



Università degli Studi di Trieste

DIPARTIMENTO DI FISICA
Corso di Laurea in Fisica

TESI DI LAUREA TRIENNALE

Studio dinamico delle eccitazioni a bassa energia in un campione di RbNiF_3

Relatore:

Prof. Daniele Fausti

Laureando:

Giovanni Tartaglia

Correlatore:

Dott.ssa Angela Montanaro
Dott. Enrico Maria Rigoni

Anno Accademico 2022/2023

Indice

1	Introduzione	2
2	Magnetismo	4
2.1	Paramagnetismo e diamagnetismo	4
2.2	Ferromagnetismo e antiferromagnetismo	5
2.2.1	Modello di spin di Heisenberg	7
2.2.2	Magnoni	7
2.3	Spettroscopia Raman	10
2.4	Campione	11
3	Apparato sperimentale	13
3.1	Pump-Probe	13
3.2	Set-up strumentale	13
3.2.1	Controllo delle polarizzazioni	15
3.2.2	Generazione della luce supercontinua	16
3.2.3	Medio infrarosso (MIR)	18
3.3	Acquisizione dati	19
3.3.1	Calibrazione	19
3.3.2	Chopper	20
4	Misure effettuate e analisi dati	21
4.1	Misure statiche	21
4.2	Misure dinamiche	24
4.2.1	Trattamento del rumore	25
4.2.2	Correzione del chirp	26
4.2.3	Misure dinamiche con la pompa MIR ($10\mu\text{m}$)	27
4.2.4	Misure dinamiche con pompa NIR (900nm)	32
4.2.5	Short-Time-Fourier-Transform (STFT)	39
5	Conclusioni	43
6	APPENDICE: STFT con la pompa centrata nel MIR ($10\mu\text{m}$)	45
7	Ringraziamenti	47

1 Introduzione

”Ciò che a te, Ione, permette di recitare così bene Omero e di cui appunto parlavo, non è una bravura artistica, ma è una forza divina che ti muove, come avviene nella pietra che Euripide chiamò Magnete e la gente chiama Eraclea.”

Queste sono le parole con cui Socrate si rivolge a Ione nel dialogo ”Lo Ione” di Platone. La *forza divina* a cui si sta riferendo è la forza magnetica, mentre la pietra in questione è la calamita. Queste righe dimostrano come fin dall’ antichità le proprietà magnetiche dei materiali hanno affascinato l’uomo.

Lo studio del magnetismo è storicamente iniziato con l’analisi del comportamento delle magnetiti (Fe_3O_4), che si attraggono a vicenda e si orientano spontaneamente in direzione del campo magnetico terrestre. Questa osservazione è stata essenziale per la scoperta da parte di Ørsted nel 1820 della connessione intrinseca tra l’elettricità e il magnetismo. Da questo momento, grazie agli studi successivi di Faraday, Ampere, Maxwell e molti altri, l’elettromagnetismo è diventata un ramo fondamentale per la fisica. Con l’avvento della meccanica quantistica grazie a Bohr, Schrodinger, Heisenberg, Pauli, De Broglie, si è cercato di comprendere la natura microscopica del magnetismo nei materiali.

Le applicazioni del magnetismo sono state molteplici nel corso della storia. Si è passati dall’invenzione della bussola, che ha permesso l’esplorazione di terre sconosciute, fino alla creazione dei moderni computer, che sono stati fondamentali per l’esplorazione dello spazio e l’archiviazione di enormi quantità di dati.

I materiali magnetici non sono tutti uguali: esistono diverse classi con proprietà magnetiche distinte che dipendono dalla struttura atomica e dalla disposizione degli spin dei siti atomici.

Oltre a ciò, esiste una fenomenologia interessante che riguarda le eccitazioni presenti all’interno di questi materiali, la cui natura può avere origini diverse.

In particolare si può distinguere una di tipo magnetico: il *magnone*. Essa consiste in un ”quanto” di eccitazione magnetica e si manifesta come un movimento collettivo degli spin, che si traduce con la formazione di un’onda di spin.

Il concetto di magnone fu introdotto nel 1930 da Felix Bloch[1] e venne osservato per la prima volta nel 1957 da Bertram Brockhouse, che li rivelò grazie ad un esperimento di diffusione anelastica di neutroni nella ferrite[2]. Recentemente, l’interesse nello studio dei magnoni è aumentato notevolmente. Infatti, alcuni studi hanno dimostrato la possibilità di sviluppare nano-antenne per le onde di spin, aprendo la strada allo sviluppo di nano-processori per l’elaborazione analogica di informazioni straordinariamente rapida ed energeticamente efficiente rispetto a quelli odierni[3].

Per ottenere una comprensione approfondita della dinamica delle eccitazioni magnetiche, è fondamentale studiare questi materiali in condizioni fuori dall’equilibrio. Per analizzare processi che avvengono su tempi dell’ordine delle decine di femtosecondi, che corrisponde alla scala temporale dei fenomeni elettronici e magnetici, la spettroscopia *pump-probe* si rivela ideale. Infatti, questa tecnica sperimentale permette non solo di ottenere informazioni sull’energia caratteristica delle eccitazioni presenti all’interno del materiale, ma anche di studiarne il rilassamento ultraveloce da stato eccitato. Si basa sulla sequenza di due impulsi laser ultracorti, conosciuti come ”pump” e ”probe”. Il primo impulso (pump) è più intenso e viene utilizzato per eccitare il sistema studiato, inducendo una reazione o una transizione di fase[4]. Il secondo impulso (probe), ritardato rispetto al primo, è meno intenso e viene impiegato per sondare e misurare le conseguenze dell’eccitazione indotta dal pump, studiando il ”rilassamento” del sistema.

Nonostante il crescente interesse per l'analisi dei magnoni, ci sono ancora pochi studi nella letteratura che utilizzano la tecnica appena introdotta per investigarne la dinamica[5]. In questa tesi si effettua dunque uno studio della dinamica delle eccitazioni a bassa energia in un campione di fluorite magnetica tramite la tecnica "pump-probe". In particolare, il lavoro si concentra su un campione di *Rubidium-Nichel-Fluoride* ($RbNiF_3$), in cui è presente un'eccitazione magnetica soltanto a temperature inferiori ai 139K[6]. L'obiettivo principale di questo lavoro è investigare la dinamica delle eccitazioni di bassa energia (vibrazionali e magnetiche) e di studiarne la dipendenza dalla temperatura, analizzando il campione con impulsi di pompa di due diverse tipologie e in diverse configurazioni della polarizzazione della luce incidente. Nello specifico, si vuole investigare le caratteristiche del magnone, presente esclusivamente a bassa temperatura.

La tesi è organizzata nel modo seguente:

- **Il capitolo 2** descrive il diverso comportamento magnetico dei materiali, introduce un modello fenomenologico per spiegarne l'origine e ricavare la natura dell'eccitazione magnetica che si desidera studiare in questo lavoro. Il capitolo si conclude con una descrizione più dettagliata del campione utilizzato.
- **Il capitolo 3** si concentra sull'apparato sperimentale utilizzato per la realizzazione degli esperimenti effettuati. In particolare, si divide in tre sottocapitoli: pump-probe, set-up strumentale e acquisizione dei dati.
- **Il capitolo 4** presenta i risultati ottenuti. In particolare, si descrivono prima le misure statiche, commentando gli spettri di assorbimento acquisiti e poi le misure dinamiche con la tecnica pump-probe.

2 Magnetismo

L'obiettivo di questo capitolo è descrivere come i materiali vengono suddivisi in base al loro comportamento in presenza (o assenza) di un campo magnetico esterno ai fini di comprendere la natura del campione di $RbNiF_3$, utilizzato per studiare la formazione di quanti di eccitazione del campo di spin (magnoni) al di sotto della sua temperatura critica.

Inizialmente, a partire da una descrizione atomica viene fatta una descrizione macroscopica del magnetismo nei materiali, definendo la magnetizzazione e distinguendo i materiali in paramagneti e diamagneti. Successivamente, si effettua una descrizione microscopica, distinguendo prima i materiali come ferromagneti, antiferromagneti e ferrimagneti e poi introducendo il *modello di Heisenberg* come modello fenomenologico per descrivere l'interazione tra gli spin degli atomi all'interno di un reticolo cristallino. Il modello verrà utilizzato in seguito per ricavare analiticamente un'espressione per la dispersione di energia dei magnoni. Infine, si descriveranno i fondamenti della spettroscopia Raman, che è la tecnica con cui generalmente si osservano le eccitazioni di bassa energia nei materiali, per poi concludere concentrandosi sul campione utilizzato, descrivendone la tipologia, la struttura e le eccitazioni presenti che si desiderano osservare.

2.1 Paramagnetismo e diamagnetismo

Il momento magnetico di un atomo libero è determinato da tre fattori: lo spin intrinseco degli elettroni, il momento angolare orbitale degli elettroni rispetto ai nuclei e la variazione del momento angolare orbitale degli elettroni in presenza di un campo magnetico. I primi due danno un contributo paramagnetico, ovvero in presenza di un campo magnetico esterno i momenti magnetici si allineano parallelamente a esso, mentre il terzo diamagnetico, ossia i momenti magnetici si allineano oppositamente ad esso. Per chiarificare il concetto, analizziamo brevemente il comportamento dei due sistemi atomici più semplici che troviamo in natura, ovvero l'atomo di idrogeno e quello di elio. Nello stato fondamentale $1s$ dell'atomo d'idrogeno H il momento angolare orbitale è nullo ($L=0$), quindi il momento magnetico è determinato dallo spin dell'elettrone con un piccolo contributo diamagnetico indotto. Nel caso invece dell'elio He , che presenta il primo livello energetico occupato, lo stato fondamentale $1s^2$ ha sia momento angolare orbitale che momento angolare di spin nulli. Pertanto, l'unico contributo che sopravviverà sarà quello dettato da un momento indotto. Di conseguenza, si riscontrano momenti magnetici più grandi negli atomi con gusci energetici non completamente occupati.

In un solido, dal punto di vista macroscopico, si definisce la magnetizzazione (M) come il momento magnetico per unità di volume, mentre la suscettività magnetica (χ) come $\chi = \frac{\mu_0 M}{B}$, dove μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto e B è l'intensità del campo magnetico macroscopico.

I materiali vengono distinti in paramagneti se la suscettività magnetica $\chi > 0$ e diamagneti se $\chi < 0$. Nel primo caso la densità delle linee di campo aumenta all'interno del materiale (figura 1), con l'effetto netto di un aumento del campo magnetico. Viceversa nel secondo caso (figura 2) la densità di linee di campo diminuisce e con essa l'intensità del campo magnetico.

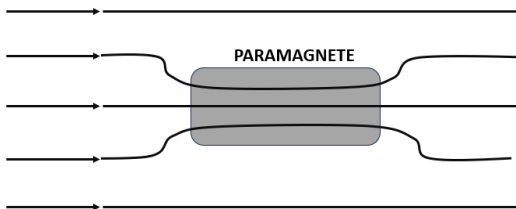


Figura 1: materiali paramagneti.

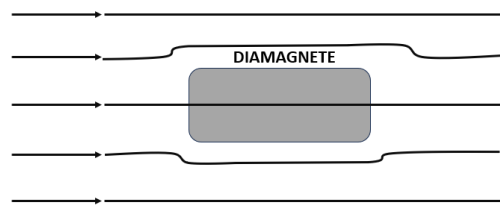


Figura 2: materiali diamagneti.

2.2 Ferromagnetismo e antiferromagnetismo

Senza interazioni magnetiche, i momenti magnetici atomici sarebbero, in assenza di un campo, termicamente disordinati a qualsiasi temperatura. Di conseguenza, il vettore momento di ogni ione magnetico sarebbe in media nullo. Tuttavia, in alcuni materiali, gli ioni magnetici individuali hanno momenti non nulli sotto una temperatura critica, nota come temperatura di *Curie*, determinando così un ordinamento magnetico anche in assenza di campi esterni (alcuni esempi di ordinamento sono rappresentati nelle figure 3-4).

I momenti magnetici locali possono sommarsi complessivamente contribuendo a creare una magnetizzazione macroscopica, chiamata "magnetizzazione spontanea", allineandosi tutti parallelamente, come si può osservare in figura 3. I materiali che presentano questo comportamento si definiscono *ferromagneti*.

Altrimenti, i momenti magnetici locali possono sommarsi per ottenere un momento magnetico totale nullo, allineandosi per metà parallelamente e metà antiparallelamente, come mostrato schematicamente in figura 4. Questi materiali si chiamano *antiferromagneti*.

Tuttavia, può succedere che i momenti magnetici degli atomi o ioni in differenti sottoreticoli abbiano modulo diverso. Di conseguenza, come caso particolare dei materiali antiferromagneti, può succedere che i momenti magnetici presenti nei sottoreticoli non si annullino vicendevolmente, ma generino un momento magnetico risultante non nullo; di conseguenza, il materiale presenta una magnetizzazione spontanea. I materiali che presentano questo tipo di comportamento si chiamano *ferrimagneti* (figura 5).

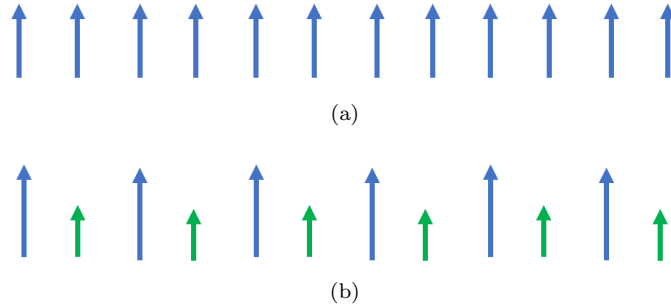


Figura 3: Array lineari di possibili ordinamenti degli spin nel caso di materiali **ferromagneti**: le frecce in blu rappresentano gli spin per la stessa specie atomica (o ionica), mentre quelle verdi per una seconda specie. In **a**) si osserva una catena monoatomica, mentre in **b**) una catena biatomica. In questo caso tutti gli spin sono allineati parallelamente.[7]

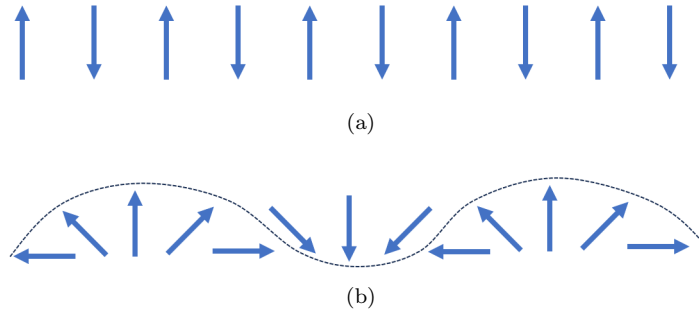


Figura 4: Array lineari di possibili ordinamenti degli spin nel caso di materiali **antiferromagneti**: in **a**) viene rappresentata una catena monoatomica orientata antiparallelamente, mentre in **b**) un caso più particolare di orientamento. In entrambi i casi la magnetizzazione risultante è nulla.[7]

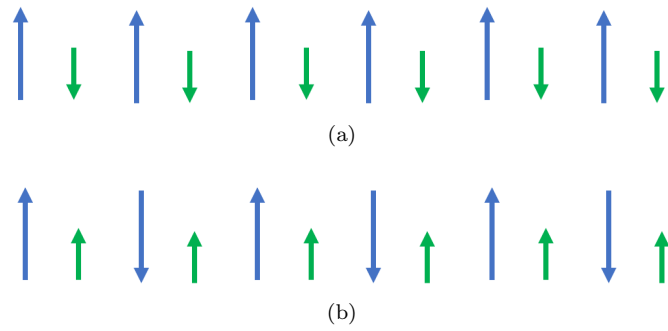


Figura 5: Array lineari di possibili ordinamenti degli spin nel caso di materiali **ferrimagneti**: in **a)** si osserva un caso in cui gli spin della stessa specie sono orientati allo stesso modo, mentre in **b)** una catena in cui gli spin di una delle due specie è orientata parallelamente mentre l'altra antiparallelamente. In entrambi i casi si ha una magnetizzazione totale non nulla, come per i ferromagneti, sebbene gli spin siano orientati antiparallelamente, come nel caso degli antiferromagneti.[7]

2.2.1 Modello di spin di Heisenberg

A questo punto si vuole passare da una descrizione qualitativa e fenomenologica fatta nelle sottosezioni precedenti ad una modellizzazione del comportamento magnetico dei materiali, e per farlo si ha bisogno di un formalismo per le interazioni di spin.

Il modello di spin di Heisenberg è una generalizzazione del modello di Ising a 3 dimensioni utilizzato per studiare il comportamento magnetico dei materiali. Nel modello di Ising, gli "spin" dei punti reticolari sono rappresentati da valori scalari (+1 o -1) e interagiscono solo con i loro vicini più prossimi lungo una griglia tridimensionale. Nel modello di spin di Heisenberg, gli "spin" sono rappresentati da vettori tridimensionali (\mathbf{S}), riflettendo meglio il comportamento reale degli spin subatomici. Le particelle appartenenti a due siti primi vicini interagiscono tra loro attraverso un termine di scambio J basato sul prodotto scalare dei loro spin, tenendo conto dell'orientamento relativo degli spin delle particelle. L'hamiltoniana che descrive l'interazione degli spin di un sistema con N atomi (o ioni) in un reticolo è data dalla seguente espressione:

$$U = -2J \sum_{p=1}^N \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_{p+1} \quad , \quad J = E_s - E_t \quad (1)$$

dove E_s corrisponde all'energia dello stato di singoletto e E_t a quella di tripletto.¹ In particolare, quando J è > 0 , è favorito energeticamente un allineamento parallelo degli spin, come nel caso dei materiali ferromagneti; quando J è < 0 , al contrario, è favorito un allineamento antiparallelo, come negli antiferromagneti o ferrimagneti.

2.2.2 Magnoni

Il modello di spin di Heisenberg fornisce una base teorica per comprendere come gli spin nei materiali magnetici si comportano e interagiscono. Tuttavia, si possono verificare delle perturbazioni o deformazioni nella disposizione degli spin in risposta a uno stimolo esterno. In altre parole, quando uno spin inizia a deviare dalla sua orientazione di equilibrio (a seguito per esempio di una fluttuazione termica), questa deviazione può propagarsi attraverso il cristallo come un'onda, coinvolgendo una serie di spin adiacenti. Quest'onda di spin viene chiamata *magnone*.

Un magnone quindi rappresenta una possibile eccitazione del modello di Heisenberg ed è una quasi-particella che corrisponde alla quantizzazione del campo di spin, così come lo sono i fotoni per il campo elettromagnetico.

Per fornire una descrizione qualitativa di magnoni, ci si limiterà ad una trattazione classica del fenomeno. Il risultato classico della dispersione di energia dei magnoni è uguale a quello ottenuto da una trattazione quantistica[8]. Si consideri un ferromagnete semplice, rappresentato da una successione di N spin di modulo S_p . Nello stato fondamentale (ground state), l'ordinamento magnetico del ferromagnete sarà a spin paralleli con la stessa orientazione (figura 6a). Di conseguenza, nel ground state l'energia di scambio U come definita nell'equazione (1) vale $U_0 = -2NJS^2$.

A questo punto si è interessati a determinare l'energia del primo stato eccitato, in cui il verso di uno spin viene invertito (figura 6b). Dall'equazione (1) segue che si ha un aumento di energia pari a $8JS^2$, quindi $U_1 = U_0 + 8JS^2$. Tuttavia, si può considerare anche un'eccitazione diversa, considerando che tutti gli spin condividano tale inversione (figura 6c), la cui stima verrà svolta nei passaggi successivi. Le eccitazioni fondamentali di un sistema di spin possono essere descritte come delle onde chiamate magnoni. Questi sono l'analogo delle vibrazioni reticolari o fononi. Infatti, così come le vibrazioni del reticolo sono oscillazioni delle posizioni relative delle posizioni degli atomi nel reticolo, le onde di spin sono oscillazioni delle orientazioni relative degli spin.

