



Università degli Studi di Trieste

---

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea Triennale

**Studio delle delle dinamiche ultraveloci della  
banda di charge-transfer in  $La_2CuO_4$  tramite  
esperimenti di pump&probe**

**Candidato:** Enrico Sindici

**Relatore:** Daniele Fausti

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

# Contents

<b>1</b>	<b>Setup sperimentale</b>	<b>5</b>
1.1	Il laser . . . . .	5
1.2	OPA . . . . .	7
1.3	Generazione di luce Supercontinua . . . . .	8
1.4	Fotodetezione . . . . .	9
1.5	Operazioni preliminari . . . . .	11
1.5.1	Verifica del regime di risposta lineare . . . . .	11
1.5.2	Calibrazione della lunghezza d'onda . . . . .	11
1.5.3	Trattamento del rumore . . . . .	12
1.5.4	Correzione del chirp . . . . .	14
1.5.5	Verifica dell'orientazione del cristallo . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Misure</b>	<b>15</b>
2.1	Riflettività statica . . . . .	15
2.2	Riflettività differenziale . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Discussione delle misure</b>	<b>20</b>
3.1	Calcolo dell'energia fotoiniettata per cella unitaria . . . . .	20
3.2	Modello per il Charge Transfer all'equilibrio . . . . .	22
3.3	Modello dinamico fenomenologico . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>30</b>

## Introduzione

Il pump&probe è una tecnica di Time-resolved Spectroscopy che permette di ottenere risoluzione temporale sufficiente per studiare fenomeni ultraveloci nei materiali. L'idea alla base del pump-probe è semplice: un impulso laser, detto di pump, incide su un campione perturbandolo mentre un secondo impulso meno intenso, chiamato probe, percorre un cammino ottico lievemente più lungo ed arriva sul campione con un ritardo che dipende dalla differenza di cammino.

Data la relazione  $\Delta t = \Delta l/c$  si ottiene un ritardo  $\Delta t = \frac{10^{-6} \text{ m}}{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}} \simeq 3.3 \cdot 10^{-15} \text{ s}$  con una differenza di cammino di  $\Delta l = 10^{-6} \text{ m}$ , ottenibile facilmente con una slitta meccanica. Dunque se si raccoglie con un fotodiodo la luce di probe riflessa o trasmessa dal campione si possono ricavare informazioni sullo stato del materiale a qualche femtosecondo di ritardo dalla perturbazione. Avendo come scopo l'osservazione della diseccitazione di un sistema si ha interesse a perturbarlo e misurarlo con impulsi ultracorti, che possono raggiungere una durata temporale inferiore a 100 femtosecondi. Inoltre, siccome il materiale interagisce diversamente con la luce di probe a diverse lunghezze d'onda e da questa distribuzione spettrale si possono ricavare altre proprietà ottiche, è di interesse avere un impulso di probe con un'ampia larghezza di banda, chiamato supercontinuo.

In questo lavoro di tesi sono state studiate le dinamiche fotoindotte della banda di charge transfer nel  $La_2CuO_4$ . Il  $La_2CuO_4$  (Lanthanum-Copper Oxide) è un materiale isolante a temperatura ambiente. Se drogato con Stronzio per formare lanthanum-strontium copper oxide presenta una transizione ad una fase superconduttiva alla temperatura critica di  $T_c = 40 \text{ K}$ . Rientra quindi nella classe dei materiali detti superconduttori ad alta temperatura che differiscono dai superconduttori metallici nei quali la temperatura critica di transizione alla fase superconduttiva è notevolmente inferiore. L'insorgere della superconduttività nei metalli ha trovato una spiegazione nel 1957 con la teoria nota come BCS dai nomi dei suoi autori, Bardeen, Cooper e Schrieffer [1], cui è valsa il premio nobel. La teoria prevede a temperature prossime lo 0 l'instaurarsi di stati legati di una coppia di elettroni, noti come coppie di Cooper, grazie all'interazione con le vibrazioni reticolari del solido. Questo stato legato di due elettroni ha comportamento bosonico ed è quindi permessa una condensazione di Bose-Einstein per le coppie di Cooper nel solido. La superconduttività non sarebbe altro che una manifestazione macroscopica della formazione di uno stato elettronico collettivo dalle proprietà superconduttive.

La superconduttività ad alta temperatura è stata invece osservata per la prima volta nel 1986 da Müller e Bednorz [2] nel lanthanum-barium copper oxide (LBCO), scoperta che è valsa un premio Nobel anche a questi scienziati. La temperatura critica di questo composto venne stabilita essere di 35 K, quando nei precedenti 75 anni di ricerca le temperature critiche scoperte erano salite da 11 K nel 1911 a 23 K nel 1973.

A oltre 20 anni dalla scoperta della superconduttività ad alta temperatura ed un intensivo lavoro di ricerca non si è ancora giunti ad una teoria ampiamente

accettata nella comunità scientifica che spieghi le varie manifestazioni di questo fenomeno. La ricerca sperimentale nel campo delle dinamiche elettroniche di questi materiali è quindi una strada interessante da percorrere per contribuire a individuare fenomeni che possano essere uno spunto per lo sviluppo di una teoria esaustiva della superconduttività ad alta temperatura.

Questa tesi si pone l'obiettivo di studiare la riflettività differenziale del  $La_2CuO_4$  in funzione della temperatura e la sua dinamica successiva all'eccitazione sulla scala temporale dei picosecondi. Sulla base di un modello per la riflettività statica è stata costruita una procedura che consenta di estrarre la variazione di alcuni parametri fisici del sistema causata dall'eccitazione con un impulso di pump.

# 1 Setup sperimentale

Il setup sperimentale delle misure effettuate è illustrato nella Figura 1.1.

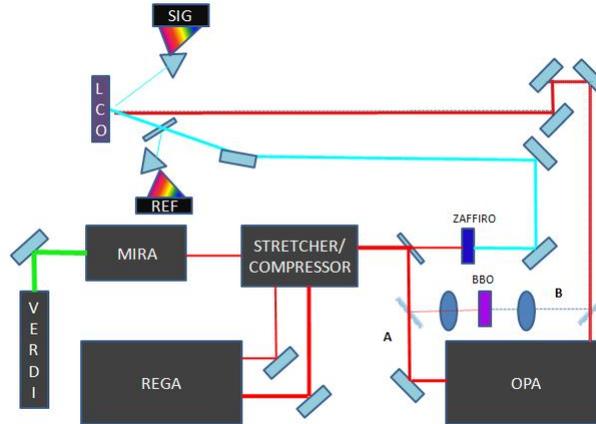


Figura 1.1 Schema ottico dell'apparato sperimentale nel quale sono mostrati i due percorsi alternativi per l'impulso di pump: A con pump a 1300 nm e B con pump a 400 nm

Il raggio laser da cui si ricavano i fasci di pump e probe ha una lunghezza d'onda di 800 nm, è impacchettato in impulsi della durata temporale di 50 fs e viene diviso in pump e probe da un beam splitter. L'impulso di pump viene modificato in un OPA, che ne porta la lunghezza d'onda a 1300 nm, oppure in un cristallo non lineare di Beta-Borato di Bario (BBO), nel quale viene portato alla lunghezza d'onda di 400 nm. Viene poi fatto passare attraverso un chopper, che ne regola il flusso in intervalli di durata maggiore degli impulsi del laser, ed infine viene fatto incidere sul campione. Il probe invece viene collimato su un cristallo di Zaffiro entro il quale avviene il processo di generazione del supercontinuo. Successivamente viene diviso un'altra volta: una parte viene mandata su un array di fotodiodi detto di riferimento, mentre l'altra viene raccolta da un secondo array solo dopo essere stata riflessa dal campione. Questa configurazione consente la misura della quantità fisica di nostro interesse: la riflettività differenziale.

## 1.1 Il laser

Il laser VERDI V18 (Coherent), un laser di tipo DPSS (Diode-Pumped Solid State Laser), produce un fascio quasi-monocromatico alla lunghezza d'onda di 532 nm con una potenza massima di 18 W. Il fascio a 532 nm è continuo e deve essere inviato in un oscillatore, chiamato MIRA, che possa renderlo impulsato.

Il laser MIRA viene utilizzato per ottenere la condizione di inversione di popolazione su un cristallo di Zaffiro nelle ottiche di una cavità che produce

impulsi corti tramite un processo di Kerr-Lens Mode Locking. Il principio alla base del KLM è l'effetto Kerr ottico. Questo avviene nei materiali con polarizzazione non lineare al terzo ordine, nei quali si ottiene che l'indice di rifrazione dipende dal campo elettrico incidente. Nei materiali trasparenti con questa proprietà la dipendenza è quadratica nel campo, quindi si può definire la relazione  $n = n_0 + n_2 I$  tra indice di rifrazione ed intensità del campo incidente. Qui  $n_0$  è l'ordinario indice di rifrazione che non dipende dall'intensità  $I$  del campo ed  $n_2$ , detto indice di rifrazione non lineare, quantifica la forza dell'accoppiamento tra campo elettrico ed indice di rifrazione.

La luce in ingresso per MIRA è una luce che ha un profilo d'intensità in buona approssimazione gaussiano. Si può dunque descrivere con la forma  $I = I_0 e^{-2(r/\omega)^2}$ , dove  $I_0$  è il valore dell'intensità al centro del profilo ed  $\omega$  è un parametro che regola l'ampiezza del profilo. Ne consegue che l'indice di rifrazione presenta una dipendenza dalla distanza dal centro del fascio, con l'effetto netto di fare agire il materiale rifrangente come una lente convergente.

Questo processo si manifesta come una focalizzazione indotta dai termini non lineari dell'indice di rifrazione. In un apparato che produce KLM la focalizzazione avviene in un cristallo (di Titanio-Zaffiro in MIRA) detto *Kerr Medium*. Avremo dunque una focalizzazione differente per impulsi corti e per luce "continua", pertanto si possono disegnare cavità che sostengono i modi impulsati e disperdono quelli continui.

