata sarà una combinazione di termini dovuti ai tre possibili stati:

$$\Delta R(\theta) \propto \Delta R_{A_{1q}} + \Delta R_{B_{1q}} \cos\left(2\theta\right) + \Delta R_{B_{2q}} \sin\left(2\theta\right) \tag{2.2}$$

dove θ è l'angolo tra la polarizzazione del probe in entrata e l'asse Cu-O [10][12]. Tuttavia, grazie allo scattering Raman possiamo studiare le dinamiche elettroniche originate da una singola configurazione, semplicemente variando la polarizzazione del nostro impulso di probe in entrata ed in uscita. Infatti, dato il tensore Raman responsabile dell'interazione

$$R_{\text{Bi2212}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} R_{A_{1g}} + R_{B_{1g}} & R_{B_{2g}} \\ R_{B_{2g}} & R_{A_{1g}} - R_{B_{1g}} \end{bmatrix}$$
(2.3)

e introducendo l'angolo α , che rappresenta la direzione della polarizzazione in uscita rispetto all'asse Cu-O, si può esprimere l'elemento di matrice del tensore Raman $R_{\mu\nu} = R(\alpha, \theta)$ come

$$R(\alpha, \theta) = \frac{1}{2} [R_{A_{1g}} \cos(\alpha - \theta) + R_{B_{1g}} \cos(\alpha + \theta) + R_{B_{2g}} \sin(\alpha + \theta)] \quad (2.4)$$

A partire dall'equazione 2.4, si possono ricavare gli angoli con cui isolare selettivamente i modi Raman. In particolare, possiamo ottenere le configurazioni B_{1g} e B_{2g} ponendo gli angoli $\theta = \alpha \pm 90^{\circ}$. Se si volesse studiare il modo A_{1g} , invece, non esistono configurazioni di polarizzazione in grado di isolare questo modo, ma può essere studiato in una configurazione $\alpha = \theta$, data la sua alta intensità rispetto agli altri contributi [13].

2.4 Risposta dinamica per eccitazioni nel medioinfrarosso (MIR)

Fotoeccitare il campione non permette solamente di osservare le dinamiche di rilassamento, ma, se gli impulsi sono sufficientemente intensi, possono anche indurre delle fasi stabili non ottenibili adiabaticamente. Infatti, è stato osservato che si può indurre la fase superconduttiva in cuprati underdoped attraverso eccitazioni nel medio-infrarosso (MIR), ossia per impulsi con energie simili a quella della gap superconduttiva [15].

Molti ingredienti richiesti per la superconduttività, infatti, sopravvivono ben oltre la regione del diagramma di fase dove è presente la fase superconduttiva stabile, ma l'accoppiamento degli elettroni è contrastato da un *charge ordering*. Gli impulsi nel MIR, portano infatti a eccitazioni nei modi vibrazionali che vanno a sciogliere questo charge order senza un significativo riscaldamento degli elettroni, e portano perciò a stati superconduttivi.

La risposta risolta in tempo per fotoni con energie vicine alla gap superconduttiva è fortemente anisotropa. Infatti, per eccitazioni della pompa lungo l'asse Cu-O, la gap superconduttiva viene ridotta, indipendentemente



Figura 2.3: Misura della variazione di riflettività per eccitazione da parte di un impulso nel MIR ($h\nu \approx 70$ meV) in funzione della temperatura (asse verticale) per un ritardo di 0 ps. Le due mappe differiscono per la polarizzazione della pompa: (a) lungo l'asse Cu-O e (b) lungo l'asse Cu-Cu. (c) Segnale risolto in tempo ad una data temperatura per Bi2212: la linea marrone rappresenta il segnale superconduttivo, mentre quella blu rappresenta la fase di pseudogap. La transizione tra le due fasi è indicata con la linea nera. (d) Schema della prima zona di Brillouin e dell'ampiezza della gap superconduttiva nello spazio reciproco. [14]

dalla frequenza dei fotoni, mentre quelle lungo l'asse Cu-Cu aumentano la coerenza di fase, che porta ad un aumento nella risposta dinamica della fase superconduttiva. Questa anisotropia esiste solo per energie della pompa confrontabili con la gap, e non risulta per energie dei fotoni differenti, a qualsiasi temperatura venga osservata.

Un aspetto interessante nei cuprati, è che all'inizio della fase superconduttiva corrisponde un cambio del peso spettrale ad una scala di energie molti ordini più grande di quella della gap ($\sim 1.5 \text{ eV}$). Questo è osservabile in quanto la riflettività nel visibile subisce un cambiamento quando la gap superconduttiva viene turbata. Utilizziamo perciò un impulso di probe nel visibile per osservare questo comportamento.

Si riportano qui le misure in riflettività effettuate in [14] per un campione di Y-Bi2212: in figura 2.3 si possono osservare le risposte in riflettività per eccitazioni della pompa a 70 meV lungo l'asse Cu-O (2.3(a)) e Cu-Cu (2.3(b)) con un probe nel vicino infrarosso (NIR), mentre in figura 2.4 queste mappe sono state sottratte per evidenziare l'anisotropia per diverse energie della pompa: 70 meV per 2.4(a) e 170 meV per 2.4(b). Come si può osservare, si ottiene una risposta della fase superconduttiva a temperature maggiori di T_c quando l'impulso di pump ha un'energia simile a quella del gap,



Figura 2.4: Differenza tra le risposte in riflettività per i due orientamenti della pompa, indotte da eccitazioni a (a) 70 e (b) 170 meV. Le linee tratteggiate rappresentano la temperatura critica $T_c = 97$ K. L'inserto rappresenta la risposta in funzione della temperatura per un ritardo di 1 ps. La linea tratteggiata grigia rappresenta T_c [14]

mentre per energie maggiori questo comportamento non si osserva. Questo comportamento è spiegabile con la teoria BCS, con una simmetria ad onda d per la gap superconduttiva.

L'esperimento svolto durante il corso di questa tesi differisce da quello presentato perché utilizziamo un impulso di probe con ampia banda spettrale, mai utilizzato in precedenza per energie della pompa nel MIR. In questo modo possiamo analizzare come la risposta del campione cambia al variare della frequenza del probe, ed osserveremo che la riflettività ha una forte dipendenza spettrale.

Capitolo 3

Noise Correlation Spectroscopy e setup sperimentale

In questo capitolo verrà introdotta la tecnica di *Noise correlation spectro*scopy e il metodo di analisi utilizzato. In seguito verrà illustrato l'apparato sperimentale utilizzato per effettuare le misure di NCS.

3.1 Noise correlation spectroscopy

Negli esperimenti di ottica non lineare, data la debole intensità dei segnali ricercati, si cerca di ottimizzare il *signal to noise ratio*, ovvero di eliminare il più possibile ogni fonte di rumore. Questo è solitamente realizzato mediando i segnali ottenuti ripetendo molte volte l'esperimento, anche quando è possibile acquisire i singoli impulsi. Tuttavia, in questo modo, viene eliminata qualsiasi caratteristica peculiare del singolo impulso che, in un'altra luce, può essere visto come una singola realizzazione sperimentale avvenuta sotto condizioni uniche.