¹Lo stato di singoletto e lo stato di tripletto si ottengono a partire dalla teoria quantistica della somma di due momenti angolari pari a $1/2$. Infatti si ha $L = S_1 + S_2 = 1/2 + 1/2 = 1$, con possibili valori interi compresi da $L_{low} = S_1 - S_2 = 0$ a $L_{max} = S_1 + S_2 = 1$ ciascuno con degenerazione pari a $(2L_{min,max} + 1)$.

Si vuole adesso giustificare l' origine di tali onde da un punto di vista classico. Si parte considerando i termini dell' equazione di Heisenberg (1) che coinvolgono il p -esimo spin

$$-2J \sum_{p=1}^N \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_{p+1} = -2J \mathbf{S}_p \cdot (\mathbf{S}_{p-1} + \mathbf{S}_{p+1}) \quad (2)$$

Si scrive il momento magnetico nel sito p come $\mu_{\mathbf{p}} = -g\mu_B \mathbf{S}_p$ dove μ_B è il magnetone di Bohr e g è il fattore giromagnetico. Di conseguenza, la (2) diventa

$$-2J \mathbf{S}_p \cdot (\mathbf{S}_{p-1} + \mathbf{S}_{p+1}) = -\mu_{\mathbf{p}} \cdot \left[-\frac{2J}{g\mu_B} (\mathbf{S}_{p-1} + \mathbf{S}_{p+1}) \right]$$

dove il secondo termine dell'uguaglianza è della forma $-\mu_{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{B}_p$, in cui il campo magnetico effettivo o il campo magnetico di scambio che agisce su p -esimo spin è

$$\mathbf{B}_p = -\frac{2J}{g\mu_B} (\mathbf{S}_{p-1} + \mathbf{S}_{p+1})$$

Dalla seconda legge di Newton segue che la variazione infinitesima di momento angolare $\hbar \mathbf{S}_p$ è uguale al momento torcente $\mu_{\mathbf{p}} \times \mathbf{B}_p$ che agisce sullo spin: $\hbar \cdot d\mathbf{S}_p/dt = \mu_{\mathbf{p}} \times \mathbf{B}_p$, o

$$d\mathbf{S}_p/dt = (-g\mu_B/\hbar) \mathbf{S}_p \times \mathbf{B}_p = (2J/\hbar) (\mathbf{S}_p \times \mathbf{S}_{p-1} + \mathbf{S}_p \times \mathbf{S}_{p+1}).$$

Se l' ampiezza dell' eccitazione è piccola (se $S_p^x, S_p^y \ll S$), si può ottenere un' approssimazione del set di equazioni lineari prendendo tutte le componenti $S_p^z = S$ e trascurando i termini nel prodotto di S^x e S^y contenuti nell' equazione per dS^z/dt . Le equazioni lineari risultanti sono

$$dS_p^x/dt = (2JS/\hbar)(2S_p^y - S_{p-1}^y - S_{p+1}^y); \quad (3)$$

$$dS_p^y/dt = (2JS/\hbar)(2S_p^x - S_{p-1}^x - S_{p+1}^x); \quad (4)$$

$$dS_p^z/dt = 0 \quad (5)$$

Si cerca come soluzioni equazioni d' onda della forma

$$S_p^x = u \cdot \exp[i(pka - \omega t)]; \quad S_p^y = v \cdot \exp[i(pka - \omega t)] \quad , \quad (6)$$

dove u, v sono costanti, p è un intero, a è la costante del reticolo e k il momento cristallino. Sostituendo nella (3) e (4) e imponendo che il sistema così ottenuto per u e v abbia soluzioni non banali, si ricava:

$$\hbar\omega = 4JS \cdot [1 - \cos(ka)] \quad (7)$$

Con questa soluzione si ottiene $v = -iu$. A questo punto, sostituendo tale condizione nella (6) e prendendo le parti reali di ciascuna equazione si ottiene

$$S_p^x = u \cdot \cos(pka - \omega t); \quad S_p^y = u \cdot \sin(pka - \omega t) \quad (8)$$

che corrisponde a un moto di precessione lungo l' asse z .

L' equazione 7 descrive la dispersione di energia per un'onda di spin 1D con interazione di spin tra primi vicini. A questo punto, si può osservare che $\hbar\omega = 4JS \cdot [1 - \cos(ka)] < 8JS^2$. Di conseguenza, l'energia associata a questa eccitazione (figura 7) risulta minore di quella che si ottiene invertendo soltanto uno spin (figura 6b).

Passando da una descrizione 1D a una 3D di un ferromagnete con reticolo cubico di costante a , si ottiene la seguente relazione di dispersione:

$$\hbar\omega = 4JS \cdot [z - \sum_{\delta} \cos(\mathbf{k} \cdot \delta)]$$

dove la somma viene svolta su tutti i vettori z indicati da δ che unisce l'atomo centrale con i suoi primi vicini. Per $ka \ll 1$, si ottiene

$$\hbar\omega = (2JSa^2)^2 = D \cdot k^2$$

L'energia che ci si aspetta di ottenere è dell'ordine di decine di meV, che corrispondono a oscillazioni dell'ordine dei THz.²

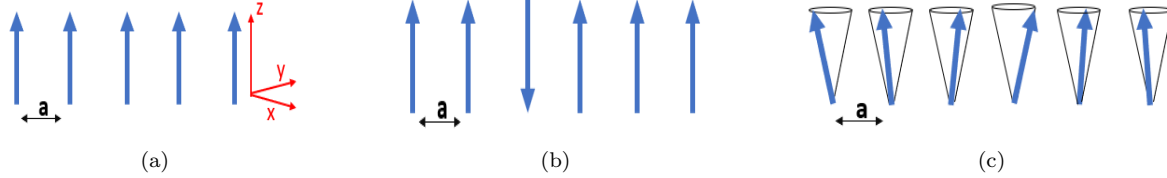


Figura 6: Rappresentazione degli spin per **a) lo stato fondamentale** di un ferromagnete in cui tutti gli spin sono allineati parallelamente, **b) lo stato eccitato** in cui uno spin è allineato antiparallelamente rispetto a tutti gli altri, **c) stato eccitato di più bassa energia** rispetto a quello precedente che corrisponde alle **onde di spin**. Ciascuna estremità degli spin effettua un moto di precessione sulla superficie di un cono; il moto degli spin successivi ha una fase incrementata della stessa costante. Figure adattate da [8].

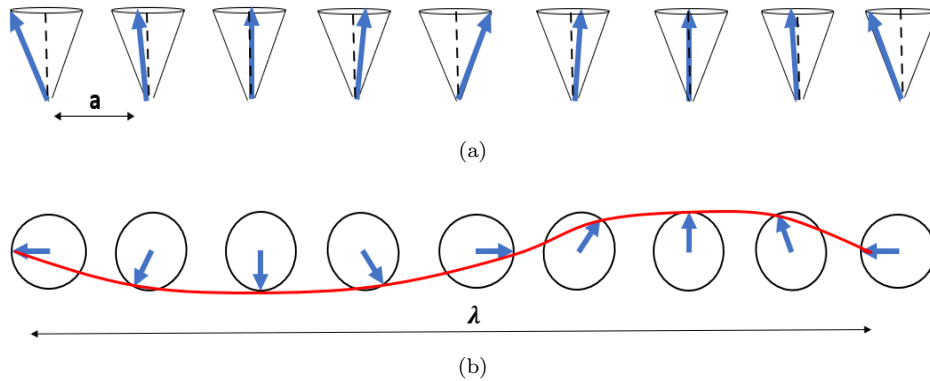


Figura 7: Un' **onda di spin** lungo un array di spin. In **a)** sono rappresentati gli spin visti di profilo, mentre in **b)** gli spin visti dall'alto. In particolare, si è rappresentata una lunghezza d'onda e l'onda di spin unendo le estremità dei vettori di spin (linea rossa).[8]

² *G. Shirane et al.* [9] nell'equazione $\hbar\omega = Dk^2$ trovarono valori di D pari a $281,500,364 \text{meV}\text{\AA}^2$, rispettivamente per il Fe, Co, Ni a 295K. Di conseguenza, la stima è stata ottenuta considerando che la costante del reticolo (a) sia dell'ordine di un paio di \AA e k assuma valori compresi tra 0 e $\frac{\pi}{a}$.

2.3 Spettroscopia Raman

In questa sezione viene introdotta una tecnica sperimentale per misurare le eccitazioni magnetiche descritte precedentemente, largamente utilizzata per studiare e classificare i materiali: la *Spettroscopia Raman*.

La spettroscopia Raman è una tecnica che permette di studiare le eccitazioni nei solidi tramite la diffusione inelastica della luce. Generalmente, le eccitazioni che si osservano sono vibrazionali (fononi), ma possono essere anche magnetiche (magnoni).

Per comprendere il suo funzionamento, si consideri un fascio laser monocromatico di frequenza ω_1 che incide una molecola. La radiazione elettromagnetica interagendo con gli elettroni della molecola induce su di essa un dipolo elettrico oscillante responsabile del processo di diffusione della radiazione incidente. Questa diffusione può essere:

- elastica: quando non avviene scambio di energia e la frequenza dei fotoni diffusi è la stessa della radiazione incidente. Questa componente della radiazione diffusa viene chiamata componente Rayleigh;
- anelastica: quando avviene scambio di energia.
Se il sistema assorbe parte dell'energia del fotone incidente, il fotone diffuso avrà una frequenza (ω_2) minore di quella del fotone incidente e si forma un'eccitazione nel sistema (fonone o magnone) con un'energia pari alla differenza di quella dei due fotoni. Questo processo viene chiamato Stokes. Se invece il sistema cede energia al fotone incidente, il fotone diffuso avrà una frequenza ω_2 maggiore di quella del fotone incidente. In questo caso un'eccitazione presente nel campione viene assorbita. Questo processo viene chiamato Anti-Stokes.

Le due tipologie di diffusione sono rappresentate in figura 8.

Studiando la radiazione diffusa anelasticamente, si è in grado di ottenere dunque informazioni sull'eccitazioni che sono presenti all'interno della molecola.

Questi processi di diffusione sono interpretati ammettendo che il sistema sia eccitato ad un livello "virtuale", che non corrisponde ad alcun stato eccitato della molecola, come illustrato schematicamente in figura 9. Gli spettri Raman che si ottengono consistono in un diagramma in cui nell'asse delle ascisse vengono rappresentati gli spostamenti Raman che corrispondono alle energie dei salti tra i livelli vibrazionali fondamentali ν_0 e ν_1 e in ordinata il numero di fotoni Stokes raccolti.

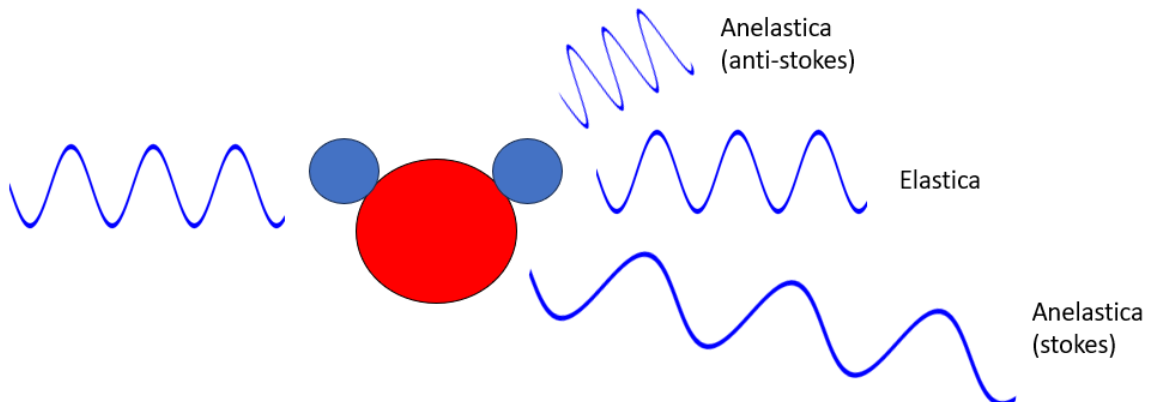


Figura 8: **Esempio delle tipologie di diffusione** della radiazione incidente una molecola. Si osservi che nella diffusione elastica la radiazione diffusa mantiene la stessa frequenza della radiazione incidente, mentre in quella anelastica no.

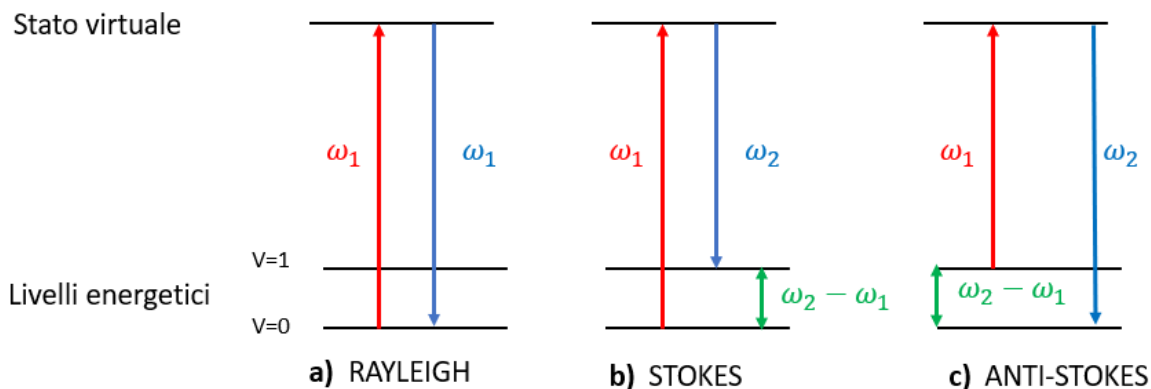


Figura 9: **Schema dei livelli energetici nei diffusione elastica e anelastica:** in **a)** è rappresentata la diffusione elastica (**Rayleigh**), in cui un fotone viene riemesso (in blu) con la stessa frequenza di quello assorbito (in rosso), in **b)** la componente **stokes** della diffusione anelastica, in cui il fotone diffuso ha una frequenza minore e si crea una eccitazione nel sistema (in verde) pari alla differenza di energia tra il fotone incidente e quello diffuso, mentre in **c)** la componente **anti-stokes**, il cui il sistema si trova già in uno stato eccitato e questo viene assorbito dal fotone incidente per emettere un fotone pari alla somma delle loro energie.

2.4 Campione

Generalmente, i materiali ferrimagnetici utilizzati ad esempio per dispositivi elettronici o per la memorizzazione di dati a lungo termine sono ossidi: ferriti esagonali o ottagonali, granati, ossido di cromo (CrO). Questo per due motivi: il primo è la maggior facilità nel produrli e reperirli, il secondo la presenza del legame elemento-ossigeno che rende il materiale isolante e con una temperatura di Curie sufficientemente elevata (oltre i 200K) che risulta adatta per numerose applicazioni, come ad esempio per sensori magnetici.

Tuttavia, lo sviluppo tecnologico dei dispositivi elettronici ha richiesto l'utilizzo di materiali con proprietà più specifiche. Ecco perchè si sono studiati i ferrimagneti "fluoridi", ovvero materiali in cui è presente il fluoro, che sono degli ottimi isolanti elettronici per l'elevata elettronegatività del fluoro e che spesso hanno una maggior trasparenza nella regione dello spettro del visibile rispetto agli ossidi [10].

Il campione studiato fa parte della famiglia delle "fluoridi" ed è il *Rubidium-Nichel-Fluoride* ($RbNiF_3$), che è un ferrimagnete sotto una temperatura critica di circa 139K e un paramagnete al di sopra di questa temperatura[6]. La struttura cristallina è rappresentata in figura 10a³[11]. Come si può osservare, ciascun ione Ni^{2+} è situato in un ottaedro di sei ioni. Si noti che non tutti gli ottaedri sono equivalenti. Due terzi di essi hanno tre ioni F^- in comune e condividono una faccia con gli altri per formare un sottoreticolo (sito B), mentre i rimanenti ottaedri condividono gli angoli e formano un altro sottoreticolo (sito A). Il comportamento ferrimagnetico del campione deriva dal diverso allineamento degli spin degli ioni Ni^{2+} . I due terzi degli spin degli ioni Ni^{2+} presenti nel sito B si allineano parallelamente tra loro e antiparalelamente ai rimanenti del sito A[11].

Per quanto riguarda le eccitazioni presenti nel campione, si osservi la figura 10b, dove sono rappresentati gli spettri Raman del campione a 3 temperature: 15K, 140K, 200K. Come descritto precedentemente nella sottosezione 2.3, le figure mostrano nell'asse x lo spostamento Raman e nell'asse y il numero di fotoni stokes rivelati. Le misure rappresentate sono state svolte in cross-polarizzazione, ovvero misu-

³In figura 10a si osserva l'allineamento degli spin lungo l'asse c, preso come riferimento per le misure di polarizzazione descritte nei capitoli successivi.

rando soltanto la radiazione diffusa con polarizzazione ortogonale rispetto alla polarizzazione di quella incidente. Questo permette di misurare le eccitazioni che hanno simmetria E_g . Per lo spettro a $T=15\text{K}$ (in alto in figura 10b), si possono distinguere:

- Picco a 2.5THz (fonone);
- Picco a 7.5THz (fonone);
- Picco a 9.5THz (fonone);
- Picco a 12.5THz (fonone);
- Picco a 14.5THz (magnone).

Si noti che mentre i primi 4 picchi sono presenti in ognuno dei 3 spettri, nello spettro a $T=140\text{K}$ (al centro in figura 10b) il picco del magnone non è più distinguibile come prima e si sposta verso frequenze minori allargandosi, svanendo completamente in quello a $T=200\text{K}$ (in basso in figura 10b). Questo comportamento dipende dalla formazione di due magnoni al di sotto della temperatura critica, uno nel sito A e l'altro nel sito B.

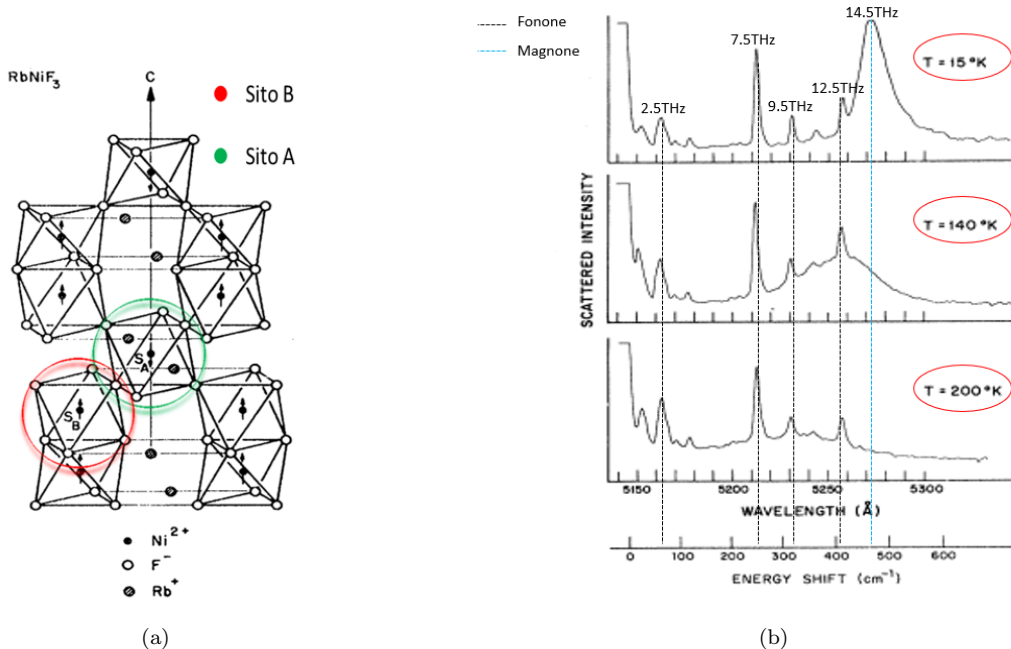


Figura 10: In **a**) viene rappresentata la **struttura cristallina** del RbNiF_3 , mostrando i due siti diversi presenti; In **b**) **gli spettri Raman** del campione a $T=15, 140, 200\text{K}$, in cui si osservano i picchi relativi ai fononi (linea tratteggiata nera) e quello del magnone (in azzurro), che è diverso nei 3 spettri: a $T=15\text{K}$ è visibile, a 140K risulta quasi indistinguibile, molto più largo e centrato a frequenze minori, mentre a 200K svanisce. Immagini adattate dallo studio di *S.R. Chinn et al.*[11].

