

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

Dipartimento di Fisica



Corso di Laurea Triennale in Fisica

---

Dinamiche elettroniche in sistemi superconduttivi  
ad alta temperatura critica

Relatore: **Dott. Daniele Fausti**

Laureando: **Giacomo Jarc**

Correlatori:

Dott.ssa Francesca Giusti

Dott. Alexandre Marciniak

Anno Accademico 2016 - 2017



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>4</b>
<b>1 Modelli teorici della superconduttività</b>	<b>5</b>
1.1 Un modello classico: l'equazione di London . . . . .	5
1.2 Superconduttività convenzionale: la teoria BCS . . . . .	7
1.3 Superconduttività ad alta temperatura critica . . . . .	9
<b>2 Controllo dinamico della superconduttività</b>	<b>11</b>
2.1 La tecnica di pump&probe . . . . .	11
2.2 Dinamiche fotoindotte in superconduttori: le equazioni di Rothwarf-Taylor . . . . .	12
2.3 Descrizione del campione . . . . .	14
2.4 Simmetrie vibrazionali del campione . . . . .	15
<b>3 Descrizione del set-up sperimentale</b>	<b>17</b>
3.1 Photon downconversion: OPA e DFG . . . . .	17
3.2 Generazione e caratterizzazione degli impulsi . . . . .	19
3.2.1 Impulsi di pump . . . . .	19
3.2.2 Impulsi di probe . . . . .	21
3.3 Descrizione del set-up ottico . . . . .	22
3.4 Acquisizione del segnale in modalità lock-in . . . . .	23
<b>4 Risultati ottenuti e discussione</b>	<b>25</b>
4.1 Risposta della fase superconduttiva . . . . .	25
4.2 Forma analitica della funzione di fit . . . . .	26
4.3 Eccitazioni a diverse lunghezze d'onda . . . . .	27
4.4 Regime di basse temperature (20 K) . . . . .	29
4.5 Studio della transizione di fase superconduttiva . . . . .	30
4.6 Regime di alta potenza del pump . . . . .	35
4.7 Eccitazioni nodali ed antinodali . . . . .	36
<b>Conclusioni</b>	<b>38</b>

# Introduzione

I superconduttori ad alta temperatura critica (HCTS) sono una classe di materiali che negli ultimi anni presenta un grande interesse sia teorico che tecnologico. Il campione oggetto della tesi ( $Bi_2Sr_2Ca_{1-0.08}Y_{0.08}Cu_2O_{8+\delta}$ ) rientra nell'ampia classe dei cuprati (ossidi di rame), la cui struttura fu storicamente la prima (1986) a mostrare proprietà superconduttive ad alta temperatura critica. Tuttora, non esiste però un modello completo che riesca a spiegare gli effetti macroscopici della loro superconduttività. Una delle tecniche sperimentali più utilizzate per lo studio dei superconduttori ad alta temperatura critica è il pump&probe, che consiste nell'analisi delle loro proprietà ottiche al di fuori dell'equilibrio. Con questo approccio sperimentale è possibile eccitare selettivamente i gradi di libertà del sistema e distinguerli in base ai loro tempi di risposta caratteristici. La risposta ottica all'eccitazione contiene quindi informazioni relative ai vari meccanismi di rilassamento, compreso come i gradi di libertà elettronici si accoppiano alle posizioni degli atomi nel reticolo.

Nel lavoro di tesi vogliamo studiare la variazione di riflettività che subisce un campione di  $Bi_2Sr_2Ca_{1-0.08}Y_{0.08}Cu_2O_{8+\delta}$  a seguito di una forte eccitazione luminosa impulsiva. Per misurare questa proprietà ottica, si utilizza un secondo fascio impulsato meno intenso che ha il compito di sondare il campione ad un ritardo variabile con continuità rispetto alla radiazione di pompa. La variazione di riflettività conterrà le informazioni sull'accoppiamento tra gradi di libertà elettronici e vibrazionali degli atomi.

Un modello fenomenologico che riesce a descrivere questa dinamica fotoindotta per gli HCTS è quello delle equazioni di Rothwarf-Taylor. In questa tesi, dopo aver introdotto i modelli di superconduttività convenzionale e ad alta temperatura critica, andremo a confrontare la descrizione delle dinamiche elettroniche fuori equilibrio che ci fornisce un esperimento di pump&probe in fase superconduttiva con quelle attese dal modello di Rothwarf-Taylor. Ciò verrà fatto a diverse lunghezze d'onda d'eccitazione ed a diverse intensità del pump. Si passerà poi allo studio di come si modifichi la risposta in riflettività del campione per temperature prossime a quella di transizione superconduttiva ( $T_c$ ) e si fornirà un metodo quantitativo di stima della stessa. Essendo i gradi di libertà elettronici accoppiati a quelli vibrazionali, studieremo infine la risposta in riflettività del sistema fuori equilibrio per due diverse simmetrie di eccitazione, legate a due orientazioni della polarizzazione della pompa rispetto ai legami rame-ossigeno.

# Capitolo 1

## Modelli teorici della superconduttività

In questo capitolo si fornisce una rassegna teorica dei modelli classici e quantistici della superconduttività atti alla descrizione dei fenomeni macroscopici che da essa derivano. Nella descrizione delle dinamiche elettroniche che portano alla formazione di uno stato superconduttivo, particolare rilevanza verrà data alla distinzione tra superconduttori convenzionali e ad alta temperatura critica.

### 1.1 Un modello classico: l'equazione di London

Con il termine superconduttività possiamo intendere lo stato fisico di un sistema a resistività nulla nelle condizioni di assenza di campi esterni ed in presenza di una corrente elettrica continua inferiore ad un limite massimo. Seppur una tale definizione descriva correttamente il crollo della resistività elettrica nello stato superconduttivo (*Figura 1.1a*), non risulta sufficiente alla spiegazione delle proprietà magnetiche di un superconduttore. La descrizione di queste necessita infatti l'introduzione di un'interazione del sistema superconduttivo con un campo d'induzione magnetica esterno. Nel 1933 Walther Meissner e Robert Ochsenfeld scoprirono infatti che se un superconduttore viene raffreddato al di sotto della sua temperatura critica, al momento della transizione le linee di campo dell'induzione magnetica  $\mathbf{B}$  vengono espulse dallo stesso (*Figura 1.1b*). Un superconduttore massivo in un campo magnetico debole (inferiore al campo critico di soppressione della superconduttività  $\mathbf{H}_c(T)$ ) si comporta quindi come un diamagnete perfetto ( $\chi_m = -1$ ) con induzione magnetica nulla al suo interno (effetto Meissner).

Si può subito notare che un risultato compatibile con  $\mathbf{B} = 0$  per temperature inferiori a quella di transizione ( $T_c$ ) non può essere semplicemente derivato dalla definizione di un superconduttore come mezzo a resistività nulla. Dalla legge di Ohm  $\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}$  vediamo infatti che se la resistività  $\rho$  va a zero, ma la densità di corrente  $\mathbf{j}$  non diverge, avremo  $\mathbf{E} = 0$ . Da cui, utilizzando la terza

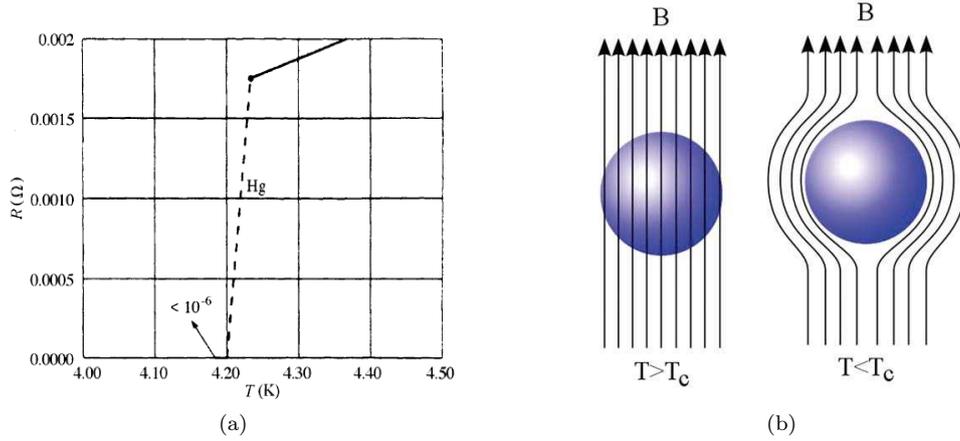


Figura 1.1: Effetti macroscopici dello costituzione di uno stato superconduttivo: in a) l'andamento della resistenza di un campione di mercurio in funzione della temperatura [4]; in b) l'espulsione da parte di un superconduttore delle linee del campo d'induzione magnetica per effetto Meissner

equazione di Maxwell, avremo  $\frac{d\mathbf{B}}{dt} = 0$  e non  $\mathbf{B} = 0$  come previsto sperimentalmente per effetto Meissner. Una trattazione che parte dalla legge di Ohm non esclude quindi l'esistenza di un campo stazionario nel superconduttore.

Per ottenere dunque un modello dello stato superconduttivo compatibile con l'elettrodinamica classica e che descriva l'espulsione del campo di induzione magnetica, è necessaria la modifica della legge di Ohm, essendo questa adatta a descrivere unicamente la conduzione elettrica allo stato metallico. Per far ciò, ipotizziamo che nello stato superconduttivo la densità di corrente elettrica  $\mathbf{j}$  sia direttamente proporzionale al potenziale vettore  $\mathbf{A}$ , la cui gauge verrà specificata in seguito. Chiaramente una tale ipotesi andrà verificata a posteriori. Per motivi che saranno chiariti in seguito, scriviamo la costante di proporzionalità come  $-\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2}$  in unità del SI. Così facendo, siamo in grado di esprimere la densità di corrente in funzione del potenziale vettore secondo l'equazione:

$$\mathbf{j} = -\frac{\mathbf{A}}{\mu_0\lambda_L^2} \quad (1.1)$$

Ricordando ora che  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  si ha:

$$\nabla \times \mathbf{j} = -\frac{\mathbf{B}}{\mu_0\lambda_L^2} \quad (1.2)$$

Le due precedenti equazioni rappresentano due formulazioni equivalenti dell'equazione di London. Si deve però specificare la gauge del potenziale vettore. L'equazione di London così formulata è scritta nella gauge in cui  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  e  $\mathbf{A}_n = 0$  su qualunque superficie attraverso cui non venga fatta circolare alcuna corrente esterna. Per provare che l'equazione di London descrive correttamente l'effetto Meissner, calcoliamo il rotore di entrambi i membri della quarta equazione di Maxwell

( $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}$ ) e confrontiamo con la (1.2) per ottenere:

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{\mathbf{B}}{\lambda_L^2} \quad (1.3)$$

Questa equazione non ammette una soluzione che sia uniforme nello spazio, confermando la non ammissibilità dell'esistenza di un campo magnetico costante all'interno di un superconduttore, a meno che questo non sia identicamente nullo. L'equazione (1.3) implica che nello stato superconduttivo puro l'unico campo magnetico ammissibile deve avere un decadimento esponenziale, quando entriamo nel materiale dalla superficie esterna. Per un superconduttore a simmetria sferica l'andamento del campo d'induzione magnetica sarà quindi:

$$\mathbf{B}(r) = \mathbf{B}(0)e^{-\frac{r}{\lambda_L}} \quad (1.4)$$

La costante  $\lambda_L$  è detta lunghezza di penetrazione di London ed è legata alla densità dei portatori di carica ( $n$ ) dalla relazione:

$$\lambda_L = \left(\frac{\varepsilon_0 m c^2}{n q^2}\right)^{1/2} \quad (1.5)$$

Per la maggior parte dei metalli con temperature prossime allo zero assoluto essa è dell'ordine di  $10^{-6}$  cm.

## 1.2 Superconduttività convenzionale: la teoria BCS

Seppur la teoria di London descriva compiutamente gli effetti macroscopici della superconduttività, non è sufficiente a dare una formalizzazione quantistica delle dinamiche elettroniche legate all'instaurarsi di uno stato superconduttivo. Una formalizzazione quantistica della superconduttività convenzionale venne fatta per la prima volta nel 1957 da Bardeen, Cooper e Schrieffer [8] e valse loro il Nobel per la fisica nel 1972.