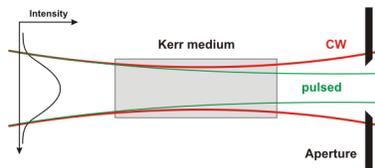


Figura 1.2 Schema semplificato dell'effetto di Kerr-Lens Mode Locking

Gli impulsi prodotti da questo tipo di cavità hanno energia insufficiente per gli esperimenti di pump&probe, quindi occorre uno step di amplificazione degli impulsi. Lo schema di amplificazione REGA è basato sul principio di *Chirped Pulse Amplification* che permette di amplificare impulsi corti. L'amplificatore REGA è dotato di uno stretcher, una serie di componenti ottiche che allunga la durata temporale degli impulsi in ingresso in modo che la cavità rigenerativa di REGA possa aumentarne la potenza senza venire danneggiato. Una unità contenuta nello stesso blocco ottico dello stretcher svolge poi la funzione di compressor, ovvero quella di ricomprimere gli impulsi nella durata temporale originale. Al termine di questi passaggi abbiamo ottenuto un fascio caratterizzato da:

- Lunghezza d'onda di 800 nm
- Impulsi della durata di 80 fs
- Repetition Rate (frequenza degli impulsi) di 250 KHz
- Potenza di 1.3 W
- Energia per impulso di 5 nJ

## 1.2 OPA

L'OPA (Optical Parametrical Amplifier) permette di ottenere, a partire dal laser a 800 nm uscente da REGA, un fascio di signal amplificato di lunghezza d'onda regolabile tra 1300 nm e 1600 nm. Sostanzialmente il meccanismo consente di trasferire potenza da un fascio detto di pump ad un fascio chiamato signal di intensità inferiore.

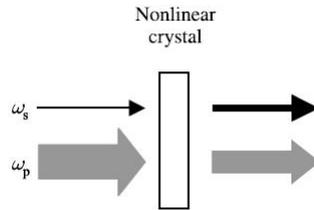


Figura 1.3 Rappresentazione del trasferimento di potenza, rappresentata dallo spessore delle frecce. La figura è tratta dal libro di testo Quantum Optics di Mark Fox [3].

Il processo che regola questo fenomeno è non lineare. Un mezzo ottico non-lineare possiede polarizzazione non lineare in frequenza. Se teniamo conto del termine al secondo ordine di  $P$  osserviamo che nel mezzo non lineare vengono generati dei fotoni a frequenza somma e differenza dei due segnali incidenti. Siano  $\omega_p$  frequenza di pump,  $\omega_s$  di segnale, nel processo di OPA abbiamo che un cristallo non lineare ( $\beta$ -borato di bario, BBO) genera un terzo segnale detto *idler*, la cui frequenza dovrà essere, per conservazione dell'energia  $\omega_i = \omega_p - \omega_s$ . Questo segnale può a sua volta mescolarsi con  $\omega_p$  e generare  $\omega_s = \omega_p - \omega_i$ . Con questo meccanismo di successivo mixing si ha trasferimento di potenza da  $\omega_p$  a  $\omega_s$ . Per trasferire potenza efficientemente i segnali devono essere in fase, ossia deve essere soddisfatta la condizione di *phase matching*  $k_p = k_s + k_i$ , che non rappresenta altro che la conservazione del momento ( $k = p/\hbar$ ). Tuttavia l'indice di rifrazione del cristallo varia con la lunghezza d'onda, quindi per ottenere la condizione di *phase matching* si sfrutta la proprietà del cristallo di BBO di possedere 3 assi ottici ciascuno con diverso indice di rifrazione. Si può quindi agire sulla polarizzazione relativa di fasci e cristallo per compensare la dispersione di fase nel cristallo.

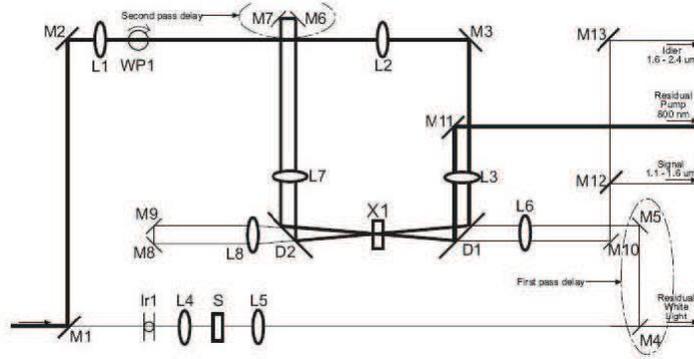


Figura 1.4 Schema ottico dell'OPA

Lo strumento che svolge questa funzione, Coherent OPA 9800/9850 esegue due stage di amplificazione. L'ottica etichettata M1 è un beam splitter che divide il segnale di REGA in un segnale di pump con il 75% di potenza e in uno di signal con il restante 25%. Il signal viene mandato su un cristallo di Zaffiro entro il quale avviene un processo di generazione di luce supercontinua e poi collimato sul cristallo BBO, dove nel frattempo viene fatto incidere il pump. Dopo questo primo passaggio, nel quale viene generato del segnale idler, signal e pump vengono divisi e riflessi in modo da riattraversare il BBO subendo una seconda amplificazione. A questo punto signal, idler e pump vengono fatti uscire dall'apparato.

### 1.3 Generazione di luce Supercontinua

Come nel caso del Mode Locking, la generazione di luce supercontinua richiede l'attraversamento di un mezzo con polarizzazione non lineare al terzo ordine. I due processi principali che intervengono, entrambi basati su effetti non lineari al terzo ordine, sono il Self-Focusing e l'automodulazione di fase (Self Phase Modulation, in breve SPM). Il Self-Focusing ha la stessa origine della focalizzazione indotta che avviene nel Kerr Medium, ma è definito tale quando, oltre un certo valore di soglia di intensità, l'autofocalizzazione del fascio è tale che esso "collassa" su sè stesso entro il cristallo. Questo avviene quando i termini non lineari dell'indice di rifrazione divengono dominanti nella propagazione del fascio e la focalizzazione si acuisce fino a quando viene compensata da effetti dispersivi oppure il fascio non esce dal cristallo.

L'automodulazione di fase si può spiegare come la trasposizione nella scala temporale dell'autofocalizzazione: anche qui il profilo temporale è gaussiano di ampiezza  $\tau$  e di conseguenza l'indice di rifrazione non lineare dipenderà dal tempo.

$$n(t) = n_0 + n_2 I(t)$$

con

$$I(t) = I_0 e^{-2(t/\tau)^2}$$

Se l'impulso ha durata temporale molto breve si ha un rapido cambiamento dell'indice di rifrazione che provoca uno shift nella fase e nella frequenza lungo il fascio. Questi shift portano alla generazione di contenuto spettrale a lunghezze d'onda diverse da quella fondamentale del laser incidente.

La dipendenza dal tempo dell'indice di rifrazione porta ad una differenza di cammino ottico

$$\delta L = l n_2 I(t)$$

al quale corrisponde una variazione della fase pari a

$$\delta\phi(t) = -\frac{2\pi}{\lambda} \delta L = -\frac{2\pi l}{\lambda} \cdot I_0 n_2 e^{-2(t/\tau)^2}$$

La frequenza angolare istantanea di un'onda è data dalla derivata temporale della propria fase.

$$\omega(t) = \partial_t \phi = I_0 n_2 \frac{4\pi l t}{\lambda \tau^2} e^{-2(t/\tau)^2}$$

Questa relazione ci porta ad osservare che le varie lunghezze d'onda contenute nell'impulso di luce bianca sono disperse temporalmente. In particolare nella parte anteriore dell'impulso avremo le frequenze maggiori e viceversa le frequenze minori saranno in coda all'impulso. Abbiamo appena visto in che modo l'SPM induce una dispersione temporale (chirp) negli impulsi, della quale bisogna tenere conto nell'analisi dei dati presi con essa. Vediamo tuttavia che nel regime per cui  $t \ll \tau^2$  si può trattare la relazione come lineare al primo ordine in  $t$ .

$$\omega(t) \simeq I_0 n_2 \frac{4\pi l}{\lambda \tau^2} t \left[ 1 - 2 \left( \frac{t}{\tau} \right)^2 \right] = I_0 n_2 \frac{4\pi l}{\lambda} \left[ \frac{t}{\tau^2} - 2 \frac{t^2}{\tau^4} \right] \simeq I_0 n_2 \frac{4\pi l}{\lambda \tau^2} t$$

L'impulso di probe presenta un picco predominante a 800 nm [4] che vorremmo attenuare per avere una distribuzione spettrale quanto più uniforme. Per fare questo il fascio viene riflesso da uno specchio diecrico che ha un picco di assorbimento proprio a 800 nm.

## 1.4 Fotodetezione

La luce bianca di probe ha quindi un proprio contenuto spettrale che vorremmo distinguere dal contenuto spettrale che acquisisce dopo essere riflessa dal campione. Questo si può ottenere misurando parte del fascio prelevato grazie a un beam splitter prima che incida sul campione e usare questo segnale come riferimento. Se si usa come dato il rapporto riflesso/riferimento si elimina grossa parte delle fluttuazioni in intensità prodotte nei processi non lineari che partecipano alla generazione del supercontinuo.

Inoltre, il dato fisico che si vuole estrarre è la riflettività differenziale, quindi occorre una misura in concomitanza di campione perturbato e imperturbato. A tal proposito sul percorso del pump è installato un chopper, un elemento meccanico costituito da pale rotanti di frequenza regolabile che consente di trasformare il profilo d'intensità del pump in un onda quadra con un duty cycle del 50%. Regolando la velocità in modo che sia compatibile con l'acquisizione dati si possono eseguire alternatamente misure sul campione all'equilibrio e perturbato.