3 Apparato sperimentale

In questo lavoro di tesi si è interessati a studiare la dinamica delle eccitazioni magnetiche (magnoni) in un campione di $RbNiF_3$, che vengono analizzate utilizzando una tecnica di spettroscopia chiamata *pump-probe*.

Qualitativamente, per comprendere meglio questa tecnica si può utilizzare la seguente metafora. Si supponga di avere una vasca piena d'acqua. Ad un certo momento, si immerge un dito nell'acqua per poi rimuoverlo velocemente. Ciò che si osserva successivamente è la formazione di onde che si propagano sulla superficie dell'acqua fino a che svaniscono dopo un certo periodo di tempo. Si immagini di voler ricostruire la dinamica del processo con delle foto, scattate a istanti di tempo successivi da quando l'acqua era "ferma" alla formazione delle onde. In questo modo, si è in grado di studiare come il sistema dall'equilibrio è evoluto a seguito di un'eccitazione. Seguendo questa analogia, si può pensare alle onde dell'acqua come le oscillazioni del campione relative alle eccitazioni che si desidera studiare, al probe come la macchina fotografica che permette di "fotografare" il sistema a istanti di tempo differenti e al pump come il dito che stimola la formazione delle onde, producendo delle eccitazioni nel campione. Inoltre, così come se si inserisce il dito nell'acqua lentamente non vedo onde, mentre se fatto velocemente sì, analogamente vale per la durata temporale dei due impulsi: se si desidera studiare onde che oscillano a 12THz (periodo di 80 femtosecondi) si ha bisogno di impulsi più corti di questa frequenza. Una discussione dettagliata di questa tecnica verrà fatta nella sotto-sezione 3.1.

Nelle successive sotto-sezioni verrà descritto il set-up strumentale utilizzato e il funzionamento del sistema di acquisizione dei dati, con alcuni incisi riguardanti come vengono generati gli impulsi di pump nel vicino infrarosso e quelli di probe, la calibrazione degli array e l' utilizzo del chopper.

3.1 Pump-Probe

Il *pump-probe* è una tecnica di Time-resolved Spectroscopy che utilizza due impulsi, uno cosiddetto di pump (pompa) e uno di probe (sonda). Il primo serve per eccitare il campione, perturbandolo; il secondo, invece, per determinare la risposta ottica del sistema, misurando per esempio il cambiamento della trasmissione o della riflessione del fascio inviato. Il pump è ultracorto e molto intenso, mentre il probe è meno intenso perchè non deve alterare il sistema. I due impulsi compiono un cammino ottico diverso cosicchè uno arrivi in ritardo rispetto all' altro. Variando la differenza di cammino ottico relativa tra i due impulsi tramite una slitta meccanica, questo metodo permette di misurare dinamiche ultraveloci all'interno dei materiali; infatti, visto che gli impulsi viaggiano a una velocità pari a $c = 3 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$, uno spostamento del cammino ottico (δx) dell' ordine dei micrometri ($10^{-6}m$) permette di misurare tempi pari a $t_{step} = \frac{\delta x}{c} \approx 10^{-15}s$. Un altro parametro fondamentale per determinare la risoluzione temporale delle misure è la durata degli impulsi utilizzati. Infatti, quest'ultima determina la larghezza della finestra temporale in cui si possono ottenere dati sensibili alle variazioni nell'evento che si vuole studiare. Di conseguenza, per studiare dinamiche ultraveloci è fondamentale avere impulsi ultracorti, come descritto nell'analogia discussa precedentemente nella sezione 3.

3.2 Set-up strumentale

In figura 12 è illustrato il set-up sperimentale utilizzato. Gli impulsi di pump e probe vengono generati inizialmente da un laser Pharos (Light Conversion) che produce impulsi ultracorti (centrati a 1030nm con una durata di 200fs) con un repetition rate di 50kHz.

La tecnica *pump-probe* precedentemente descritta utilizza un impulso di probe e uno di pump. Per quando riguarda quest'ultimo, sono stati utilizzati due impulsi differenti, uno con lunghezza d'onda variabile nel range del medio infrarosso (4,5-17 μm , MIR), l' altro nel range del visibile - vicino infrarosso (650-900nm, NIR). Il primo impulso si ottiene utilizzando due *Optical Parametric Amplifier* (Orpheus TWIN by Light Conversion), comunemente chiamato OPA. In output, ognuno dei due OPA produce un impulso nel NIR. Successivamente, utilizzando un processo di ottica non lineare, chiamato

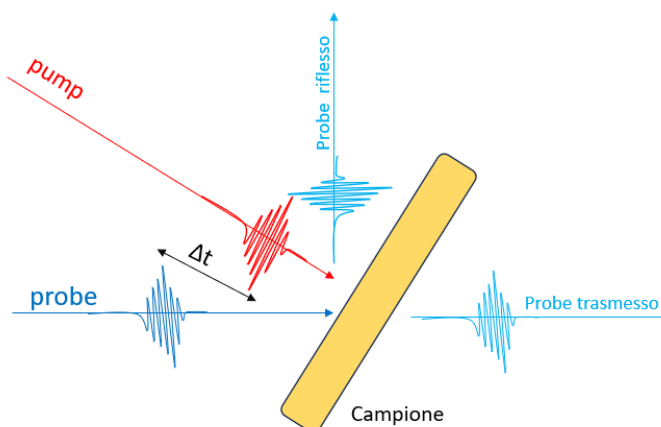


Figura 11: **tecnica pump-probe**: l'impulso di pump eccita il campione portandolo in uno stato eccitato, mentre il probe viene utilizzato per misurarlo. Il probe arriva con un ritardo Δt variabile tramite una slitta meccanica. In questo lavoro si è interessati solo a misurare il probe trasmesso per determinare la trasmittività differenziale (come verrà descritto nella sezione 3.3.2)

difference frequency generation (DFG), si ottiene un impulso con frequenza centrale nel MIR, che ha una durata di circa 100fs.

Il secondo impulso di pompa, invece, viene modificato in un non-collinear OPA (NOPA), che permette di ottenere un impulso più corto (circa 25fs) con una lunghezza d'onda variabile da 650nm a 900nm. Prima che gli impulsi di pompa eccitino il campione, si introducono due chopper meccanici.

Il probe utilizzato è una luce supercontinua (bianco) con un range spettrale che va da circa 500nm a 900nm. Per ottenerlo, si suddivide la sorgente laser tramite un beam splitter (BS) prima dei due OPA e si sfrutta il processo non lineare di self-phase modulation in un cristallo di zaffiro. L'impulso viene poi diviso ulteriormente: 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 trasmessa dal campione. Prima di raggiungere i due array, entrambi gli impulsi attraversano un reticolo di diffrazione per disperderne il contenuto spettrale.

Un altro strumento fondamentale per controllare la temperatura del campione è il criostato. Quest'ultimo utilizza elio liquido ed è a ricircolo.

Il campione è montato su un piatto di rame, che è connesso al dito freddo del criostato, ed è anche fissato ad una parte mobile di un rotatore piezo-elettrico. Una termocoppia montata sul piatto di rame e in prossimità del campione permette di misurarne la temperatura. Per migliorare la conduttività della struttura, si interpongono dei fogli di indio tra le interfacce metalliche. La temperatura minima che il campione può raggiungere è circa 10K. La struttura su cui è montato il campione è posta all'interno di una camera a vuoto, che è dotata di una finestra di circa 1 pollice che consente l'accesso ottico.⁴

Visto che nelle misure effettuate è stato importante avere un controllo sulle polarizzazioni dei fasci incidenti, per non appesantire lo schema precedente, si è deciso di descrivere questo aspetto separatamente nella prossima sottosezione.

⁴Le condizioni di vuoto sono ottenute grazie a una stazione di pompaggio che permette di ottenere pressioni di 10^{-7} mbar lavorando a temperatura ambiente e pressioni di 10–8mbar lavorando a temperatura criogenica.

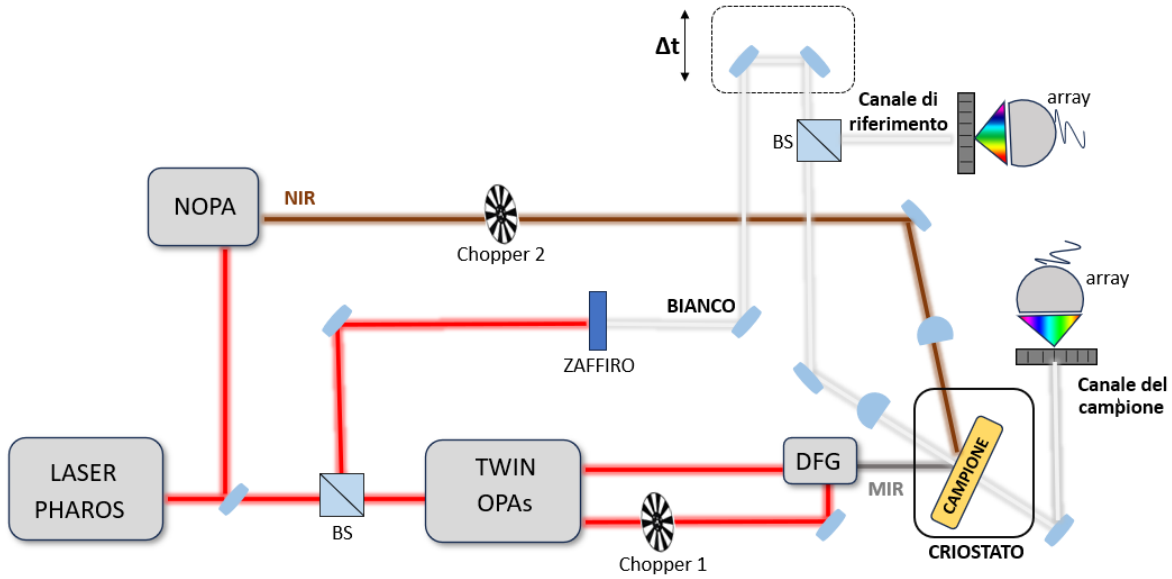


Figura 12: set-up strumentale utilizzato.

3.2.1 Controllo delle polarizzazioni

Si è interessati a studiare la risposta del campione in funzione della polarizzazione dei due impulsi incidenti. In particolare, si vuole misurare la diversa risposta delle eccitazioni a bassa energia quando la polarizzazione del probe è parallela o ortogonale all'asse c del campione. Le configurazioni studiate con la pompa MIR e NIR sono riportate in figura 13-14. Per determinare l'asse principale del campione, sono state effettuate delle misure di assorbimento nel visibile a polarizzazioni diverse, confrontandole con lo spettro ottenuto in letteratura [12] (una discussione approfondita verrà fatta nella sezione 4.1).

Per selezionare la polarizzazione degli impulsi sono stati utilizzati due strumenti: la lambda mezzi e il polarizzatore. Il primo serve a ruotare la polarizzazione del fascio in ingresso, il secondo per selezionarne la componente lungo la direzione desiderata dopo l'interazione con il campione.

Per quanto riguarda la polarizzazione degli impulsi incidenti, per quella del pump (NIR) si è utilizzata una lambda mezzi dopo il NOPA (che viene generato con polarizzazione orizzontale), mentre per quella del probe una lambda mezzi prima della generazione del bianco e un polarizzatore posto successivamente. La pompa (MIR), invece, viene generata con polarizzazione fissata, che risulta parallela all'asse c .

Inoltre, per la polarizzazione del probe trasmesso, si è introdotto un secondo polarizzatore prima degli array. Rispetto alla polarizzazione del probe incidente, in questo modo si può misurare la componente parallela ad essa, detta principale, oppure quella ortogonale, detta residua. Tutte le misure effettuate sono state svolte in "estinzione", ovvero misurando la componente residua del probe incidente (figura 13-14). Si è scelto questo tipo di misura in quanto le eccitazioni che si vogliono studiare (figura 10b) hanno tutte simmetria E_g . Quindi, per le regole di selezione i fotoni con cui interagiscono vengono sempre riemessi con polarizzazione ortogonale a quella iniziale.

In figura 15 viene mostrato nuovamente il set-up strumentale utilizzato con l'aggiunta dei due polarizzatori e delle due lambda mezzi.

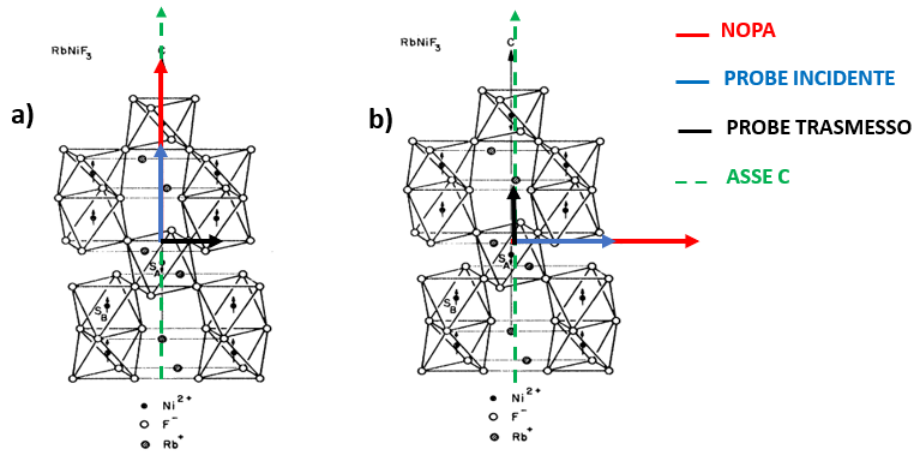


Figura 13: Schema delle polarizzazioni per le misure effettuate con la pompa NIR: a) NIR e probe incidenti paralleli all' asse c, b) NIR parallelo e probe incidenti ortogonali all' asse c. Entrambe le misure sono in "estinzione", misurando la componente ortogonale del probe incidente. Immagini adattate da [11].

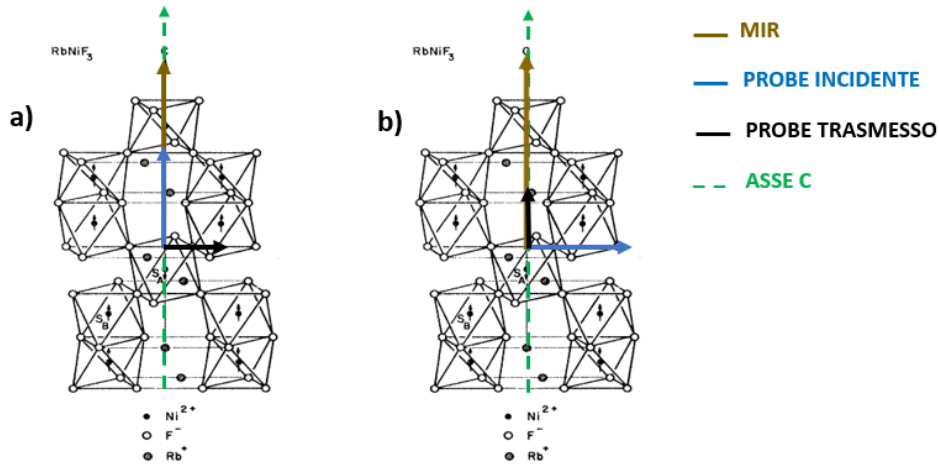


Figura 14: Schema delle polarizzazioni per le misure effettuate con la pompa MIR: a) MIR e probe incidenti paralleli all' asse c, b) MIR parallelo e probe incidenti ortogonali all' asse c. Entrambe le misure sono in "estinzione", misurando la componente ortogonale del probe incidente. Immagini adattate da [11].

3.2.2 Generazione della luce supercontinua

Come anticipato nella sezione 3.2, il probe utilizzato è una luce supercontinua con un range spettrale che va da circa 500nm a 900nm. Per ottenerlo, si utilizza una parte dell' impulso principale, che viene opportunamente deviato e fatto passare attraverso un filtro a ruota, che serve per regolare la potenza del fascio. Poi, una lente mette a fuoco il fascio in corrispondenza di un cristallo di zaffiro (Al_2O_3) di spessore 6mm. All' interno di esso avviene la generazione del bianco, sfruttando i processi di ottica non lineare di Self-Focusing e di Self-Phase modulation (SPM).

Il Self-Focusing si manifesta come una focalizzazione del fascio incidente causata dai termini non lineari dell' indice di rifrazione. Infatti, siccome i campi elettrici considerati hanno un' intensità

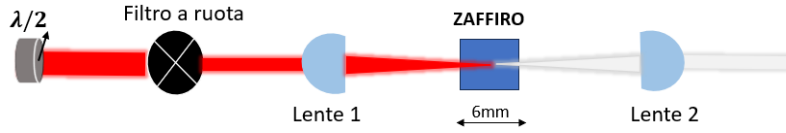


Figura 16: **schema per la generazione del bianco**: l' intensità del fascio principale in ingresso viene regolata tramite un filtro a ruota. Il fascio viene focalizzato in un cristallo di zaffiro (dove avviene la generazione del bianco tramite i processi di ottica non lineare di *Self-Focusing* e di *Self-Phase modulation*) e successivamente viene collimato da un' ulteriore lente per non far divergere il fascio in uscita.

3.2.3 Medio infrarosso (MIR)

Per ottenere un impulso nel medio infrarosso (MIR), come anticipato nella sezione 3.2, inizialmente si utilizzano due OPA per produrre due impulsi nel vicino infrarosso (NIR). Successivamente, i due fasci incidono collineari su un cristallo di GaSe, all'interno del quale avviene il processo non lineare di *difference frequency generation* (DFG), che consiste nell'annichilazione di due fotoni entranti con frequenze ω_1 e ω_2 e nella creazione di un nuovo fotone con frequenza ω_3 . Il DFG è un "processo parametrico", cioè i fotoni soddisfano la conservazione dell'energia, lasciando la materia imperturbata:

$$\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1 = \hbar\omega_3$$

Otteniamo perciò un impulso con frequenza centrale ω_3 , che è proprio il nostro impulso nel MIR che andrà ad eccitare il campione.

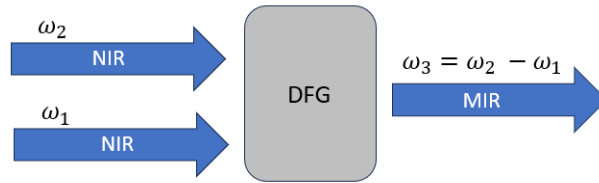


Figura 17: Schema del funzionamento del meccanismo di *difference frequency generation* (DFG): due impulsi in ingresso di frequenza ω_1 e ω_2 vengono convertiti in uno in uscita di frequenza ω_3 pari alla differenza di quella dei due impulsi incidenti.

3.3 Acquisizione dati

La luce bianca di probe ha un proprio contenuto spettrale che si vuole distinguere dal contenuto spettrale che acquisisce dopo essere stata trasmessa dal campione. Questo si può ottenere misurando due canali, uno di riferimento e uno del "campione", come mostrato in figura 12. I due detector sono costituiti da un array multicanale di 128 pixel: ogni pixel corrisponde ad un fotodiodo che registra l'intensità della luce incidente.

Si utilizza una detection risolta in lunghezza d'onda. Per ottenerla, è necessario mettere un reticolo di diffrazione prima della detection (come si può osservare in figura 12) e effettuare una calibrazione, che verrà descritta dettagliatamente nella sottosezione (3.3.1).

È importante far notare che questi detector lavorano in modalità single-shot, ovvero acquisiscono ogni singolo impulso in arrivo. La frequenza più alta alla quale possono digitalizzare i dati corrisponde a circa 5kHz. Siccome il laser emette impulsi con un rate di 50 kHz, maggiore quindi della capacità dei detector, i fotodiodi vengono impostati per lavorare come se il rate del laser fosse 2kHz. In questo modo, i fotodiodi effettuano una misura integrata su 25 impulsi.

Infine, si utilizza un chopper meccanico lungo il cammino ottico dell' impulso di pump per misurare il cambiamento di trasmissione quando il campione è eccitato o a riposo.