Il rumore che si osserva per ogni impulso può invece essere utilizzato per ottenere informazioni aggiuntive sul processo studiato, ed amplificare inoltre il segnale che si vuole rivelare. In quest'ottica, l'utilizzo della media perde di significato, e sono necessari momenti algebrici di ordine maggiore. É su questa base che si fonda la tecnica di *Noise Correlation Spectroscopy* (NCS), che va ad analizzare questo rumore tramite la covarianza [16].

Tuttavia, l'utilizzo di sorgenti di impulsi laser estremamente coerenti come quella utilizzata nel nostro esperimento, tende a minare l'utilizzo di questa tecnica. Per ottenere una moltitudine di impulsi non coerenti, ed analizzare perciò le caratteristiche peculiari dei singoli impulsi, questi ultimi vengono



Figura 3.1: Nell'impulso in input (curva grigia) viene introdotta una fluttuazione. Questa induce una fluttuazione simile alle frequenze coinvolte nello scattering Raman nell'impulso in output (curva rossa) [17]

modificati attraverso uno *spatial light modulator* (SLM) a cristalli liquidi programmabili [17], di cui verrà discusso in sezione 3.3.1.

Grazie a questo strumento, possiamo introdurre nell'impulso delle fluttuazioni, e lo possiamo fare stocasticamente per ogni impulso. Introducendo una fluttuazione ad una frequenza ω_1 , si osserva che, attraverso un processo di scattering anelastico ne vengono indotte di simili alle frequenze $\omega_1 \pm \Omega$ (figura 3.1), dove $\Omega = \omega_2 - \omega_1$ è la differenza tra la frequenza del fotone scatterato dal processo e quello in entrata. Ripetendo molte volte questo processo, si introducono delle correlazioni tra questa coppia di frequenze, che andremo ad analizzare.

3.2 Coefficiente di Pearson

Dopo essere stati modificati, gli impulsi vengono quindi raccolti: per ogni frequenza ω_i dello spettro, viene misurata l'intensità $I(\omega_i)$ corrispondente. Queste misure vengono analizzate tramite il coefficiente di Pearson, che ne misura la correlazione lineare. La covarianza normalizzata tra due frequenze $\omega_i \in \omega_j$ è quindi definita così:

$$P(I(\omega_i), I(\omega_j)) = \frac{\langle I(\omega_i)I(\omega_j)\rangle - \langle I(\omega_i)\rangle \langle I(\omega_j)\rangle}{\sigma_i \sigma_j}$$
(3.1)

dove le parentesi $\langle \dots \rangle$ rappresentano la media su tutte le misure ripetute, ognuna con rumore introdotto (i.e. le fluttuazioni stocastiche) diverso, mentre σ è la deviazione standard del set di dati considerato. Il valore del coefficiente di Pearson può variare da -1 a 1, dove 1 rappresenta la massima correlazione tra le due frequenze, mentre per -1, queste risultano completamente anticorrelate. Se invece il valore del coefficiente è nullo, le variabili sono totalmente scorrelate tra loro.

Un altro modo di interpretare il coefficiente di correlazione di Pearson è la deviazione dall'intensità media dell'impulso. Espandendo infatti il termine di intensità come $I(\omega) = \langle I(\omega) \rangle + \delta I(\omega)$, dove $\langle I(\omega) \rangle$ rappresenta l'intensità media e $\delta I(\omega)$ è la fluttuazione relativa ad ogni ripetizione, possiamo riscrivere l'equazione precedente come [17]

$$P(I(\omega_i), I(\omega_j)) = \frac{\langle \delta I(\omega_i) \delta I(\omega_j) \rangle}{\sigma_i \sigma_j}$$
(3.2)

dove assumiamo che il valore delle fluttuazioni sia centrato in zero, ossia che $\langle \delta I(\omega) \rangle = 0$. Si intuisce così facilmente che se entrambe le intensità sono maggiori (o minori) di quella media, allora P > 0, mentre fluttuazioni con segni opposti risultano in P < 0.

3.2.1 Mappe di Pearson

Una volta calcolati i coefficienti di Pearson tra tutte le possibili coppie di frequenze, otteniamo una mappa bidimensionale: su entrambi gli assi abbiamo il range delle frequenze, mentre la scala di colori rappresenta il valore del coefficiente di Pearson tra la coppia di frequenze indicata dagli assi.

Per comprendere che informazioni possiamo ricavare da queste mappe, bisogna prima capire come le modifiche di un impulso vadano ad impattare sulla mappa. Consideriamo un impulso Gaussiano con intensità del picco I_0 , una frequenza media ω_0 e una larghezza a metà altezza σ_0 . In questo impulso possiamo introdurre due tipi di rumore: correlato e non correlato. Per rumore correlato si intendono tutte le modifiche all'impulso che non alterano la sua forma Gaussiana, come lo shift dei tre parametri citati in precedenza. Per rumore non correlato, invece, si intendono tutte le fluttuazioni stocastiche introdotte grazie all'SLM [18].

In figura 3.2 si può osservare come il differente tipo di rumore introdotto porta ad un differente risultato nella mappa di Pearson. Si può subito notare che tutte le mappe presentano una diagonale con correlazione +1, che indica semplicemente che ogni frequenza è correlata con se stessa.

Consideriamo ora l'impatto del rumore correlato. Modificare l'ampiezza dell'impulso risulta in una mappa positiva (a), poiché tutte le frequenze sono



Figura 3.2: Schema delle tipiche fluttuazioni e mappe di Pearson relative per: (a) variazione dell'intensità; (b) variazione della frequenza centrale; (c) variazione della larghezza; (d) fluttuazioni stocastiche con larghezza piccola; (e) fluttuazioni stocastiche con una grande larghezza [17]

shiftate positivamente (o negativamente). Variare la frequenza centrale porta invece ad una mappa a scacchiera (b), con quattro quadrati principali: i due positivi (rossi) sono riferiti alle coppie di frequenze che appartengono alla stessa metà dell'impulso, perché entrambe le intensità riferite alle frequenze aumentano (o diminuiscono); al contrario, i quadrati negativi (blu) si riferiscono a due frequenze appartenenti a metà opposte dell'impulso, le cui modifiche di intensità hanno segni opposti. Un cambiamento di σ_0 , invece, porta ad un risultato simile a quello per l'ampiezza (c), con la sola differenza di due righe bianche in corrispondenza della frequenza centrale, dovute al fatto che l'intensità di questa non varia.

Il rumore non correlato, invece, produce una mappa dove solo la diagonale ha correlazione +1, mentre il resto oscilla intorno ad un valore nullo (d,e). La larghezza della diagonale dipende dalla larghezza delle fluttuazioni introdotte. Come si può osservare, la presenza di fluttuazioni stocastiche elimina il prodotto delle correlazioni intrinseche che oscurano i segnali che vogliamo rivelare.

Vogliamo quindi descrivere come queste fluttuazioni vengono prodotte ed acquisite, oltre che presentare l'intero setup sperimentale che ci permette di effettuare esperimenti di pump-probe sul campione.