Dobbiamo infine distinguere i fotoni a diverse energie contenuti nello spot di luce bianca. Lo schema che risolve questo problema è il seguente:

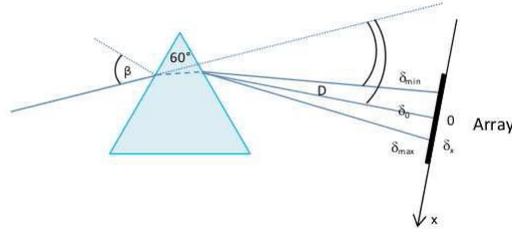


Figura 1.5 Schema geometrico per il calcolo della lunghezza d'onda

La luce bianca che incide sull'angolo di un prisma viene dispersa angularmente grazie alla dipendenza dell'indice di rifrazione del vetro dalla lunghezza d'onda. Noto l'angolo d'incidenza, se ad una certa distanza dal prisma poniamo uno schermo siamo in grado di calcolare a quale lunghezza d'onda è associato ciascun punto dell'asse lungo il quale è disperso il fascio. Si può partire dall'equazione di Sellmeier per l'indice di rifrazione del vetro

$$n(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3}$$

nella quale  $B_i$  e  $C_i$  sono dei coefficienti empirici detti appunto di Sellmeier. Questa formulazione dell'indice di rifrazione va poi impiegata nell'equazione

$$x = d \cdot \tan(\beta - \alpha + \arcsin[\sin(\alpha)\sqrt{n^2(\lambda) - \sin^2(\beta)} - \sin \beta \cos \alpha] - \delta_0)$$

la quale associa ad una lunghezza d'onda  $\lambda$  un valore  $x$  sull'asse dello schermo. I parametri di questa formula sono la distanza  $d$  del prisma dallo schermo, l'angolo di incidenza del fascio sul prisma  $\beta$ , l'angolo di dispersione media  $\delta_0$  e l'angolo del vertice del prisma  $\alpha$ .

Di fatto, è stato impiegato un array di 256 fotodiodi adiacenti a ciascun pixel del quale si è in grado di associare una lunghezza d'onda con un piccolo margine d'errore ( $1 \sim 2nm$ ).

Il laser incidente sul campione ha un repetition rate elevato, maggiore della capacità del sistema di acquisizione di digitalizzare i dati, quindi per non perdere informazioni si acquisisce la media del numero di impulsi che incidono sul fotodiodo, rendendo quindi la misura una misura integrata.

## 1.5 Operazioni preliminari

La corretta interpretazione del dato finale della misura, la riflettività differenziale del campione risolta in tempo ed in lunghezza d'onda, richiede una serie di procedure da eseguire con il setup sperimentale sopra descritto.

### 1.5.1 Verifica del regime di risposta lineare

Innanzitutto occorre stabilire quale sia la potenza adatta dell'impulso di pump. Maggiore la potenza di pump, migliore sarà il SNR (Signal to Noise Ratio), tuttavia si arriva in un regime di risposta del campione non lineare nel quale non è facile l'interpretazione dei processi fisici indotti nel materiale dall'impulso. Quindi si fa un set di misure preliminari variando la fluenza del pump e analizzando fino a che valore di fluenza si è al di sotto del regime non lineare. Questo si può vedere riportando in un grafico i valori di picco della riflettività ad una certa lunghezza d'onda in funzione della potenza dell'impulso di pompa e osservare fino a che regime di potenza i punti riportati sono bene descritti da una retta passante per l'origine.

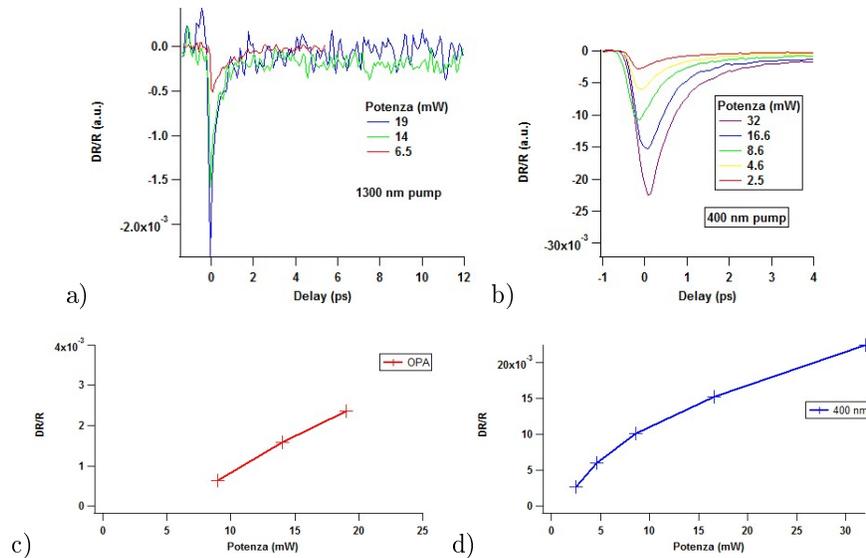


Figura 1.6 a) e b) Riflettività differenziale misurata in funzione del tempo a diversi valori di potenza di pump (pump a 400 nm in (a) e a 1300 nm in (b)).

Nelle figure (c) e (d) sono riportati i valori di picco della riflettività differenziale in funzione della potenza misurata con pump alle lunghezze d'onda di rispettivamente 1300 nm (c) e 400 nm (d)

### 1.5.2 Calibrazione della lunghezza d'onda

Un'altra calibrazione da eseguire è quella che permette di associare con precisione a ciascun pixel dell'array di fotodiodi una certa lunghezza d'onda. Infatti

i parametri che rientrano nella formula che associa ad un pixel una lunghezza d'onda, quali la distanza  $d$  e l'angolo di incidenza  $\beta$ , possono variare da una misura all'altra e non è conveniente misurarne ogni modifica. A tal proposito si inserisce sul cammino dell'impulso bianco di probe un filtro multi-picco di risposta nota. Si misura il segnale nei due array di "segnale" e "riferimento" e lo si confronta con lo spettro conosciuto del filtro. Riconoscendo nel proprio dato i tratti distintivi dello spettro del filtro, anche se convoluti con le caratteristiche spettrali della luce di probe, si trova la scala delle lunghezze d'onda visibile agli array. Nello spettro del filtro multipicco usato (Figura 1.7) si è deciso di usare come tratti distintivi un picco a 845 nm (evidenziato dal cursore circolare) e uno a 616 nm (indicato dal cursore quadrato).



Figura 1.7 Spettro di trasmissione del filtro multipicco

Queste due caratteristiche si ritrovano chiaramente negli spettri acquisiti per la calibrazione. In figura 1.8 i due cursori evidenziano rispettivamente i due picchi a 845 ed a 616 nm.

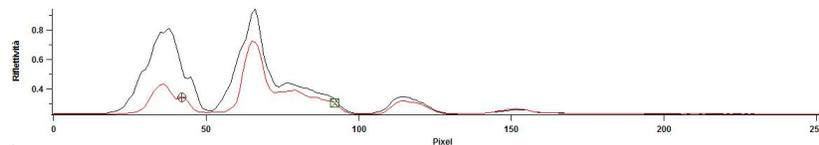


Figura 1.8 Spettro della luce sugli array di riferimento e segnale

In un programma che simula l'effetto della dispersione del prisma si possono inserire i due valori di lunghezza d'onda associati ai rispettivi pixel e porli come vincoli per la determinazione della distribuzione. Due punti non sarebbero sufficienti per determinare univocamente la distribuzione descritta nel paragrafo 2, tuttavia inserendo dei valori approssimativamente corretti per i parametri della simulazione, nella fattispecie l'angolo di incidenza e la distanza dallo schermo, la calibrazione è fine e non si incorre in minimi locali.

Questa procedura permette anche di allineare bene gli spettri di segnale e riferimento in modo che restituiscano una riflettività differenziale accurata.

### 1.5.3 Trattamento del rumore

Per ottenere misure a diverse lunghezze d'onda che abbiano risoluzione temporale occorre prendere una misura di riflettività differenziale su tutti i pixel dell'array di fotodiodi per ogni posizione della slitta. Il risultato di una singola scansione è mostrato in Figura 1.9.

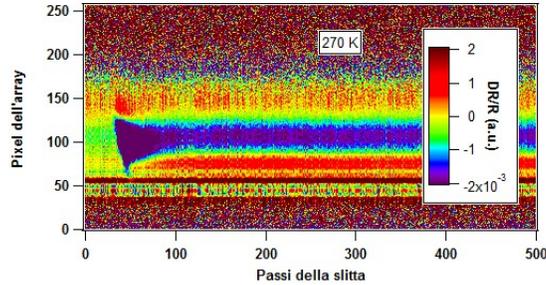


Figura 1.9 Riflettività Differenziale a 230 K: Misura singola

La figura 1.9 mostra un elevato grado di rumore imputabile alla luminosità ambientale ed al rumore elettronico dell'apparecchiatura di acquisizione e controllo remoto dell'apparato sperimentale. Per ottenere un buon rapporto segnale rumore si prende come dato la media di  $N$  scansioni in delay. Così facendo si ha che il rapporto tra segnale e rumore diminuisce di un fattore  $1/\sqrt{N}$ , se  $N$  è il numero di misure mediato. Il risultato dell'operazione di media è riportato in figura 1.10.

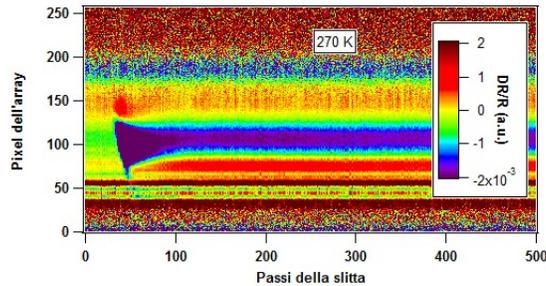


Figura 1.10 Media di  $N$  misure

Si può tuttavia usare un ulteriore accorgimento. Si vede dalle figure 1.9 e 1.10 che vengono acquisiti dati anche a ritardi negativi. Assumendo il rumore stazionario, si può sottrarre a ciascuna colonna dell'array di dati a valori di delay positivi la media delle colonne a delay negativi. Poiché prima di incidere sul campione con l'impulso di pump ci aspettiamo di non rilevare alcun segnale, ma solo rumore, se questo è stazionario, ovvero ha statistiche che non variano nel tempo, riusciamo a rimuovere gran parte del segnale incoerente dai nostri dati.