3.3.1 Calibrazione

Come descritto in precedenza, i due detector sono costituiti da un array multicanale di 128 pixel e prima di essi si utilizza un reticolo di diffrazione per separare spazialmente le diverse componenti spettrali della luce bianca. Per associare una lunghezza d'onda a ciascun pixel, si utilizza un filtro multipicco noto (figura 18) e si individuano le lunghezze d'onda corrispondenti ad alcuni massimi e minimi della figura. Dopodichè, si individuano gli stessi punti per ciascuno spettro acquisito dai detector (riferimento e "campione"). Si rappresentano in un grafico nell'asse delle ordinate le lunghezze d'onda e in ascissa i pixel corrispondenti ai massimi e minimi precedentemente identificati e nelle ordinate le lunghezze d'onda corrispondenti (ottenute a partire dallo spettro noto del filtro). A questo punto, si effettua un'interpolazione lineare. Così facendo, si ottiene una retta di calibrazione per ciascuno dei due detector che permette di associare a ogni pixel la lunghezza d'onda corrispondente. In figura 19 viene mostrato un esempio di due rette di calibrazione ottenute.

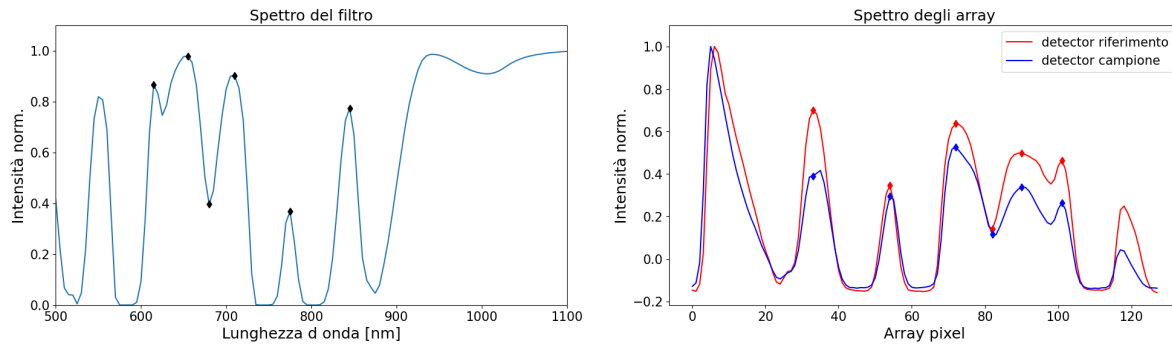


Figura 18: **spettri**: spettro noto del filtro multipicco a sinistra e spettri del probe a destra (in rosso il riferimento e in blu quello trasmesso nel campione). I punti colorati corrispondono ai punti utilizzati per la successiva calibrazione

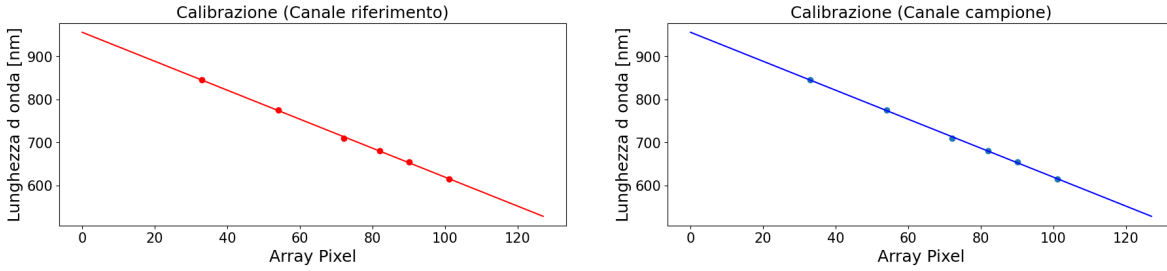


Figura 19: **Calibrazione**: interpolazione lineare tra i 128 pixel e lunghezze d'onda

3.3.2 Chopper

Come descritto in precedenza nella sezione 3.3, per studiare la variazione della trasmissione del probe quando il campione è eccitato o a riposo, è necessario bloccare meccanicamente gli impulsi di pump a intervalli regolari. Infatti, è importante prendere nuovi riferimenti del campione a riposo in quanto possono cambiare durante una misura (per esempio per un riscaldamento del campione). Per entrambi i chopper, la frequenza utilizzata è stata di 45Hz. Come mostrato in figura 20, si dividono gli impulsi di probe in due gruppi: N impulsi pompati (pumped), ovvero quelli trasmessi quando la pompa eccita il campione, e N impulsi non pompati (unpumped), quelli trasmessi quando la pompa è bloccata dal chopper. ⁵ In particolare, si misura l' intensità del *i*esimo impulso trasmesso $T_i^{P,U}(\lambda, t)$ come funzione della sua lunghezza d'onda λ del ritardo temporale (t) tra gli impulsi di pump e probe.

Per comprendere come cambia il segnale in presenza o meno dell' eccitazione della pompa, si misura la differenza relativa tra i segnali pompati $T_i^P(\lambda, t)$ e quelli non pompati $T_i^U(\lambda, t)$ e la si divide per il segnale all'equilibrio. Di conseguenza, la grandezza che si misura è la trasmittività differenziale (normalizzata):

$$\frac{\Delta T(\lambda, t)}{T} = \frac{\sum_{i=1}^N T_i^P(\lambda, t) - \sum_{i=1}^N T_i^U(\lambda, t)}{\sum_{i=1}^N T_i^U(\lambda, t)} \quad (10)$$



Figura 20: Schema per l' acquisizione dei dati con un chopper meccanico. Adattato da [13].

⁵Per stabilire quali impulsi di pump vengano bloccati dal chopper e quali no, viene posto un fotodiodo dopo il chopper che legge nessun segnale per i primi (a meno della sua corrente di buio) e un segnale per i secondi.

4 Misure effettuate e analisi dati

In questo capitolo verranno presentate le misure prese e descritte l'analisi dati effettuata. In particolare, nella prima parte verranno presentate le misure statiche, in cui si mostrerà lo spettro di assorbimento del campione nel visibile, si studierà come cambia con la temperatura e la polarizzazione del campo elettrico incidente, e si confronteranno i risultati ottenuti con le misure presenti in letteratura.

Nella seconda parte ci si concentrerà invece sulle misure dinamiche. Affidandosi a quanto mostrato nello spettro Raman in figura 10b, l'idea alla base di queste misure è studiare le eccitazioni del $RbNiF_3$ e verificare in particolare la presenza di un segnale riconducibile alla formazione dei magnoni, presenti solamente al di sotto della temperatura critica T_c . Infine, si è svolta un'analisi impiegando la *Short-Time-Fourier Transform* (STFT) per studiare l'evoluzione del segnale nel tempo e discriminare la natura delle oscillazioni trovate in base al loro tempo di coerenza.

4.1 Misure statiche

Sono state effettuate misure statiche per studiare come varia lo spettro di assorbimento del $RbNiF_3$ nel visibile in funzione della polarizzazione del fascio incidente e della temperatura del campione. A tale scopo, è stato utilizzato un fascio di luce supercontinua, di cui si è misurata la trasmissione (vedi sezione 3.2.2). Le misure mostrate successivamente sono misure di assorbimento, calcolato come $A = (1 - T)/T_{ref}$, dove T è la trasmissione misurata e T_{ref} è un valore di trasmissione preso come riferimento. Infatti, per evitare di attribuire erroneamente i processi di assorbimento che inevitabilmente avvengono lungo il cammino ottico del fascio prima di raggiungere il detector alla fisica del campione, i valori così ottenuti vengono normalizzati rispetto ad un segnale preso come riferimento. Quest'ultimo viene preso facendo attraversare il fascio dentro a un foro nella finestra in cui è presente il campione. In questo modo, il cammino ottico del fascio è lo stesso di quello che passerebbe attraverso al campione. Si sono studiate due configurazioni della polarizzazione incidente del fascio di probe: parallela e ortogonale all'asse c del campione (indicate in azzurro in figura 13). Come si può osservare dalla figura 21, lo spettro per $T = 11K$ presenta 3 picchi per la polarizzazione parallela all'asse c e 4 picchi per quella ortogonale. Come viene suggerito dall'articolo [12], il picco "mancante" nella configurazione parallela può essere semplicemente diminuito in intensità e conseguentemente contenuto all'interno del picco a 630nm circa. La natura di questi picchi viene spiegata in letteratura [14] con la presenza di un eccitone⁶ e con la presenza di processi di assorbimento combinati del tipo eccitone + fonone o eccitone + fonone + magnone.

Aumentando la temperatura, fino a superare la temperatura critica $T_c = 139K$ del campione, si può notare come i picchi descritti tendano a diventarne uno soltanto, più largo e leggermente spostato verso lunghezze d'onda maggiori. Questo comportamento è simile in entrambe le polarizzazioni, come si può osservare in figura 22-23. Inoltre, in figura 24 si mostrano le misure con $E \perp c$ a 10K e 200K, che sono in accordo con quanto ottenuto da *Pisarev et al.*[14]. Il cambiamento dello spettro di assorbimento per temperature al di sotto della temperatura critica, che si ricorda segna la transizione del campione tra paramagnete e ferrimagnete, è riconducibile infatti a eccitazioni di natura magnetica.

⁶L' eccitone è un quanto di energia che descrive lo stato eccitato di un solido. Per esempio, nei dielettrici può essere visto come uno stato legato elettrone-lacuna, che interagiscono tramite la forza Coulomb.

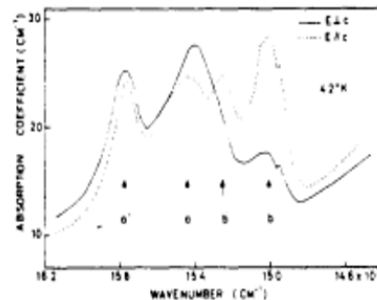
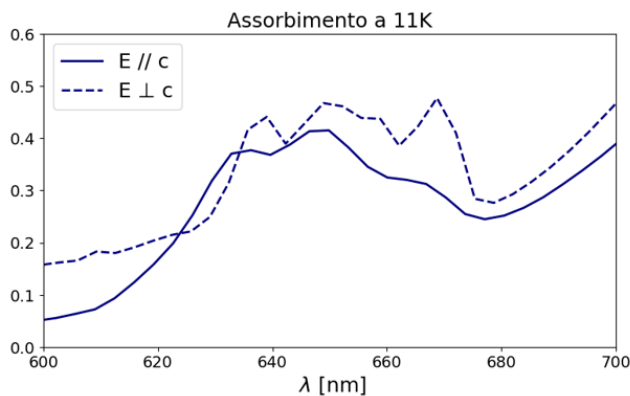


Figura 21: **confronto delle polarizzazioni a bassa temperatura:** spettri di assorbimento misurati con la polarizzazione del probe parallela all' asse c (linea tratteggiata) e ortogonale (linea continua). La temperatura del campione è di $11K$ per la misura effettuata (a sinistra) e di $4.2K$ in quella di *Zanmarchi and Bongers 1968* [12] (a destra).

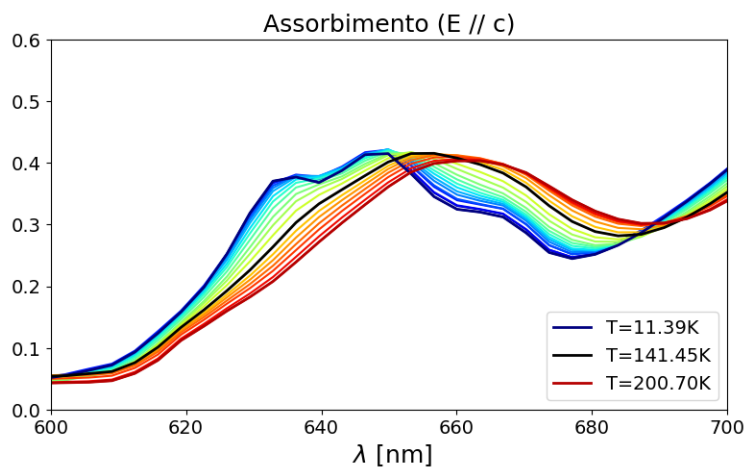


Figura 22: **scan in temperatura:** misure di assorbimento con la polarizzazione del probe incidente parallela all' asse c del campione per valori di temperatura compresi tra $11K$ e $200K$ circa. A basse temperature si possono distinguere **3 picchi** di assorbimento, mentre in prossimità della temperatura critica di $139K$ un solo picco leggermente spostato verso lunghezza d'onda maggiori.

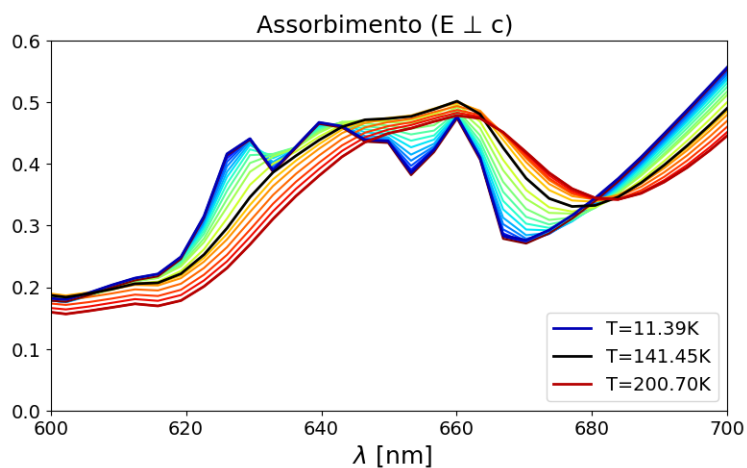


Figura 23: **scan in temperatura**: misure di assorbimento con la polarizzazione del probe incidente ortogonale all'asse c del campione per valori di temperatura compresi tra 11K e 200K circa. A differenza dello spettro ottenuto con la polarizzazione parallela all'asse c , si possono osservare **4 picchi** a basse temperature, mentre all'aumentare della temperatura, in prossimità della temperatura critica di 139K, si ha un andamento analogo a quanto visto nello spettro con la polarizzazione parallela: i picchi tendono a diventarne uno solo leggermente spostato verso lunghezze d'onda maggiori.

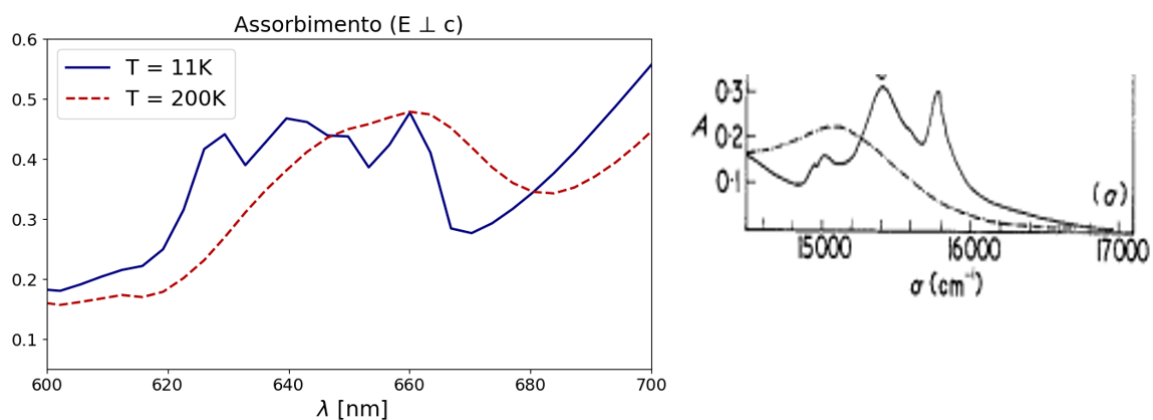


Figura 24: **Confronto alta e bassa temperatura**: entrambe le figure rappresentano gli spettri di assorbimento ottenuti con la polarizzazione ortogonale all'asse c del campione a bassa e alta temperatura. In particolare, a sinistra vengono rappresentati gli spettri misurati a $T=11\text{K}$ (in blu) e $T=200\text{K}$ (in rosso), mentre a destra gli spettri ottenuti da *Pisarev et al.*[14] a $T=10\text{K}$ (linea continua) e $T=295\text{K}$ (linea tratteggiata).

4.2 Misure dinamiche

Nelle sezioni successive vengono presentate le misure dinamiche, ovvero le misure che ci permettono di studiare il rilassamento del campione dopo essere stato eccitato con l' impulso di pompa. Si studia in particolare la trasmissività differenziale (equazione 10) ⁷ dell' impulso di probe (supercontinuo) in funzione della lunghezza d' onda e del ritardo temporale tra l' impulso di pump e probe.

Nell' esempio di figura 25 viene rappresentata in scala a colori la trasmissività differenziale in funzione della lunghezza d' onda e del ritardo temporale tra i due impulsi. Il segnale nel centro della figura corrisponde alla situazione di overlap temporale, ovvero quando l' impulso di probe incide sul campione nello stesso istante di quello di pompa. Quindi, i valori precedenti a tale segnale sono quelli ottenuti prima dell' arrivo della pompa e trovano il campione in equilibrio, mentre quelli successivi trovano il campione dopo essere stato eccitato, nella sua fase di "rilassamento". Quest' ultima in particolare è ciò che ci interessa studiare.

Come descritto in precedenza nella sezione 3.2.2, il contenuto spettrale del supercontinuo presenta una dispersione temporale, detta chirp. Di conseguenza, ciascuna lunghezza d' onda interagirà con il campione in istanti di tempo diversi. Complessivamente, questo processo comporta un segnale all' overlap che non è perfettamente verticale. La sua correzione verrà descritta in seguito.

Infine, ogni mappa come quella in figura 25 è il risultato di diversi scan temporali, il cui contributo viene poi mediato per rimuovere parte del rumore all' interno delle misure.

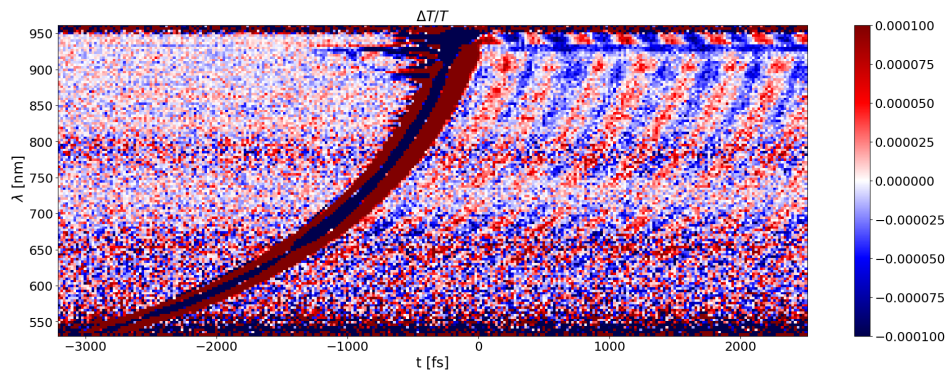


Figura 25: Esempio di una misura di **trasmissività differenziale**: in ascissa è rappresentato il ritardo temporale tra l' impulso di pump (MIR) e probe, in ordinata la lunghezza d' onda e in scala colori la trasmissività differenziale. In centro si vede il segnale di overlap temporale tra i due impulsi, ovvero quando ciascuna lunghezza d' onda del bianco incide il campione nello stesso istante dell' impulso di pompa. La misura è stata effettuata con il campione alla temperatura di 10K con la polarizzazione del probe incidente parallela all' asse c del campione, misurandone la componente ortogonale. La mappa ottenuta è il risultato di 100 scan.

⁷Per essere precisi la trasmissività differenziale normalizzata rispetto al riferimento. Tuttavia, visto che le misure presentate successivamente saranno tutte normalizzate, da questo momento si ometterà questo dettaglio per non appesantire la lettura.

4.2.1 Trattamento del rumore

Si è interessati a ridurre parte del rumore presente nelle mappe dovuto per esempio alla luminosità ambientale e al rumore elettronico dell' apparecchiatura d' acquisizione. Per ottenere un buon rapporto segnale rumore si considera come dato la media di N scansioni per ogni ritardo tra la pompa e il probe. Infatti, in questo modo il rapporto tra segnale e rumore diminuisce di un fattore $1/\sqrt{N}$, se N è il numero di misure mediato. In particolare, in figura 26 si può fare un confronto tra il rumore presente in una mappa ottenuta con un singolo scan e una mediata su 100 misure.