Tale teoria si basa sul fatto che, in fase superconduttiva, per elettroni prossimi alla superficie di Fermi esiste un'interazione attrattiva che porta alla formazione di uno stato fondamentale elettronico separato dagli stati eccitati per una certa  $E_{gap}$ . Per superconduttori convenzionali l'interazione elettrone-elettrone che porta all'apertura di una gap viene mediata da un fonone. Se consideriamo due elettroni di spin opposto con energie prossime a quella di Fermi e vettori d'onda  $\mathbf{k}$  uguali ed opposti, possiamo modellizzare la loro interazione indiretta nel modo seguente: uno dei due elettroni interagisce (attraverso un fonone) con il reticolo polarizzandolo, mentre il secondo risente di tale polarizzazione e tende a minimizzare la propria energia portando all'instaurazione di un potenziale effettivo attrattivo. L'interazione elettrone-reticolo può essere formalizzata se andiamo a considerare il fatto che ad un fonone di vettore d'onda  $\mathbf{q}$  nella prima zona di Brillouin del solido corrispondono degli spostamenti  $\delta \mathbf{R}_i$  degli atomi dalle posizioni reticolari (*Figura 1.2a*). Tali spostamenti producono quindi una modulazione della densità di carica elettronica e dell'effettivo

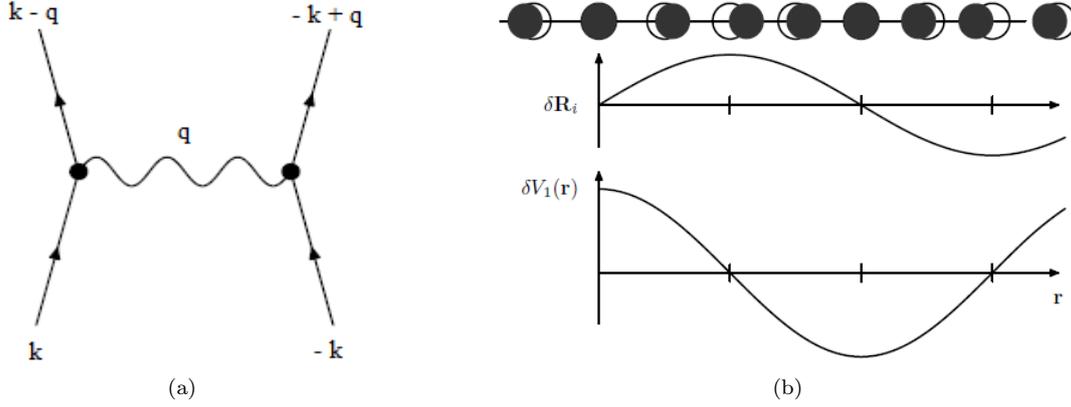


Figura 1.2: Fenomeno di accoppiamento elettrone-elettrone per superconduttori convenzionali: in a) la descrizione tramite diagramma di Feynmann; in b) l'andamento degli spostamenti reticolari e del potenziale di deformazione [7]

potenziale  $V_1(\mathbf{r})$ . Possiamo quindi definire il potenziale di deformazione come:

$$\delta V_1 = \sum_i \frac{\partial V_1(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_i} \delta \mathbf{R}_i \quad (1.6)$$

Come illustrato in *Figura 1.2b*, questa è una modulazione periodica del potenziale  $V_1(\mathbf{r})$  di lunghezza d'onda  $\frac{2\pi}{|\mathbf{q}|}$ . Un elettrone ad energie prossime a quella di Fermi può quindi risentire di tale potenziale periodico e subire il fenomeno di scattering rappresentato in *Figura 1.2a* con il formalismo dei diagrammi di Feynmann. Seguendo questo formalismo, un elettrone nello stato di Bloch a vettore d'onda  $\mathbf{k}$  emette un fonone di vettore d'onda  $\mathbf{q}$  e scattera nello stato  $\mathbf{k} - \mathbf{q}$ ; tale fonone verrà immediatamente assorbito dal secondo elettrone di vettore d'onda  $-\mathbf{k}$  che scatterà nello stato  $-\mathbf{k} + \mathbf{q}$  portando all'instaurazione di un meccanismo attrattivo elettrone-elettrone mediato da un fonone. Come si nota da *Figura 1.2b*, l'interazione di accoppiamento sarà massima in regioni in cui la densità atomica indotta dal fonone è massima (minimo del potenziale  $\delta V_1$ ).

Lo stato fondamentale BCS derivante dall'accoppiamento elettrone-elettrone è quindi uno stato bosonico in cui gli orbitali di particella singola sono occupati a coppie: se un orbitale con vettore d'onda  $\mathbf{k}$  e spin up è occupato, allora anche quello con vettore d'onda  $-\mathbf{k}$  e spin down sarà ugualmente riempito. Ciò riesce compiutamente a spiegare il perfetto diamagnetismo dello stato superconduttivo descritto dall'equazione di London. Tali coppie sono definite *coppie di Cooper* e rappresentano l'elemento chiave della descrizione quantistica della superconduttività convenzionale. È fondamentale puntualizzare che la formazione di coppie di Cooper si manifesta unicamente per elettroni disaccoppiati attorno all'energia di Fermi. Questo perchè il meccanismo di pairing prevede uno scattering degli elettroni che può avvenire unicamente verso stati non occupati. Esso è inoltre attivo solo in un gap energetico di ampiezza  $\hbar\omega_D$ . Infatti, l'interazione è mediata da fononi che hanno nel modello di Debye un'energia di cut-off pari a  $\hbar\omega_D$  (*Figura 1.3*).

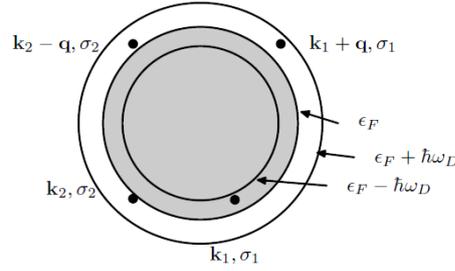
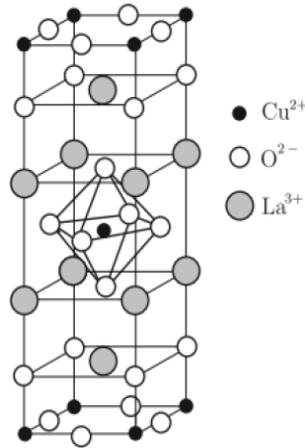


Figura 1.3: Formazione di una coppia di Cooper per interazione di due elettroni di spin opposto disaccoppiati prossimi alla superficie di Fermi e con vettori d'onda generici  $\mathbf{k}_1$  e  $\mathbf{k}_2$ . La coppia di Cooper più stabile sarà quella a momento totale nullo ( $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$ ) [7]

### 1.3 Superconduttività ad alta temperatura critica

I superconduttori ad alta temperatura critica (HCTS) sono una delle classi di materiali che al giorno d'oggi rivestono grande interesse. Nonostante ciò, una spiegazione organica delle dinamiche elettroniche di formazione dello stato superconduttivo non esiste ancora. La teoria BCS implica infatti un'interazione elettrone-elettrone mediata da un fonone e questa è in grado di giustificare solo accoppiamenti elettronici deboli. Proprio per questo motivo la teoria BCS riesce a spiegare la superconduttività unicamente fino a temperature dell'ordine di 20 K. Ciò che ancora manca nella formalizzazione quantistica della superconduttività ad alta temperatura critica è quindi la descrizione dell'interazione tra elettroni che porta alla formazione della gap, che per la precedente ragione non può essere mediata da fononi del reticolo. Ad oggi, lo stato superconduttivo a temperatura maggiore è stato rilevato nei campioni di  $HgBa_2Ca_2Cu_2O_8$ , i quali presentano a pressione atmosferica una  $T_c$  di 138 K [13].

Il campione oggetto del nostro studio ( $Bi_2Sr_2Ca_{1-0.08}Y_{0.08}Cu_2O_{8+\delta}$ ) appartiene all'ampia classe degli HCTS dei cuprati, che hanno come caratteristica strutturale comune la presenza di piani conduttori Rame-Ossigeno con coordinazione del tipo  $CuO_2$  separati da piani isolanti che fungono da riserve di carica. In *Figura 1.4* si riporta la struttura cristallina del  $La_2CuO_4$ , cuprato che nel 1986 aprì la strada allo studio della superconduttività ad alta temperatura critica [12]. Nei cuprati la configurazione elettronica del rame sui piani  $CuO_2$  è  $d^9$  (banda semipiena) e questo porterebbe alla conclusione che essi siano conduttori in condizioni normali. Ciò in realtà non è vero in quanto l'alta correlazione elettronica causa uno splitting della banda  $d$  semipiena e li rende isolanti ed antiferromagnetici (isolanti di Mott) e ciò non consente la transizione superconduttiva a nessuna temperatura. Tale transizione è infatti osservata solamente se il cuprato si presenta come un conduttore a temperature superiori a quella critica. Per far ciò, si può utilizzare il meccanismo dell'hole-doping che consente di sostituire i cationi dei piani isolanti con altri cationi a valenza minore. Così facendo, il numero di elettroni donati ai piani  $CuO_2$  risulta inferiore, favorendo così la formazione di lacune mobili negli orbitali dell'ossigeno. È fondamentale sottolineare che la superconduttività ad alta temperatura critica nei cuprati è quindi intrinsecamente legata alla concentrazione di lacune mobili e dunque alla percentuale di cationi droganti.

Figura 1.4: Struttura cristallina del cuprato  $La_2CuO_4$ 

Un altro aspetto che distingue gli HCTS dai superconduttori convenzionali è la presenza di una fase, detta di pseudogap (*Figura 1.5*), in cui si ha probabilmente la formazione di coppie di Cooper, pur non esistendo un condensato macroscopico con proprietà superconduttive.

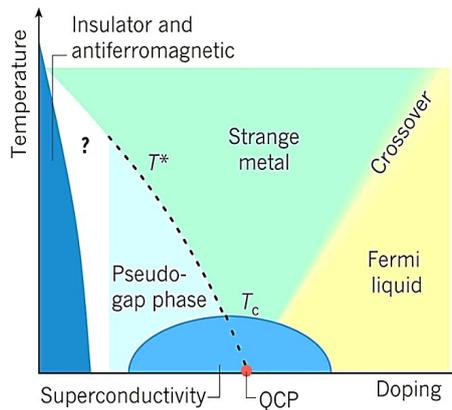


Figura 1.5: Diagramma di fase comune a tutti i cuprati HCTS. Lo stato del sistema viene univocamente definito dalla temperatura e dal livello di hole-doping. Si nota che per bassi livelli di hole-doping i cuprati sono isolanti e antiferromagnetici. A temperature inferiori a  $T_c$  essi diventano superconduttori unicamente per livelli di hole-doping compresi nella regione azzurra. Con la linea tratteggiata è indicata la temperatura  $T^*$  al di sotto della quale il sistema, se si trova a  $T > T_c$ , va in fase di pseudo-gap. Tale linea termina a  $T^* = 0$  nel QCP (Quantum Critical Point) [11]

## Capitolo 2

# Controllo dinamico della superconduttività

In questo capitolo daremo i fondamenti sperimentali e teorici del lavoro di tesi. Descriveremo infatti la tecnica spettroscopica che permette di studiare le dinamiche di rilassamento del sistema su scale temporali ultraveloci. Daremo poi una descrizione di modelli basati su rate-equations per la descrizione di processi di rilassamento fotoindotti in sistemi superconduttivi.

### 2.1 La tecnica di pump&probe

Per studiare le dinamiche elettroniche ultraveloci che riportano il sistema all'equilibrio a seguito della fotoeccitazione, necessitiamo di monitorare le proprietà ottiche dello stesso (la riflettività nel nostro caso) durante tutta la fase di rilassamento. Solo utilizzando una tecnica fuori equilibrio riusciamo infatti a distinguere le varie eccitazioni in funzione della loro diversa dinamica temporale. La spettroscopia risolta in tempo che permette di fare ciò è il pump&probe.

Attraverso tale tecnica, un impulso di luce ultracorto della durata inferiore a 100 fs (pump) induce la fotoeccitazione, agendo in modo distruttivo sulle coppie di Cooper (*Sezione 2.2*) e portando il sistema fuori equilibrio. Per monitorare la risposta ottica del sistema nella fase di rilassamento, un secondo fascio impulsato meno intenso (probe) viene inviato al campione con un ritardo temporale regolabile attraverso una slitta meccanica. La funzione del probe è quindi quella di sondare come la riflettività vari dinamicamente nel tempo di diseccitamento.

Ad esempio, per una differenza di cammino ottico di  $1\mu m$  (sensibilità sulla posizione della slitta) si riesce ad ottenere un ritardo tra pump e probe di circa 3.3 fs, che rientra ampiamente nei tempi caratteristici di recupero della fase superconduttiva ( $\sim 10$  ps). La posizione della slitta è dinamicamente regolabile attraverso un programma in LabView che consente di effettuare un set di misure (scan) a ritardi temporali tra pump e probe compresi tra 0 ed il tempo a cui si suppone la definitiva termalizzazione del sistema ( $\sim 15$  ps).

## 2.2 Dinamiche fotoindotte in superconduttori: le equazioni di Rothwarf-Taylor

Per dare un'interpretazione alle risposte in riflettività fuori equilibrio necessitiamo di un modello che descriva le dinamiche elettroniche di recupero della fase superconduttiva a seguito di una fotoeccitazione della pompa. Abbiamo dunque bisogno di una descrizione quantitativa di come la concentrazione di elettroni disaccoppiati vari nel transiente di tempo di rilassamento, essendo questa proporzionale alla risposta dinamica in riflettività  $\Delta R(t)$ .

Un modello fenomenologico che ben si adatta alla descrizione delle dinamiche di rilassamento fotoindotte sia in superconduttori convenzionali che in HCTS (come il nostro campione) è quello delle equazioni di *Rothwarf-Taylor* (1979) [9].

L'idea che sta alla base di questo modello è che per valutare la concentrazione dinamica di elettroni disaccoppiati sopra il livello di Fermi non è sufficiente considerare unicamente il loro rate di ricombinazione  $\beta$  a formare le coppie di Cooper, ma si deve anche tener conto del processo di assorbimento di un fonone ad alta frequenza (HFP) da parte delle coppie al ground state (*Figura 2.1*). Il processo di recupero della fase superconduttiva a seguito di una fotoeccitazione può quindi essere descritto attraverso i seguenti passaggi:

1. Fotoeccitazione dello stato superconduttivo ed iniezione di quasi-particelle (elettroni disaccoppiati) da parte dell'impulso di pompa. Il rate di iniezione di QPs (quasi-particelle) nel tempo segue lo stesso profilo gaussiano del singolo impulso di pump. Possiamo assumere che il raggiungimento della massima concentrazione di elettroni non accoppiati avvenga in un tempo pari alla durata dell'impulso (80 fs).
2. Ricombinazione delle QP sopra il livello di Fermi attraverso la gap superconduttiva  $\Delta$  con emissione di un fonone ad alta frequenza di energia  $\hbar\omega > 2\Delta$ .
3. Rottura delle coppie di Cooper al ground state per assorbimento di un HFP emesso in precedenza. Ciò porta ad un processo ciclico di rottura-ricombinazione degli elettroni accoppiati che causa chiaramente un rallentamento nella dinamica di ricostituzione dello stato superconduttivo. Tale ciclo si arresterà per scattering anelastico degli HFPs emessi nella ricombinazione. Quando questi avranno energia inferiore a  $2\Delta$ , nuove QPs non potranno infatti più essere formate per assorbimento fononico, portando quindi al recupero della fase superconduttiva e alla definitiva termalizzazione del sistema.