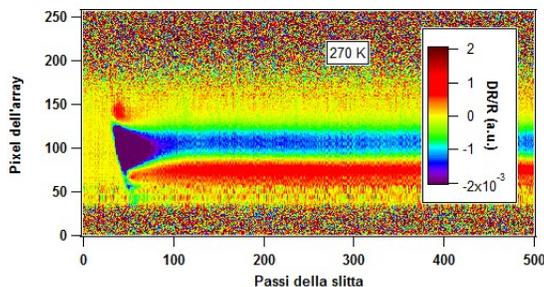


Figura 1.11 Riflettività differenziale con fondo rimosso

#### 1.5.4 Correzione del chirp

Ancora un effetto di cui bisogna tener conto è la dispersione temporale delle varie lunghezze d'onda nell'impulso di probe. Come visto nella generazione del supercontinuo, l'impulso di probe è disperso temporalmente. La correzione di questo fenomeno, detto chirp, si effettua digitalmente su ogni dato acquisito. Avendo mostrato che la dispersione, in prima approssimazione, si possa assumere come lineare per variazioni temporali molto brevi si può sovrapporre all'immagine una retta e correggerla secondo il coefficiente angolare di questa.

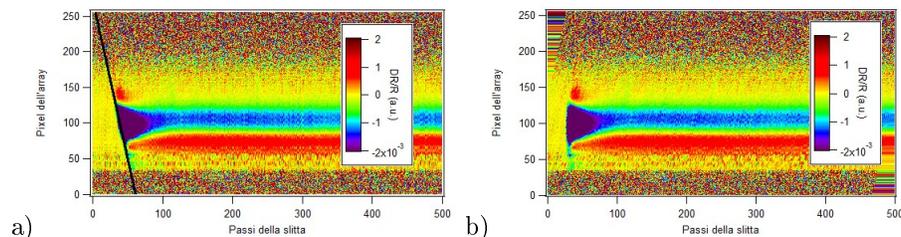


Figura 1.12 Riflettività differenziale a 230K risolta in passi della slitta e pixel dell'array prima (a) e dopo (b) la correzione del chirp

Le operazioni di correzione della dispersione sono svolte prima della modifica della scala delle lunghezze d'onda e dei delay.

#### 1.5.5 Verifica dell'orientazione del cristallo

Una misura preliminare da effettuare riguarda la verifica dell'orientazione del cristallo. Idealmente si vorrebbe che il campione sia tagliato lungo il piano ab della cella del cuprato, avendo luogo in questo piano le dinamiche di charge transfer [5]. Per verificare l'orientazione dei campioni bisogna sottoporli ad una misura di diffrazione da raggi X, detto metodo di diffrazione di Laue, dal nome dello scopritore della diffrazione da raggi X. Le figure di diffrazione così ottenute vanno confrontate con quelle prodotte da un programma (QLaue) il quale restituisce una figura di diffrazione simulata sulla base dei parametri del cristallo e dell'orientazione.

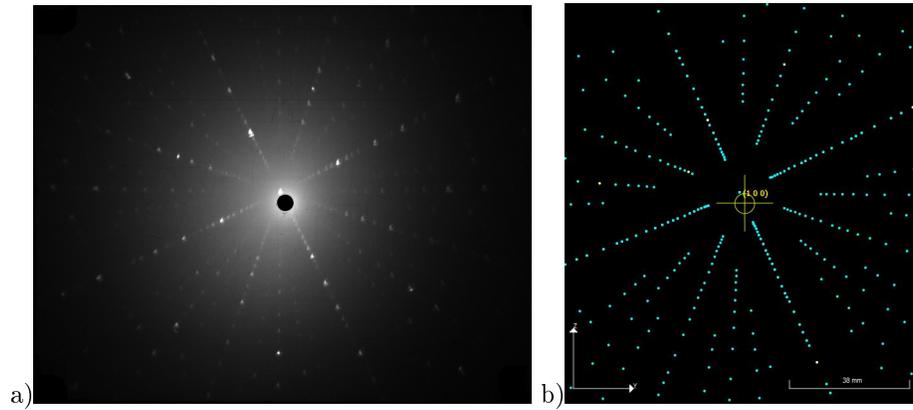


Figura 1.14 Confronto tra il negativo di un immagine di diffrazione a) e la simulazione b).

Fornendo il gruppo di simmetria del cristallo e ponendo la condizione di incidenza ortogonale al piano  $ab$ , la figura di diffrazione di raggi X simulata conferma la corretta orientazione del cristallo.

## 2 Misure

### 2.1 Riflettività statica

Lo studio della dinamica della riflettività del cuprato  $La_2CuO_4$  richiede la conoscenza di alcuni parametri associati alla riflettività statica. Studi sulla riflettività del  $La_2CuO_4$  sono presenti in letteratura [6] ma per caratterizzare al meglio i parametri del campione su cui abbiamo svolto le misure è stata effettuata una misura della riflettività statica alla beamline SISSI di Elettra. La riflettività statica è stata misurata con tecniche di spettroscopia infrarossa in un range di lunghezza d'onda diverso da quello delle misure dinamiche, pertanto lo studio di questa viene ristretto all'intersezione dei due range.

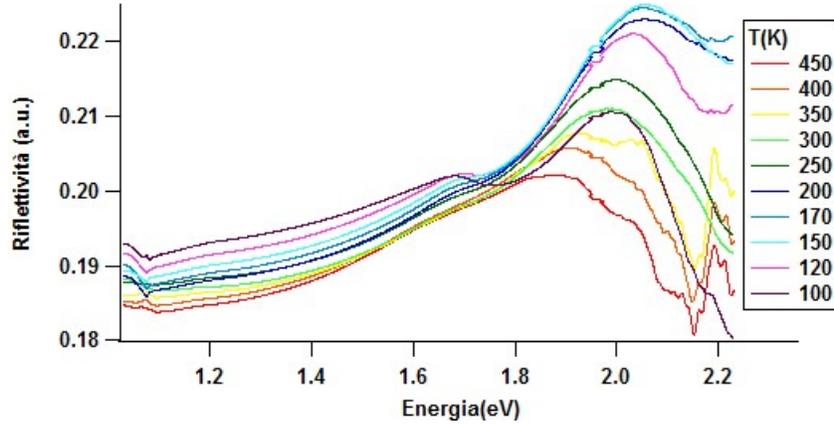


Figura 2.1 Riflettività statica misurata a diverse temperature

La figura mostra la riflettività a diverse temperature. Per visualizzare meglio l'andamento in temperatura i profili hanno subito un trattamento di “smoothing” con un algoritmo di Savitzky-Golay. Questo algoritmo interpola 201 punti adiacenti del profilo con un polinomio di II grado, estendendo l'operazione a tutto il range. La riflettività a tutte le temperature presenta un picco a 2.1 eV che diventa più acuto al calare della temperatura. Un secondo oscillatore è visibile a 1.7 eV.

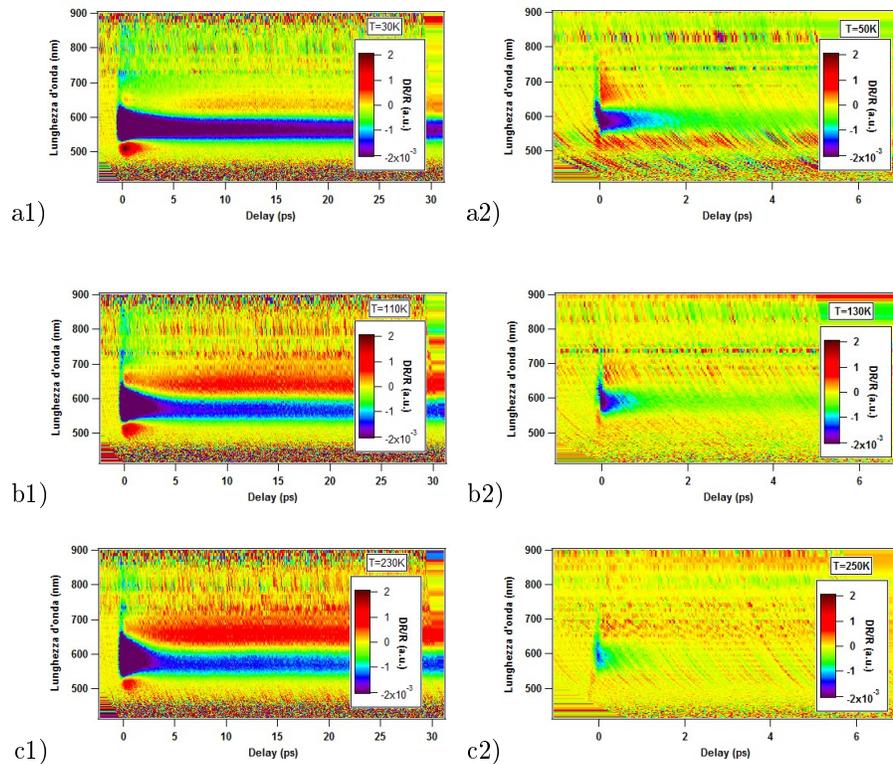
## 2.2 Riflettività differenziale

Le misure di riflettività differenziale ( $\frac{DR}{R}(t) = \frac{R^*(t) - R(t)}{R(t)}$ ) risolte in tempo ed in lunghezza d'onda si presentano come degli array aventi come ordinata la lunghezza d'onda del probe rilevato in nanometri ( $10^{-9}m$ ) ed in ascissa il ritardo tra impulso di pump e di probe espresso in picosecondi ( $10^{-12}m$ ). Il ritardo tra pump e probe è regolato da una slitta meccanica che viene programmata per fare un numero desiderato passi di 10 o 20 micrometri, che corrispondono ad una risoluzione in delay di 0.033 o 0.066 picosecondi. I dati presentati sono ottenuti con due diverse tipologie di impulso di pump. Il primo è un impulso a 1300 nm ottenuto mediante amplificazione parametrica nell'OPA, il secondo ha lunghezza d'onda di 400 nm ed è prodotto in un cristallo di BBO mediante un processo non lineare. Il probe è lo stesso per entrambe le configurazioni: un supercontinuo di luce bianca. Le misure sono tutte svolte in riflessione sul campione, sul quale bisogna cercare di avere buona coincidenza per i fasci di pump e probe.