3.3 Apparato sperimentale

In figura 3.3 è illustrato il setup sperimentale utilizzato. Gli impulsi di pump e probe vengono generati inizialmente da un laser Pharos (Light Conversion) con un repetition rate di 5 kHz. Per ottenere un impulso di pompa tunabile nel range del MIR (4.5-17 μ m), vengono utilizzati due *Optical Parametric Amplifier* (Orpheus TWIN by Light Conversion), comunemente chiamato OPA. In output, ognuno dei due OPA produce un impulso nel NIR (Near-Infrared). Successivamente, utilizziamo un processo di ottica non lineare, chiamato difference frequency generator (DFG), che consiste nell'annichilazione di due fotoni entranti con frequenze $\omega_1 e \omega_2$ e nella creazione di un nuovo fotone con frequenza ω_3 . Per ottenere DFG viene utilizzato un cristallo di GaSe. Il DFG è un "processo parametrico", cioè i fotoni soddisfano la conservazione dell'energia, lasciando la materia imperturbata:

$$\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \tag{3.3}$$

Otteniamo perciò un impulso con frequenza centrale ω_3 , che è proprio il nostro impulso nel MIR che andrà ad eccitare il campione. Successivamente, questo impulso passa attraverso un chopper meccanico, che interrompe l'arrivo della pompa ad intervalli regolari di $1/\nu_0$. La funzione del chopper sull'impulso è la



Figura 3.3: Schema del percorso ottico; PBS: Polarizing Beam Splitter

stessa di applicare un segnale ad onda quadra di frequenza ν_0 su questo. Grazie ad un'accurata calibrazione con il software utilizzato, possiamo distinguere i segnali di probe pompati da quelli non pompati, che sottratti ci aiutano a ridurre il rumore. Dopo aver subito questa modulazione, l'impulso arriva sul campione, eccitandolo.

Viene discusso adesso dell'impulso di probe: questo è prodotto dallo stesso laser della pompa ed attraversa un Non-collinear Optical Parametric Amplification (Orpheus-N by Light Conversion), anche chiamato NOPA. Il funzionamento del NOPA è simile a quello dell'OPA, ma ci permette di ottenere impulsi in output nel visibile (con una lunghezza d'onda centrale di 750 nm) e della durata di 20 fs. Proprio per questa breve durata dell'impulso, per il principio di indeterminazione, questo avrà un'ampia banda spettrale ($\simeq 55$ nm). Il fascio laser in uscita ha una polarizzazione orizzontale, che viene ruotata di $\pi/2$ e trasformata in verticale grazie ad una $\lambda/2$. Questo è stato fatto poiché il pulse shaper richiede in ingresso una polarizzazione verticale.

Data la brevissima durata e l'ampia larghezza di banda di questi impulsi di probe, la modulazione nel dominio dei tempi non è auspicabile, ed è molta più comoda una modulazione nel dominio delle frequenze. Per ottenere



Figura 3.4: Una linea a zero dispersione composta di due reticoli e due lenti di lunghezza focale f, arrangiate in set-up 4f. L'impulso in output è identico a quello in input. Nel piano di Fourier, tutte le componenti spettrali sono separate e focalizzate [19]

quest'ultima, utilizziamo un particolare setup ottico.

3.3.1 Pulse shaping

Un pulse shaper è uno strumento in grado di modificare arbitrariamente la forma d'onda di un impulso. Nel 1983, venne proposto un design per un pulse shaper versatile, chiamato *linea 4f*. Una linea 4f è un particolare spettrometro composto da due reticoli di diffrazione e due lenti disposte in un set-up 4f, chiamato così perché la distanza tra gli elementi ottici equivale alla lunghezza focale f delle lenti, come mostrato nella figura 3.4.

Ogni componente spettrale è dispersa angolarmente dal primo reticolo, per poi essere focalizzata nel piano di Fourier dalla prima lente. Perciò, in questo piano, tutte le componenti spettrali sono separate nello spazio e focalizzate. In seguito, una seconda combinazione di lente e reticolo permette la ricombinazione di tutte le frequenze in un singolo fascio collimato. Se non viene posto nulla nel piano di Fourier, il dispositivo è senza dispersione e la forma dell'impulso in output è identica a quella in input. Mettendo una maschera specifica nel piano di Fourier, si può modificare il percorso ottico e/o la densità ottica per ogni componente spettrale e quindi modulare l'impulso in uscita. Utilizzando un impulso ultracorto (ampia banda spettrale), le lenti sono rimpiazzate da specchi cilindrici per evitare una dispersione non voluta e aberrazioni cromatiche.

Ponendo una maschera nel piano di Fourier, è possibile modificare arbitrariamente fase e ampiezza dell'impulso in entrata (vedi appendice A). Esistono molte maschere utilizzabili per questo scopo, tuttavia, per la creazione di



Figura 3.5: Schema del pulse shaper

rumore stocastico necessario per la NCS, abbiamo bisogno di una maschera dinamica, in grado di cambiare pattern ad ogni impulso inviato.

La maschera utilizzata per questo esperimento è una maschera a cristalli liquidi (*liquid crystal spatial light modulator*, abbreviato LC-SLM). Grazie a questo strumento, capace di cambiare dinamicamente, possiamo modulare ogni impulso in arrivo, andandone a modificare fase ed ampiezza per ogni frequenza. Una descrizione accurata del funzionamento dell'LC-SLM è presente in appendice B. É utile però far notare che questo LC-SLM ha un tasso di aggiornamento pari a \sim 70Hz, che è minore del repetition rate del laser (5 kHz), e quindi limita il numero di impulsi che possiamo acquisire.

3.3.2 Setup del pulse shaper

Come si può osservare in figura 3.5, il fascio in input nel pulse shaper è polarizzato verticalmente. Dato che i modi B_{1g} e B_{2g} del campione ruotano la polarizzazione del probe, e noi vogliamo studiare le correlazioni tra frequenze di questi impulsi con polarizzazione ortogonale, abbiamo bisogno di modulare in maniera indipendente entrambe le polarizzazioni. Per fare ciò, utilizziamo un Beam Splitter (BS), che divide l'impulso in due fasci di stessa intensità, pari a metà di quella iniziale: uno viene riflesso ed l'altro trasmesso. Tramite la geometria presentata, entrambi gli impulsi arrivano sul reticolo di diffrazione. Il setup della linea 4f consiste in una geometria cosiddetta ripiegata, ovvero dove il primo reticolo e la prima lente cilindrica hanno la doppia funzione di disperdere e ricollimare il fascio. Quindi, una volta disperso, il fascio incontra l'LC-SLM che presenta uno specchio dielettrico, dove viene riflesso, e

successivamente incontra nuovamente lente e reticolo, dove viene ricollimato. Questa particolare geometria è molto utilizzata poiché, seppur più difficile da allineare, è quasi libera da aberrazioni.

I due impulsi incidono sull'SLM su due diverse metà: in questo modo li possiamo modulare indipendentemente in fase ed ampiezza e ne abbiamo un totale controllo. Questa modulazione, oltre ad introdurre le fluttuazioni stocastiche necessarie per la nostra analisi di NCS, ha il compito inoltre di correggere il chirp (vedi appendice A) presente nell'impulso ultracorto. Senza questa correzione, infatti, frequenze diverse arriverebbero al campione in tempi diversi. Dopo aver subito questa modulazione, gli impulsi vengono riflessi, ma incidono sul reticolo più in basso rispetto alla posizione che avevano in entrata. Questi percorrono perciò lo stesso cammino ottico al contrario, ma adesso incontrano degli specchi (cerchiati in giallo in figura 3.5) che ne deviano il cammino. Uno dei due impulsi passa attraverso una $\lambda/2$ che ne cambia la polarizzazione da verticale ad orizzontale, mentre l'altro passa attraverso una slitta meccanica, tramite la quale possiamo modificare il percorso ottico di questo fascio per riottenere la sovrapposizione temporale con l'altro.