Tale descrizione qualitativa venne formalizzata nel 1979 tramite le rate equation di Rothwarf-Taylor [9] che quantificano l'andamento temporale delle concentrazioni di elettroni disaccoppiati ( $n$ ) e di fononi ad alta frequenza ( $p$ ) nella fase di rilassamento:

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = I_{0,n}(t) + 2p\gamma - \beta n^2 \\ \frac{dp}{dt} = I_{0,p}(t) - p\gamma + \frac{\beta}{2}n^2 - (p - p_{eq})\gamma_{esc} \end{cases} \quad (2.1)$$

I termini che compaiono nel sistema di equazioni differenziali di Rothwarf-Taylor sono:

- $n$  e  $p$ : concentrazioni dinamiche di elettroni disaccoppiati e di fononi ad alta frequenza
- $\beta$ : rate di pairing di due QPs sopra il livello di Fermi
- $\gamma$ : rate di emissione di HFPs a seguito della formazione di una coppia di Cooper
- $\gamma_{esc}$ : rate con il quale i fononi ad alta energia sono rimossi dal sistema per scattering anelastico, quindi senza produrre nuove QPs.
- $p_{eq}$ : numero di fononi termici all'equilibrio. La differenza  $p - p_{eq}$  rappresenta quindi la concentrazione di fononi prodotti tramite la ricombinazione delle QPs o attraverso la perturbazione del pump.
- $I_{0,n}$  e  $I_{0,p}$ : sorgenti esterne di QPs e HFPs.

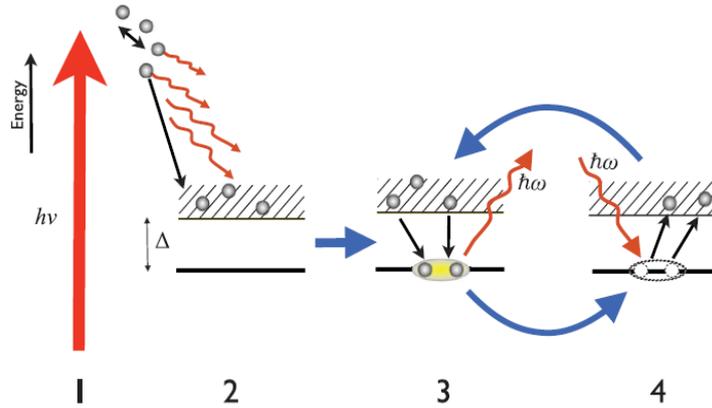


Figura 2.1: Modellizzazione delle dinamiche di ricostituzione dello stato superconduttivo a seguito di fotoeccitazione [1]. 1-2: Fotoeccitazione dello stato superconduttivo ed iniezione di QPs sopra il livello di Fermi; 3: Ricombinazione delle QP con emissione di HFPs; 4: Rottura delle coppie di Cooper al ground state per assorbimento di HFP emesso in precedenza

La ricostituzione della gap superconduttiva é quindi determinata dai valori relativi dei coefficienti  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\gamma_{esc}$ . Come accennato in precedenza, l'allungamento dei tempi di vita media delle quasi-particelle in HCTS é fondamentalmente determinato dall'instaurazione di un equilibrio dinamico tra le stesse e la popolazione bosonica al ground state tramite l'emissione (assorbimento) di fononi ad alta frequenza. Questo effetto viene definito *phonon bottleneck* e diventa piú rilevante se stabilizziamo la gap diminuendo la temperatura. Per tutte le misure in fase superconduttiva effettuate sul nostro campione (sia a 20 K che a 80 K) possiamo considerarci in regime di *strong bottleneck* [3], per il quale si ha  $\gamma_{esc} \ll \gamma$ . Ciò implica che un fonone ad alta energia ha maggiore probabilità di generare quasi-particelle, rispetto a decadere attraverso scattering inelastico. In *Figura 2.2* si confrontano gli andamenti delle concentrazioni di QPs e HFPs nei regimi di strong e weak bottleneck [6]. In quest ultimo caso si ha  $\gamma_{esc} \gg \gamma$  con conseguente rapido decadimento del numero

delle QPs nel tempo. In definitiva, nel regime che supponiamo essere valido per le nostre misure ( $\gamma_{esc} \ll \gamma$ ) il recupero dello stato superconduttivo conseguente ad una fotoeccitazione consta di due fasi:

1. Rapido aumento delle concentrazioni di elettroni disaccoppiati e di fononi ad alta frequenza fino al raggiungimento dell'equilibrio dinamico precedentemente descritto.
2. Ricostituzione del ground state bosonico a causa della progressiva dissipazione energetica degli HFPs via scattering inelastico. Quest'ultima dinamica avviene chiaramente su scale temporali maggiori rispetto alla precedente (circa 8 ps per il campione a 20 K).

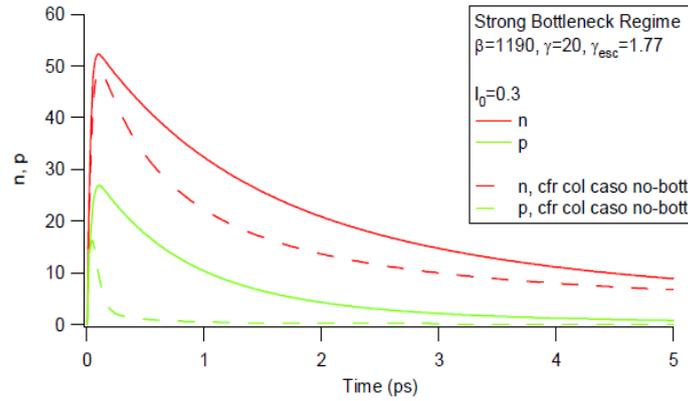


Figura 2.2: Confronto delle soluzioni delle Rothwarf-Taylor equations nei regimi di strong e di weak bottleneck. Nel secondo caso si noti come la popolazione di HFP decada molto rapidamente al rate  $\gamma_{esc}$  [6]

## 2.3 Descrizione del campione

Il campione oggetto della tesi ( $Bi_2Sr_2Ca_{1-0.08}Y_{0.08}Cu_2O_{8+\delta}$ ) rientra nell'ampia classe dei cuprati superconduttori ad alta temperatura critica di formula generale  $Bi_2Sr_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+4+\delta}$  e abbreviati in letteratura con l'acronimo BSCCO. Nella formula precedente,  $m$  indica il numero di piani conduttori  $CuO_2$  contenuti all'interno della cella convenzionale (Figura 2.3), mentre  $\delta$  il livello di doping. Nei composti BSCCO ciò si ottiene attraverso la modifica della concentrazione di ossigeno di una quantità stechiometrica  $\delta$  lungo i piani isolanti  $Bi - O$ , che ha come risultato un effettivo meccanismo di hole-doping. La struttura fondamentale del cuprato oggetto della tesi presenta due piani metallici  $CuO_2$  all'interno di una cella convenzionale ( $m = 2$ ) intervallati da piani isolanti che fungono da riserve di carica.

La struttura rappresentata in Figura 2.3 presenta, nelle condizioni di hole-doping ottimale, una temperatura critica di 90 K.

Andando a sostituire Y all'interno dei layer di Ca in rapporto 8:100, la temperatura critica si innalza

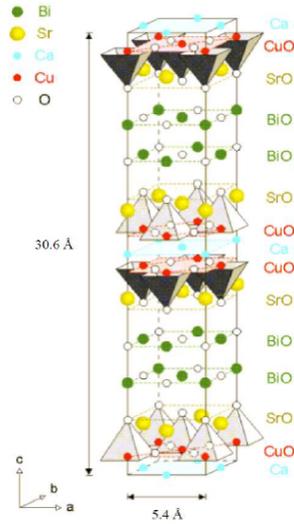


Figura 2.3: Cella convenzionale di  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$ , in assenza di drogaggio con Y. La cella unitaria presenta un reticolo ortorombico [3]

fino a 96 K [3], ottenendo così il nostro campione ( $Bi_2Sr_2Ca_{1-0.08}Y_{0.08}Cu_2O_{8+\delta}$ , acronimo: Y-Bi2212). La sua cella convenzionale è la medesima di *Figura 2.3*, pur modificandosi la base degli atomi. In una struttura cristallina di questo tipo, la debolezza dei legami esistenti tra i piani  $Bi-O$  implica che tale composto risulta facilmente clivabile lungo i piani ortogonali all'asse  $c$  della cella convenzionale, mantenendo comunque le proprietà elettroniche del più noto Bi2212.

Tutte le misure di pump&probe su Y-Bi2212 in fase superconduttiva sono state infatti condotte con il campione esposto lungo il piano  $a$ - $b$ , costituito da rame e ossigeno in coordinazione  $CuO_2$ .

## 2.4 Simmetrie vibrazionali del campione

L'impulso di pump induce l'eccitazione di modi vibrazionali del reticolo permessi dal gruppo di simmetria via *Impulsive Stimulated Raman Scattering*, di cui daremo ora alcune basi introduttive. Definiamo *Scattering Raman* il processo di scattering inelastico in cui fotoni ad energia  $h\nu_1$  incidono sul campione e ne escono scatterati ad un'energia minore  $h\nu_2$ , a causa delle eccitazioni prodotte all'interno del materiale stesso. La radiazione elettromagnetica si accoppia quindi alle cariche elettroniche e può dar luogo a diversi tipi di eccitazione: vibrazionali, di spin, oltre all' 'elettronico continuum' presente ad ogni differenza di energia  $h\nu_2 - h\nu_1$  [10]. Questa tecnica è relativamente poco utile nei metalli tradizionali, in cui la densità di carica è schermata dagli elettroni liberi, mentre risulta molto utile in sistemi con dinamiche non banali, come gli HCTS. Il principale vantaggio dello scattering Raman è la possibilità di selezionare le dinamiche elettroniche in diverse regioni della prima zona di Brillouin, semplicemente controllando la polarizzazione del probe incidente e selezionando quella della radiazione riflessa. Questo risulta particolarmente interessante nei cuprati HTCS, in quanto consente la visualizzazione dell'anisotropia della gap nello

spazio reciproco (simmetria d-wave). La tecnica Raman utilizzata nel nostro caso viene definita *Impulsive Stimulated* in quanto l'eccitazione Raman avviene attraverso un primo impulso intenso (pump), mentre la dinamica di rilassamento viene studiata attraverso un secondo impulso meno intenso. Tale fenomeno è formalmente descritto attraverso processi che coinvolgono un termine di suscettività elettrica non lineare al terzo ordine [2].

Quello che vorremmo evidenziare in questa sezione è il fatto che nel campione esistano dei modi Raman attivi che inducono una variazione della polarizzazione del probe che vada a sondare l'eccitazione attraverso scattering fotone-elettrone. La risposta fuori equilibrio del sistema sarà quindi data dalla somma dei singoli contributi dei modi permessi dal gruppo di simmetria. Il nostro campione (Y-Bi2212) appartiene ad un gruppo di simmetria che permette unicamente tre modi Raman lungo il piano esposto (a-b) che vengono indicati con  $A_g$ ,  $B_{2g}$  e  $B_{1g}$  e sono distribuiti nella prima zona di Brillouin come rappresentato in *Figura 2.4*. L'eccitazione dei modi da parte del pump induce dunque una modulazione della densità elettronica, la cui dinamica può essere studiata attraverso scattering Raman con i fotoni del probe, andando a misurare la loro variazione d'intensità una volta riflessi (e quindi la variazione di riflettività del campione stesso). Lo scattering Raman elettronico ci permette dunque di studiare le diverse regioni della prima zona di Brillouin, evidenziando ad esempio il fatto che la gap sia anisotropa nello spazio reciproco (simmetria d-wave).

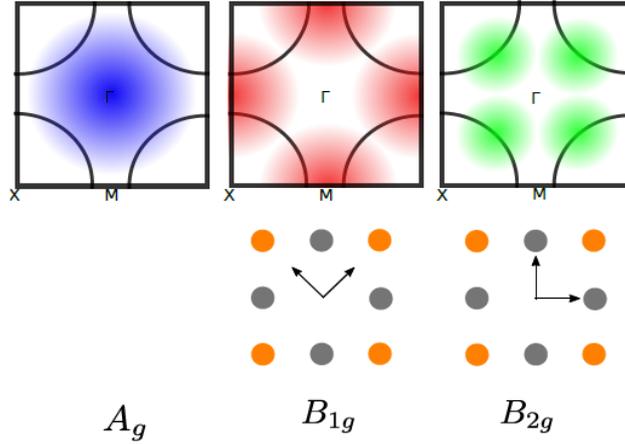


Figura 2.4: In alto: Distribuzione dei modi Raman attivi nella prima zona di Brillouin per i tre gruppi di simmetria. In nero sono evidenziate le superfici di Fermi.

In basso: variazione della polarizzazione del probe rispetto alla struttura cristallina del piano a-b a seguito di scattering Raman elettronico nelle tre simmetrie permesse per Y-Bi2212 [2]

Come si può notare da *Figura 2.4*, unicamente uno scattering Raman elettronico relativo al modo  $A_g$  non induce alcuna variazione di polarizzazione del probe. Tutte le misure dinamiche in fase superconduttiva presentate in questa tesi sono state realizzate in questa configurazione. Indicando con  $\theta$  l'angolo di polarizzazione del probe avremo una risposta dinamica data dalla somma dei tre contributi Raman che si dimostra essere proporzionale [2] a:

$$\Delta R(\theta) \sim \Delta R_{A_g} + \Delta R_{B_{1g}} \cos(2\theta) + \Delta R_{B_{2g}} \sin(2\theta) \quad (2.2)$$

## Capitolo 3

# Descrizione del set-up sperimentale

In questo capitolo, dopo aver introdotto i principi di ottica non lineare alla base dell'amplificazione ottica parametrica, verrà descritto il sistema di generazione e caratterizzazione degli impulsi laser ultracorti. Si illustrerà infine il set-up ottico e la modalità di acquisizione del segnale in riflettività tramite amplificazione lock-in.