Si può effettuare un ulteriore accorgimento. Si considerino i segnali prima dell' overlap temporale, ovvero quando il probe arriva prima della pompa (tempi negativi). Prima che l' impulso di pump incida sul campione, ci si aspetta di non rilevare alcun segnale, ma solo rumore, se questo è costante nel tempo. Il segnale a tempi negativi indica che il campione non ha avuto tempo per "rilassarsi" completamente tra un impulso e l'altro. Ciò che si osserva è un segnale termico. Di conseguenza, si può rimuovere parte di esso sottraendo dalle mappe la media dei dati a tempi precedenti all'overlap.

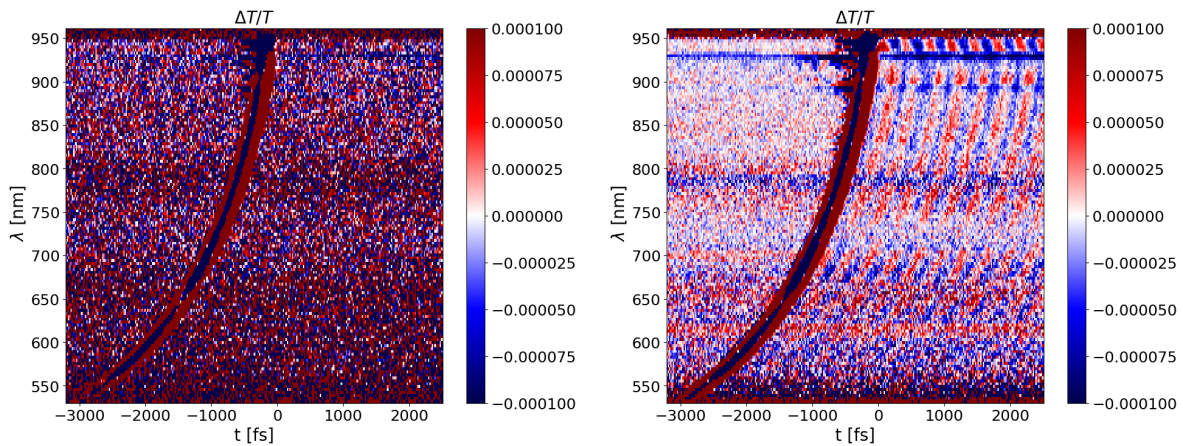


Figura 26: **Confronto** tra una mappa ottenuta con **uno scan**(a sinistra) e una mediata su **100 scan**. In quest'ultima si può apprezzare un segnale a tempi positivi che altrimenti rimane sovrastato dal rumore.

4.2.2 Correzione del chirp

Come anticipato nella sezione 3.2.2 e nell'equazione (9), le lunghezze d'onda contenute nell'impulso di luce bianca sono disperse temporalmente: le lunghezze d'onda più corte incidono sul campione in istanti di tempo precedenti alle lunghezze d'onda più lunghe. Questo si può osservare dalla mappa in figura 25 dove il segnale all'overlap dura circa 3 picosecondi.⁸ Per correggere le mappe differenziali, si considera una lunghezza d'onda di riferimento in una mappa di trasmissività differenziale e si individua l'istante di tempo relativo alla posizione del minimo segnale alla lunghezza d'onda fissata. Successivamente, si ripete il procedimento per un'altra lunghezza d'onda e si calcola l'intervallo temporale tra il segnale di riferimento e il nuovo segnale. Si rappresentano gli intervalli temporali così ottenuti in funzione dei 128 pixel del detector (che corrispondono alla lunghezza d'onda una volta effettuata la calibrazione, come già discusso in 3.3.1). Poi, con questi valori si effettua un fit polinomiale. Un esempio dei grafici risultanti è mostrato in figura 27. A questo punto, ogni riga delle mappe di trasmissività viene traslata dell'intervallo temporale ottenuto con il fit, con l'accortezza che per valori positivi l'intera riga viene traslata verso i tempi negativi, viceversa per valori negativi essa viene spostata verso i tempi positivi. Un esempio del risultato finale è mostrato in figura 28.

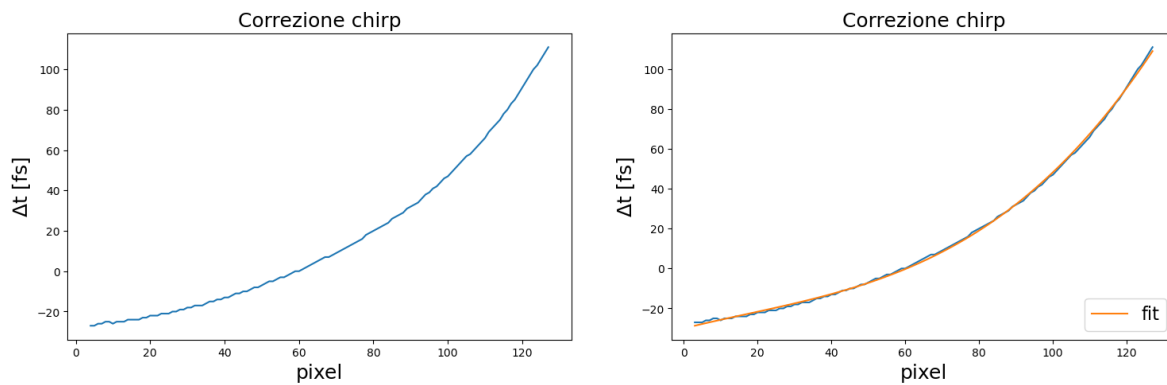


Figura 27: **Correzione del chirp**: si determinano gli intervalli di tempo che separano il minimo del segnale di trasmissività differenziale a una lunghezza d'onda di riferimento (corrispondente nel grafico al pixel 60) da un minimo dello stesso tipo di segnale ma calcolato a un'altra lunghezza d'onda. Infine, si svolge un fit (al terzo ordine) con i valori rimasti.

⁸Si sottolinea però che la risoluzione per ciascuna lunghezza d'onda è di decine di femtosecondi, consentendo di apprezzare oscillazioni più veloci.

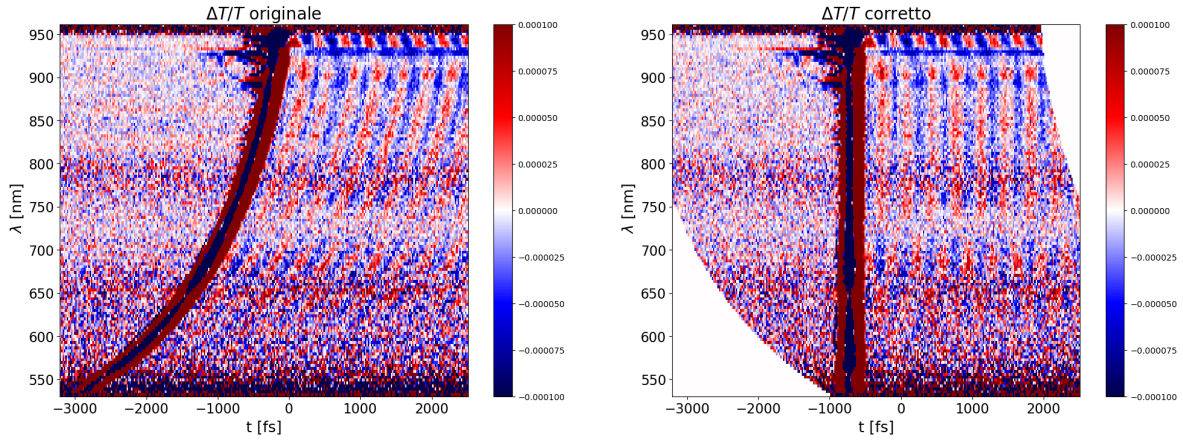


Figura 28: **Confronto della correzione del chirp**: sulla sinistra vi è una mappa con la presenza del chirp, ovvero il contenuto spettrale dell' impulso di probe è disperso temporalmente; sulla destra, invece, viene raffigurata la stessa mappa con i dati corretti dal chirp.

4.2.3 Misure dinamiche con la pompa MIR ($10\mu\text{m}$)

In questa sezione vengono presentati i risultati delle misure dinamiche ottenuti utilizzando un impulso di pompa nel range del medio infrarosso ($10\mu\text{m}$). Le misure sono state effettuate ad alta temperatura (300K) e bassa temperatura (10K). Inoltre, ciascuna di queste misure è stata fatta con la polarizzazione del probe parallela e ortogonale all' asse c del campione, misurandone sempre la componente ortogonale del probe trasmesso (misura in "estinzione") in quanto le eccitazioni presenti nel campione hanno simmetria E_g , la quale implica che i fotoni emessi abbiano polarizzazione ortogonale rispetto a quelli assorbiti (figura 14).

Discussione misure Dalle mappe di trasmissività differenziale ottenute (figura 29) si può osservare che per tempi positivi vi è la formazione di un segnale che oscilla nel tempo tra valori positivi e negativi. Confrontando le mappe ad alta e bassa temperatura, l'intensità del segnale associato aumenta a bassa temperatura, e vale per ciascuna polarizzazione. Inoltre, a parità di temperatura, si può osservare che l' oscillazione a tempi positivi risulta più evidente con la polarizzazione del probe ortogonale (figura 29c-29d) al campione ($E \perp c$), rispetto a quella parallela (figura 29a-29b) ($E // c$).

Tutte le mappe di trasmissività condividono due aspetti interessanti: per tempi positivi ci sono due regioni in cui l'oscillazione non è visibile chiaramente e tre in cui l'oscillazione cambia segno, comprese circa tra 640 e 730nm, due delle quali sono più evidenti. In figura 30 vengono rappresentati 2 tagli orizzontali della mappa di trasmissività per $T=10\text{K}$ e $E \perp c$ e si può osservare che le due oscillazioni in corrispondenza dei due cambi di segno scelti sono in antifase l'una rispetto all'altra.

Per comprendere il contenuto in frequenza di questa oscillazione, si considera una mappa di trasmissività, si valuta il segnale relativo a una lunghezza d'onda fissata, e si calcola la trasformata di Fourier (FT) di esso per tutti i tempi positivi. In figura 31 viene mostrato l' esempio di un taglio orizzontale a 700nm e la trasformata di Fourier relativa. Ripetendo il processo descritto per ciascuna lunghezza d'onda, si ottiene una mappa della trasformata di Fourier, in cui nell' asse verticale si ha la lunghezza d'onda del probe, nell' asse orizzontale la frequenza dell'eccitazione e in scala colori l' intensità del segnale della trasformata. Come si può osservare dalle mappe ottenute in figura 32, il contenuto spettrale del segnale è quasi interamente dato da un' oscillazione di circa 2.8THz, che dalla letteratura[12] sappiamo essere associato ad un fonone di simmetria E_g : è presente in ciascuna misura, con maggiore intensità nelle misure a bassa temperatura (32d e 32b) e, in aggiunta, a parità di temperatura, in quelle con $E \perp c$ (32c e 32d).

In queste nuove mappe risulta ancora più evidente uno dei due aspetti interessanti suggeriti in prece-

denza: il segnale a 2.8THz è localizzato in alcune lunghezze d'onda. Questa discontinuità del segnale appare molto chiara per le due mappe a basse temperatura (figura 32d e 32b). Inoltre, si rappresentano in figura 33 i tagli relativi alla frequenza di 2.8THz per ciascuna delle due mappe della FT a bassa temperatura. Si noti come il segnale per $E \perp c$ risulti maggiore di quello per $E//c$, eccetto nella regione compresa tra 600-660nm. In figura 33b si mostra uno zoom tra 600 e 700nm, dove si può osservare una corrispondenza con gli spettri di assorbimento a $T=10K$ ottenuti in precedenza (figura 21): una struttura a multipicco e un'intensità del segnale maggiore intorno ai 680nm in corrispondenza del picco presente soltanto in $E \perp c$. Infine, in figura 34 vengono mostrati lo spettro di Fourier per le due polarizzazioni a 10K, mediato tra 750-900nm. Si noti come sia presente un intenso segnale a 2.8THz, maggiore per $E \perp c$ rispetto a $E//c$,

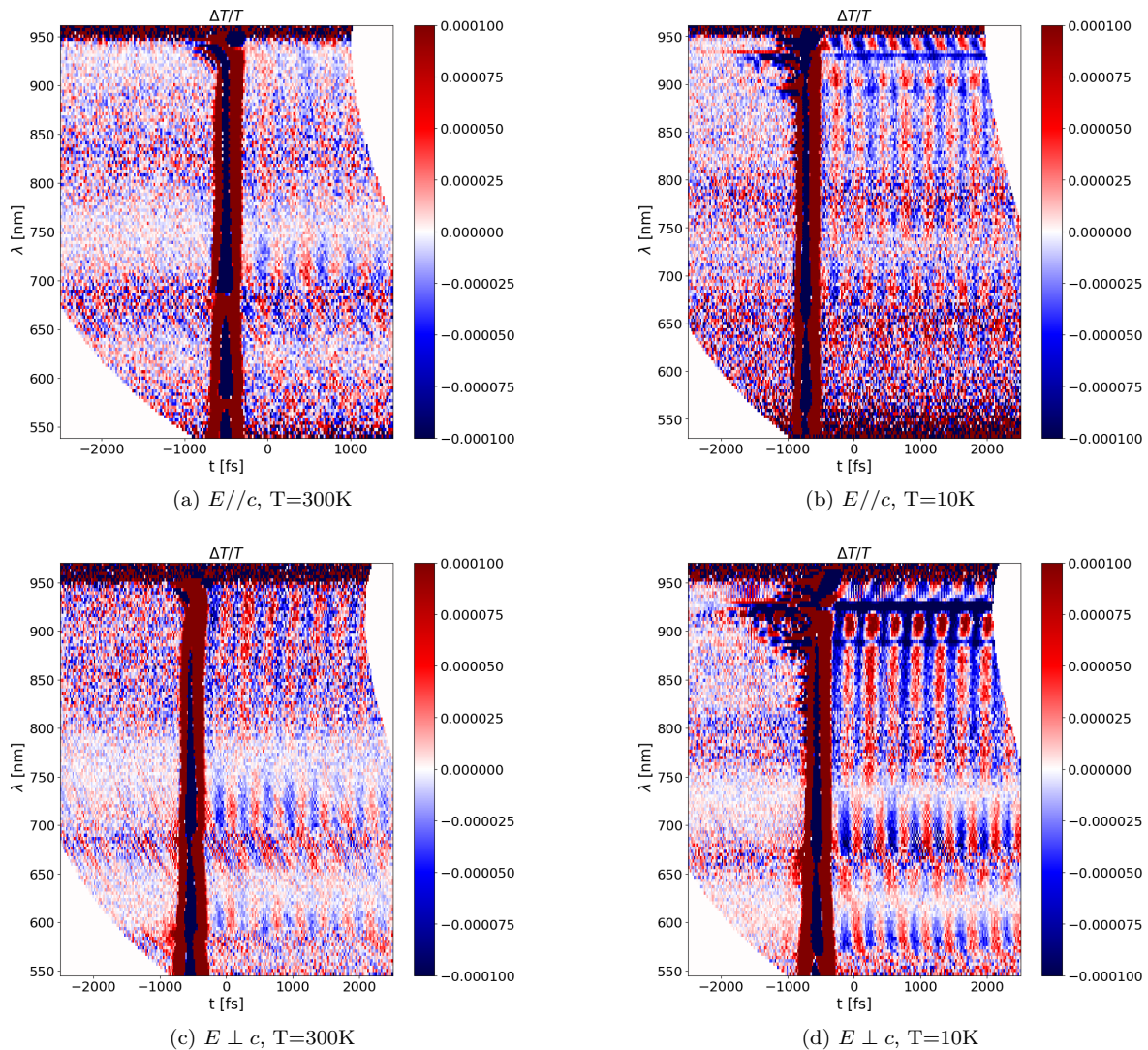


Figura 29: **Mappe di trasmissività differenziale con la pompa MIR:** in alto vi sono le mappe con $E//c$ a 300K in **a)** e 10K in **b)**; sotto, quelle con $E \perp c$ a 300K in **c)** e 10K in **d)**.

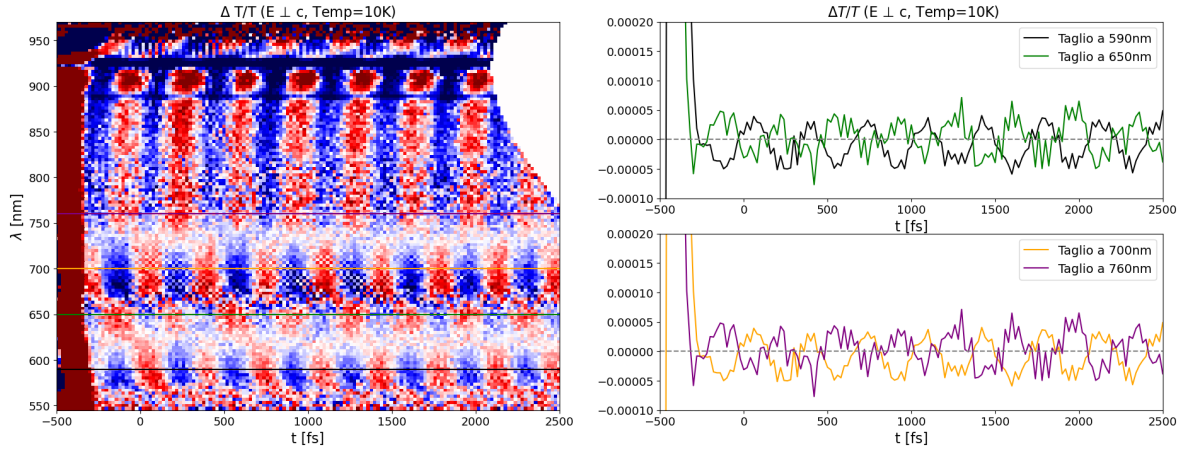


Figura 30: **Cambio di segno per la mappa di trasmissività con $E \perp c$ a $T=10K$** : in figura viene rappresentata la mappa di trasmissività con i 4 tagli orizzontali scelti per mostrare i due cambi di segno presenti in essa, che sono rappresentati singolarmente di fianco. Si può osservare che in prossimità del cambio di segno le due coppie di segnali (verde-nero e arancione-viola) sono in antifase.

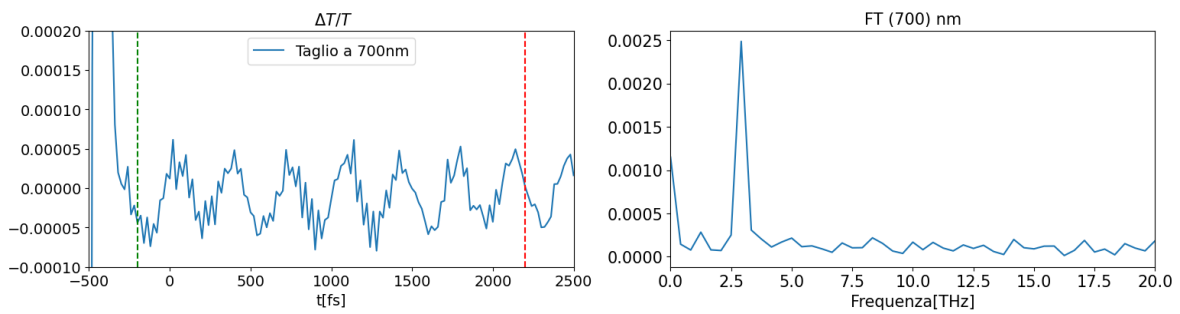


Figura 31: **Taglio a 700nm con $E \perp c$ a $T=10K$** : a sinistra viene rappresentato il segnale di trasmissività corrispondente a 700nm, mentre a destra la trasformata di Fourier associato ad' esso calcolata nell'intervallo temporale indicato dalle due rette verticali. Si può notare dallo spettro di Fourier che la frequenza principale relativa all'oscillazione sia 2.8THz.