A questo punto, i due impulsi vengono ricombinati tramite un *polarizing* beam splitter (PBS) e proseguono verso il campione come un unico impulso. Successivamente, questo passa per una slitta meccanica, che ci permette di controllare il ritardo del probe rispetto alla pompa, permettendoci quindi di analizzare le proprietà del campione prima e dopo l'eccitazione da parte della pompa. Infine, l'impulso arriva sul campione.

Il campione

Il campione è un BSCCO underdoped, con un drogaggio di lacune pari a p = 0.14, tale che la sua temperatura critica sia 80 K. Il campione è montato su un rotatore piezoelettrico, che ci permette di controllare l'orientazione del campione con estrema precisione. Inoltre, il tutto è montato su una struttura che ci permette di controllare la posizione spaziale del campione, per ottimizzare la risposta. Il campione, dopo essere stato accuratamente clivato, per esporre il piano Cu-O che andiamo ad analizzare, viene inserito in una camera con una finestra in diamante: l'utilizzo del diamante è dovuto al suo particolarmente basso tasso di assorbimento per le lunghezze d'onda utilizzate. Per studiare le varie fasi del BSCCO, è necessario abbassare la temperatura in camera fino a 40 K: per fare ciò, è stato preventivamente fatto il vuoto con una pompa a vuoto, raggiungendo pressioni di ~ 10^{-9} hPa, per poi abbassare la temperatura attraverso un sistema di raffreddamento ad elio liquido. La temperatura del campione è monitorata tramite una termocoppia. Il segnale di probe riflesso, prosegue quindi il suo percorso verso il rivelatore.

Detector

Dato che lavoriamo nelle simmetrie $B_{1g} \in B_{2g}$, che come precedentemente descritto ruotano di $\pi/2$ l'orientazione del probe, in seguito alla riflessione posizioniamo una $\lambda/2$ che riporta l'impulso all'orientazione originaria. Il probe è quindi diviso tramite un PBS, che trasmette la polarizzazione orizzontale e riflette quella verticale. Ciascun impulso viene quindi diffratto da un reticolo in trasmissione ed arriva sui detector: ogni detector acquisisce quindi i dati del segnale in una singola polarizzazione.

Il singolo detector è formato da un array di 128 pixel: ogni pixel corrisponde ad un fotodiodo che registra l'intensità per una singola frequenza. Questo è possibile solamente tramite una calibrazione effettuata grazie all'SLM: grazie a questo, infatti, possiamo ottenere un impulso contenente singole frequenze e vedere su quale pixel incidono. Ripetendo questo processo per tutte le frequenze, otteniamo la calibrazione desiderata. É importante far notare che questi detector lavorano in modalità *single-shot*, ovvero acquisiscono ogni singolo impulso in arrivo. Utilizzando infatti un programma in LabVIEW, ad ogni modifica dell'SLM corrisponde un'acquisizione sincronizzata da parte dei detector.

L'utilizzo di detector per entrambe le polarizzazioni ci permette di studiare sia la correlazione tra frequenze di una stessa polarizzazione, che chiameremo auto-correlazione, sia, più interessante, quella tra frequenze di polarizzazioni ortogonali tra loro, ovvero quelle la cui polarizzazione è stata effettivamente ruotata dall'interazione con il campione, che chiameremo cross-correlazione.

3.4 Risultati ottenuti tramite lo studio di un campione di quarzo

La NCS ha già portato dei risultati, tra cui osserviamo in figura 3.6 quelli per lo studio dello spettro Raman di un campione di quarzo attraverso la tecnica di *Impulsive Stimulated Raman Scattering* (ISRS) [20]. Questa tecnica ci permette di portare in risonanza i modi vibrazionali del campione eccitandolo con due campi incidenti tali che la loro differenza in energia sia pari a quella del modo Raman ($\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1 = \hbar\Omega$). In questo esperimento il pulse shaper è stato utilizzato per modificare la fase spettrale nell'intervallo tra $-\pi/2$ e $+\pi/2$. Come si può osservare in figura 3.6(C), l'impulso, senza aver interagito con il campione, non presenta caratteristiche peculiari, a parte la diagonale caratteristica del rumore stocastico. Al contrario, dopo l'interazione con il campione (figura 3.6(D)), la mappa di auto-correlazione ha un'evidente struttura. Il prodotto delle correlazioni indotte dall'ISRS sono



Figura 3.6: (A) diagramma del processo SRS, che induce correlazioni tra le frequenze $\omega \in \omega \pm \Omega$. (B) L'apparato sperimentale utilizzato per questa misura. (C,D) Mappe di Pearson (C) prima di interagire con il campione e (D) dopo aver interagito con il quarzo. (E) Spettro Raman del quarzo, a cui corrispondono le bande diagonali nella mappa di covarianza [20]

delle bande diagonali distanti una certa quantità $\Delta \omega$ da quella principale, con una larghezza finita che dipende dalla larghezza della risonanza e da quella delle fluttuazioni. Confrontando la mappa di Pearson con lo spettro Raman del campione (figura 3.6(E)), si osserva chiaramente che $\Delta \omega$ corrisponde alla frequenza dei fononi prodotti dallo scattering Raman.

In aggiunta a questo esperimento, dove viene studiata la risposta statica, noi vogliamo utilizzare esperimenti di pump-probe per indagare la risposta dinamica. Utilizziamo quindi la NCS variando il ritardo del probe rispetto alla pompa, e osserviamo l'evoluzione di queste correlazioni per tempi positivi.

Capitolo 4

Misure effettuate

In questo capitolo, verranno presentati e commentati i risultati ottenuti durante il corso di questa tesi. Le misure effettuate sono state di due tipi: misure di birifrangenza e misure di NCS.

Le misure di birifrangenza sono ottenute misurando la differenza di riflettività tra le due componenti ortogonali del probe. Infatti, se riprendiamo l'equazione 2.4 a pagina 17, si può osservare che scegliere $\theta = \alpha \pm 90^{\circ}$ non è l'unico modo di ottenere le configurazioni B_{1g} e B_{2g} : infatti, sottraendo due segnali con angoli θ ortogonali, si ottiene il medesimo risultato. Quindi, ponendo $\theta_{1,2} = \alpha \pm 45^{\circ}$ e sottraendo i due contributi, si riottengono le due configurazioni volute a seconda dell'angolo α scelto. In figura 4.1, si può osservare la corrispondenza tra le misure in riflettività descritte in sezione 2.3 e le misure in birifrangenza effettuate. Le misure di birifrangenza sono da considerarsi più accurate rispetto a quelle in riflettività, poiché presentano minor rumore [13].