La conoscenza accurata dello stato di eccitazione fotoindotto da un impulso di pump richiede che il materiale sia omogeneamente eccitato nella regione in cui incide il fascio di probe. Come abbiamo visto, il profilo d'intensità in funzione della distanza dal centro del fascio di pump è gaussiano, quindi fuori dalla regione del picco avremo inomogeneità nell'intensità del fascio che provocano

una risposta non uniforme sulla superficie dello spot sul campione. Per questo motivo il fascio di probe viene collimato maggiormente rispetto a quello di pump, in modo che veda la regione del picco dell'intensità di pump come uniforme.

Per osservare variazioni nella riflettività attribuibili ad effetti termici è stata svolta una scansione in temperatura di misure con entrambe le tipologie di impulso di pump. Per minimizzare possibili contaminazioni ambientali della superficie del campione e per avere controllo sulla temperatura si è posto il campione in una camera a vuoto sperimentale mantenuta ad una pressione di  $10^{-6}$  mb. La camera presenta una finestra ottica dalla quale è possibile far passare i fasci di pump e probe e raccogliere il probe riflesso. Il raffreddamento è ottenuto collegando la camera sperimentale ad una bombola di elio liquido, la cui bassa temperatura di fusione permette di scendere in temperatura fino a 4 K per il campione. La temperatura è regolata da due fattori: il flusso di elio convogliato nella camera sperimentale e la corrente attraversante una resistenza con lo scopo di riscaldare il campione. Con questa configurazione il campione è stato studiato in un range di temperatura da 4 K a 330 K.



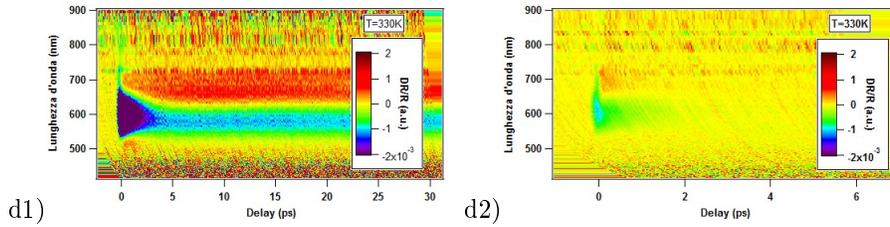
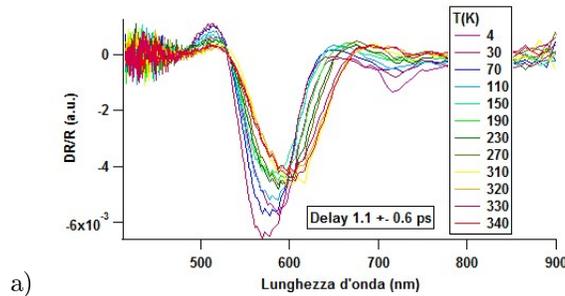
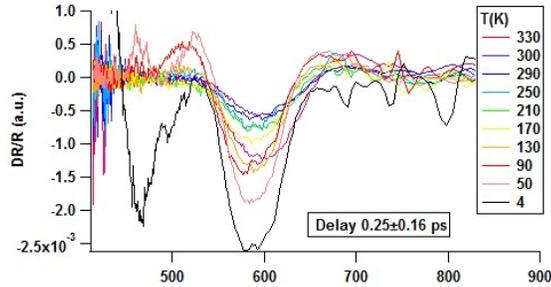


Figura 2.2 Scansione in temperatura di riflettività differenziale ottenute con pump a 400 nm (a1-d1) e a 1300 nm (a2-d2)

Si osserva che tutte le misure presentano un grosso picco di assorbimento nella zona dei 600 nm il cui profilo tuttavia dipende fortemente dalla temperatura e dal tipo di impulso di pump impiegato. Le misure a bassa temperatura mostrano la presenza di una spalla a 500 nm, a lunghezze d'onda appena inferiori al picco prominente di assorbimento, della durata di circa 3 ps. All'aumentare della temperatura questa dinamica si riduce in intensità e si instaura ed accentua una dinamica lenta a energie inferiori al picco di assorbimento. Queste caratteristiche sono meglio evidenziate dalle misure con pump a 400 nm dato il miglior rapporto segnale-rumore rispetto alle misure con pump a 1300 nm.

**Profili statici** La distribuzione in lunghezza d'onda a delay di 0.5 ps mostra per la riflettività differenziale un picco di assorbimento marcato intorno ai 600 nm il cui profilo dipende dalla temperatura. L'interpretazione di questa caratteristica verrà discussa nel seguente capitolo. Si può osservare inoltre nel dettaglio il comportamento ai bordi del picco di assorbimento. La spalla ad alta energia cede peso spettrale a quella a bassa energia all'aumentare della temperatura.

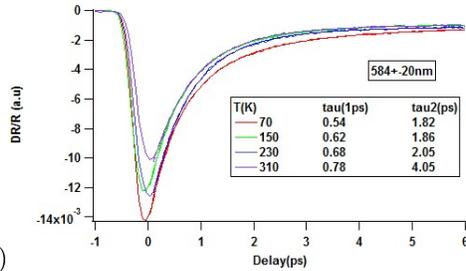




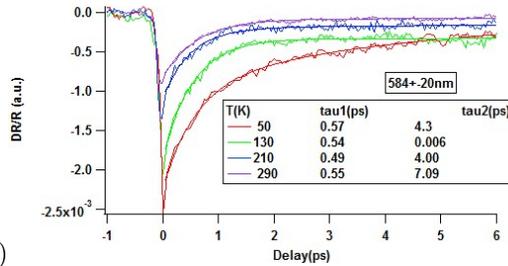
b)

Figura 2.3 Riflettività differenziale in funzione della lunghezza d'onda ottenuta con pump a 400 nm (a) e 1300 nm (b).

**Profili dinamici** Una prima informazione che si può estrarre dai profili dinamici è quella riguardante il tempo di rilassamento del sistema nelle varie configurazioni. Per fare questo conviene isolare una riga dell'array di dati prendendo un taglio orizzontale ad una lunghezza d'onda contenuta nel picco di assorbimento. A questo punto si può eseguire un'operazione di fit sul profilo osservato confrontandolo con una funzione esponenziale decrescente della forma  $f_1(x) = C_0 e^{-(x_0-x)/\tau} + Y_0$ .



a)



b)

Figura 2.4 Confronto tra rilassamenti del campione con pump a 400 nm (figura a) e 1300 nm (figura b).

Si nota che a basse temperature le curve non sono bene rappresentate da un singolo esponenziale, quindi si è preso come funzione un doppio esponenziale

$f_2(x) = C_1 e^{-(x_0-x)/\tau_1} + C_2 e^{-(x_0-x)/\tau_2} + Y_1$ . Si osserva alle varie temperature che non ci sono differenze sostanziali tra le dinamiche di rilassamento indotte dal utilizzare impulsi di pompa a 400 nm piuttosto che a 1300 nm.

### 3 Discussione delle misure

Il  $La_2CuO_4$  cristallizza a temperatura ambiente in uno space group CMCA (64) di simmetria ortorombica.

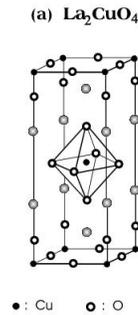


Figura 3.1 Struttura reticolare del  $La_2CuO_4$ .

La cella unitaria si può vedere come un'alternanza di strati di  $CuO_2$  e  $La_2O_2$  di parametri di cella  $a = 536pm$ ,  $b = 540pm$  e  $c = 1300pm$ . Nelle nostre misure sono stati utilizzati dei cristalli tagliati parallelamente al piano contenente l'ossido di rame, individuato dai parametri  $a$  e  $b$ . Poichè vogliamo studiare le eccitazioni elettroniche di charge transfer nel piano  $ab$ , la luce viene fatta incidere ortogonale a questo piano.

#### 3.1 Calcolo dell'energia fotoiniettata per cella unitaria

Le costanti ottiche del materiale permettono di ricavare dei parametri del sistema tra i quali l'energia media per cella unitaria assorbita dal materiale entro una lunghezza di penetrazione dell'impulso di pump. Per ricavare l'energia rilasciata nel materiale da un fascio di luce incidente si può studiare il comportamento della luce entro il materiale. La luce che incide sul materiale non viene totalmente riflessa, bensì penetra nel materiale con una legge di decadimento esponenziale per l'intensità.

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}$$

dove  $\alpha$  è chiamato coefficiente di assorbimento del materiale. Avendo misurato la potenza  $W$  in mW dell'impulso di pump prima che questo arrivi sul campione e tenendo conto della luce riflessa, possiamo stimare la densità di energia assorbita in funzione della profondità. La prima quantità da ricavare è la fluenza  $\mathcal{F}$  per impulso. Nota la repetition rate  $\nu = 250$  kHz degli impulsi ed il diametro  $d$

del fascio luminoso (280  $\mu\text{m}$  nel caso di pump ottenuta con OPA a 1300 nm e 125  $\mu\text{m}$  alla lunghezza d'onda visibile corrispondente al blu di 400 nm) si trova

$$\mathcal{F} = \frac{W}{\nu \cdot \pi (d/2)^2}$$

Sia  $A$  la superficie sulla quale vogliamo calcolare la densità di energia, allora

$$E_0 = A\mathcal{F}(1 - R) = \int_V \varepsilon(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = A \int_0^\infty \varepsilon_0 e^{-\alpha z} dz = \frac{1}{\alpha} A \varepsilon_0$$

Se invertiamo questa formula otteniamo  $\varepsilon(z) = \varepsilon_0 e^{-\alpha z} = \alpha \mathcal{F}(1 - R) e^{-\alpha z}$ .