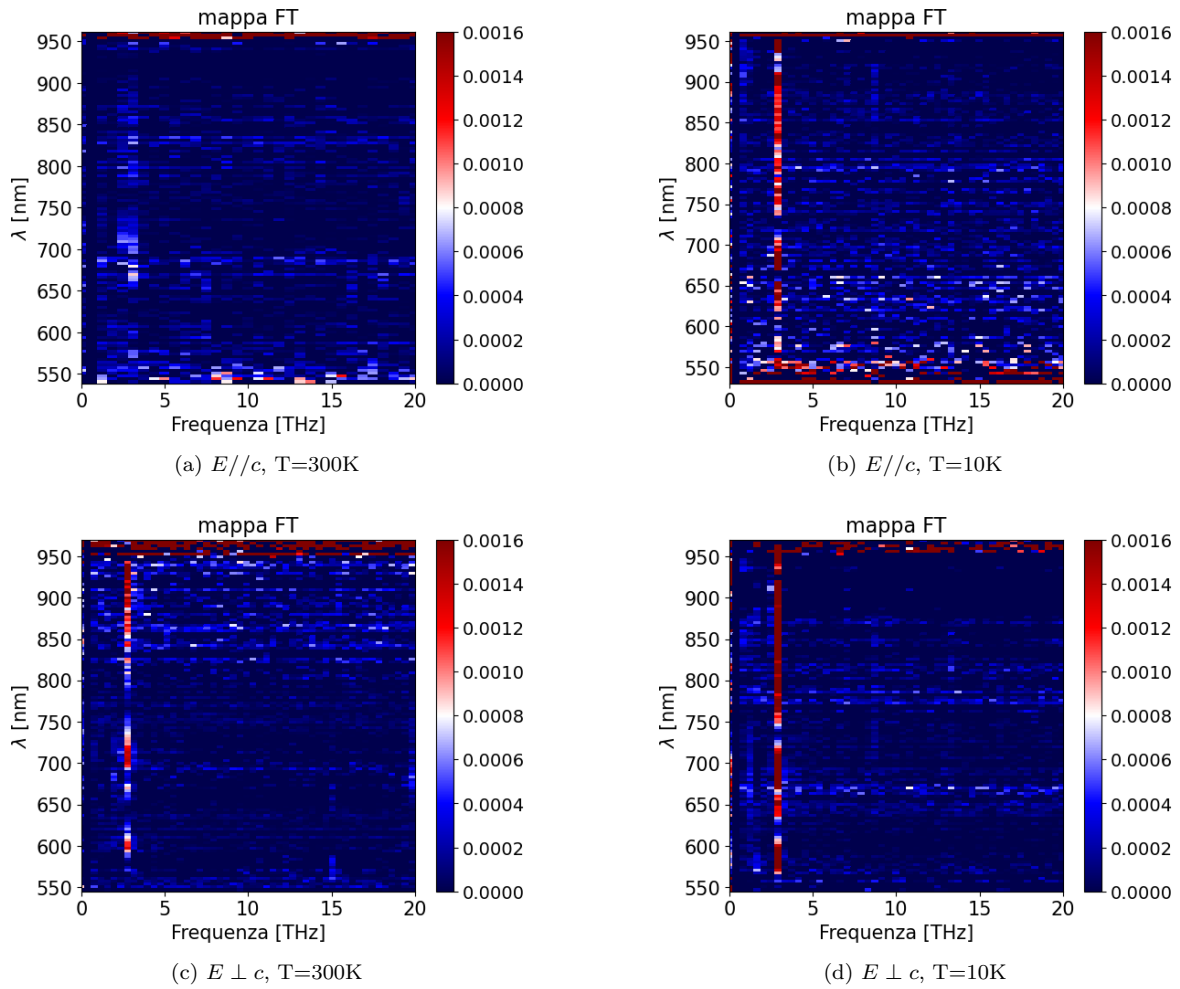
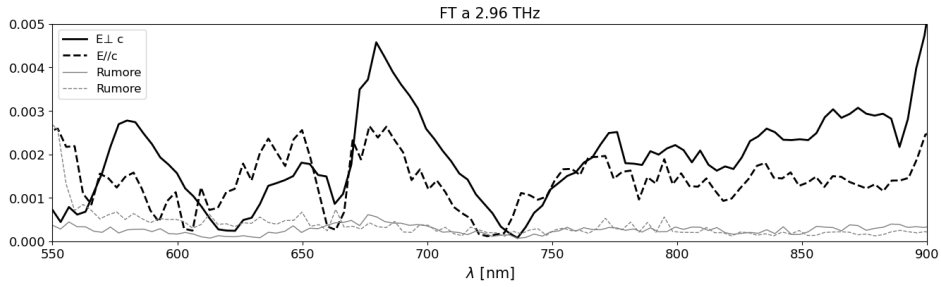
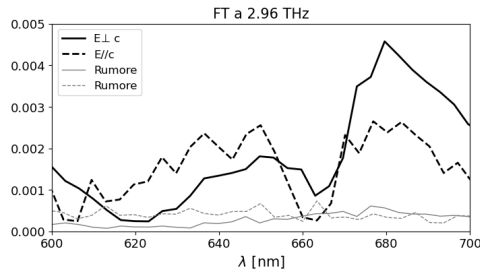


Figura 32: **Mappe della FT delle mappe di trasmissività**: in alto vi sono le mappe con $E//c$ a 300K in **a)** e 10K in **b)**; sotto, quelle con $E \perp c$ a 300K in **c)** e 10K in **d)**.



(a)



(b)

Figura 33: **Confronto tra polarizzazioni a bassa temperatura per il taglio a 2.8THz nelle mappe FT**: si rappresenta il taglio per le misure con $E//c$ (in linea nera continua) e con $E \perp c$ (in linea tratteggiata nera), e per ciascuno di essi il rumore di fondo (rispettivamente, in grigio e grigio tratteggiato), calcolato come la media del segnale per 5 valori di frequenze successive. In particolare, in **a)** si può osservare che il segnale per $E \perp c$ è sempre maggiore rispetto a quello per $E//c$, a eccezione per le lunghezze d'onda comprese tra 600 e 700nm, come si può vedere meglio in **b)**

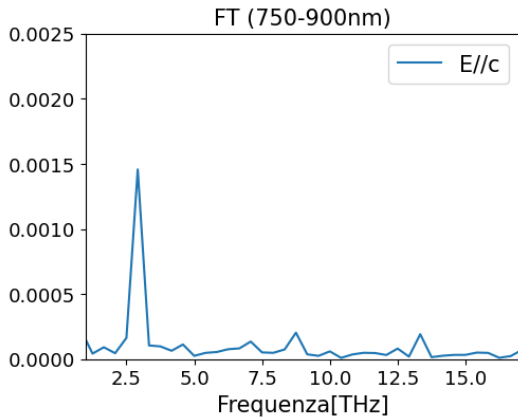
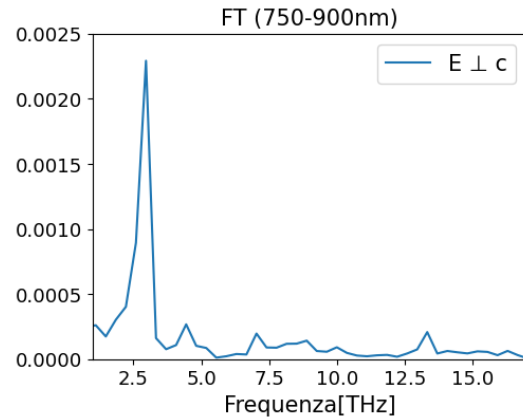
(a) $E//c$, $T=10K$ (b) $E \perp c$, $T=10K$

Figura 34: **Confronto tra la trasformata di Fourier per le due polarizzazioni a 10K**: si rappresentano gli spettri della FT per il segnale risultante mediato tra 750 e 900nm per $E//c$ (in **a)** e $E \perp c$ (in **b)**. Si può osservare che il picco del fonone a 2.8THz risulta più intenso in questa regione per $E \perp c$.

4.2.4 Misure dinamiche con pompa NIR (900nm)

Si è effettuato un esperimento simile, ma utilizzando una diversa sorgente per l'impulso di pompa NIR (1.3eV cioè 900nm), caratterizzata da un'energia di fotoni più alta e una durata temporale più corta. Un motivo per cui è stato fatto può essere compreso con il seguente esempio: si consideri un periodo di un'onda sinusoidale e si supponga di volerne ricostruire l'andamento. Per farlo, occorre campionarla in alcuni punti all'interno del periodo. Maggiore sarà il numero di punti presi, migliore sarà il risultato ottenuto. L'impulso del MIR ha una durata di 100fs, che equivale a una frequenza di 10THz.⁹ Di conseguenza, non si riesce a risolvere eccitazioni che hanno una frequenza maggiore di 5THz, in quanto si riuscirebbe a prendere soltanto un punto, che non sarebbe sufficiente. Nel nostro caso, la frequenza associata al picco del magnone in figura 10b è di circa 14.5THz, anche se l'eccitazione si distingue già da 13.6THz circa fino a 15.9THz. L'impulso di pompa utilizzato ha una durata di circa 25fs, che equivalgono a 40THz, che ci permette dunque di poter osservare eccitazioni con frequenze maggiori di 10THz.

Le misure effettuate con questa pompa sono state fatte nelle stesse configurazioni di quella nel MIR, ovvero sia a bassa che alta temperatura e con la medesima scelta delle due polarizzazioni, misurando sempre in "estinzione" (figura 13).

Discussione misure Le mappe di trasmissività ottenute sono mostrate in figura 35. Vengono rappresentate soltanto fino a 800nm (rispetto ai 900nm delle misure precedenti, si veda figura 29) perché al di sopra di tale lunghezza d'onda il segnale risulta troppo rumoroso. Questo è dovuto alla presenza anche della pompa nel segnale trasmesso del probe.

Dai risultati si può sottolineare un aspetto interessante: nelle mappe di trasmissività a bassa temperatura (35d-35b) compare un'oscillazione ad alta frequenza localizzata tra circa 675 e 750nm, che non si distingue chiaramente ad alta temperatura. Siccome il magnone esiste soltanto a bassa temperatura e, come detto in precedenza, ad una frequenza di 14.5THz, questa oscillazione osservata potrebbe contenere il magnone al suo interno .

Per verificarlo, si è interessati a calcolare le mappe della trasformata di Fourier (FT) corrispondenti a ciascuna misura, come fatto precedentemente per le misure con pompa nel MIR. Si osserva però che per alcune lunghezze d'onda l'intensità del segnale cresce nel tempo, come si può vedere in figura 36, dove viene rappresentato un taglio a 720nm della mappa con $E//c$ a $T=10K$ (figura 35b). Di conseguenza, prima di determinare la trasformata di Fourier del segnale considerato, i dati vengono corretti, svolgendo un fit polinomiale (al terzo ordine) e sottraendo quest'ultimo ai dati di partenza. Iterando il procedimento descritto per ciascuna lunghezza d'onda delle mappe di trasmissività, si ottengono le mappe della trasformata di Fourier rappresentate in figura 37. Le mappe FT a bassa temperatura (37b-37d) mostrano dei segnali più intensi in corrispondenza di 2.8THz e di 13THz circa. Il primo segnale (vedi figura 10b) corrisponde al fonone già osservato nelle misure effettuate con la pompa nel MIR. Per quanto riguarda il secondo segnale, è lecito pensare che si tratti del fonone a 12.5THz, anche se non è da escludere la possibile presenza del magnone in quanto il picco nello spettro Raman associato ad esso è più largo rispetto a quello del fonone e può sovrapporsi parzialmente (figura 10b). Qualsiasi sia la natura dell'eccitazione a 13THz, si può osservare che è localizzata a frequenze diverse rispetto al fonone di 2.8THz. Infatti, mentre la prima è compresa tra 580-630nm e 700-750nm, il fonone di 2.8THz è localizzato tra 650-700nm circa. Questo risultato è interessante e non è mai stato osservato precedentemente con questi tipi di esperimenti, anche se il motivo rimane poco chiaro.

In analogia con quanto fatto con le misure con la pompa MIR, in figura 38a viene mostrato un taglio verticale della mappa FT corrispondente a 13THz per $E//c$ e $E \perp c$ a $T=10K$. Si può osservare come il segnale con $E \perp c$ sia maggiore rispetto a quello con $E//c$, tranne che per 660nm, che corrisponde alla posizione del picco di assorbimento visto in figura 21 per $E//c$. Inoltre, si è svolto lo stesso procedimento per il segnale a 2.8THz circa (figura 39a), in cui si sono ottenuti risultati in accordo alle misure con pompa MIR (figura 33b) per le lunghezze d'onda comprese tra 600 e 700nm: il segnale

⁹La frequenza associata all'impulso è l'inverso della sua durata temporale.

relativo a $E//c$ risulta più intenso tra 600-660nm rispetto a quello con $E \perp c$.

Si può sottolineare un altro risultato: per $E \perp c$ a bassa temperatura si osserva un segnale più debole a 8THz (figura 37d), che non è presente per $E//c$ (figura 37b). Questo aspetto si può apprezzare meglio confrontando i due spettri di Fourier in figura 40, dove si vede che il picco a 8THz è presente solo per $E \perp c$. Questo risultato è in accordo con quanto ottenuto da *Zanmarchi and Bongers 1968 [12]*, in cui viene osservato un fonone a 8.1THz presente solo per la polarizzazione ortogonale a c .¹⁰

In conclusione, la natura del segnale a 13THz, che si distingue chiaramente nelle misure a bassa temperatura, non è del tutto chiara. Ci si può domandare se questo sia riconducibile interamente al fonone di 12.5THz oppure in parte anche alla presenza del magnone. Seguendo questo ragionamento, il capitolo successivo *Short-Time-Fourier-Transform* descrive il metodo utilizzato per cercare di rispondere a questa domanda.

¹⁰La misura è stata fatta a 300K, tuttavia si suppone che la formazione dei fononi non dipenda dalla temperatura, semplicemente nelle nostre misure diminuendola risultano più evidenti rispetto al rumore di fondo.

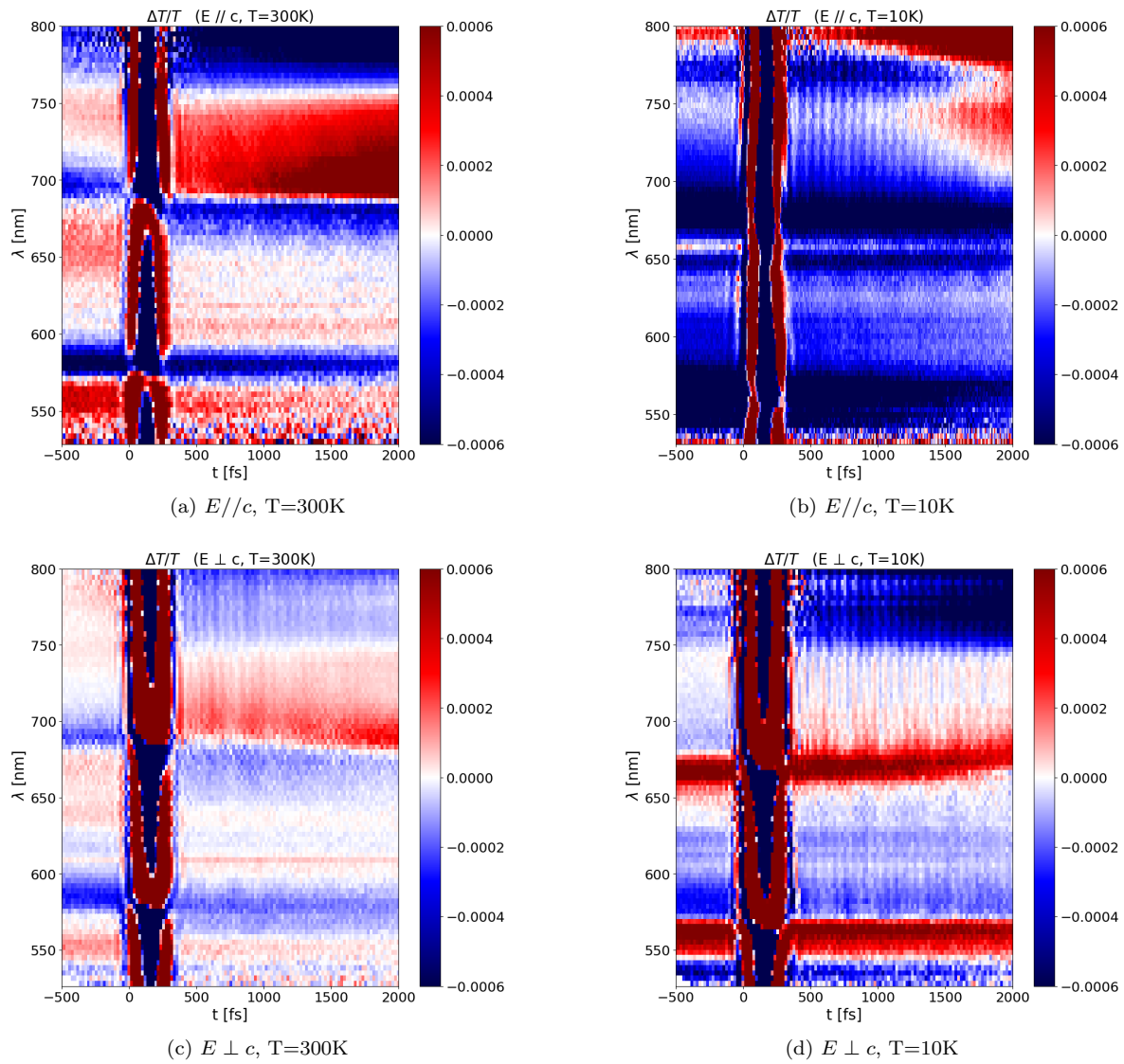


Figura 35: Mappe di trasmittività differenziale con la pompa NIR: in alto vi sono le mappe con $E // c$ a 300K in **a**) e 10K in **b**); sotto, quelle con $E \perp c$ a 300K in **c**) e 10K in **d**).

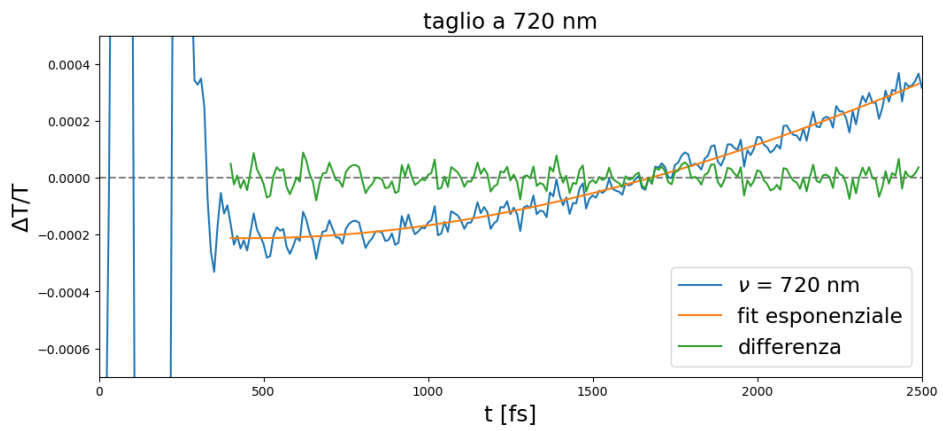


Figura 36: **Correzione a tempi positivi per un taglio a 720nm**: in ascissa è rappresentato il ritardo temporale, in ordinata la trasmissività differenziale, in azzurro i dati originali, in giallo il fit polinomiale e in verde i dati corretti sottraendo il fondo.