4.1 Dipendenza temporale della birifrangenza nelle diverse fasi cristalline

Per le misure di birifrangenza, gli impulsi di pompa avevano una lunghezza d'onda pari a 17 μ m. Inoltre, gli impulsi di probe sono stati suddivisi in "pompati" e "non pompati" grazie all'utilizzo del chopper, che ruota a 45 Hz. Questi contributi vengono quindi sottratti per isolare la risposta dinamica del campione, e possiamo quindi costruire le mappe per le singole polarizzazioni. Come si può osservare in figura 4.2, le mappe prodotte hanno in ascissa il ritardo temporale del probe rispetto alla pompa (tempi negativi indicano che il probe arriva sul campione prima della pompa, e quindi agisce sul sistema all'equilibrio), regolato dalla slitta meccanica, in ordinata la frequenza



Figura 4.1: Corrispondenza tra le polarizzazioni per una misura in riflettività (a sinistra) ed una misura in birifrangenza (a sinistra). La freccia nera rappresenta la polarizzazione dell'impulso di probe, mentre le frecce grigie rappresentano le due proiezioni ortogonali che vengono misurate. Adattato da [13]

dell'impulso e in scala di colore viene indicato $\Delta R/R$, ovvero la variazione relativa di riflettività. Ogni mappa è il risultato di diversi scan temporali, il cui contributo viene poi mediato. Possiamo quindi analizzare le dinamiche del campione prima e dopo l'arrivo della pompa. I grafici sottostanti rappresentano dei tagli delle mappe di birifrangenza a frequenze selezionate.

In figura 4.2, possiamo osservare la risposta in birifrangenza per il modo B_{1g} in fase superconduttiva (T = 40 K). Si nota chiaramente un modifica della birifrangenza che persiste nel tempo per frequenze intorno a 387 THz ($\sim 1.6 \text{ eV}$). Osservando il taglio per quella frequenza, si può osservare una dinamica di rilassamento: dopo l'iniziale picco all'overlap temporale, si osserva un rapido riassestamento di durata inferiore a 500 fs; successivamente, si trova un picco di intensità inferiore, che si risolve in un rilassamento graduale ancora in corso dopo 5 ps. Questa dinamica non è presente ad alte frequenze (vedi taglio a 420 THz).

La risposta del campione è quindi fortemente dipendente dall'energia del probe, tanto che si può osservare solo nella regione di basse frequenze.

In figura 4.3, per il modo B_{2g} in fase superconduttiva, osserviamo una situazione simile, ma al contrario della configurazione B_{1g} , dopo il picco relativo all'overlap temporale, la birifrangenza non si riassesta completamente. Successivamente, si osserva lo stesso picco secondario e il conseguente rilassamento.



Figura 4.2: Misura della birifrangenza per la configurazione ${\cal B}_{1g}$ in fase superconduttiva



Figura 4.3: Misura della birifrangenza per la configurazione B_{2g} in fase superconduttiva



Configurazione B1g a temperatura ambiente Configurazione B2g a temperatura ambiente

Figura 4.4: Misura della birifrangenza per le due configurazioni $B_{1g} \in B_{2g}$ a temperatura ambiente

Se misuriamo la birifrangenza a temperatura ambiente, invece, questa dinamica presente in fase superconduttiva scompare, come osservabile in figura 4.4. In entrambe le configurazioni, infatti, oltre ad un picco ridotto presente all'overlap temporale tra pompa e probe, la birifrangenza non varia per tempi positivi, per nessuna frequenza.

La dinamica di rilassamento a due picchi osservata è quindi una caratteristica peculiare della fase superconduttiva, ed è un chiaro indicatore della presenza di questa fase.

4.2 Dipendenza temporale delle correlazioni

Al contrario delle misure in birifrangenza, per le misure di correlazione, andiamo a bloccare un braccio del pulse shaper: in questo modo, l'impulso in uscita presenta solo una polarizzazione, di cui andiamo a misurare la componente parallela e quella ortogonale (estinta). Non sono state usate entrambe le polarizzazioni perché il loro processo di ricombinazione nel PBS è instabile e questo aumentava il rumore della misura. Anche per queste misure, gli impulsi sono suddivisi in pompati e non pompati utilizzando il chopper. Vengono quindi calcolati i coefficienti di Pearson relativi all'auto-correlazione, ovvero per frequenze relative alla stessa polarizzazione e alla cross-correlazione, ossia tra le due polarizzazioni ortogonali, sia per gli impulsi pompati che per quelli non pompati, e ne viene fatta la differenza.



Figura 4.5: Confronto tra gli effetti delle diverse modulazioni. Negli inserti vengono visualizzate i diversi tipi di modulazione. In verde è cerchiato il segnale dovuto all'arrivo della pompa. Tutte le misure sono state effettuate in fase superconduttiva (T = 45 K) e all'overlap temporale tra pompa e probe.

Tutte le mappe che verranno presentate, sono mappe di cross-correlazione relative alla differenza tra segnali pompati e non pompati.

È già stato appurato che è possibile introdurre delle fluttuazioni stocastiche in tutto l'impulso utilizzando l'SLM, ma esiste un ulteriore grado di libertà: possiamo manipolare la forma del rumore, ovvero possiamo decidere a quali frequenze applicare queste fluttuazioni. Possiamo inoltre decidere di porre arbitrariamente a 0 parti dell'impulso.

Abbiamo quindi modificato la forma del rumore ed osservato come questo influenzava le mappe di Pearson. Inizialmente, abbiamo introdotto fluttuazioni stocastiche su tutta la banda dell'impulso (*full modulation*), per poi studiare configurazioni diverse: nella configurazione di *partial modulation*, solo una metà dell'impulso viene modulata, con l'altra metà che rimane coerente; nella configurazione di *mean value shaping*, invece, metà dell'impulso viene modulata e metà viene posta a 0. In quest'ultima configurazione, ci si aspetta comunque di osservare correlazioni tra la parte modulata e quella a 0, poiché esistono fotoni derivanti dallo scattering Raman che appartengono alla seconda metà dell'impulso.

Sono state quindi effettuate misure in 5 configurazioni differenti, come si osserva in figura 4.5. Andando in ordine, la prima mappa è stata realizzata in *full modulation*. Nella seconda e terza mappa la configurazione utilizzata



Figura 4.6: Evoluzione temporale del segnale; mappe di cross-correlazione

è di *partial modulation*, rispettivamente per basse e alte frequenze, come mostrato nell'inserto. Nelle ultime due, viene utilizzato il *mean value shaping*, in ordine, per basse ed alte frequenze. Tutte e 5 le misure sono state effettuate in configurazione B_{2g} in fase superconduttiva, e ne viene mostrata la dinamica per l'overlap temporale tra pompa e probe.

Tra tutte queste configurazioni, si osserva un segnale (cerchiato in verde) solo nella configurazione di *partial modulation* per basse frequenze. Osserviamo quindi una dinamica solamente quando le fluttuazioni stocastiche vengono introdotte alle frequenze attorno alle quali si osservava il segnale in birigrangenza. L'impulso non modulato funge quindi da oscillatore locale e amplifica il segnale prodotto dall'impulso modulato: questo processo è chiamato eterodina. Le misure presentate in seguito sono tutte in configurazione di *partial modulation*.

In figura 4.6 si può osservare l'evoluzione temporale del segnale, visualizzata tramite il cross-correlatore. Il campione si trova in fase superconduttiva e stiamo indagando la configurazione B_{2g} . Come si può notare, per tempi negativi, ovvero prima dell'arrivo della pompa, la mappa non presenta nessuna caratteristica, ma all'overlap temporale compare una segnale che evolve nel tempo. Nonostante l'evidente evoluzione temporale, è difficile visualizzare la dinamica del segnale con le mappe di Pearson.