Il coefficiente di assorbimento  $\alpha$  e la riflettività  $R$  dipendono dalla lunghezza d'onda dell'impulso di pump. Data la relazione per il coefficiente di assorbimento  $\alpha(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\lambda)$ , se esprimiamo la parte immaginaria dell'indice di rifrazione  $k$  come

$$k(\lambda) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\lambda) + \varepsilon_2^2(\lambda)} - \varepsilon_1(\lambda)}{2}}$$

possiamo usare le  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  misurate da Weber et al. [5] per ottenere una stima di  $\varepsilon$ . Infatti della riflettività  $R(\lambda)$  e la fluena  $\mathcal{F}$  abbiamo dei valori misurati. Possiamo allora calcolare l'energia totale rilasciata da un impulso in un cilindro di materiale di area di base  $A$  e altezza data dalla profondità di penetrazione  $1/\alpha$ .

$$E_T = \int_V \varepsilon(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = A \int_0^{1/\alpha} \alpha \mathcal{F}(1 - R) e^{-\alpha z} dz = A\mathcal{F}(1 - R)(1 - e^{-1})$$

L'energia per cella sarà data dal rapporto tra questa energia ed il numero di celle contenute nel cilindro.

$$E_{cella} = \frac{E_T}{N} = E_T \frac{V_{cella}}{V} = E_T \frac{a \cdot b \cdot c}{A} \alpha = \alpha \mathcal{F}(1 - R)(1 - e^{-1}) a \cdot b \cdot c$$

Se la potenza iniziale del fascio è di 1 mW otteniamo, a temperatura ambiente

$$E_{cella} = \begin{cases} 0.52 \text{ eV} & OPA \\ 26.2 \text{ eV} & Blu \end{cases}$$

Possiamo inoltre studiare come varia la risposta del materiale in funzione della densità di energia mediata sul volume sondato dall'impulso di probe. Assumiamo di poter considerare come lunghezza di penetrazione del probe  $d_w$  quella della componente di energia corrispondente al picco di assorbimento, dunque di lunghezza d'onda di 580 nm e che il probe sondi un cilindro di profondità  $d_w$ .

Sotto questa ipotesi otteniamo che l'energia per cella nel volume sondato dal probe a temperatura ambiente è dato da

$$E_w = \int_0^{d_w} \frac{\mathcal{F}(1-R)e^{-\frac{z}{d}}}{d} dz = \mathcal{F}(1-R)(1 - e^{-\frac{d_w}{d}}) = \begin{cases} 0.76 \text{ eV} & \text{OPA} \\ 22.1 \text{ eV} & \text{Blu} \end{cases}$$

Possiamo dunque confrontare le riflettività differenziali misurate nella scansione in potenza di pump nelle due configurazioni, ponendole tuttavia in funzione dell'energia media per cella unitaria appena calcolata.

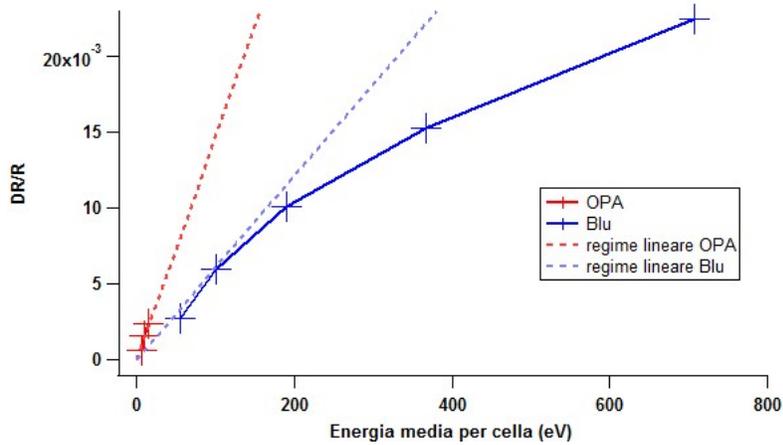


Figura 3.2 Riflettività differenziale a 300 K in funzione dell'energia media per cella.

Il grafico in figura 3.2 mette in evidenza la mancanza di collinearità per le due configurazioni. La differenza nella risposta può essere spiegata tenendo conto del fatto che  $d_w$  è maggiore della lunghezza di penetrazione del pump a 400 nm e minore di quella del pump OPA a 1300 nm. Questo fa sì che nel caso del pump a 400 nm la luce di probe sondi una regione nella quale il materiale non è eccitato dal pump. La risposta indotta dal pump a 400 nm è dunque sottostimata da una misura di riflettività differenziale con questo tipo di luce di probe. Possiamo dunque attribuire la differenza di risposta nei due casi di pump a 400 ed a 1300 nm ad un artefatto di natura sperimentale. Abbiamo dunque che eccitare il sistema ad energie di 1 eV oppure di 3 eV non produce variazioni sostanziali nella banda di charge transfer.

### 3.2 Modello per il Charge Transfer all'equilibrio

L'interpretazione del profilo energetico della riflettività richiede una modellizzazione del sistema fisico in esame. Il punto di partenza è al solito un modello statico per la riflettività. Studi spettroscopici [7] sul  $La_2CuO_4$  rivelano che

le eccitazioni elettroniche nel range di energia visibile sono quelle date da un meccanismo di trasferimento di carica, detto *Charge Transfer*, da un atomo di ossigeno, detto donore, ad uno di rame, detto accettore, nel piano del legame  $CuO_2$ . La teoria impiegata [8] prevede nello stato finale del sistema la formazione di una coppia elettrone-lacuna tra i quali è presente un'interazione a corto raggio. Il modello proposto da Falck et al. [6] descrive la banda di charge transfer come una coppia elettrone-lacuna che si sposta nel reticolo inducendo delle deformazioni di origine elettrostatica nella distribuzione elettronica degli atomi del reticolo circostante. Queste deformazioni si possono trattare, analogamente ai fononi, come delle quasi-particelle cui si dà nome di *polaroni*. Poichè il trasferimento di carica avviene in un piano, l'intera modellizzazione sarà bidimensionale. La trattazione esaustiva di un modello di charge transfer esula dall'obiettivo di questa tesi. Ci limiteremo a riportare il risultato che si può ottenere nel caso più semplice, quello di interazione di contatto:  $V(r) = -g\delta(\mathbf{r})$  con  $g$  costante di accoppiamento e  $\mathbf{r}$  distanza tra elettrone e lacuna. In questo modello si ottiene una forma esatta per la parte immaginaria della funzione dielettrica.

$$\epsilon_2(\omega) = c \frac{\Im[F(\omega)]}{|1 - gF(\omega)|^2}$$

avendo introdotto la funzione integrale

$$F(\omega) := -\lim_{\eta \rightarrow 0} \int_0^\infty \frac{D(\omega') d\omega'}{\omega - \omega' + i\eta}$$

dove  $D(\omega)$  è la densità di stati,  $\eta$  un parametro che quantifica la velocità di decadimento degli stati e  $c$  una costante di proporzionalità fenomenologica per la  $\epsilon_2(\omega)$ .

In 2-D, la densità di stati si prende costante e pari a  $\mu/\hbar$  sopra il gap tra le bande (con  $\mu$  massa ridotta della coppia elettrone-lacuna) e per garantire la convergenza dell'integrale che definisce la funzione  $F(\omega)$  si pone nuovamente a 0 oltre ad un certo valore  $E_c$  di energia. Chiamando  $E_g$  l'energia del gap l'integrazione della  $F(\omega)$  è elementare e restituisce

$$F(\omega) = \log(\omega + i\eta - E_g) - \log(\omega + i\eta - E_c)$$

dalla quale si ottiene un'espressione analitica anche per la  $\epsilon_2(\omega)$ .

Falck et al. [6] utilizzano questa modellizzazione per riprodurre la riflettività e la parte immaginaria della funzione dielettrica all'equilibrio ed il loro comportamento in funzione della temperatura. L'allargamento del picco intorno ai 2 eV all'aumentare della temperatura è riprodotto introducendo l'effetto dei polaroni, la cui presenza provoca uno shift nell'energia di gap che dipende dalla temperatura [9].

$$E_{gap}(T) = E_{gap}^0 - 2\hbar\omega_0\alpha_p \left[ n \left( \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right) + 1 \right]$$

In questa espressione  $n$  è il numero di occupazione di Bose-Einstein e  $\alpha_p = \frac{1}{2} \frac{e^2}{2\hbar\omega_0} (1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_s) \left(\frac{2m\omega_0}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}$  è la costante di accoppiamento polaronica (con  $\epsilon_s$  costante dielettrica statica e  $\epsilon_\infty$  un contributo elettronico). Della creazione di fononi e della loro interazione con le dinamiche elettroniche si può tenere conto sostituendo  $\eta$  con l'espressione

$$\frac{1}{2}\gamma(T) = \omega_0 \left(\frac{2\hbar\omega_0}{E_k}\right)^{1/2} \alpha_p \left[2n\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) + 1\right]$$

nella quale  $E_k$  è l'energia cinetica dell'elettrone e della lacuna. Le previsioni di questo modello sono in buon accordo con le riflettività all'equilibrio misurate da Falck et al. [6], come mostrato dalla figura 3.2, tuttavia le considerazioni sull'origine dello shift in energia e sulla velocità di decadimento non si possono applicare alla dinamica di non equilibrio del sistema.

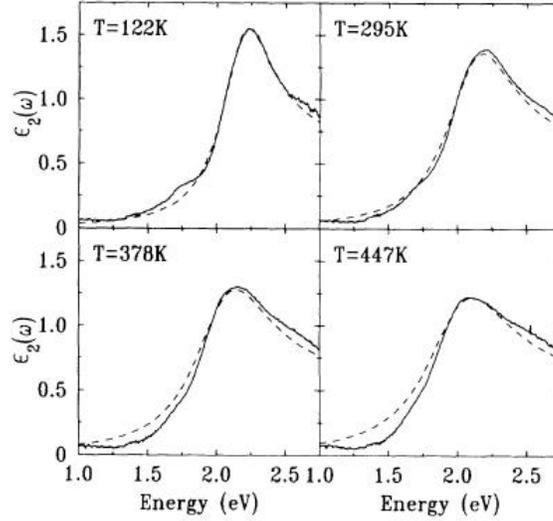


Figura 3.3 Confronto tra misura e modellizzazione della riflettività statica a diverse temperature (Falck et al. [6]).

Il fatto che il nostro modello sia costruito per parametrizzare il picco di charge transfer nella riflettività ci porta a pensare che la descrizione della funzione dielettrica per valori di lambda di 400 e 1300 nm possa non essere accurata, essendo fuori dalla zona interessata dal charge transfer. Per trovare conferma della buona descrittività degli oscillatori di Lorentz posti fuori dal range di charge transfer si è confrontata la forma della funzione dielettrica calcolata con le misurazioni di  $\epsilon_1$  ed  $\epsilon_2$  svolte da Weber et al. [5] con tecniche ellissometriche ottenendo conferma della validità del modello.