### 3.1 Photon downconversion: OPA e DFG

Come vedremo in *Sezione 3.2*, nella generazione dell'impulso di pump esiste la necessità di produrre fotoni amplificati nel medio infrarosso ( $\sim 0.1$  eV), a partire da fotoni nel vicino infrarosso ( $\sim 1.2$  eV) generati dall'oscillatore del sistema laser. Per realizzare ciò, si sfrutta un fenomeno ottico non lineare del secondo ordine definito *Photon Downconversion* di cui ora daremo una breve formalizzazione classica. Il termine di polarizzazione al secondo ordine nel campo elettrico può essere genericamente scritto come:

$$P_i^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (3.1)$$

$\chi_{ijk}^{(2)}$  rappresenta il tensore di suscettività elettrica che connette la polarizzazione nella direzione  $i$  con i campi elettrici polarizzati lungo  $j$  e  $k$ . Esso é nullo per cristalli centrosimmetrici. Consideriamo un campo elettrico  $\mathbf{E}(t)$  che, prima dell'interazione non lineare, contenga due termini spettrali di frequenze  $\omega_1$  e  $\omega_2$  e propaganti lungo  $z$ :

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_1(t) + \mathbf{E}_2(t) = \mathbf{E}_1 e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + cc + \mathbf{E}_2 e^{i(k_2 z - \omega_2 t)} + cc \quad (3.2)$$

In termini di  $\mathbf{E}_1(t)$  e  $\mathbf{E}_2(t)$  la polarizzazione al secondo ordine diventa quindi:

$$P_i^{(2)}(t) = \varepsilon_0 [\chi_{ijj}^{(2)} (|\mathbf{E}_1|^2 + E_1^2 e^{i(2k_1 z - 2\omega_1 t)} + cc) + \quad (3.3)$$

$$\chi_{ikk}^{(2)} (|\mathbf{E}_2|^2 + E_2^2 e^{i(2k_2 z - 2\omega_2 t)} + cc) + \quad (3.4)$$

$$2\chi_{ijk}^{(2)} (\mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{i((k_1+k_2)z - (\omega_1+\omega_2)t)} + \quad (3.5)$$

$$E_1 E_2^* e^{i((k_1-k_2)z - (\omega_1-\omega_2)t)})] \quad (3.6)$$

Se scriviamo la polarizzazione totale  $\mathbf{P} = \mathbf{P}^1 + \mathbf{P}^2$  allora la legge di propagazione delle onde in un mezzo di indice di rifrazione  $n$  che abbia il tensore di suscettività al secondo ordine non nullo diventa:

$$\square_n^2 \mathbf{E} = -\mu_0 \partial_t^2 \mathbf{P}^{(2)} \quad (3.7)$$

Il termine di polarizzazione non lineare si comporta quindi come un termine forzante del campo elettrico. Questo implica che i campi in uscita dal mezzo ottico oscilleranno alle stesse frequenze della  $\mathbf{P}^{(2)}(t)$ , come descritto dalle equazioni 3.3 - 3.6. L'interazione con il mezzo non lineare genera quindi le seguenti risposte in frequenza:

- Due termini corrispondono alla risposta statica (*optical rectification*)
- Due termini oscillano a  $2\omega_1$  e a  $2\omega_2$  (generazione di *seconda armonica*)
- Un campo oscilla alla frequenza somma  $\omega_1 + \omega_2$  (*sum frequency generation*)
- Un termine corrisponde ad un'oscillazione della risposta non lineare a  $\omega_1 - \omega_2$  (*Difference Frequency Generation*)

La generazione di frequenza differenza corrisponde ad un processo di photon downconversion in cui fotoni ad alta energia vengono convertiti in altri ad energia minore. Sarà proprio questo effetto non lineare alla base della generazione di impulsi nel MIR (Mid infrared), partendo da quelli nel NIR (Near infrared) prodotti dall'oscillatore. Dal punto di vista sperimentale, possiamo distinguere due processi diversi di photon down-conversion: OPA (*Optical parametric amplification*) e DFG (*Difference frequency generation*).

In un amplificatore ottico parametrico (OPA) abbiamo un campo ad alta energia ed intensità (*pump*) che viene parzialmente convertito in un campo a più bassa energia (*signal*) con la conseguente creazione di fotoni di *idler* aventi frequenza pari alla differenza delle due. Questo processo viene definito di amplificazione perché sperimentalmente avremo un campo pre-esistente a bassa intensità (*seed*) alla frequenza del signal ( $\omega_s$ ) che nel cristallo non lineare induce la downconversion dell'impulso di pump. Il risultato sperimentalmente utile che un OPA raggiunge é quindi la netta amplificazione del campo di signal.

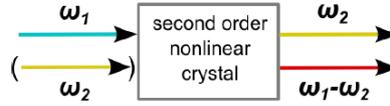


Figura 3.1: Schema generico di un processo di photon downconversion.  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\omega_1 - \omega_2$  sono rispettivamente chiamati pump, signal e idler

Al contrario di un OPA, in un generatore di frequenza differenza (DFG) l'intensità dei due campi in ingresso è in genere comparabile e l'obiettivo sperimentale risiede unicamente nella generazione del campo di idler.

Per realizzare un processo efficiente di parametric down-conversion non è però unicamente sufficiente che il cristallo non lineare abbia significative componenti del tensore di suscettività al secondo ordine. Deve infatti anche essere soddisfatta la condizione di *phase-matching*. Questa implica che il termine forzante dell'equazione (3.7) che oscilla alla frequenza differenza dovrà farlo in fase con il campo elettrico di idler del membro di sinistra della (3.7). Dobbiamo quindi richiedere:

$$\Delta\phi = ((k_p - k_s) - k_i)z - ((\omega_p - \omega_s) - \omega_i)t = ((k_p - k_s) - k_i)z = 0 \quad (3.8)$$

dove gli indici  $i$ ,  $p$ ,  $s$  stanno rispettivamente per idler, pump e signal.

La condizione di phase matching nel cristallo non lineare diventa quindi:

$$(k_p - k_s) - k_i = 0 \quad (3.9)$$

## 3.2 Generazione e caratterizzazione degli impulsi

### 3.2.1 Impulsi di pump

Gli impulsi di pump, generati e amplificati come descritto di seguito, hanno una lunghezza d'onda nel medio infrarosso regolabile tra  $4 \mu\text{m}$  e  $17 \mu\text{m}$ , una durata approssimativa di 80 fs e sono generati ad un repetition rate di 50 KHz. La generazione iniziale degli impulsi di pump avviene in un sistema laser *Pharos Light Conversion* il cui oscillatore ha come mezzo attivo un cristallo di Yb:KGW ed in cui il regime impulsato viene assicurato con una tecnica di mode-locking passivo definita *Kerr-lens mode locking*, di cui daremo di seguito una trattazione sintetica.

Il mode-locking è una tecnica utilizzata nell'oscillatore del sistema laser che ha come scopo la produzione di impulsi ultracorti. Grazie a particolari proprietà del mezzo attivo e caratteristiche geometriche della cavità è possibile indurre una differenza di fase costante tra i modi della cavità risonante dell'oscillatore. Si dimostra che, se i modi della cavità non sono correlati, è possibile ottenere impulsi ultracorti a partire da una sorgente continua non impulsata. Questi vengono

selezionati rispetto alla componente continua attraverso l'effetto ottico *Kerr lens* che hanno i materiali il cui indice di rifrazione dipende dall'intensità della luce incidente. In questo modo, se ipotizziamo una sezione trasversale gaussiana della componente impulsata che vogliamo isolare, il mezzo fungerà da lente, focalizzando al centro del fascio gli impulsi. Questi possono essere poi selezionati con una fenditura.

Prima di subire il processo di parametric down-conversion, gli impulsi di pump portano fotoni a 1.2 eV (NIR range) con un repetition rate di 50 KHz e con un'energia di 400  $\mu$ J per singolo impulso. Il set-up per la generazione degli impulsi ultracorti nel MIR consta di tre parti fondamentali, come illustrato in *Figura 3.2*:

- Una parte di generazione di luce bianca. Questa sfrutta proprietà ottiche non lineari dei cristalli e fasci in ingresso con intensità elevate. Le proprietà non lineari sono basate sull'effetto Kerr-Lens, che agisce sia sulla sezione del fascio, focalizzando (*self-focusing*), che sul suo profilo temporale, introducendo uno sfasamento tra le varie lunghezze d'onda dell'impulso e quindi un allargamento di banda spettrale.
- Due amplificatori ottici parametrici (Twin OPAs) regolati a due diverse frequenze che utilizzano come seed la luce bianca generata al precedente step. Ciascuno di essi ha 2 stage di amplificazione.
- Un DFG finale per la generazione degli impulsi nel MIR a partire da quelli in uscita dalle due distinte amplificazioni parametriche.

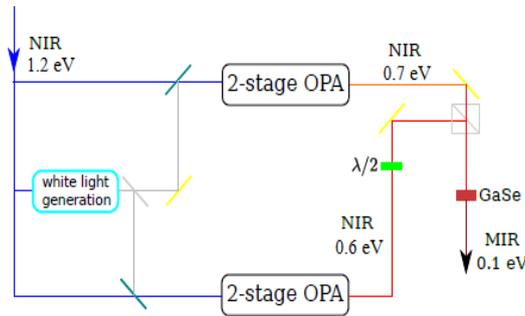


Figura 3.2: Set-up per la generazione degli impulsi di pump nel MIR

Gli impulsi di luce bianca vengono generati focalizzando parte del fascio in ingresso (nel NIR) su un cristallo di zaffiro e, dopo essere stati prodotti, sono separati per fungere da seed nei due amplificatori ottici parametrici. Il processo di photon downconversion in entrambi gli OPA avviene in un cristallo non lineare di  $\beta$ -borato di bario (BBO) e il signal prodotto nel primo stage di ciascun amplificatore funge da seed per il secondo. Infine, i due signal uscenti da ciascun OPA interagiscono in condizioni di phase matching nel DFG (cristallo di GaSe) producendo gli impulsi di pump nel MIR attraverso generazione di frequenza differenza. Questi impulsi avranno i parametri descritti

ad inizio sezione. Dopo il DFG, gli impulsi vengono isolati attraverso una finestra di germanio che funge da filtro, assorbendo i fotoni con energia superiore a 0.3 eV.

Nelle misure che descriveremo al *Capitolo 4* vedremo come sia necessario avere una caratterizzazione del singolo impulso di pompa ed in particolare della sua lunghezza d'onda a centro picco. Ciò é stato realizzato attraverso un interferometro di Michelson per impulsi ultracorti, posizionato in uscita dal DFG, come mostrato in *Figura 3.3*. Per la misura dello spettro di un impulso nel MIR, un classico fotodiodo a semiconduttore non risulta efficace. Per questo motivo si utilizza un detector MCT (Mercury Cadmium Telluride) con fotodiodo di  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ . Il valore dell'ampiezza della banda energetica del composto viene determinato dalla frazione  $x$  di Cd, che andrà quindi anche ad incidere sulla posizione del picco di massima sensibilità del detector. Per isolare unicamente le eccitazioni fotoindotte ed evitare che anche elettroni termici vengano eccitati alla banda di conduzione, il detector é stato raffreddato ad azoto liquido. Per evitare la saturazione

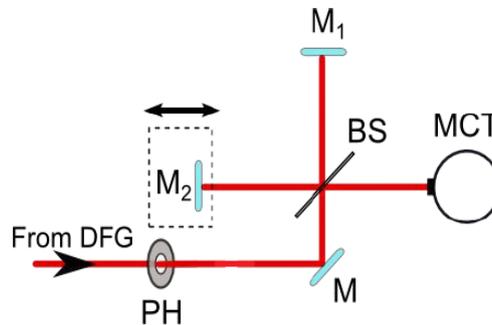


Figura 3.3: Schema ottico dell'interferometro utilizzato per la caratterizzazione degli impulsi di pump in uscita dal DFG. PH: pinhole, M: specchi, BS: beam splitter, MCT: Mercury Cadmium Telluride detector raffreddato ad azoto liquido. Siccome il pump passa nel BS una volta in riflessione ed una in trasmissione non é necessario che questo sia perfettamente 50/50. L'interferogramma viene acquisito facendo muovere nel tempo lo specchio  $M_2$  regolato con vite micrometrica

del detector o comunque effetti di risposta non lineare, prima dell'ingresso del pump sul fotodiodo si é posizionato un pinhole che selezioni solo la parte centrale del fascio. In *Figura 3.4* si mostra un esempio di acquisizione di un interferogramma mediato su piú impulsi (circa 60) con la relativa trasformata di Fourier. Per avere una ricostruzione accurata della figura d'interferenza del singolo impulso la sensibilità sulla variazione della differenza di cammino ottico sui due bracci  $\Delta l$  dovrà essere molto minore di  $\lambda_{DFG}$ , che rappresenta la lunghezza d'onda di cui si vuole misurare lo spettro.

### 3.2.2 Impulsi di probe

L'amplificazione degli impulsi di probe a partire da quelli prodotti dal sistema laser *Pharos Light Conversion* avviene in un amplificatore ottico parametrico che utilizza come seed luce bianca. Questa é stata prodotta facendo incidere parte del fascio proveniente dall'oscillatore su un cristallo di zaffiro. In questo caso la geometria di phase-matching realizzata viene detta *non collinear* ed

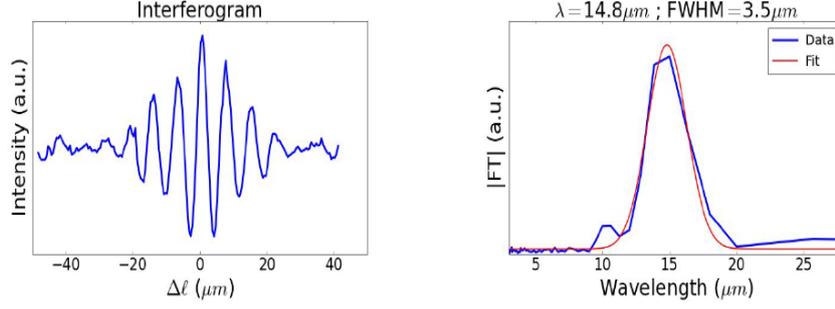


Figura 3.4: Esempio di figura d'interferenza del singolo impulso di pump (sinistra). A destra il modulo della sua trasformata di Fourier con fit gaussiano nel dominio delle lunghezze d'onda ( $\frac{2\pi}{k}$ ) [5]

implica il fatto che il seed e la pompa (fascio in uscita dall'oscillatore) interagiscano all'interno del cristallo non lineare di BBO non lungo la stessa direzione di propagazione (*Figura 3.5*), ma ad un angolo  $\alpha$ . Questo consente sia di separare fisicamente signal e idler, ma anche di raggiungere la condizione di phase-matching su una piú ampia banda spettrale [2]. In uscita dal NOPA (Non-collinear optical amplifier) il probe (signal amplificato) avrà lunghezza d'onda compresa tra 900 e 660 nm ed una durata di 20 fs.