Per interpretare questo segnale, andiamo a ruotare la mappa ed integrare i contributi del coefficiente sulla verticale, come si può osservare in figura 4.7. Nelle figure a destra, andiamo ad eliminare il quadrante in alto a destra,



Figura 4.7: Rotazione della mappa di Pearson ed integrazione del segnale sulla verticale. A destra sono stati rimossi i contributi dati dalla correlazione tra frequenze dell'impulso modulato (in basso a sinistra) e e non modulato (in alto a destra)

che rappresenta le correlazioni tra le parti dell'impulso non modulate, che non contengono informazioni, ed il quadrante in basso a sinistra, ovvero le correlazioni tra frequenze entrambe modulate, e che quindi non danno origine al processo di eterodina.

In questo modo, otteniamo dei grafici dove in ascissa troviamo la differenza in frequenza $\Delta \nu$ dalla diagonale centrale, mentre in ordinata abbiamo l'integrazione. Utilizzando questa tecnica per tutti i ritardi tra pompa e probe misurati, possiamo osservare l'evoluzione del segnale. In figura 4.8 e 4.9, è riportata l'evoluzione di questo segnale, rispettivamente per la configurazione $B_{1g} \in B_{2g}$. In entrambe le configurazioni, la figura a destra rappresenta uno zoom sulle dinamiche osservate. La figura in basso, invece, è una rappresentazione alternativa, che vede il ritardo in ascissa e $\Delta \nu$ in ordinata, mentre la mappa dei colori indica l'integrazione.

Come si può osservare, in entrambe le configurazioni si può osservare un segnale piccato intorno a 13 THz per un ritardo di 100 fs, con il modo B_{1g} che presenta questo picco per frequenze leggermente superiori rispetto all'altro modo. Per tempi successivi, questi segnali diminuiscono di intensità: per il modo B_{1g} , i picchi evolvono verso frequenze minori (~ 10 THz), mentre per il modo B_{2g} , i picchi evolvono verso frequenze maggiori (~ 15 THz). L'ipotesi proposta, è che stiamo osservando direttamente il comportamento della gap



Figura 4.8: Evoluzione temporale del segnale per il modo B_{1g} in fase superconduttiva in due diverse rappresentazioni

superconduttiva nelle regioni osservate con le due configurazioni, ma sono necessari ulteriori esperimenti per comprendere il significato di questo segnale.

A temperatura ambiente, invece, in entrambe le configurazioni $B_{1g} \in B_{2g}$, come mostrato nelle figure 4.10 e 4.11, il segnale osservato all'overlap e la sua evoluzione scompaiono: a tempi positivi non si distingue un segnale rispetto alle fluttuazioni presenti a tempi negativi. Questo indica che le correlazioni prodotte sono una caratteristica peculiare della fase superconduttiva.

Il segnale da noi osservato è comparabile qualitativamente con i risultati ottenuti per lo studio dello spettro Raman statico di un campione di BSCCO optimally doped e overdoped [11], osservabile in figura 4.12. In entrambi i livelli di doping, le configurazioni $B_{1g} \in B_{2g}$ presentano picchi distinti in un range di energie da 300 a 600 cm⁻¹ (8-17 THz), compatibile con quanto da noi osservato. É necessaria un'analisi tramite NCS su campioni diversi per riscontrare una diversa posizione dei picchi, dipendente dal drogaggio del campione.

In conclusione, bisogna sottolineare che questa è la prima misura dinamica della gap superconduttiva con risoluzione migliore del ps. Ci sono già stati tentativi di effettuare una misura Raman dinamica in [21], ma il problema è che per una misura Raman ottimale, è necessario avere un impulso idealmente monocromatico, e quindi molto lungo in tempo, per il principio di indetermi-

Figura 4.9: Evoluzione temporale del segnale per il modo B_{2g} in fase superconduttiva in due diverse rappresentazioni

Figura 4.10: Evoluzione temporale del segnale per il modo B_{1g} a temperatura ambiente in due diverse rappresentazioni

Figura 4.11: Evoluzione temporale del segnale per il modo B_{2g} a temperatura ambiente in due diverse rappresentazioni

nazione. Solitamente si cerca un compromesso tra alta risoluzione temporale o in frequenza, ma grazie alla NCS, è possibile avere entrambe: i due problemi vengono infatti disaccoppiati, ed abbiamo sia un'alta risoluzione in frequenza, dettata dallo studio delle correlazioni tra le frequenze di un impulso a banda larga, sia un'alta risoluzione temporale, data dalla breve durata degli impulsi di pompa e probe (entrambi < 50 fs).

Figura 4.12: Fit degli spettri Raman misurati per le configurazioni $B_{1g} \in B_{2g}$ per un campione di BSCCO optimally doped (sopra) e overdoped (sotto) [11]

Capitolo 5 Conclusioni

Non esiste ancora un modello teorico in grado di spiegare le dinamiche elettroniche all'interno dei superconduttori ad alta temperatura critica. Tuttavia, queste si prestano bene ad essere studiate tramite un'analisi spettroscopica. Tramite degli esperimenti di pump&probe, infatti, abbiamo potuto studiare l'evoluzione delle proprietà ottiche in condizioni di non equilibrio.

Il campione studiato è un Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} underdoped, un cuprato superconduttore che presenta una temperatura critica di 80 K. L'obiettivo è studiare il comportamento dei due modi Raman $B_{1g} \in B_{2g}$. IL campione viene eccitato tramite un impulso di pompa nel medio infrarosso (MIR), con lunghezza d'onda tunabile tra 10 e 17 μ m. Questa eccitazione provoca la rottura delle coppie di Cooper, la cui ricostituzione viene descritta fenomenologicamente attraverso le equazioni di *Rothwarf-Taylor*. La ricostituzione della fase superconduttiva viene quindi studiata attraverso l'impulso ultracorto di *probe*, di intensità inferiore rispetto a quello della pompa e di cui vengono analizzate indipendentemente le polarizzazioni orizzontale e verticale. Questo impulso, di larga banda spettrale nel visibile, ci permette di studiare la dipendenza delle dinamiche elettroniche dalla frequenza del probe. Inoltre, tramite una slitta meccanica, viene regolato il ritardo tra pompa e probe, permettendoci quindi di studiare con un alta risoluzione temporale le dinamiche ultraveloci di rilassamento.

Nel corso di questo lavoro di tesi, sono stati svolti due tipi di misure diverse:

- Misure di birifrangenza;
- Misure di Noise Correlation Spectroscopy (NCS).

Per le misure di birifrangenza, osserviamo le dinamiche tra -1 ps (ovvero quando il probe sonda il campione ancora all'equilibrio) e 5 ps, con una

risoluzione temporale < 50 fs. In fase superconduttiva, è stata osservata una dinamica di rilassamento a doppio picco presente solamente a frequenze intorno ai 387 THz. Questa risposta non è presente a temperatura ambiente, il che indica che è una caratteristica peculiare della fase superconduttiva. Abbiamo inoltre effettuato degli scan in temperatura, ed osservato come la fase superconduttiva svanisce per temperature maggiori di 90 K.

Le misure di NCS ci hanno permesso di sfruttare il rumore per amplificare deboli segnali che vengono nascosti mediando su tutte le misure effettuate. Per ottenere questo risultato, introduciamo rumore stocastico nell'impulso di probe attraverso uno *spatial light modulator* a cristalli liquidi programmabili. Una volta introdotte queste fluttuazioni dell'impulso, andiamo a studiarne le correlazioni dopo l'interazione con il campione, che va a scatterare anelasticamente i fotoni attraverso il processo di *Electronic Raman Scattering*.