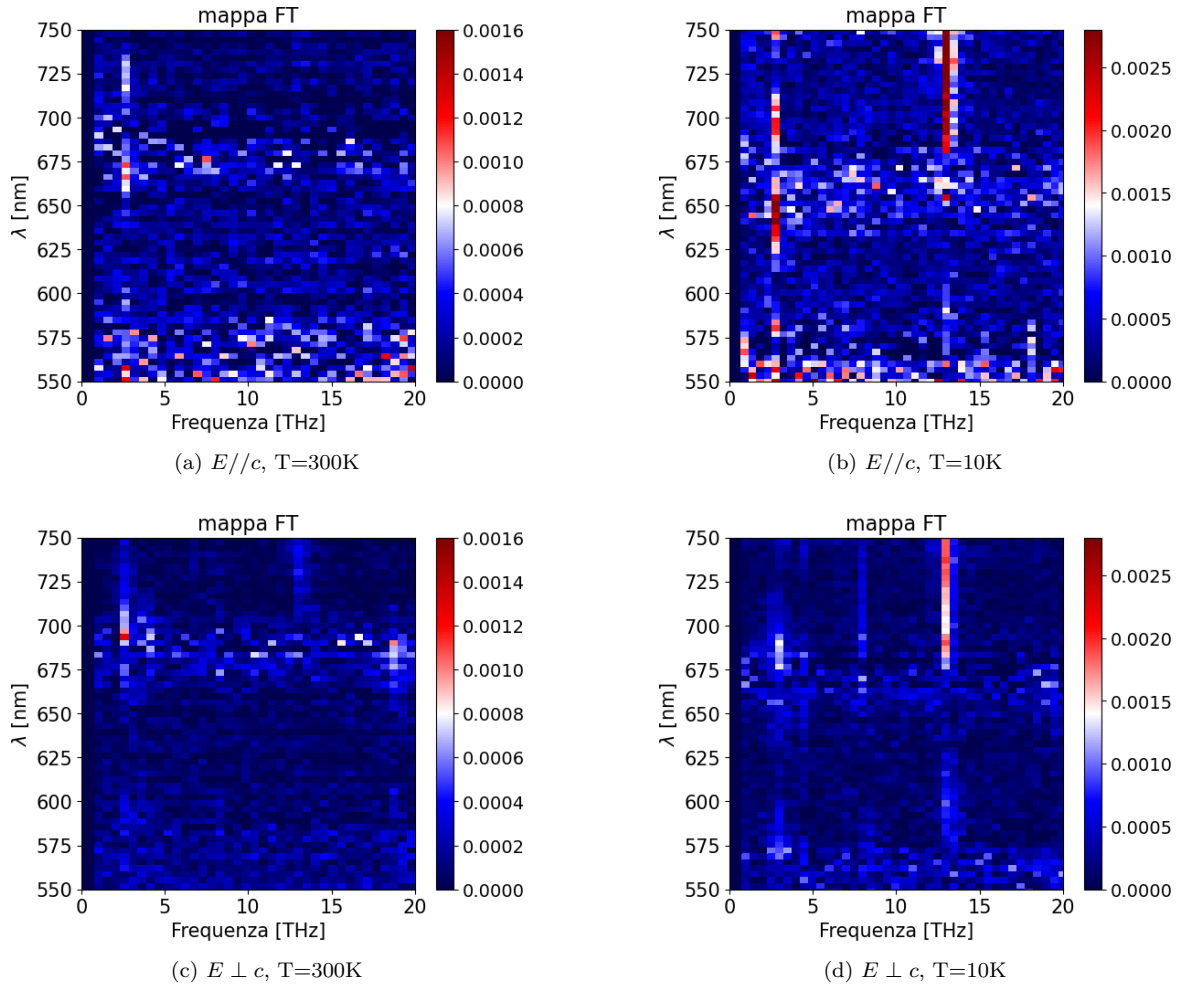
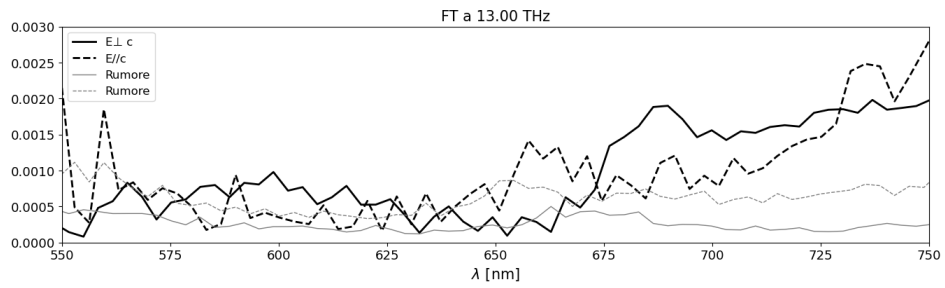
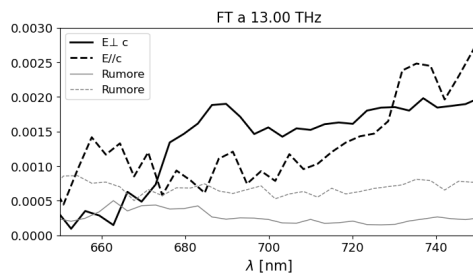


Figura 37: **Mappe della FT delle mappe di trasmissività:** in alto vi sono le mappe con $E//c$ a 300K in **a)** e 10K in **b)**; sotto, quelle con $E \perp c$ a 300K in **c)** e 10K in **d)**.

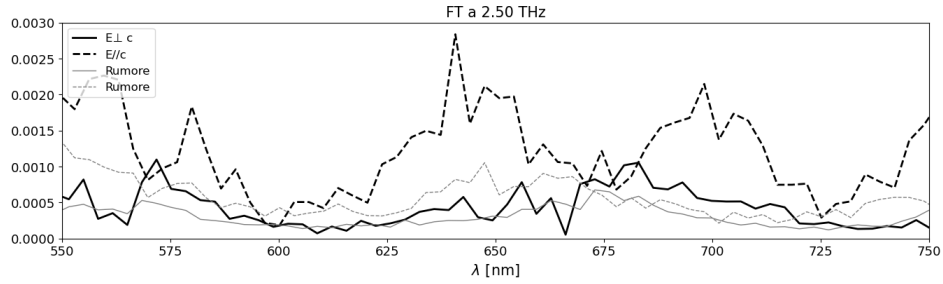


(a)

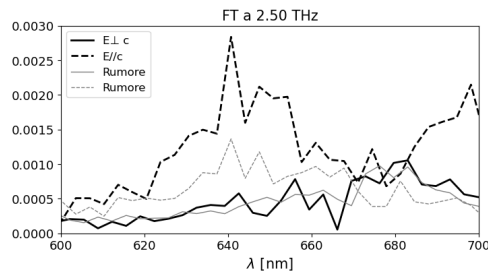


(b)

Figura 38: **Confronto tra polarizzazioni a bassa temperatura per il taglio a 13THz nelle mappe FT**: si rappresenta il taglio per le misure con $E//c$ (in linea nera continua) e con $E \perp c$ (in linea tratteggiata nera), e per ciascuno di essi il rumore di fondo (rispettivamente, in grigio e grigio tratteggiato). In particolare, in **a**) si può osservare come entrambi i segnali aumentino significativamente nella regione oltre i 660nm. Si sottolinea anche come il segnale per $E \perp c$ diminuisca notevolmente nella regione tra 625 e 675nm, al contrario del segnale per $E//c$. In **b**) viene fatto uno zoom nella regione tra 660 e 750nm dove entrambi i segnali sono più intensi, comparati anche con il rumore di fondo, ed è presente un picco a 680nm per $E \perp c$ che è in corrispondenza con la posizione di uno dei 4 picchi di assorbimento presenti soltanto con questa polarizzazione (vedi figura 21).



(a)



(b)

Figura 39: **Confronto tra polarizzazioni a bassa temperatura per il taglio a 13THz nelle mappe FT**: si rappresenta il taglio per le misure con $E//c$ (in linea nera continua) e con $E \perp c$ (in linea tratteggiata nera), e per ciascuno di essi il rumore di fondo (rispettivamente, in grigio e grigio tratteggiato). In particolare, in **a**) si può osservare come per quasi per tutte le lunghezze d'onda il segnale per $E \perp c$ è molto debole e si confonde con il fondo, mentre quello per $E//c$ è più intenso. Analogamente a quanto visto con la pompa nel MIR in figura 33a, il segnale per $E//c$ è più intenso nella regione tra 600 e 700nm.

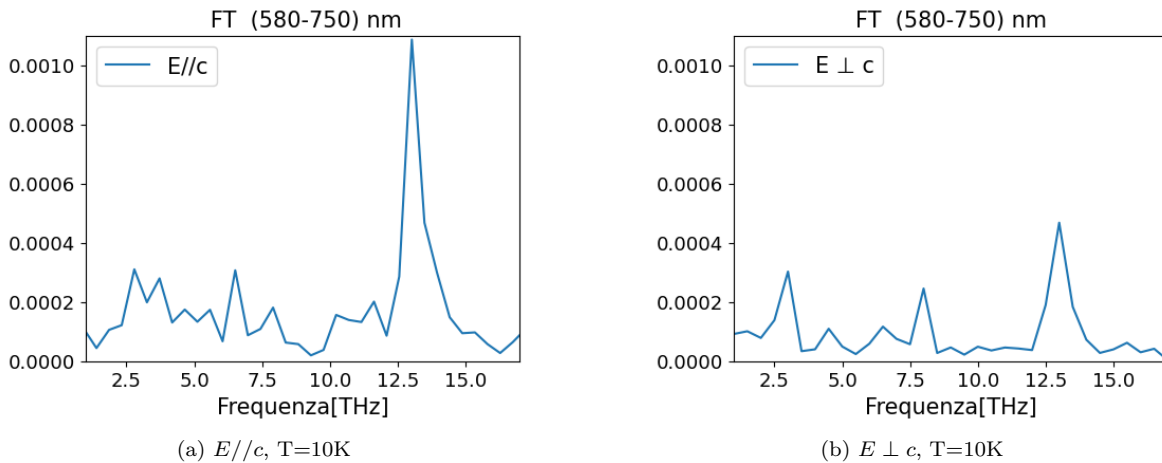
(a) $E//c$, $T=10K$ (b) $E \perp c$, $T=10K$

Figura 40: **Confronto tra la trasformata di Fourier per le due polarizzazioni a 10K**: si rappresentano gli spettri della FT per il segnale risultante mediato tra 580 e 750nm per $E//c$ (in **a**) e $E \perp c$ (in **b**). Si possono osservare il picco del fonone a 12.8THz, molto più intenso in questa regione per $E//c$, quello più debole del fonone a 2.8THz, mentre solo in quella con $E \perp c$ compare un picco più debole a 8THz circa.

4.2.5 Short-Time-Fourier-Transform (STFT)

La *Short-Time-Fourier-Transform (STFT)* è una tecnica utilizzata per studiare segnali non stazionari. L'idea alla base di questo metodo può essere compresa con un esempio pratico. Si supponga di ascoltare una canzone in cui è presente un flauto nelle prime battute e un violino solo nelle ultime. Se si fa l'analisi di Fourier dell'intero brano, lo spettro mostrerà dei picchi in corrispondenza delle frequenze relative ai due strumenti. Di conseguenza, si può dedurre la loro presenza, ma non si hanno informazioni sul momento in cui sono stati suonati. Al contrario, la STFT consiste nel dividere la durata del brano in intervalli temporali più piccoli e fare l'analisi di Fourier di questi. Ciascuno spettro ottenuto mostrerà le frequenze presenti in quel frammento di canzone. Mettendo assieme tutti gli spettri, si ottiene uno spettrogramma in cui si può osservare come un segnale evolva nel tempo, deducendo in questo modo quando i due strumenti vengano suonati all'interno del brano.

Con questa logica, osservando lo spettro Raman del campione a bassa temperatura (spettro in alto in figura 10b), qualitativamente ci si aspetta che l'eccitazione del magnone duri meno rispetto a quella del fonone. Infatti, la larghezza a metà altezza di un picco in uno spettro Raman è inversamente proporzionale al tempo di coerenza dell'eccitazione corrispondente. Di conseguenza, dallo spettro a bassa temperatura del campione si può supporre che la larghezza a metà altezza del magnone sia maggiore di quella del fonone adiacente. Dunque, nell'ipotesi in cui il segnale a 13THz visto nelle misure a bassa temperatura (con la pompa a 900nm, vedi fig 37b-37d) sia in parte dovuto alla presenza del magnone oltre a quella del fonone, si è interessati a svolgere una STFT per ciascuna misura effettuata per capire la dinamica di questo segnale.

Discussione misure Gli spettrogrammi sono stati ottenuti moltiplicando i dati a tempi positivi per una finestra gaussiana e facendo traslare il centro di questa gaussiana verso istanti di tempo successivi. In particolare, in figura 41 viene mostrato un esempio del segnale così ottenuto con la prima gaussiana e l'ultima utilizzata.¹¹

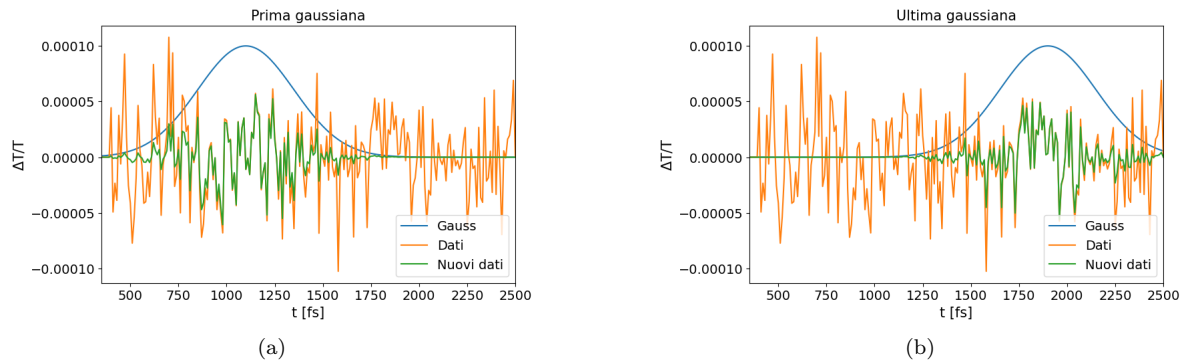


Figura 41: **Esempio del primo e ultimo step nel calcolo della STFT**: entrambe le figure mostrano i dati originali in giallo, la gaussiana con cui si moltiplicano i dati in azzurro (normalizzata successivamente), e in verde i dati risultanti. L'ampiezza della gaussiana (di conseguenza dei dati corretti) è stata modificata per rendere più chiara l'immagine. Le gaussiane utilizzate hanno tutte una deviazione standard pari a 250fs. In particolare, in figura **a**) è rappresentata la prima gaussiana, mentre in **b**) l'ultima.

A questo punto si discutono i risultati ottenuti, mostrando gli spettrogrammi ottenuti con la pompa NIR nella configurazione $E \perp c$ e $E // c$, rispettivamente in figura 42 e 43. In ognuno di essi vengono rappresentati i tempi positivi lungo l'asse x, le frequenze lungo y e in scala colori il modulo quadro della

¹¹Si può utilizzare anche una finestra rettangolare entro cui calcolare la trasformata di Fourier, tuttavia il risultato ottenuto con la gaussiana è migliore in quanto la gaussiana satura la disuguaglianza di Heisenberg tra tempo e frequenza $\Delta t \Delta \omega \geq \hbar$.

trasformata di Fourier del segnale risultante dalla moltiplicazione tra la gaussiana e i dati. In particolare, ciascuna mappa è integrata tra 750 e 580nm, ovvero la regione meno rumorosa nelle mappe FT.

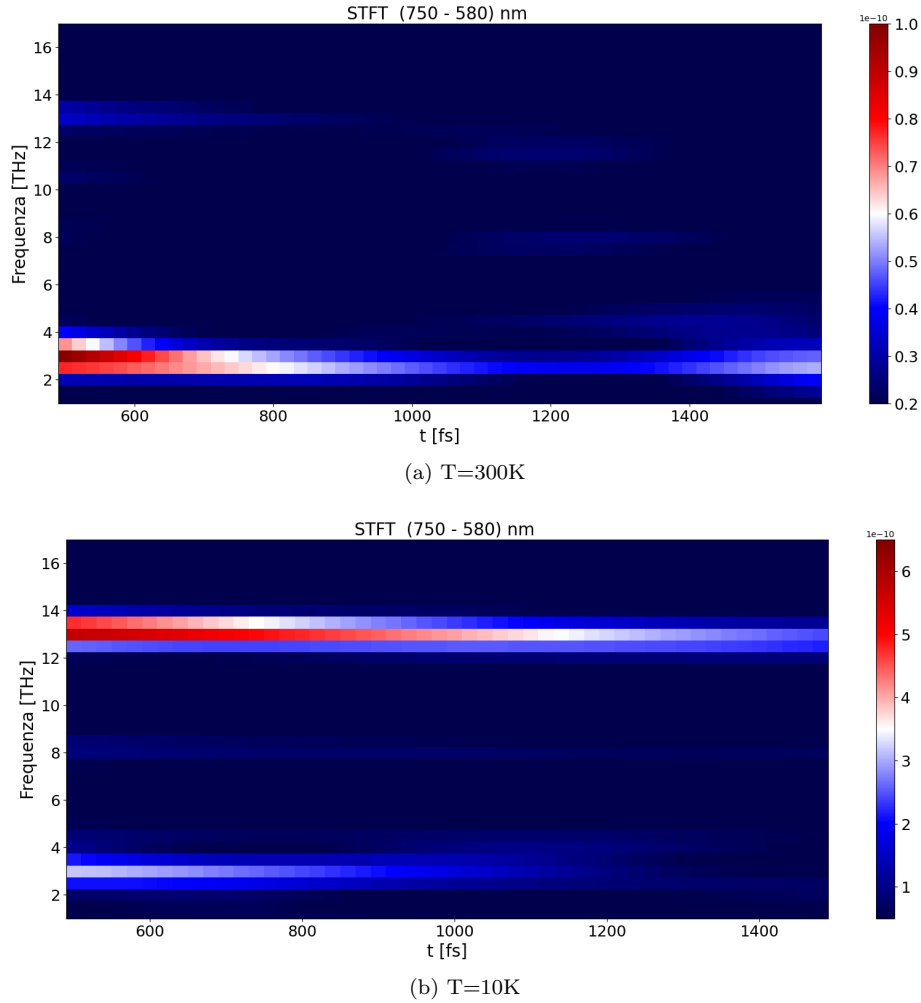


Figura 42: **STFT delle misure con la pompa NIR con $E \perp c$** : in ascissa vi è il ritardo temporale, in ordinata la frequenza e in scala colori il modulo quadro della trasformata di Fourier. In **a)** è rappresentata la misura fatta a 300K, in **b)** invece a 10K.

Per le mappe ad alta temperatura (fig 42a per $E \perp c$ e 43a per $E // c$), si può distinguere il segnale molto intenso del fonone a 2.8THz e uno più debole a 13THz, che si confonde con il fondo.

Al contrario, dalle mappe a bassa temperatura (fig 42b per $E \perp c$ e 43b per $E // c$), la situazione descritta viene invertita, in quanto il segnale a 13THz risulta più intenso di quello a 2.8THz. Per quantificare la dipendenza dell'intensità dei due segnali con la diminuzione della temperatura, si assiste a circa un aumento per quello a 13THz pari al doppio di quello riscontrato per il segnale a 2.8THz. In particolare, per quanto riguarda quest'ultimo, si verifica un simile incremento anche per le misure con la pompa MIR (figura 44a-44b).

Un ulteriore aspetto da sottolineare è il seguente: in entrambe le mappe a bassa temperatura il segnale intenso che si osserva per frequenze di poco superiori a 13THz diminuisce più rapidamente rispetto a quelle di poco inferiori. Quest'ultimo punto è più evidente per la configurazione di $E // c$ (figura 43b) rispetto a $E \perp c$ (figura 42b).