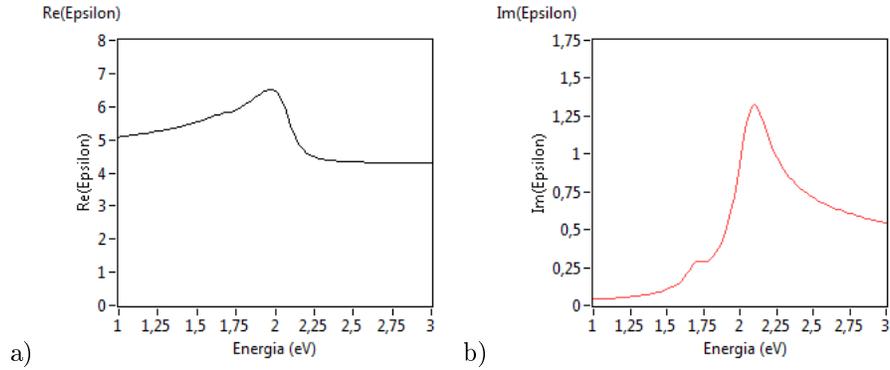


Figura 3.4 Parti reale (a) ed immaginaria (b) della funzione dielettrica come calcolate nel modello statico alla temperatura di 130 K

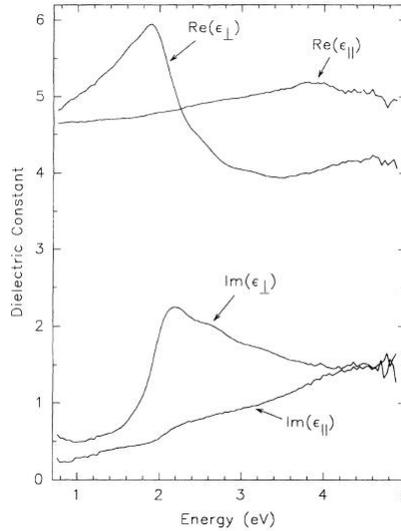


Figura 3.5 Risultati delle misure di Weber et al. [5] a temperatura ambiente.

### 3.3 Modello dinamico fenomenologico

Il proposito di questa tesi è quello di osservare come alcuni parametri fisici del sistema in condizioni di non equilibrio differiscono da quelli del sistema all'equilibrio. La scelta dei parametri ricade dunque su quelli che compaiono nella prima espressione per la  $\epsilon_2(\omega)$ , ovvero sia la densità di stati  $D(\omega)$ , la costante di accoppiamento  $g$ , la velocità di decadimento  $\eta$ , l'energia di gap  $E_g$ , l'energia massima  $E_c$  ed il fattore di scala  $c$ .

Per prima cosa occorre estrarre un valore per i parametri dalla riflettività ell'equilibrio. La riflettività è definita come  $R = \left| \frac{1 - \sqrt{\epsilon}}{1 + \sqrt{\epsilon}} \right|^2$  dove  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$

è la funzione dielettrica. Le funzioni  $\epsilon_1(\omega)$  ed  $\epsilon_2(\omega)$  sono legate dalle relazioni di Kramers-Kronig per parte reale ed immaginaria di una funzione analitica.

$$\epsilon_1(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega') - \epsilon_\infty}{\omega' - \omega} d\omega'$$

Il modello descrive il picco di charge transfer nella parte immaginaria della funzione dielettrica  $\epsilon_2(\omega)$ , quindi se vogliamo ottenere una buona descrizione per la  $\epsilon_1(\omega)$  dobbiamo definire  $\epsilon_2(\omega)$  su un range di frequenze quanto più ampio possibile. Per fare questo ci basiamo sulle misure di [9] dello spettro della  $\epsilon_2(\omega)$  e inseriamo nel nostro modello degli oscillatori di Lorentz a 0.4 e 7 eV. Vediamo inoltre nelle nostre misure di riflettività statica la presenza di una spalla nel picco di charge transfer a 1.7 eV. Anche questo verrà descritto con un oscillatore. La funzione dielettrica per un'oscillatore di Lorentz ha una forma nota, le cui parti Reale ed Immaginaria sono così descritte:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \omega_p \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}$$

$$\epsilon_2(\omega) = \omega_p \frac{\Gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}$$

I parametri che caratterizzano un oscillatore di Lorentz sono la frequenza di plasma  $\omega_p = \frac{4\pi N e^2}{m}$ , la frequenza di risonanza  $\omega_0$  e la larghezza a metà altezza  $\Gamma$ .

La parte immaginaria della funzione dielettrica totale del nostro modello sarà dunque

$$\epsilon_2(\omega) = L_1(\omega) + L_2(\omega) + L_3(\omega) + \epsilon_{c.t.}(\omega)$$

La riflettività calcolata a partire da questa  $\epsilon_2(\omega)$  descrive con buona precisione quella misurata nella regione del picco di charge transfer.

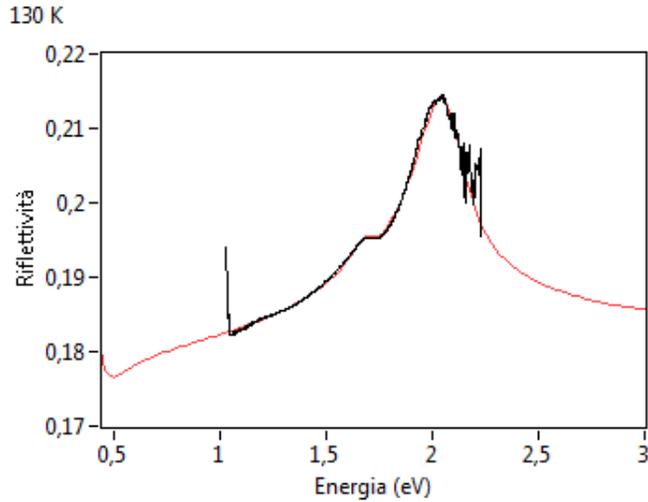
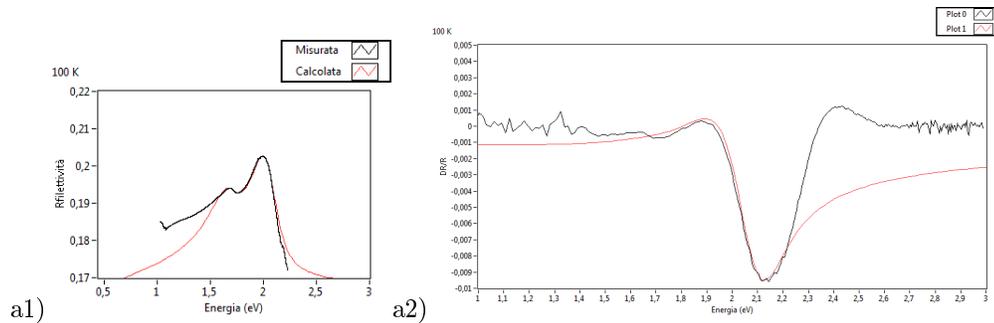


Figura 3.6 Confronto tra riflettività statica misurata e calcolata

Una volta fissati i parametri ed il profilo della riflettività così calcolata, chiamata  $R^0$ , si calcola parallelamente una seconda riflettività, che chiamiamo  $R^*$ , la quale avrà i parametri modificati. Con questi due profili si ottiene una stima della riflettività differenziale  $\frac{DR}{R}(t) = \frac{R^*(t) - R^0(t)}{R^0(t)}$  da confrontarsi con quella misurata.

Per questa serie di interpolazioni si è optato per l'impiego delle misure ottenute con pump a 400 nm, in quanto presentano un rapporto segnale-rumore sensibilmente migliore di quelle prese con pump a 1300 nm.

I fit effettuati mirano a mettere in evidenza l'andamento della variazione dei parametri in funzione della temperatura e del delay dall'impulso di pump. La prima serie presentata mostra i grafici dei fit delle riflettività statiche e differenziali alle temperature di 100 K, 150 K, 230 K e 300 K ad un delay fissato a 0.5 ps.



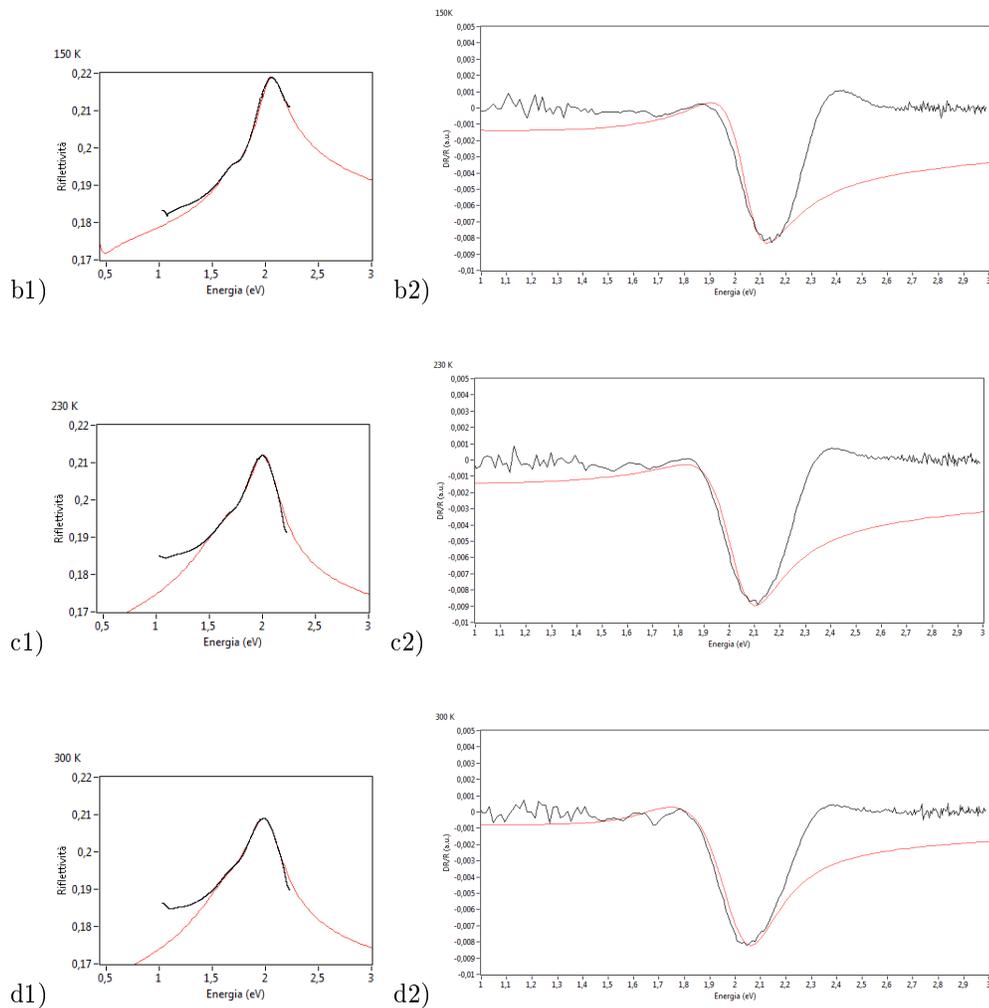


Figura 3.7 Confronto tra misura e simulazione per riflettività statiche (a1-d1) e differenziali (a2-d2) a 4 diverse temperature: a) 100 K, b) 150 K, c) 230 K e d) 300 K