Abbiamo osservato che solamente modulando le frequenze attorno al segnale osservato in birifrangenza, ovvero per frequenze inferiori a 400 THz, veniva misurato un segnale all'overlap temporale. La metà di impulso coerente, funge da oscillatore locale amplificando il segnale. Abbiamo quindi condotto gli esperimenti in questa particolare configurazione.

Abbiamo visualizzato l'evoluzione temporale di queste correlazioni, ad intervalli di 100 fs, tramite delle mappe di covarianza, che sono state in seguito analizzate integrando i contributi sulle diagonali. É stato individuato un segnale piccato a 13 THz all'overlap temporale, in accordo qualitativo con la letteratura.

Il passo successivo, è di applicare la stessa tecnica per studiare la fase di pseudogap, e trovare degli indizi sulla natura di questa particolare fase.

Appendice A

Modulazione dell'impulso di probe

Un impulso laser è definito interamente dal suo campo elettrico E(t). Per impulsi ultracorti, invece, E(t) non si ottiene facilmente e il dominio spettrale $\tilde{E}(\omega)$ è spesso più pratico. $\tilde{E}(\omega) = A(\omega)e^{i\varphi(\omega)}$ è di solito la definizione più pratica, e sia la sua ampiezza spettrale $A(\omega)$ che la sua fase $\varphi(\omega)$ contribuiscono alla forma dell'impulso.

Espandere la fase spettrale come una serie di Taylor è un strumento utile per analizzare l'effetto di ogni termine della serie:

$$\varphi(\omega) = \varphi_0^{(0)} + \varphi_0^{(1)}(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\varphi_0^{(2)}(\omega - \omega_0)^2 + \dots + \frac{1}{n!}\varphi_0^{(n)}(\omega - \omega_0)^n$$

$$\cos \varphi_0^{(0)} = \varphi(\omega_0) \ e \ \varphi_0^{(n)} = (d^n \varphi/d\omega^n)_{\omega_0}$$
(A.1)

- $\varphi_0^{(0)}$ è conosciuta come la fase assoluta, o la fase dell'inviluppo (CEP), che corrisponde alla fase dell'impulso in corrispondenza del picco dell'inviluppo. Questa fase gioca un ruolo chiave nelle interazioni non-lineari.
- $\varphi_0^{(1)}$ corrisponde semplicemente ad un ritardo tra l'impulso ed un tempo zero arbitrario. Questo porta ad un costante ritardo del gruppo.
- $\varphi_0^{(2)}$ è il termine conosciuto come *chirp*, ed indica una variazione lineare in frequenza all'interno dell'impulso. Questo induce un aumento della durata dell'impulso stesso. In altre parole, ogni frequenza sente un ritardo che aumenta linearmente man mano che si scansiona lo spettro. [19]

Esistono svariate tecniche di modulazione dell'impulso, ma le più popolari si basano su filtri lineari. Questi possono essere descritti sia nel dominio temporale che quello spettrale. Nel dominio dei tempi, l'output di un filtro lineare è dato semplicemente dal prodotto di convoluzione:

$$E_{\rm out}(t) = R(t) \otimes E_{\rm in}(t) \tag{A.2}$$

dove R(t) è la risposta dell'impulso al modulatore. Però, per impulsi dell'ordine dei femtosecondi, la modulazione diretta in tempo è un compito molto arduo e la maggior parte degli strumenti opera nel dominio spettrale, dove la risposta può essere scritta come

$$\tilde{E}_{\rm out}(\omega) = H(\omega)\tilde{E}_{\rm in}(\omega)$$
 (A.3)

dove la funzione di trasferimento $H(\omega)$ descrive completamente il pulse shaper. Negli ultimi anni, c'è stato un grande lavoro per sviluppare pulse shaper versatili basati su maschere programmabili. Tutti i pulse shaper programmabili attualmente disponibili operano sulle componenti spettrali dell'impulso separandole spazialmente.

Appendice B SLM a cristalli liquidi

La maschera utilizzata per questo esperimento è una maschera a cristalli liquidi (*liquid crystal spatial light modulator*, abbreviato LC-SLM) Ogni pixel di un LC-SLM è una lamina d'onda programmabile controllata dal voltaggio. Un LC-SLM consiste in uno strato sottile di cristalli liquidi nematici posizionati tra due basi di vetro. Le basi sono ricoperte da elettrodi di ITO (ossido di stagno e indio) trasparenti, che permettono l'applicazione di voltaggi indipendenti per ogni pixel. Un cristallo liquido è considerato in fase nematica quando le molecole non hanno un ordine posizionale, ma tendono ad allineare il loro asse maggiore lungo una direzione, detta direttrice. Questa direttrice è parallela alla base di vetro, quando il voltaggio non viene applicato. Una volta applicato un voltaggio, le molecole nematiche tendono ad allinearsi lungo il campo prodotto. Questo modifica la birifrangenza del mezzo, portando ad una modifica del cammino ottico per la luce polarizzata lungo la direttrice. Per una frequenza ω , il pixel agisce come una lamina d'onda la cui fase è data da [23]

$$\phi(\omega, V) = \frac{\omega \Delta n(\omega, V) e_{CL}}{c}$$
(B.1)

dove $\Delta n(\omega, U)$ è la differenza di indici di rifrazione tra l'asse ordinario e quello straordinario, V è il voltaggio applicato e e_{CL} è lo spessore dei cristalli liquidi.

Un raggio incidente, dopo essere passato attraverso l'LC-SLM, subisce quindi una variazione della sua fase. Modificando il voltaggio in modo indipendente per ogni pixel, possiamo ottenere una variazione di fase specifica per ogni raggio incidente in una regione specifica. Tuttavia, nonostante la distinzione dei pixel sia chiara nell'elettrodo, non lo è invece nello strato di cristalli liquidi. I pixel adiacenti non possono perciò essere considerati indipendenti.

Figura B.1: Visione laterale di un pixel a cristalli liquidi in una configurazione tipica per il pulse shaping. (a) Nessun campo elettrico applicato. (b) Campo elettrico applicato nella direzione longitudinale. Adattato da [22]

Figura B.2: (a) Rappresentazione schematica della modulazione dell'impulso basata sulla diffrazione. La modulazione con un dente di sega con periodo d, ampiezza $A(\nu)$ e fase $\phi(\nu)$ permette di modificare fase e ampiezza di determinate componenti spettrali. (b) Ampiezza del segnale misurata (linea tratteggiata) in funzione dell'ampiezza del dente di sega A, in buon accordo con la funzione sinc (linea continua) [24]

Un parametro importante per l'LC-SLM è il tempo totale di aggiornamento. Controllando il voltaggio su ogni pixel tramite software, è possibile aggiornare l'LC-SLM all'arrivo di ogni nuovo impulso. Il tempo di aggiornamento include sia dal tempo di caricamento dei dati che il tempo fisico di aggiornamento dei cristalli liquidi, ovvero il tempo necessario perché modifichino la loro orientazione. La risoluzione in frequenza è data invece dalla dispersione e dalla dimensione dei pixel: una migliore dispersione spaziale delle componenti spettrali e una dimensione dei pixel minore va a migliorare la risoluzione spettrale.