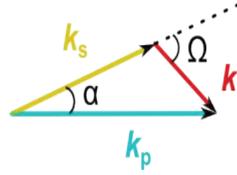


Figura 3.5: Geometria d'interazione non collineare dei vettori d'onda di pump, idler e signal nel cristallo BBO del NOPA per la generazione del probe (signal amplificato)

### 3.3 Descrizione del set-up ottico

In *Figura 3.6* si illustra il set-up ottico utilizzato per l'esperimento di pump&probe. Il campione é contenuto all'interno di un criostato con finestra di diamante ed é orientato in modo da esporre il piano a-b rame-ossigeno. La finestra di diamante é stata utilizzata perché presenta uno spettro di assorbimento senza picchi nella regione del MIR. L'utilizzo della stessa permette però unicamente di fare misure in simmetria Raman  $A_g$ , in quanto induce una rotazione della polarizzazione del probe in ingresso. Essendo le nostre misure state tutte effettuate nel modo  $A_g$ , una tale finestra risulta adatta.

Il detector é definito fotodifferenziale ed é costituito da una coppia di fotodiodi con tempi di risposta inferiori all'inverso del repetition rate del laser (ultraveloci) che acquisisce le tensioni generate sui due rami (reference e signal) e ne fa la differenza. Per il modo di acquisizione della tensione differenza in modalitá lock-in si rimanda alla *Sezione 3.4*. La coppia  $\lambda/2$ -polarizzatore

sul ramo reference del probe serve unicamente per attenuare il fascio di riferimento (quello che non subisce la perturbazione del campione) in modo da garantire il bilanciamento in condizioni statiche dei due fotodiodi del detector. Il raffreddamento é assicurato da un flusso di elio (per le misure a 20 K) o da uno di azoto liquido (per le misure a 80 K) all'interno del criostato. Si sottolinea inoltre la presenza di una delay-line sulla linea del Twin 1 del pump al fine di garantire le condizioni di coincidenza temporale all'interno del cristallo non lineare di GaSe per la generazione della frequenza differenza.

Le misure che vedremo in seguito necessitano infine la conoscenza della potenza del pump che effettivamente arriva sul campione. Tale misurazione é stata effettuata deviando il fascio di pump prima dell'ingresso nel criostato attraverso un flip-mirror su un power-meter digitale. Tutti i valori di potenza espressi nelle misure devono essere normalizzati all'area del fuoco della lente che manda il pump sul campione ( $\sim 3.24 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ ).

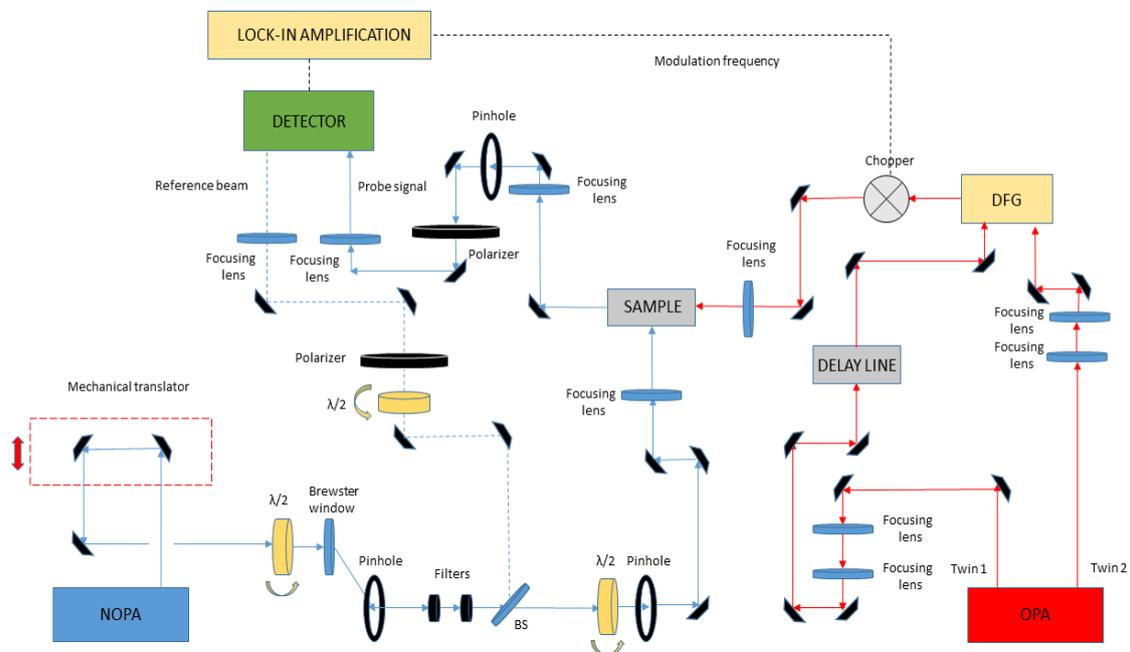


Figura 3.6: Schematizzazione del set-up ottico

### 3.4 Acquisizione del segnale in modalità lock-in

La tecnica di acquisizione-amplificazione in modalità lock-in trova ampio utilizzo qualora si voglia rilevare un segnale che abbia piccole variazioni rispetto ad un rumore di background. Come visto nello schema ottico di *Figura 3.6*, ciò si realizza andando a modulare il pump in uscita dal DFG

con un segnale ad onda quadra  $h(t)$  di frequenza  $\nu_0$ . Tale modulazione viene sperimentalmente realizzata con un chopper meccanico che interrompe l'arrivo del pump sul campione ad intervalli temporali regolari pari a  $\frac{1}{\nu_0}$ . Se l'impulso di pompa é modulato con un onda quadra, allora anche la risposta temporale in riflettivit  del probe sar  ugualmente modulata alla stessa frequenza. Lo studio del segnale di risposta in tensione letto dal fotodiodo sar  quindi molto pi  sensibile se ne consideriamo solo la componente di Fourier alla frequenza di modulazione  $\nu_0$ . Seppur i tempi di risposta dei fotodiodi del detector differenziale siano pi  veloci rispetto all'inverso del repetition rate del laser (50 KHz), la misura che il lock-in realizza   una misura integrata su pi  impulsi ad un rate di integrazione di 100 ms.

La funzione del lock-in   quindi quella di effettuare un'integrazione temporale della differenza di tensione  $V_{ref} - V_{sig}$  moltiplicata per la modulazione  $h(t)$  e di amplificare il segnale integrato ottenuto in questo modo. Per tempi d'integrazione sufficientemente lunghi ( $T \gg \frac{1}{\nu_0}$ ) tutti i contributi alla tensione differenziale che non seguiranno il profilo della modulazione saranno mediati a zero, mentre sopravviveranno all'integrazione per tempi lunghi solo quei contributi che contengono frequenze nella banda piccata a  $\nu_0$ . Nel nostro caso, il tempo d'integrazione   di 100 ms e la frequenza del chopper 320 Hz. Il fotodiodo di riferimento del detector permette inoltre di pulire ulteriormente il segnale  $V_{ref} - V_{sig}$ , eliminando le fluttuazioni in intensit  del probe e il rumore ambientale attraverso la differenza tra le due tensioni. Chiaramente, ci  vale nel caso di bilanciamento tra i due fotodiodi del detector in assenza della perturbazione introdotta dal campione.

# Capitolo 4

## Risultati ottenuti e discussione

In questo capitolo si illustrano e si discutono i risultati ottenuti sul campione in fase superconduttiva sia a 20 K che a 80 K. Scopo principale sarà quello di andare a stimare il tempo di vita medio delle quasi-particelle per eccitazioni a diverse lunghezze d'onda ed in regimi di bassa potenza del pump. Si illustrerà poi come si assista ad una divergenza dei tempi di decadimento delle risposte alla temperatura critica e si mostrerà un possibile modo per una stima quantitativa di quest'ultima a diverse lunghezze d'onda di eccitazione. Nell'ultima parte si discuteranno e confronteranno le risposte del sistema in uno scan in temperatura per due diverse simmetrie di eccitazione (nodale ed anti-nodale).

### 4.1 Risposta della fase superconduttiva

Vediamo come si presenta una risposta dinamica della riflettività del sistema superconduttivo ( $\Delta R(t)$ ) a 80 K in un esperimento di pump&probe per due lunghezze d'onda di pump corrispondenti ad un'eccitazione sotto e sopra la gap (la cui ampiezza è di circa 0.1 eV). Il risultato sperimentale (*Figura 4.1*) mostra come, in regime di basse intensità del pump e a 80 K, possiamo interpretare l'andamento nel tempo della riflettività del campione in modo analogo a quello della concentrazione delle QPs del modello di Rothwarf-Taylor. Il tempo 0 coincide con il tempo di arrivo del pump. Ciò causa una significativa crescita della riflettività dinamica del campione che possiamo interpretare come conseguenza di un aumento della concentrazione di QPs sopra il livello di Fermi. Invece, per tempi successivi all'arrivo della pompa, sperimentalmente si assiste ad un decadimento della riflettività del sistema superconduttivo. Anche questo andamento è descrivibile con le equazioni di Rothwarf-Taylor. Infatti, possiamo ipotizzare il rate di diminuzione della riflettività uguale al rate di diffusione anelastica di HFPs, che supporremo essere di tipo esponenziale. Il risultato sperimentale di un pump&probe a 80 K spiega quindi come l'andamento della risposta in riflettività sia interpretabile come l'andamento della concentrazione di QPs a seguito di un'ecci-

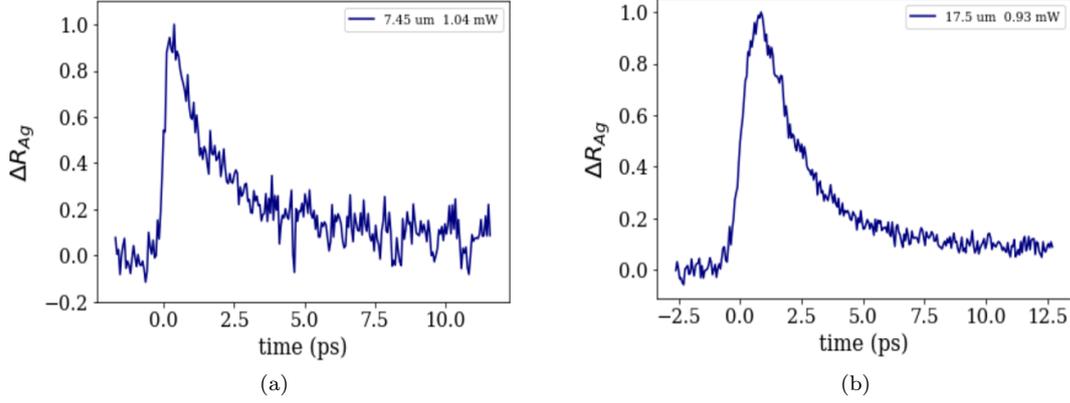


Figura 4.1: Risposte in riflettività (normalizzate al massimo  $\Delta R$ ) del sistema in fase superconduttiva a 80 K per eccitazione sotto la gap ( $17.5 \mu\text{m}$ ) e sopra la gap ( $7.45 \mu\text{m}$ ). Le condizioni di potenza della pompa sono rispettivamente 1.04 e 0.93 mW. Il probe ha lunghezza d'onda di 660 nm e potenza di  $25 \mu\text{W}$

tazione impulsiva. Quest ultimo consta di due fasi: crescita istantanea dovuta all'arrivo del pump e successivo decadimento esponenziale fino alla completa termalizzazione del sistema.

## 4.2 Forma analitica della funzione di fit

Per descrivere la dinamica di recupero della fase superconduttiva necessitiamo una stima quantitativa dei tempi di vita media degli elettroni disaccoppiati sopra il livello di Fermi, che supporremo direttamente proporzionali ai tempi di decadimento delle risposte in riflettività. Ipotizzando che l'eccitazione del pump avvenga a partire da tempi positivi e sia nulla per  $t < 0$ <sup>1</sup> possiamo preliminarmente scrivere la risposta temporale fuori equilibrio come:

$$f(t) = \Theta(t)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.1)$$

Tale equazione corrisponde però alla dinamica effettiva di rilassamento unicamente nel caso in cui il profilo dell'impulso di pump sia una delta centrata in zero ( $\delta(0)$ ). In realtà ipotizzeremo un profilo gaussiano del singolo impulso di ampiezza  $\sigma$  (cross-correlation) della forma:

$$g(t) = ce^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} \quad (4.2)$$

Nell'ipotesi che la risposta sia indotta da un'eccitazione gaussiana, ad un tempo generico  $t > 0$  la dinamica di rilassamento seguirà un profilo dato dalla convoluzione di  $f(t)$  e di  $g(t)$  [2]:

$$(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' f(t')g(t-t') = \int_0^{+\infty} dt' ce^{-\frac{t'}{\tau}} e^{-\frac{t-t'}{2\sigma^2}} \quad (4.3)$$

<sup>1</sup>Nell'analisi di tutte le misure per garantire ciò si sono riscaldati i tempi a zero a partire da dove la risposta era superiore ad una determinata soglia

Svolgendo l'integrale otteniamo infine la forma analitica della dinamica di diseccitazione, da cui si é partiti per la formulazione della funzione di fit:

$$(f * g)(t) = c\sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{-\frac{t}{\tau}} e^{-\frac{\sigma^2}{2\tau^2}} \left[ \text{erf}\left(\frac{t}{\sqrt{2}\sigma} - \frac{\sigma}{\sqrt{2}\tau}\right) + 1 \right] \quad (4.4)$$

Dove:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} e^{-t^2} \quad (4.5)$$

Partendo dalla (4.4), per avere una miglior convergenza del fit nella stima della cross-correlation ( $\sigma$ ) si é deciso di introdurre la dipendenza della convoluzione da questo parametro unicamente all'interno della funzione degli errori. Questo implica l'introduzione di un nuovo parametro:

$$A(\sigma, \tau) = c\sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{-\frac{\sigma^2}{2\tau^2}} \quad (4.6)$$

che andrà ad identificare l'ampiezza del dumping esponenziale all'eccitazione integrata introdotta dal pump, rappresentata dalla funzione degli errori. Nella funzione completa di fit si é inoltre introdotto un ulteriore parametro ( $t_0$ ) che vada ad identificare l'errore sulla conoscenza dello zero, ossia sul tempo di arrivo del pump. Un ultimo effetto, che nella precedente trattazione non si é considerato, é la presenza di una risposta di back-ground che non vada a smorzare nel tempo l'eccitazione integrata introdotta dalla pompa. Ciò si é fatto introducendo nella funzione di fit un termine dipendente unicamente dalla cross-correlation (oltre che da  $t_0$ ) della forma:

$$\frac{1}{2}B(1 + \text{erf}\left(\frac{t - t_0}{\sigma}\right)) \quad (4.7)$$

dove B identifica l'ampiezza del segnale integrato di back-ground. La funzione di fit complessiva a 5 parametri che interpola la risposta dinamica in riflettività risulta dunque:

$$f(t) = \frac{1}{2}B(1 + \text{erf}\left(\frac{t - t_0}{\sigma}\right)) + Ae^{-\frac{t-t_0}{\tau}} \left[ \text{erf}\left(\frac{t - t_0}{\sqrt{2}\sigma} - \frac{\sigma}{\sqrt{2}\tau}\right) + 1 \right] \quad (4.8)$$

Si precisa infine che tutti i fit sono stati effettuati sulle risposte normalizzate, ottenute quindi dividendo tutti i dati per il valore massimo. La normalizzazione modifica i valori dei parametri A e B che saranno riscalati di una quantità pari al valore massimo, mentre non influenza le stime dei decay-time e della cross-correlation.