Si osserva che la regione di alta energia risulta problematica da riprodurre con questo modello. Variazioni della riflettività in queste regioni possono essere attribuite a variazioni negli oscillatori presenti ad alta energia. Ciononostante risulta possibile identificare i parametri che determinano la posizione e la profondità del picco di assorbimento di charge transfer.

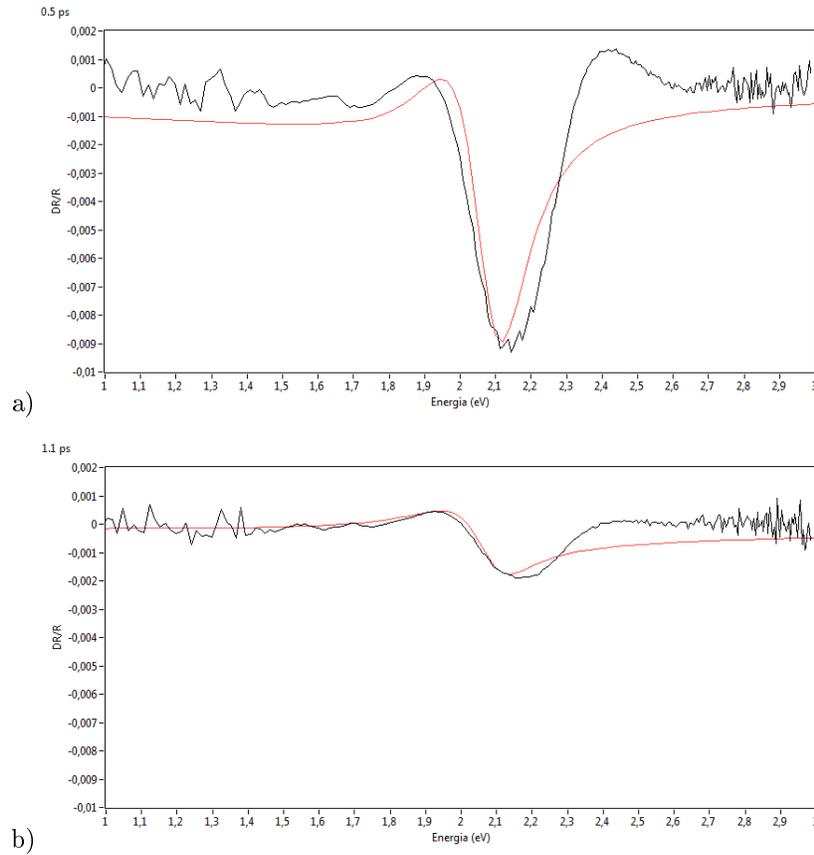
I parametri riportati nelle tabelle a seguire sono parametri variazionali, ovvero rappresentano di quanto si discosta il parametro della simulazione con perturbazione da quella all'equilibrio. I valori dei parametri variazionali sono riportati in Tabella 1.

T	100K	150K	230K	300K
$\Delta E_c$	0	0	0	0
$\Delta \eta$	-0.001	0.003	0.002	0.007
$\Delta g$	0.002	-0.001	0	0
$\Delta E_g$	-0.0014	-0.01	-0.009	-0.009
$\Delta D(\omega)$	-0.009	0	-0.002	-0.002
$\Delta c$	-0.0024	-0.005	-0.0047	-0.0026

Tabella 1. Valori dei parametri variazionali in funzione della temperatura

Dalle procedure di fit si riscontra che il parametro più determinante per la riproduzione degli spettri di riflettività differenziale è il parametro  $E_g$ . Variazioni di questo parametro inducono un picco di assorbimento a 2.12 eV, cioè il valore di energia nel quale si osserva il picco di assorbimento delle misure. Si osserva che le perturbazioni abbassano maggiormente l'energia di gap del sistema al calare della temperatura.

La seconda serie proposta riguarda l'evoluzione nel tempo ad una temperatura fissata di 130 K. La distanza temporale dall'impulso di pump è di rispettivamente 0.5 ps, 1.1 ps e 3 ps.



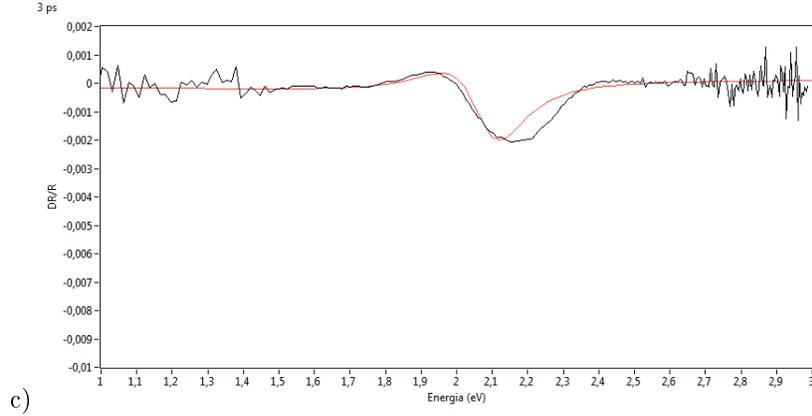


Figura 3.8 Confronto tra misura e simulazione per riflettività differenziali in funzione della lunghezza d'onda (espressa in eV) a 3 diversi tempi di rilassamento: a) 0.5 ps, b) 1.1 ps e c) 3 ps

Nella Tabella 2 sono riportati i parametri variazionali trovati ai diversi tempi di rilassamento.

Delay	0.5 ps	1.1 ps	3.0 ps
$\Delta E_c$	0	0	0
$\Delta \eta$	-0.003	0	-0.001
$\Delta g$	-0.002	0	-0.0007
$\Delta E_g$	-0.0014	-0.0014	-0.004
$\Delta D(\omega)$	0.002	0.01	0.001
$\Delta c$	-0.001	-0.008	0

Tabella 2. Valori dei parametri in funzione del tempo di rilassamento

In questo caso si ha che a delay molto brevi si hanno valori non trascurabili per i parametri differenziali diversi da  $\Delta E_g$ , mentre a tempi di rilassamento maggiori il parametro  $\Delta E_g$  è quasi sufficiente per dare una descrizione accettabile del picco di assorbimento.

## 4 Conclusioni

In questa tesi è stato utilizzato un setup sperimentale con il quale si è potuto ricavare, attraverso tecniche di pump&probe, misure di riflettività differenziale risolte in lunghezza d'onda ed in tempo di rilassamento sul materiale  $La_2CuO_4$  a diversi valori di temperatura. Con l'ausilio di misure di riflettività statiche si è potuto utilizzare un modello statico che permettesse di riprodurre l'andamento in funzione della temperatura della riflettività sulla base del meccanismo di charge transfer all'equilibrio.

Sul modello statico si è basata la messa a punto di una modellizzazione fenomenologica per la dinamica del sistema fuori dall'equilibrio, grazie alla quale

si è potuto ricavare la variazione dei parametri dovuta all'eccitazione del sistema. Si è visto come il parametro la cui variazione risulta determinante per la riproduzione delle misure di riflettività differenziale sia l'energia di gap, ad indicare che la fotoeccitazione risulta in una perturbazione dell'energia dell'elettrone di charge transfer. Il fatto che la risposta del sistema nel caso di eccitazioni date da pump a 3 eV non differisca significativamente dalla risposta ottenuta eccitando a 1 eV con pump OPA indica che il picco di assorbimento osservato nella riflettività differenziale non è causato da perturbazioni nell'intervallo di energia compreso tra 1 e 3 eV, bensì a più bassa energia.

I parametri fisici del sistema ricavati dalle proprietà ottiche, quali l'energia media per cella unitaria, possono essere utilizzati come punto di partenza in simulazioni DMFT (Dynamical Mean Field Theory), un argomento di cui si occupa un gruppo teorico con cui collabora il gruppo T-Rex, presso il quale è stata svolta la tesi.

## References

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. “Theory of Superconductivity”. *Phys. Rev.* (1957)
- [2] J. G. Bednorz and K. A. Müller. “Possible high Tc superconductivity in the Ba–La–Cu–O system”. *Z. Physik, B* (1986)
- [3] M. Fox, “Quantum Optics: An Introduction”. *Oxford Master Series in Physics* (2006)
- [4] F. Randi, *Tesi di Laurea Triennale* (A.A. 2010/2011)
- [5] W. H. Weber et al. *Phys. Rev.* 49, 12224 (1994)
- [6] J. P. Falck et al. *Phys. Rev- Lett.* 69, 1109 (1992)
- [7] A. Fujimori et al. *Phys. Rev B* 35, 8814 (1987)
- [8] B. Velicky e J. Sak, *Phys Status Solidi* 16, 147 (1966)
- [9] R.J. Elliot, *Phys. Rev* 108, 1384 (1957)
- [10] S. Uchida et al. *Phys. Rev. B* 43, 7942 (1991)