B.1 LC-SLM bidimensionale

Tipicamente, per modificare sia fase che ampiezza dell'impulso, vengono utilizzati due LC-SLM 1D in serie in combinazione con un polarizzatore. Nel nostro setup, invece, viene utilizzato un singolo LC-SLM 2D. Il nostro SLM consiste in un array di 1920×1152 pixel, posizionato nel piano di Fourier della linea 4f. Dopo che le componenti spettrali vengono disperse orizzontalmente dalla combinazione di reticolo di diffrazione e lente cilindrica, queste incidono su uno specifico pixel della matrice. A questo punto, ad ogni componente viene applicata una fase a dente di sega lungo la direzione verticale dell'SLM. In questo modo, ogni componente viene diffratta come se incrociasse un reticolo di diffrazione a dente di sega (anche detto blazed), e la direzione della luce al primo ordine di diffrazione è data da:

$$d[\sin\left(\theta_{i}\right) - \sin\left(\theta_{m}\right)] = m\lambda \tag{B.2}$$

dove d è il periodo del reticolo (ovvero il periodo della funzione a dente di sega), $\theta_i \in \theta_m$ sono rispettivamente l'angolo di incidenza e l'angolo di diffrazione di ordine m rispetto alla normale del reticolo e λ è la lunghezza d'onda del raggio incidente. Variando la posizione verticale e l'altezza del dente di sega, possiamo modulare, rispettivamente, la fase e l'ampiezza dell'impulso in ingresso: otteniamo così un controllo totale sul primo ordine diffrattivo dell'impulso. La dipendenza dalla fase e dall'ampiezza della luce diffratta può essere compresa in termini della diffrazione di Fraunhofer. Per una modulazione di fase a dente di sega, come in figura B.2, della forma [24]

$$\phi(\nu, y) = \left\{ \frac{1}{2} + A(\nu)S_d[\varphi(\nu), y] \right\}$$
(B.3)

l'ampiezza del segnale al primo ordine di diffrazione è

$$E(\nu) \propto \exp\left[-i\varphi(\nu)\right] \operatorname{sinc}\left[\pi - \frac{\alpha}{2}A(\nu)\right]$$
 (B.4)

dove α è lo shift della fase massimo ottenibile con l'SLM, $S_d[\varphi(\nu), y]$ è la funzione a dente di sega con periodo d lungo la direzione verticale y e fase $\varphi(\nu)$, e $A(\nu)$ è l'ampiezza del dente di sega. S_d ha valore sui picchi di $\pm 1/2$, mentre $A(\nu)$ può essere variato a piacimento per ogni componente spettrale da 0 a 1.

La performance e l'accuratezza del pulse shaper sono fortemente correlate alla qualità dell'allineamento e della calibrazione. Per ottenere un pulse shaper affidabile sono necessarie diverse calibrazioni:

- *calibrazione in frequenza*, per conoscere esattamente quale frequenza va a modificare un determinato pixel sull'asse orizzontale dell'LC-SLM;
- *calibrazione di fase*, per ottenere una relazione tra voltaggio applicato e shift di fase voluto;
- *calibrazione di ampiezza*, per conoscere per quale altezza del dente di sega si ottiene l'ampiezza del segnale voluta.

Bibliografia

- [1] Meissner effect. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Meissner_effect.
- [2] Piers Coleman. Introduction to Many-Body Physics. Cambridge University Press, 2015.
- [3] Giuseppe Grosso e Giuseppe Pastori Parravicini. *Solid state physics*. Academic press, 2013.
- [4] Jamil Tahir-Kheli e William A. Goddard. «The Chiral Plaquette Polaron Paradigm (CPPP) for high temperature cuprate superconductors». In: *Chemical Physics Letters* 472 (2009), pp. 153–165.
- [5] Bismuth strontium calcium copper oxide. URL: https://en.wikipedia.org/ wiki/Bismuth_strontium_calcium_copper_oxide.
- [6] DN Basov e T Timusk. «Electrodynamics of high-T c superconductors». In: *Reviews of modern physics* 77.2 (2005), p. 721.
- [7] Holger Motzkau. Cuprates phasedigagram en. URL: https://commons. wikimedia.org/wiki/File:Cuprates_phasedigagram_en.svg.
- [8] Amitava Bhattacharyya et al. «A brief review on μSR studies of unconventional Fe- and Cr-based superconductors». In: Science China Physics, Mechanics & Astronomy 61 (dic. 2018). DOI: 10.1007/s11433-018-9292-0.
- [9] Claudio Giannetti et al. «Ultrafast optical spectroscopy of strongly correlated materials and high-temperature superconductors: a non-equilibrium approach». In: Advances in Physics 65.2 (2016), pp. 58–238.
- [10] Francesco Randi. «Low-energy physics in strongly correlated materials via nonlinear spectroscopies». Tesi di dottorato. Università degli Studi di Trieste, 2017.
- [11] Thomas P Devereaux e Rudi Hackl. «Inelastic light scattering from correlated electrons». In: *Reviews of modern physics* 79.1 (2007), p. 175.
- [12] Y Toda et al. «Rotational symmetry breaking in Bi 2 Sr 2 CaCu 2 O $8+\delta$ probed by polarized femtosecond spectroscopy». In: *Physical Review B* 90.9 (2014), p. 094513.

- [13] Francesca Giusti et al. «Anisotropic time-domain electronic response in cuprates driven by midinfrared pulses». In: *Physical Review B* 104.12 (2021), p. 125121.
- [14] F Giusti et al. «Signatures of enhanced superconducting phase coherence in optimally doped Bi 2 Sr 2 Y 0.08 Ca 0.92 Cu 2 O $8+\delta$ driven by midinfrared pulse excitations». In: *Physical review letters* 122.6 (2019), p. 067002.
- [15] Daniele Fausti et al. «Light-induced superconductivity in a stripe-ordered cuprate». In: science 331.6014 (2011), pp. 189–191.
- [16] Giorgia Sparapassi. «Femtosecond Covariance Spectroscopy». Tesi di dottorato. 2019.
- [17] Angela Montanaro. «Noise correlation spectroscopy». Tesi magistrale. Università degli Studi di Trieste, 2018.
- [18] Filippo Glerean. «Noise correlation spectroscopy for impulsive stimulated Raman scattering». Tesi magistrale. Università degli Studi di Trieste, 2017.
- [19] Antoine Monmayrant, Sébastien Weber e Béatrice Chatel. «A newcomer's guide to ultrashort pulse shaping and characterization». In: *Journal of Physics* B: Atomic, Molecular and Optical Physics 43.10 (2010), p. 103001.
- [20] Jonathan Owen Tollerud et al. «Femtosecond covariance spectroscopy». In: Proceedings of the National Academy of Sciences 116.12 (2019), pp. 5383– 5386.
- [21] RP Saichu et al. «Two-component dynamics of the order parameter of high temperature Bi 2 Sr 2 CaCu 2 O 8+ δ superconductors revealed by time-resolved Raman scattering». In: *Physical review letters* 102.17 (2009), p. 177004.
- [22] Andrew M Weiner. «Ultrafast optical pulse shaping: A tutorial review». In: Optics Communications 284.15 (2011), pp. 3669–3692.
- [23] Andrew M Weiner. «Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators». In: Review of scientific instruments 71.5 (2000), pp. 1929–1960.
- [24] Joshua C Vaughan et al. «Diffraction-based femtosecond pulse shaping with a two-dimensional spatial light modulator». In: Optics letters 30.3 (2005), pp. 323–325.