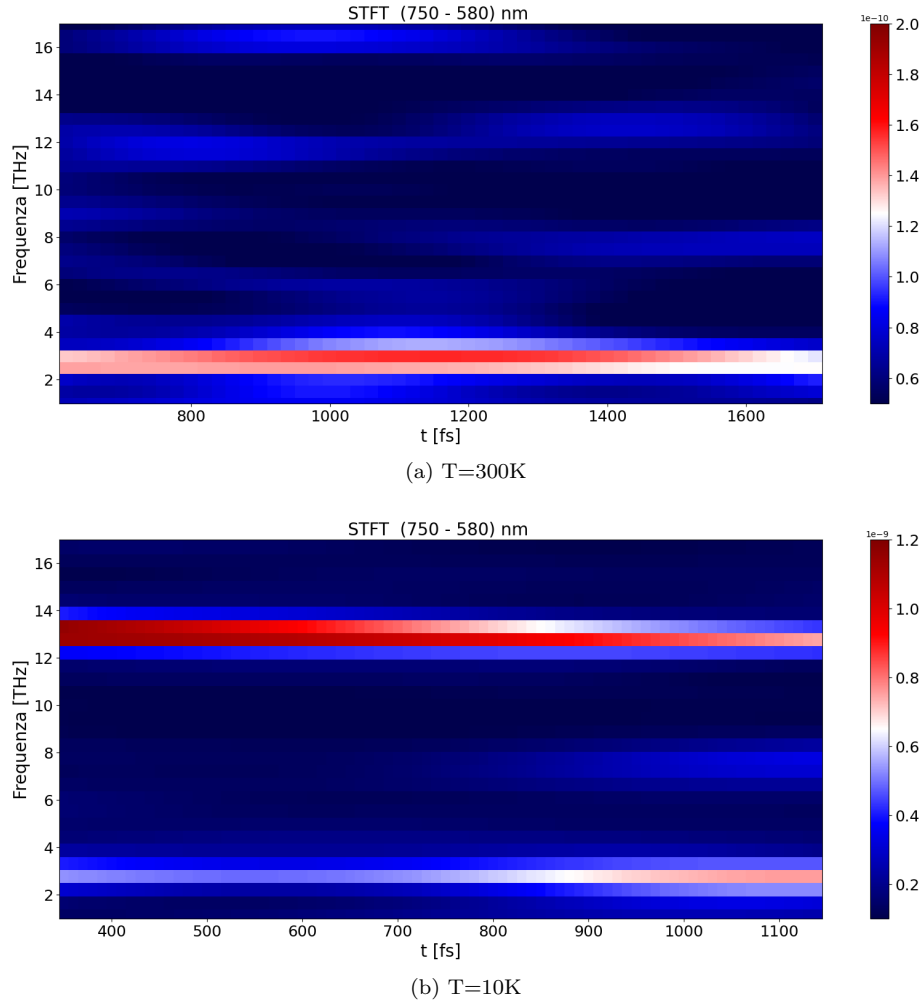


Figura 43: **STFT delle misure con la pompa NIR con $E//c$** : in ascissa vi è il ritardo temporale, in ordinata la frequenza e in scala colori il modulo quadro della trasformata di Fourier. In **a)** è rappresentata la misura fatta a 300K, in **b)** invece a 10K.

Queste ultime due considerazioni dunque avvalorano l'ipotesi che l'eccitazione ad alta frequenza osservata sia legata alla presenza del magnone. Infatti, l'incremento del segnale con il diminuire della temperatura è maggiore per il segnale a 13THz rispetto a quello a 2.8THz, suggerendo che ci sia un altro fattore da tenere in considerazione, che nel nostro caso può essere la formazione di un magnone visibile soltanto al di sotto di $T=139\text{K}$. Inoltre, se fosse presente il magnone nel segnale a 13THz, le eccitazioni magnoniche dovrebbero smorzarsi più rapidamente di quelle vibrazionali. In quest'ottica, il segnale a decadimento rapido osservato a frequenze di poco superiori a 13THz potrebbe essere associato alla coda del picco del magnone nello spettro raman (figura 10b).

Tuttavia, il motivo per cui non si riesca a vedere distintamente il magnone rimane ancora non chiaro. Una prima spiegazione può essere data dalla pompa utilizzata, che ha una durata temporale ancora troppo lunga per risolvere oscillazioni più veloci di 13THz. Inoltre, le considerazioni fatte devono essere affiancate anche dalla seguente osservazione: parte del segnale che stiamo vedendo può essere causato da un'incertezza inevitabile sulla risoluzione in frequenza dovuta alla scelta della larghezza σ della nostra gaussiana; infatti, vale la relazione d'indeterminazione di Heisenberg per tempo e frequenza: maggiore sarà la deviazione standard utilizzata, maggiore sarà l'errore commesso sul tempo e minore

l'incertezza sulle frequenze. Nello specifico, con una σ utilizzata di 250fs si può stimare un'errore di circa 0.3THz.¹²

Per comprendere meglio la natura del segnale, si potrebbero utilizzare impulsi di pompa con una durata inferiore a 25fs, in modo da avere una miglior risoluzione per frequenze più alte di 13THz, oppure effettuare misure a temperature intermedie per capire se il segnale dipende dalla transizione di fase o semplicemente da eccitazioni termiche.

¹²La stima è stata ottenuta considerando la seguente indeterminazione tra tempo e frequenza: $\Delta t \cdot \Delta \omega \geq \frac{1}{4\pi}$, equazione adattata nel nostro caso supponendo che la dispersione nel tempo sia 250fs, pari ovvero alla σ della gaussiana utilizzata.
[15]

5 Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è svolto uno studio dinamico delle eccitazioni a bassa energia in un campione di *Rubidium-Nichel-Fluoride* ($RbNiF_3$) nelle sue due diverse fasi di ordinamento magnetico (ovvero paramagnetica se $T > T_c$, ferrimagnetica se $T < T_c$, con $T_c = 139K$). Le eccitazioni presenti ad alta temperatura sono esclusivamente di natura vibrazionale (fononi), mentre a bassa temperatura eccitazioni di natura magnetica sono anche presenti (magnoni).

In questo progetto si è condotta un'analisi spettroscopica di queste eccitazioni utilizzando la tecnica *pump-probe*, che consiste nell'eccitare il campione con un impulso intenso (pump) e di studiarne il rilassamento attraverso un impulso più debole (probe).

Il campione è stato eccitato separatamente utilizzando due tipologie di impulso di pompa: il primo centrato nel medio infrarosso a $10\mu m$ (MIR), il secondo nel vicino infrarosso a $900nm$ (NIR). L'impulso di probe utilizzato è un supercontinuo. Per studiare la simmetria delle eccitazioni, si sono studiate due configurazioni di polarizzazione di probe: parallela e ortogonale all'asse in cui si allineano gli spin del campione.

In questo lavoro, sono state svolte 3 tipi di misure diverse:

- Misure statiche di assorbimento nel visibile
- Misure dinamiche con la pompa MIR($10\mu m$)
- Misure dinamiche con la pompa NIR ($900nm$)

Per le misure statiche, gli spettri di assorbimento ottenuti a circa $T=10K$, nella regione compresa tra 600 e $700nm$, mostrano la presenza di 4 picchi di assorbimento per $E \perp c$ e soltanto 3 per $E//c$ (figura 21). Inoltre, sia per le misure $E \perp c$ che con $E//c$, si è osservato che con l'aumentare della temperatura, in prossimità della temperatura critica di $139K$, i picchi uno solo centrato a lunghezze d'onda maggiori (figura 23-22). Entrambi i risultati sono in accordo con quanto osservato da *Zanmarchi and Bongers 1968*[12] e *Pisarev et al.1974*[14]. La natura di questi picchi viene spiegata con la presenza di un eccitone e con la presenza di processi di assorbimento combinati del tipo eccitone + fonone o eccitone + fonone + magnone[14].

Per le misure dinamiche con la pompa MIR, si è osservata un'oscillazione di $2.8THz$, sia ad alta che bassa temperatura. Da un confronto con la letteratura, si è associata questa eccitazione ad un fonone di simmetria E_g presente nel materiale a tutte le temperature [11]. Nelle mappe di trasmissività è presente una regione (tra circa 640 e $730nm$) in cui le oscillazioni sono in antifase con le altre. Inoltre, si è ottenuto un risultato singolare e inaspettato per questo tipo di misure: il fonone è "localizzato" attorno ad alcune lunghezze d'onda.

Per le misure dinamiche con la pompa NIR, si sono osservate due oscillazioni: una di $2.8THz$, l'altra intorno a $13THz$. La prima corrisponde al fonone già visto con il MIR, mentre la natura della seconda non è ancora del tutto chiara. Dalla letteratura [11] è stato misurato un fonone intorno a $12.5THz$. Tuttavia, si è inclini a pensare che il segnale misurato contenga contributi di natura sia vibrazionale che magnetica: lo spettro Raman in figura 10b indica infatti che il picco associato al magnone si estende anche verso frequenza più basse (fino a $13.6THz$) e quindi compatibili con la frequenza dell'oscillazione osservata negli esperimenti pump-probe.

Per separare i contributi fononici da quelli magnonici, si è svolta un'analisi *Short-Time-Fourier-Transform* (STFT). Quest'analisi si basa sull'osservazione (Fig. 10b) che il tempo di coerenza del magnone è minore di quello del fonone a $12.5THz$; dal punto di vista dinamico, le eccitazioni magnoniche dovrebbero smorzarsi più rapidamente di quelle vibrazionali. I risultati ottenuti con la STFT mostrano che il segnale a $13THz$, nel passare da una misura effettuata a $300K$ a una a $10K$, subisce un incremento d'intensità maggiore rispetto a quello a $2.8THz$. Di conseguenza, è lecito pensare che questa differenza non sia dovuta solamente a rumore termico, che risulta circa uniforme a tutte le frequenze, ma anche alla presenza del magnone. Inoltre, in entrambe le misure a bassa temperatura, per le frequenze leggermente superiori a $13THz$ si osserva che l'intensità del segnale diminuisce più velocemente nel tempo rispetto a quelle leggermente inferiori (figura 42b-43b). Questa considerazione

può favorire la nostra ipotesi: ci si aspetta che il magnone sia presente a frequenze maggiori di 13THz e il suo contributo sia soltanto nei primi istanti di tempo.

In conclusione, tramite la tecnica pump-probe si è riusciti a studiare la dinamica di un'eccitazione corrispondente a un fonone di 2.8THz e quella di un segnale a 13THz. Si sono ottenuti risultati che avvalorano l'ipotesi dell'esistenza del magnone all'interno di quest'ultimo segnale, ma non sono sufficienti per giungere ad una conclusione sulla sua presenza. Per cercare una risposta si suggerisce l'utilizzo di un impulso della pompa più corto di quello utilizzato con la pompa NIR (25fs) per risolvere oscillazioni a frequenze maggiori di 13THz. Un'altra possibilità consiste nel fare misure a temperature intermedie. Infatti, sebbene con l'aumento della temperatura il picco del magnone in figura 10b si allarghi e diminuisca d'intensità, esso si sposta verso frequenze minori, che possono essere risolte con la pompa NIR. Queste misure risultano fondamentali per tracciare la transizione di fase che avviene nel campione.

6 APPENDICE: STFT con la pompa centrata nel MIR ($10\mu\text{m}$)

Si riportano le analisi di *Short-Time-Fourier-Transform* effettuate per le misure con la pompa MIR con $E \perp c$. Si osserva un segnale a 2.8THz, che corrisponde alla presenza di un fonone. Si noti che passando da una temperatura di 300K a 10K aumenta l'intensità del segnale e il tempo di coerenza dell'eccitazione associata.

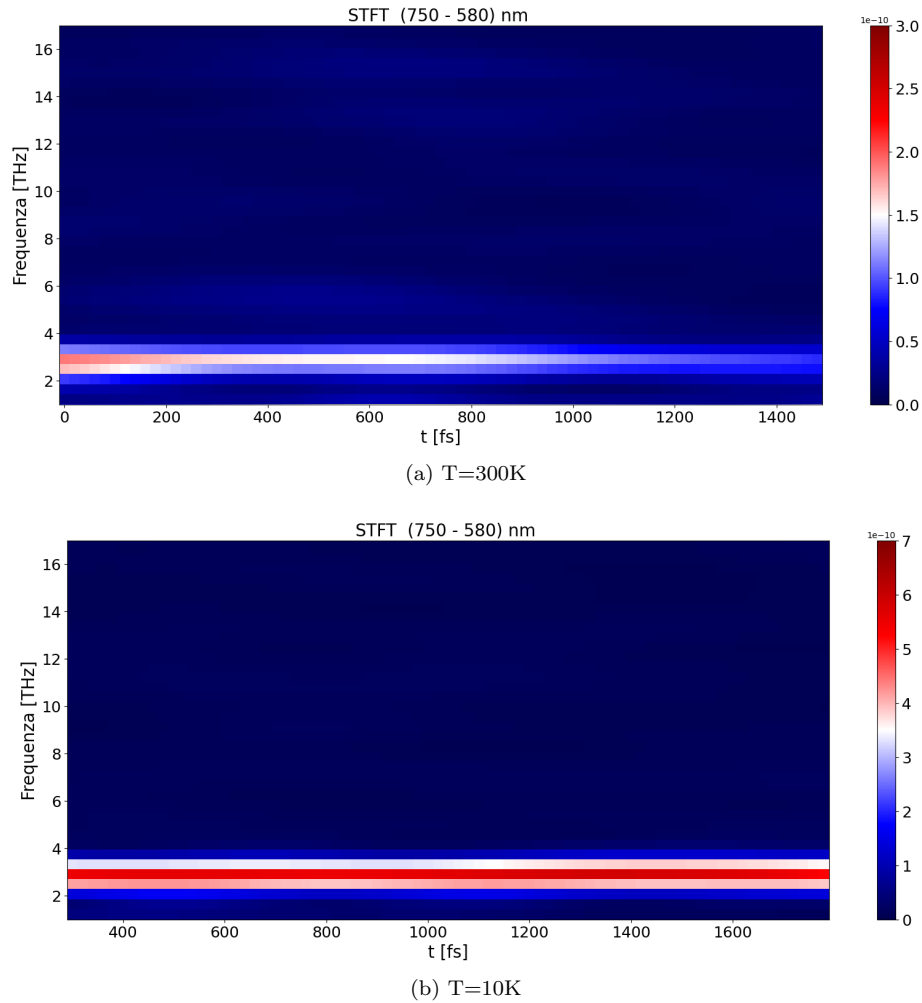


Figura 44: **STFT delle misure con il MIR con $E \perp c$** : in ascissa vi è il ritardo temporale, in ordinata la frequenza e in scala colori il modulo quadro della trasformata di Fourier. In **a)** è rappresentata la misura fatta a 300K, in **b)** invece a 10K.

Riferimenti bibliografici

- [1] F. Bloch, Z. Physik 61, 206 (1930).
- [2] FB. N. Brockhouse, Phys. Rev. 106, 859 (1957).
- [3] Edoardo Albisetti et al., Optically Inspired Nanomagnonics with Nonreciprocal Spin Waves in Synthetic Antiferromagnets, Advanced Materials, 32, 9 (2020).
- [4] Claudio Giannetti, Massimo Capone, Daniele Fausti, Michele Fabrizio, Fulvio Parmigiani Dragan Mihailovic, Ultrafast optical spectroscopy of strongly correlated materials and high-temperature superconductors: a non-equilibrium approach, Advances in Physics, 65:2, 58-238 (2016).
- [5] G.Batignani, D. Bossini et al., Probing ultrafast photo-induced dynamics of the exchange energy in a Heisenberg antiferromagnet, Nature Photonics (2015).
- [6] M. W. Shafer, T. R. McGuire, B. E. Argyle, and G. J. Fan, Magnetic and optical properties of transparent RbNiF₃, Applied Physics Letters 10, 202 (1967).
- [7] Ashcroft, Neil W., Solid state physics, Cornell University.
- [8] Charles Kittel, Introduction to solid state physics, University of California, Berkeley.
- [9] G.Shirane,V.J. Minkiewicz, and R.Nathans, Spin waves in 3D metals, J. Appl. Phys. 39, 383 (1968)
- [10] Alain Tressaud and Jean Michel Dance, Ferrimagnetic fluorides Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Universite de Bordeaux I, Talence, France.
- [11] S. R. Chinn, H. J. Zeiger, and J. R. O'Connort, Two-Magnon Raman Scattering and Exchange In'teractions in Antiferromagnetic KN_iF_3 and KN_iF_4 , and Ferrimagnetic $RbNiF_3$, Physical Review B,3.5(1971).
- [12] G. Zanmarchi and P. F. Bongers, Solid State Commun. 6, 27 (1968).
- [13] Costanza Lincetto, Time-resolved Raman measurements in the cuprate superconductor $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8 + \sigma$, tesi triennale, A.A 2021-2022.
- [14] R V Pisarev et al 1974 J. Phys. C: Solid State Phys. 7 4143.
- [15] Diego Hernando, Lecture 16: Limitations of the Fourier Transform: STFT, Quantitative Imaging Methods labs,Departments of Radiology and Medical Physics, University of Wisconsin-Madison.
- [16] Angela Montanaro, Non-equilibrium response of quantum materials to resonant lowenergy electronic photo-excitations, PhD thesis, 2022.
- [17] Tommaso Fagotto, Studio delle dinamiche elettroniche in un cuprato superconduttore tramite esperimenti di pump-probe a correlazione di fluttuazioni, tesi triennale, A.A 2020-2021.
- [18] Enrico Sindici, Studio delle dinamiche ultraveloci della banda di charge-transfer in La_2CuO_4 , tesi triennale, A.A 2011-2012.
- [19] Leon Cohen, Time-frequency-analysis, Hunter College, New York.
- [20] Guido Bonfiglio, Ultrafast spin-dynamics of ferrimagnetic systems, PhD thesis, 2020.

7 Ringraziamenti

Ringrazio il Prof per avermi dato questa possibilità e avermi coinvolto così tanto nel progetto; Enrico e Angela per la disponibilità, pazienza e capacità di spiegarmi chiaramente ogni cosa.

Ho imparato molto da tutti voi: la professionalità dal prof, la precisione e cura nei dettagli da Angela, il Laboratorio (come funziona e il modo con cui viverlo) da Enrico. Grazie a voi mi sono convinto della scelta di immergermi nell'ambito della fisica della materia.

Un ringraziamento a tutti i miei amici, dai "vecchi" che rimangono sempre ai "nuovi" di questi 3 anni. Sono davvero fortunato ad avervi, mi avete aiutato ad "alleggerire" e vivere al meglio questi 3 anni, sopportando le mie cazzate e dimenticanze (troppe!).

Avrò almeno altri due anni per ringraziare a dovere sia il "Dip" e tutti i ragazzi e prof che contribuiscono a renderlo speciale che la *scontrosa grazia* di Trieste, di cui mi sono innamorato.

Un ringraziamento speciale va alla mia famiglia, a Ste, alla Mamma, al Babbo. Grazie che mi avete sostenuto e non mi avete fatto mancare mai nulla. Grazie che mi avete sempre ascoltato e compreso nel mio cammino.

In conclusione, sono contento della scelta che ho fatto 3 anni fa. Tra tutte le cose che mi ha insegnato Fisica, vorrei sottolineare la capacità di risvegliare il *fanciullino* dentro di me. Con questo spirito, un po'da bambino con due occhi curiosi della natura che lo circonda e lo stupisce ogni volta, vorrei finire questo lavoro con due foto che lo dimostrano (oltre a ricordare le mie origini e alcune persone a me care):

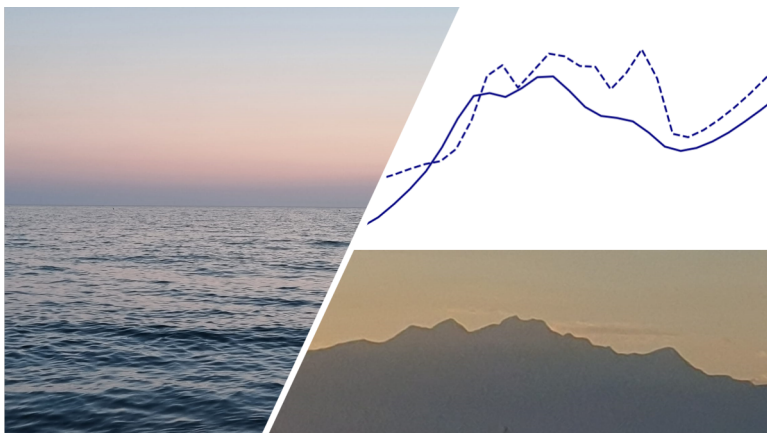


Figura 45: Le "onde di spin" del mare di Massa e lo "spettro di assorbimento" delle Dolomiti.