### 4.3 Eccitazioni a diverse lunghezze d'onda

Una prima dinamica che si é voluta studiare é l'esistenza o meno di una variazione significativa dei tempi di vita media delle quasi-particelle a 80 K per diverse lunghezze d'onda di eccitazione. Tra le misure studiate, particolarmente significativi sono i casi opposti  $\lambda = 7.45 \mu\text{m}$  e  $\lambda = 17.5 \mu\text{m}$  (Figura 4.2) che corrispondono rispettivamente ad eccitazioni con campi di frequenza sopra e

sotto la gap superconduttiva (la cui ampiezza é circa 0.1 eV). Tutte le misure riportate in *Figura 4.2* sono state effettuate in regimi di bassa potenza del pump, ossia attorno a 1mW. Il fit per la stima dei tempi di decadimento delle risposte in riflettività a 80 K é stato effettuato sull'andamento medio di piú scan (circa 20) nelle stesse condizioni, mentre le barre d'errore riportate derivano dal calcolo della varianza sul set di  $\tau$  e  $\sigma$  stimati per i singoli scan.

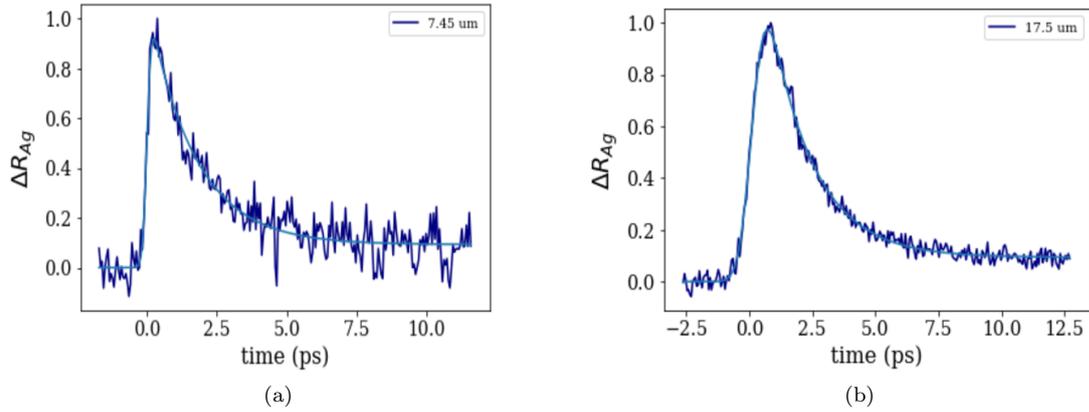


Figura 4.2: Confronto grafico dei fit effettuati tra la lunghezza d'onda minima (7.45  $\mu\text{m}$ ) e quella massima (17.5  $\mu\text{m}$ ). Le condizioni di potenza della pompa sono rispettivamente 1.04 e 0.93 mW. Il probe ha lunghezza d'onda di 660 nm e potenza di 25  $\mu\text{W}$

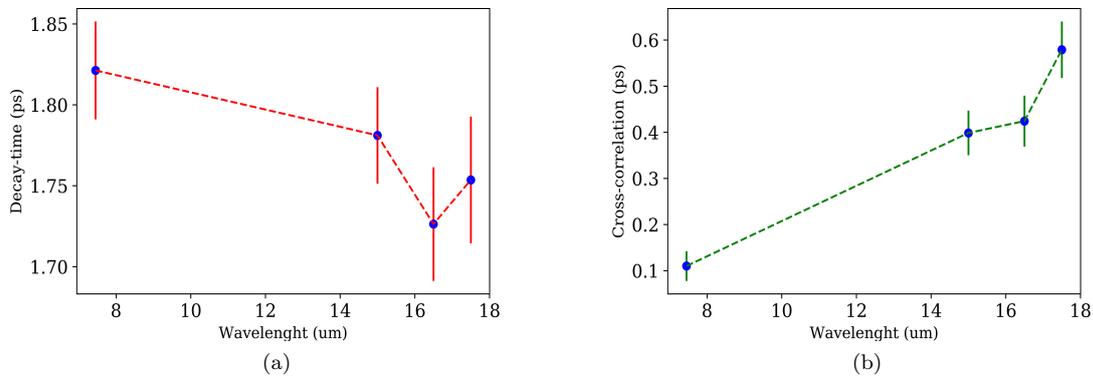


Figura 4.3: Andamento dei valori stimati dei tempi di decadimento (a) e della cross-correlation (b) in funzione della lunghezza d'onda del pump. I valori della potenza della pompa sono per ogni misura rispettivamente: 1.04, 1.0, 1.1, 0.93 mW. Il probe ha lunghezza d'onda di 660 nm e potenza di 25  $\mu\text{W}$  per ciascun punto

Dall'analisi dei fit dei tempi di vita media delle QPs a 80 K, si osserva che una significativa variazione introdotta dalla lunghezza d'onda dell'eccitazione non sussiste in regime di bassa potenza, seppur sia apprezzabile un piccolo rallentamento della dinamica di ricostituzione della fase superconduttiva per eccitazioni sopra la gap (es:  $\lambda = 7.45 \mu\text{m}$ ). Volendo infatti fare un confronto numerico tra i valori di  $\tau$  stimati a  $7.45 \mu\text{m}$  e a  $17.5 \mu\text{m}$  abbiamo:

$$\tau(7.45\mu\text{m}) = (1.82 \pm 0.03) \text{ ps} \qquad \tau(17.5\mu\text{m}) = (1.75 \pm 0.05) \text{ ps}$$

In casi di bassa potenza della pompa, possiamo porci nel 'phonon-bottleneck regime' descritto in precedenza dalle equazioni di Rothwarf-Taylor e descrivere il rallentamento di ricostruzione della gap tramite l'equilibrio tra l'assorbimento di HFPs al ground-state e la ricombinazione di QPs. Supponendo che eccitazioni a diversa lunghezza d'onda non vadano a modificare la probabilità di decadimento dei fononi ad alta frequenza via scattering anelastico, ciò che possiamo prevedere dalle misure a diverse  $\lambda$  é che eccitazioni a 80 K sotto la gap aumentano leggermente il rate di ricombinazione delle QPs a formare le coppie di Cooper.

L'andamento della cross-correlation stimata é invece facilmente prevedibile se si considera il fatto che un aumento della lunghezza d'onda del pump induce un'allungamento nella durata degli impulsi, come illustrato in *Figura 4.4*.

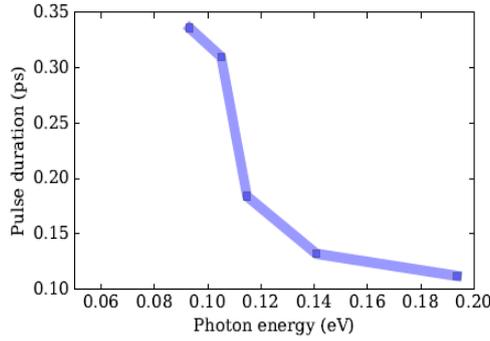


Figura 4.4: Durata degli impulsi di pump generati dal sistema laser *Pharos Light Conversion* in funzione dell'energia dei fotoni emessi [2]

## 4.4 Regime di basse temperature (20 K)

Dopo aver studiato le dinamiche di ricostituzione della gap superconduttiva a 80 K a diverse lunghezze d'onda d'eccitazione, ci chiediamo quale effetto abbia sui tempi di rilassamento del sistema una stabilizzazione della gap indotta dalla diminuzione della temperatura. Si riportano quindi in *Figura 4.5* due fit effettuati sulle risposte del campione a 21 K ed alle lunghezze d'onda di  $7.5$  e  $17.5 \mu\text{m}$ . I valori dei tempi di vita delle QPs stimati tramite il fit risultano:

$$\tau(7.5\mu\text{m}) = (5.90 \pm 0.09) \text{ ps} \qquad \tau(17.5\mu\text{m}) = (6.0 \pm 0.1) \text{ ps}$$

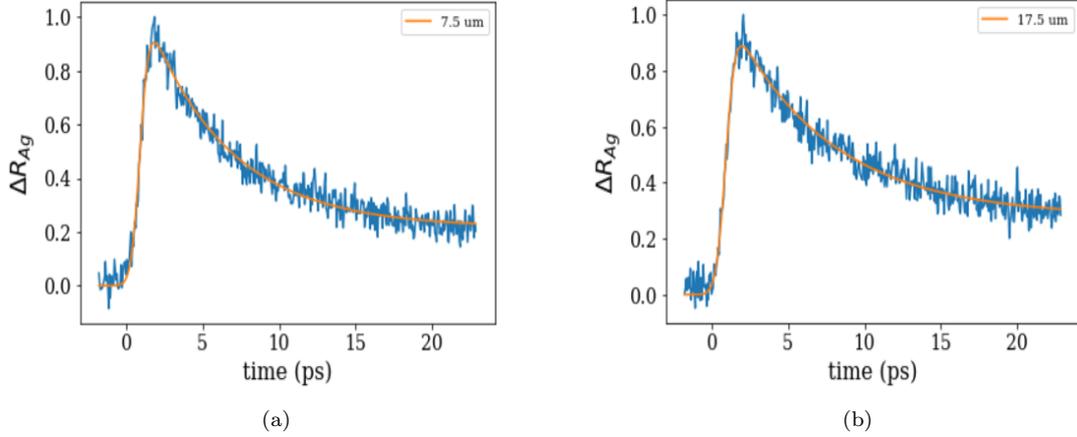


Figura 4.5: Confronto tra i fit in fase superconduttiva a 21 K alle lunghezze d'onda del pump di 7.5 e 17.5  $\mu\text{m}$  ed alla potenza di 0.45 mW (regime lineare della pompa). Il probe ha in entrambi i casi  $\lambda = 660$  nm ed una potenza rispettivamente di 28 e 30  $\mu\text{W}$

Quello che appare evidente é un significativo allungamento dei tempi delle dinamiche elettroniche di ricostituzione della gap superconduttiva, rispetto al caso a 80 K. Volendo fare anche in questo caso un riferimento al modello di Rothwarf-Taylor, le misure ci suggeriscono che, in regimi di bassa potenza, una stabilizzazione della gap implica una dilatazione del tempo di equilibrio tra la ricombinazione di QPs e la rottura di coppie di Cooper per assorbimento di HFPs, giustificando l'ipotesi di 'strong-bottleneck regime' ipotizzata in *Sezione 2.2*. Ciò é dovuto al fatto che a 20 K (rispetto a 80 K) la probabilità di diffusione anelastica dei fononi ad alta frequenza ( $\gamma_{esc}$ ) é minore, mentre cresce il rate di pairing ( $\gamma$ ) di elettroni disaccoppiati sopra il livello di Fermi.

## 4.5 Studio della transizione di fase superconduttiva

Tutte le precedenti considerazioni sulle stime dei tempi di decadimento sono state fatte a temperatura costante (20 K oppure 80 K). Ci proponiamo ora di studiare come questi varino in funzione della temperatura ed in particolare come si comportino in prossimitá di una transizione di fase. Daremo infine un metodo quantitativo di stima della temperatura critica a partire dall'analisi delle risposte in riflettivitá a temperatura crescente. A titolo illustrativo, in *Figura 4.6* presentiamo i dati relativi ad uno scan in temperatura delle risposte tra 77.074 K e 136.48 K nel caso di eccitazione sopra la gap (7.5  $\mu\text{m}$ ) ed in regime di bassa fluenza (1 mW). Si sono quindi stimati i tempi medi di decadimento delle risposte del sistema superconduttivo perturbato a temperatura crescente. I risultati per i casi di eccitazione sopra e sotto gap sono riportati in *Figura 4.7*.

I dati sperimentali mostrano chiaramente come in coincidenza di una transizione del secondo ordine,<sup>2</sup> quale é quella superconduttiva, alla temperatura critica si assista ad una divergenza dei tempi di rilassamento del sistema. Ciò implica che ad una progressiva chiusura della gap indotta

<sup>2</sup>Definiremo del secondo ordine una generica transizione di fase che non coinvolga alcun calore latente

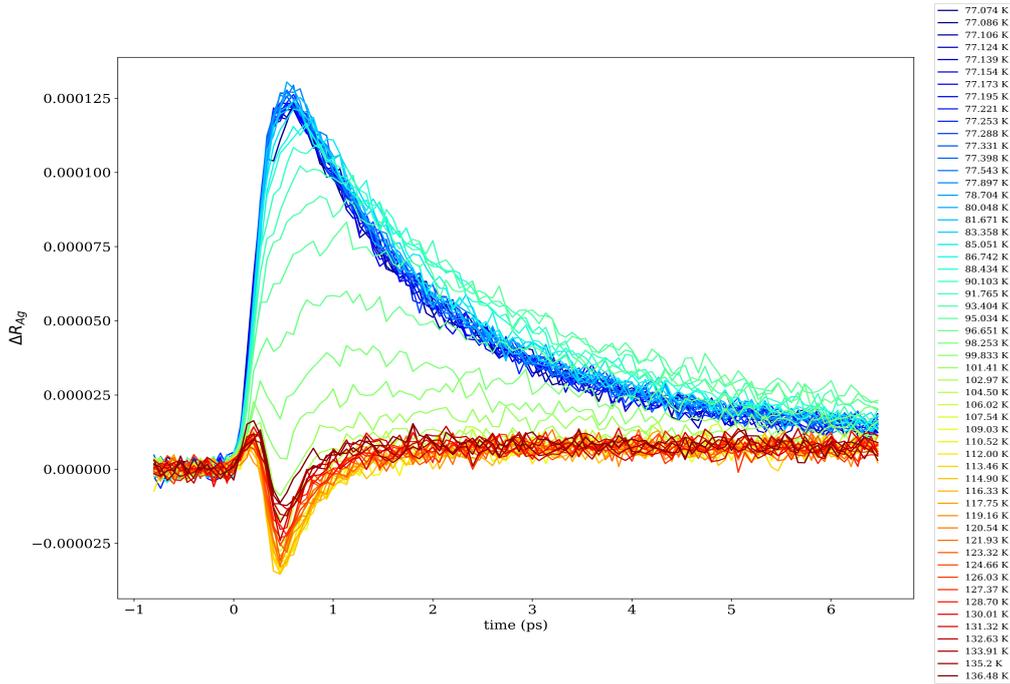


Figura 4.6: Scan in temperatura con lunghezza d'onda di pump pari a  $7.5 \mu\text{m}$  e potenza 1 mW. Il probe ha invece  $\lambda = 660 \text{ nm}$  e potenza  $20 \mu\text{W}$

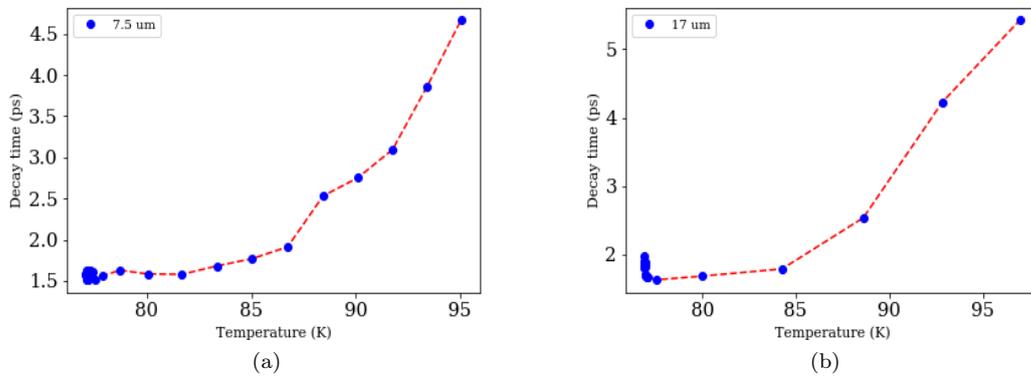


Figura 4.7: Andamento dei tempi di decadimento stimati in funzione della temperatura. In a) abbiamo un'eccitazione sopra la gap (pump a  $7.5 \mu\text{m}$ ) corrispondente al fit dello scan in temperatura di Figura 4.6; in b) un'eccitazione sotto la gap (pump a  $17 \mu\text{m}$ ). In entrambi i casi il probe ha  $\lambda = 660 \text{ nm}$  e potenza di  $20 \mu\text{W}$

dall'aumento della temperatura, i tempi di vita delle QPs sopra il livello di Fermi divergono a causa della progressiva diminuzione del rate di accoppiamento elettrone-elettrone e dell'aumento della probabilità di diffusione anelastica degli HFPs. Seppur il metodo di stima dei valori di  $\tau$  consenta una visualizzazione della divergenza dei tempi di rilassamento alla transizione superconduttiva,

non permette di avere una stima esatta della temperatura critica. Ciò é legato al fatto che, in prossimitá della transizione di fase, la risposta non risulta piú schematizzabile come un singolo decadimento esponenziale indotto da un impulso gaussiano, come nel caso di una gap stabile a 80 K. La funzione di fit ipotizzata in precedenza non convergerà quindi piú per temperature prossime a  $T_c$ .

Per stimare in modo accurato la temperatura critica si é deciso quindi di interpolare linearmente i valori di temperatura tra quella minima e massima all'interno di uno scan in T. Si é poi rappresentata l'ampiezza della risposta del sistema ( $\Delta R$ ) in funzione del ritardo e della temperatura in un diagramma 3D come quello di *Figura 4.8*. Per valutare ora la temperatura critica sfruttiamo il

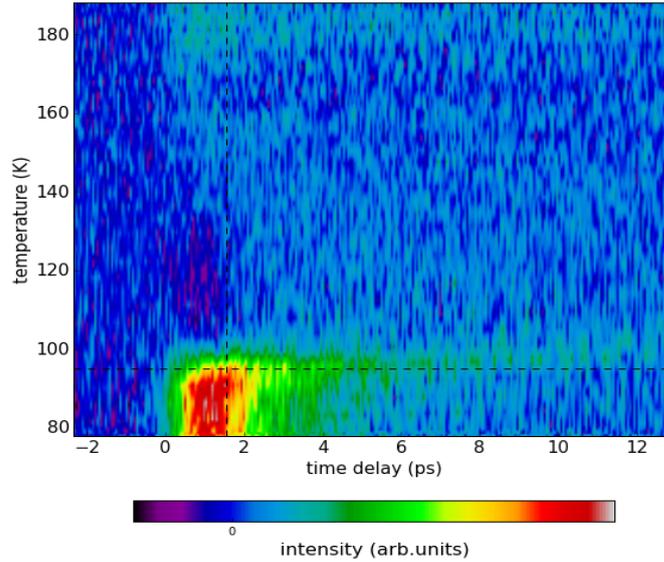


Figura 4.8: Diagramma 3D corrispondente allo scan in T di *Figura 4.6* con interpolazione tra le temperature massime e minime. L'intensitá corrispondente alla coppia (ritardo, temperatura interpolata) identifica la risposta in riflettivitá del sistema in unitá arbitrarie proporzionali a quelle misurate. La scala é normalizzata al valore massimo di  $\Delta R$

risultato ottenuto in precedenza, ossia la divergenza dei tempi di decadimento alla transizione superconduttiva. Per far ció andiamo a considerare una sezione verticale di un generico grafico delay vs temperatura interpolata (come quello di *Figura 4.8*) per tempi sufficientemente lunghi (circa 7 ps) da garantire una stabilizzazione della risposta ad ogni T. Siccome la dinamica di rilassamento rallenta in modo divergente a  $T_c$ , ció che ci si aspetta é che le sezioni verticali (a ritardo fissato) considerate in precedenza presentino un massimo in riflettivitá in corrispondenza della temperatura di transizione. A prova di ció, in *Figura 4.9* e *Figura 4.10* si presentano i risultati ottenuti per eccitazioni sotto ( $17.5 \mu\text{m}$ ) e sopra la gap ( $7 \mu\text{m}$ ) in regime di bassa fluena del pump, con le relative stime di  $T_c$ . I tagli verticali rappresentati derivano dalla media di piú sezioni in un intervallo temporale di passo 0.01 ps attorno a 7 ps e ampio 0.12 ps. In questi grafici si é inoltre valutata la dipendenza della risposta in riflettivitá dalla lunghezza d'onda del probe. Dall'identificazione del

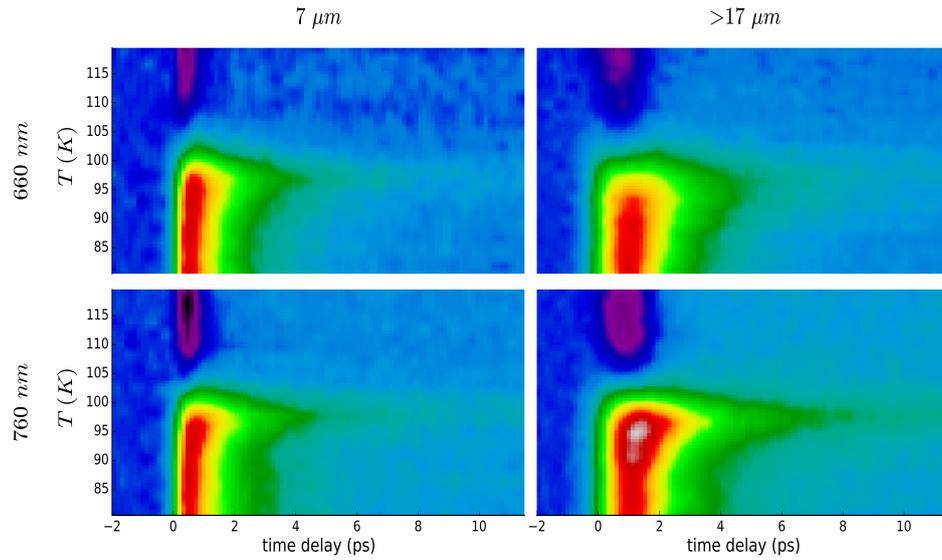


Figura 4.9: Confronto dei grafici 3D ottenuti con interpolazione in temperatura a diverse lunghezze d'onda del pump e del probe. Il regime di eccitazione é bassa fluensa (1 mW). La scala arbitraria delle intensità della risposta é analoga a quella di *Figura 4.8*

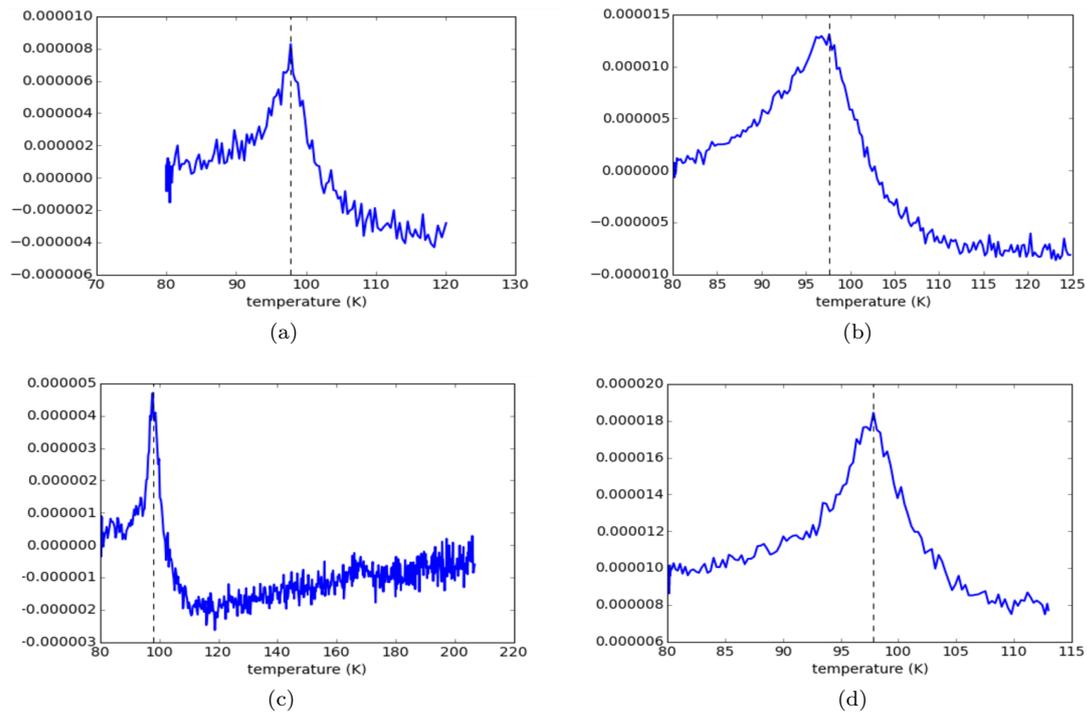


Figura 4.10: Stima quantitativa della temperatura critica in corrispondenza dei grafici 3D di *Figura 4.9*. In ascissa abbiamo la temperatura in K, in ordinata la risposta in riflettività in unità arbitrarie mediata su 12 tagli verticali di passo 0.01 ps attorno ai 7 ps

massimo delle curve di *Figura 4.10* ricaviamo i seguenti risultati per la stima delle temperature critiche a diverse lunghezze d'onda di eccitazione e del probe:

$$T_c (17.5 \mu\text{m}, 660 \text{ nm}) = 97.72 \text{ K}$$

$$T_c (7 \mu\text{m}, 660 \text{ nm}) = 97.81 \text{ K}$$

$$T_c (17.5 \mu\text{m}, 760 \text{ nm}) = 97.85 \text{ K}$$

$$T_c (7 \mu\text{m}, 760 \text{ nm}) = 97.81 \text{ K}$$

Le stime precedenti portano alla conclusione che non sussista un effetto significativo di spostamento della temperatura critica legato ad eccitazioni sopra e sotto la gap superconduttiva ed in regime di bassa fluenza. Si vuole infine sottolineare che, alla luce dei grafici di *Figura 4.9*, un allungamento dei tempi di risposta del sistema in fase superconduttiva (a temperatura fissata) non implica un rallentamento delle dinamiche di ricostituzione della gap. Si deve infatti tener conto del fatto che a  $17.5 \mu\text{m}$  l'allungamento della risposta in riflettività é legato ad un aumento della cross-correlation dell'impulso di pump.

## 4.6 Regime di alta potenza del pump

Le considerazioni fatte fino ad ora sul 'phonon bottleneck regime' delle equazioni di Rothwarf-Taylor per spiegare le dinamiche elettroniche di ricostruzione della gap a diverse temperature, valgono unicamente in regimi di bassa potenza del pump. Vogliamo ora studiare come si modifica la risposta del sistema superconduttivo a 80 K se andiamo in regimi di alta fluensa della pompa. Le risposte in riflettività sono rappresentate in *Figura 4.11*. Studiando in modo qualitativo le

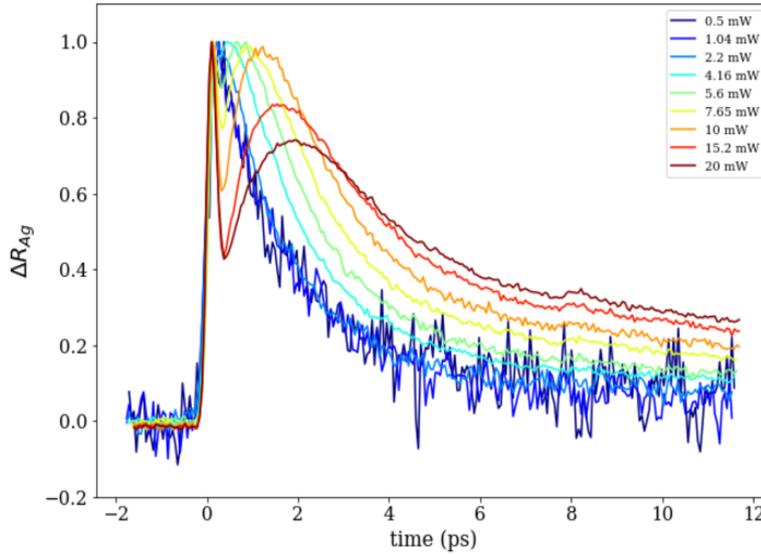


Figura 4.11: Scan in potenza del pump a 80 K per le risposte in riflettività (normalizzate) a  $7.45 \mu\text{m}$ . In tutte le misure, il probe ha lunghezza d'onda di 660 nm ed una potenza di  $25 \mu\text{W}$

risposte dinamiche a diverse fluense di *Figura 4.11*, è possibile ipotizzare una potenza di soglia di applicabilità del modello di Rothwarf-Taylor pari a circa 4 mW per un'eccitazione a  $7.45 \mu\text{m}$  a 80 K. Andando ad intensità superiori si induce infatti una dinamica distruttiva sulla fase superconduttiva (vaporizzazione del condensato) che non consente la modellizzazione della risposta in riflettività come una convoluzione dell'eccitazione gaussiana con un decadimento esponenziale. Ciò implica che, in regimi di alta potenza, la descrizione delle dinamiche elettroniche di recupero della gap superconduttiva non può più essere fatta attraverso il modello di equilibrio tra QP e HFPs che ci aveva invece prima permesso di interpretare i tempi di rilassamento a bassa fluensa ed a diverse temperature.

## 4.7 Eccitazioni nodali ed antinodali

Vediamo ora come cambia la risposta del campione a diverse temperature se modifichiamo l'orientazione della direzione di polarizzazione del pump rispetto ai legami  $Cu - O$  del piano a-b. Essendo i gradi di libertà elettronici accoppiati a quelli vibrazionali ci aspettiamo che questo causi due diverse modulazioni di carica lungo i piani rame-ossigeno. Queste possono essere studiate dal probe attraverso scattering Raman elettronico, che nelle nostre misure avverrà in simmetria  $A_g$ . Siccome il sistema laser genera il pump con polarizzazione verticale, si possono distinguere le due

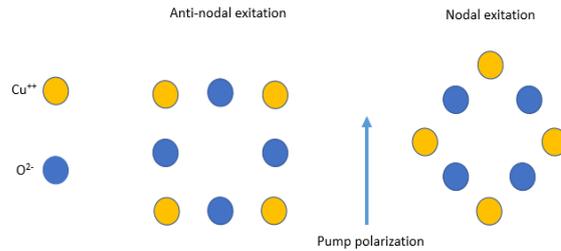


Figura 4.12: Geometria nello spazio diretto dei legami rame-ossigeno rispetto alla polarizzazione del pump per eccitazioni nodali ed antinodali

eccitazioni ruotando il campione nel criostato di  $45^\circ$  tra le due configurazioni. Anche per questo tipo di misure si distingueranno i casi di eccitazione sopra e sotto gap. Di seguito si riportano i risultati ottenuti in regimi di bassa fluensa e con probe a 760 nm. Per evidenziare meglio le differenze tra le risposte alla stessa lunghezza d'onda tra l'eccitazione al nodo e all'anti-nodo, in *Figura 4.15* si riporta la differenza  $\Delta R_{nodo} - \Delta R_{anti-nodo}$  per ogni coppia di punti (ritardo, temperatura interpolata).

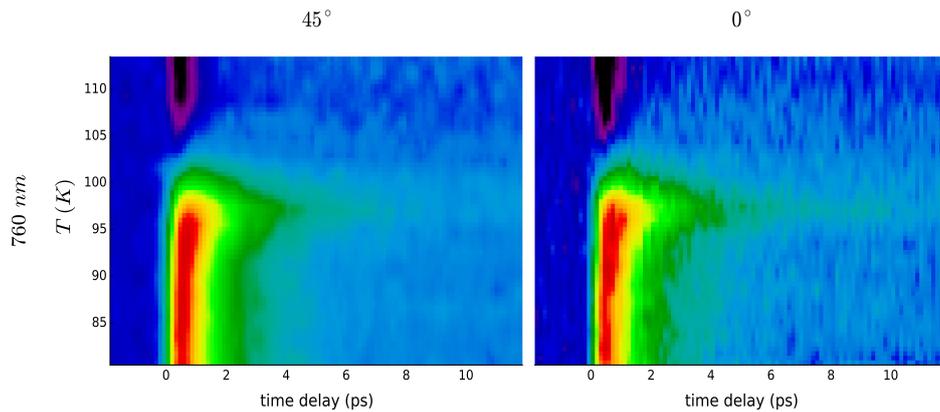


Figura 4.13: Eccitazione sopra gap ( $7 \mu m$ ): confronto delle risposte in riflettività del sistema in regime di bassa fluensa ( $\sim 1$  mW) in funzione del ritardo e della temperatura interpolata per un'eccitazione nodale ( $45^\circ$ ) ed anti-nodale ( $0^\circ$ ). In entrambi i casi la lunghezza d'onda di probe è di 760 nm. La scala arbitraria dei  $\Delta R$  è analoga a quella di *Figura 4.8*

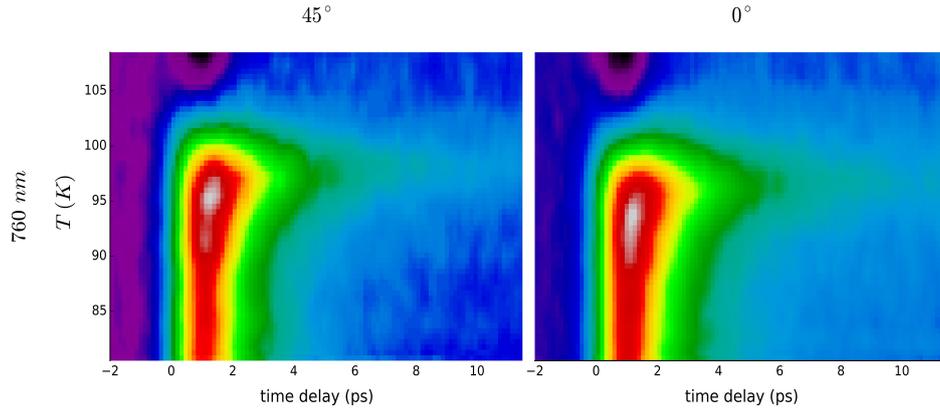


Figura 4.14: Eccitazione sotto gap ( $17 \mu\text{m}$ ): confronto delle risposte in riflettività del sistema in regime di bassa fluensa ( $\sim 1 \text{ mW}$ ) in funzione del ritardo e della temperatura interpolata per un'eccitazione nodale ( $45^\circ$ ) ed antinodale ( $0^\circ$ ). In entrambi i casi la lunghezza d'onda di probe è di  $760 \text{ nm}$ . La scala arbitraria dei  $\Delta R$  è analoga a quella di *Figura 4.8*

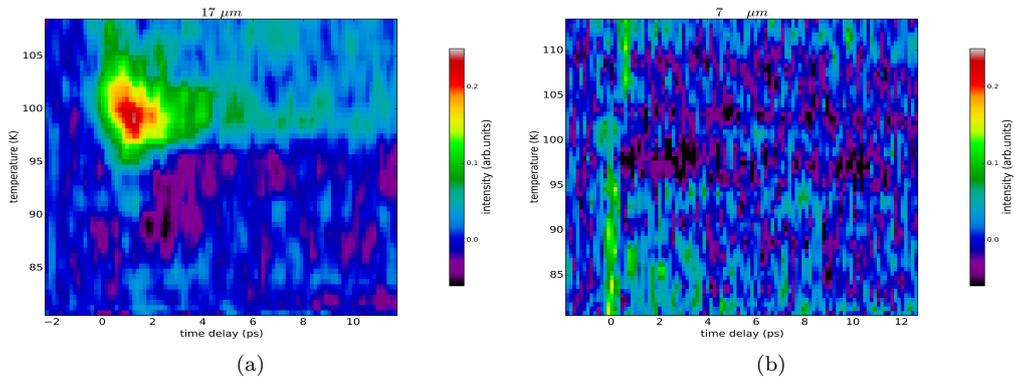


Figura 4.15: Differenza delle risposte tra eccitazione nodale ed anti-nodale per a) un'eccitazione sotto la gap ( $17 \mu\text{m}$ ) e b) sopra la gap ( $7 \mu\text{m}$ ) con probe a  $760 \text{ nm}$

Interpretiamo i risultati di *Figura 4.15*. Questi mostrano che un'eccitazione nodale porta ad un aumento delle fluttuazioni della risposta superconduttiva, solo se il sistema viene perturbato con un impulso sotto la gap ( $17 \mu\text{m}$ ). Ciò non implica necessariamente un aumento della temperatura critica. Questa infatti era stata stimata andando a studiare le divergenze dei tagli verticali solo per tempi lunghi (attorno ai  $7 \text{ ps}$ ).

# Conclusioni

Le dinamiche elettroniche all'interno dei superconduttori ad alta temperatura critica non sono completamente chiarite a livello teorico. Nonostante ciò, questi si prestano molto bene ad essere studiati tramite tecniche spettroscopiche di non equilibrio risolte in tempo. Solo con una tecnica di non equilibrio riusciamo infatti a differenziare temporalmente le complesse dinamiche elettroniche di rilassamento e ad isolare nel tempo le risposte dei diversi gradi di libertà. In questa tesi abbiamo utilizzato il pump&probe che ci ha permesso di monitorare la ricostruzione dello stato superconduttivo dopo fotoeccitazione impulsiva, andando a misurare la riflettività dinamica del campione. Per capire come tale misura ottica fuori equilibrio sia legata alle dinamiche elettroniche di un HCTS abbiamo utilizzato il modello di Rothwarf-Taylor. Questo infatti ci permette di collegare la riflettività dinamica alla concentrazione di elettroni disaccoppiati (QPs) sopra il livello di Fermi, consentendoci di monitorare le complesse dinamiche elettroniche di ricostituzione dello stato superconduttivo attraverso una semplice misura ottica fuori equilibrio.

Il campione studiato è un cuprato HCTS di formula  $Bi_2Sr_2Ca_{1-0.08}Y_{0.08}Cu_2O_{8+\delta}$  e la sua temperatura critica in condizioni di doping ottimale è di circa 96 K.

Abbiamo condotto le misure di pump&probe in diverse condizioni e dimostrato che il modello di Rothwarf-Taylor spiega le risposte sperimentali solamente in regimi di basse energie di eccitazione. Ci siamo poi concentrati su come la risposta dinamica  $\Delta R(t)$  del campione in fase superconduttiva a 80 K si comporti in funzione della lunghezza d'onda. I risultati ottenuti mostrano un leggero allungamento dei tempi di vita delle QPs se andiamo ad eccitare il condensato superconduttivo con lunghezze d'onda minori.

Si è poi raffreddato il sistema fino a 20 K e si sono stimate le vite medie delle QPs in queste condizioni di temperatura. I risultati ottenuti sono compatibili con le equazioni di Rothwarf-Taylor: a 20 K la dinamica di ricostituzione della gap rallenta (rispetto a 80 K) perché diminuisce il rate di diffusione anelastica di fononi ad alta frequenza ed aumenta quello di pairing delle QPs.

Dopo aver studiato tutte le dinamiche con gap stabile, si è studiato il comportamento del sistema alla transizione di fase superconduttiva. I risultati mostrano che i tempi di vita delle QPs divergono alla temperatura critica. Si è quindi stimata la  $T_c$  provando che questa non è sensibile alla lunghezza d'onda di eccitazione (sopra e sotto gap).

Abbiamo infine evidenziato che un'eccitazione con polarizzazione del pump a  $45^\circ$  rispetto ai legami  $Cu - O$  porta ad un aumento delle fluttuazioni della fase superconduttiva, senza modificare  $T_c$ .

# Bibliografia

- [1] Claudio Giannetti, Massimo Capone, Daniele Fausti, Michele Fabrizio, Fulvio Parmigiani, Dragan Mihailovic (2016) *Ultrafast optical spectroscopy of strongly correlated materials and high-temperature superconductors: a non-equilibrium approach*, Advances in Physics.
- [2] Francesco Randi, *Low-energy physics in strongly correlated materials via non linear spectroscopies*, Tesi di dottorato, 2016.
- [3] Federico Cilento, *Non-equilibrium phase diagram of  $Bi_2Sr_2Ca_{1-0.08}Y_{0.08}Cu_2O_{8+\delta}$  cuprate superconductors revealed by ultrafast optical spectroscopy*, Tesi di dottorato, 2011.
- [4] C.Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th edition.
- [5] Gabriele Berruto, *Pump-probe experiments with ultrashort Mid-Infrared light pulses*, Tesi magistrale, 2014.
- [6] Federico Cilento, *Dinamiche elettroniche fotoindotte in superconduttori ad alta temperatura critica*, Tesi magistrale, 2007.
- [7] James F. Annett, *Superconductivity, superfluids and condensates*, Oxford University Press, 2003
- [8] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Physical Review, 108, 1175, anno 1957
- [9] Allen Rothwarf, B.N. Taylor, *Measurement of recombination lifetimes in superconductors*, Physical Review, 1967
- [10] Thomas Devereaux, Rudi Hackl, *Inelastic Light scattering from correlated electrons*, Physical Review, 2006

[11] Chandra Varma, *High temperature superconductivity: Mind the pseudogap*, Nature 468, 184-185 (11 novembre 2010)

[12] J.G. Bednorz, K. A. Muller, *Possible high- $T_c$  superconductivity in Ba-La-Cu-O system*, Zeitschrift fur Physik, 64, 189, anno 1986

[13] Schilling, Cantoni, Guo, Ott, *Superconductivity in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system*, Nature 363 (6424): 56-58, anno 1993