



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TRIESTE

Dipartimento di Fisica

CORSO DI LAUREA IN FISICA

TESI DI LAUREA

Dinamica del metallo kagome ScV_6Sn_6
fotoeccitato con impulsi di luce nel
medio-infrarosso

Laureanda:
Alessia Bognolo

Relatore:
Prof. Daniele Fausti

Correlatore:
Dott.ssa Angela Montanaro
Dott. Federico Mazzola

ANNO ACCADEMICO 2023-2024

Indice

1	Introduzione	1
2	La fisica dei metalli kagome	3
2.1	I metalli kagome	3
2.1.1	Tipologie di metalli kagome	4
2.1.2	Materiali altamente correlati e modello di Hubbard	5
2.1.3	Formazione della <i>charge density wave</i>	5
2.2	Il campione - ScV_6Sn_6	6
3	Apparato sperimentale	9
3.1	Il metodo <i>pump and probe</i>	9
3.2	Banco ottico e set-up sperimentale	10
3.2.1	Generazione del MIR	12
3.2.2	Generazione del <i>probe</i>	13
3.2.3	Acquisizione del segnale	14
4	Analisi e discussione dei dati	17
4.1	Analisi preliminare dei dati acquisiti	17
4.2	Fit della componente incoerente e trasformata di Fourier	20
4.3	Studio in funzione della lunghezza d'onda della pompa nel medio infrarosso	22
4.4	Studio in funzione della fluensa della pompa nel medio infrarosso	25
4.4.1	Energia di pompa: 138 meV	25
4.4.2	Energia di pompa: 250 meV	26
4.5	Scan in temperatura	27
4.6	Discussione delle misure	29
5	Conclusioni	31
A	Appendice	33
A.1	Introduzione ai cristalli e al reticolo cristallino	33
A.2	Struttura a bande	34

Capitolo 1

Introduzione

I kagome sono una tipologia di metalli, contraddistinti da una struttura reticolare in due dimensioni, composta da un sistema di triangoli ed esagoni, che induce una frustrazione nella geometria del materiale.

Questo genere di reticolo, per via dell'elevata correlazione a livello elettronico e della struttura energetica a bande piatte, porta ad un insieme di effetti cosiddetti "esotici", intrinseci in questi cristalli: per questo motivo, i kagome rendono possibili studi d'avanguardia su proprietà topologiche e quantistiche ancora poco conosciute.

In questa tesi ci si concentra sullo studio della risposta dinamica di *charge density wave* in un campione di ScV_6Sn_6 , un kagome metallico, della famiglia 166. Questo materiale presenta una fase di *charge density wave* (CDW) a bassa temperatura ($T_c = 90$ K), la cui origine microscopica è ancora oggetto di dibattito nella comunità scientifica.

In generale, per CDW si intende un fenomeno che porta la distribuzione di carica elettronica ad assumere la forma di un'onda modulata sinusoidalmente, ed è associata ad una distorsione periodica del reticolo cristallino. È presente in reticoli ad alta correlazione, come nel caso dei kagome, che con le loro *flat bands* minimizzano l'*hopping* elettronico.

Le misure sono state realizzate tramite studi di spettroscopia ottica risolta in tempo, con lo scopo di studiare la dinamica associata alla fase di CDW. Nello specifico, l'esperimento è stato condotto con il metodo "*pump and probe*", che consiste nell'irraggiare l'oggetto da analizzare con un potente impulso laser, per eccitarne la struttura, e poi inviare un impulso più debole in grado di raccogliere informazioni sull'evoluzione del sistema senza alterarlo.

A partire da quanto osservato in [16], con un set-up di "*pump and probe*" con pompa nel visibile, ci si è domandati se la risposta del campione, utilizzando una pompa in un range spettrale differente, nello specifico appartenente al medio-infrarosso (MIR), ed una sonda di luce supercontinua, fosse la medesima o se presentasse variazioni.

A tal fine, la risposta in riflettività del campione è stata testata in diverse condizioni di temperatura (sopra e sotto la temperatura critica della CDW) e di fluenza incidente, variando inoltre l'energia del fotone della pompa MIR, portandola in particolare in risonanza energetica con la gap della CDW, a $\simeq 250$ meV.

Il corpo della presente tesi è organizzato alla seguente maniera:

- **Capitolo 2 - La fisica dei metalli kagome:** questo capitolo è dedicato a fornire una breve introduzione ai kagome e alle loro proprietà fisiche, oltre a delineare le caratteristiche dello ScV_6Sn_6 , ricavate da studi passati.

- **Capitolo 3 - Apparato sperimentale:** si descrive in modo più approfondito il metodo *pump and probe* e si presenta la strumentazione che compone il set-up sperimentale.
- **Capitolo 4 - Analisi e discussione dei dati:** si ripercorrono i passaggi seguiti dall'acquisizione del segnale al dato elaborato, evidenziando la logica che ha guidato le scelte riguardanti le misure e discutendo i risultati che sono stati ottenuti.
- **Capitolo 5 - Conclusioni:** in questo capitolo finale si racchiudono le conclusioni che è possibile trarre alla luce dei risultati ottenuti.

Capitolo 2

La fisica dei metalli kagome

2.1 I metalli kagome

I metalli kagome sono una tipologia di materiali quantistici topologici, caratterizzati da un lattice bidimensionale, con una struttura composta da triangoli ed esagoni. Il nome *kagome* è di origine giapponese e fa riferimento alla forma del loro reticolo, che ricorda quella di cestini intrecciati in bambù, tipici di Paesi asiatici [18].

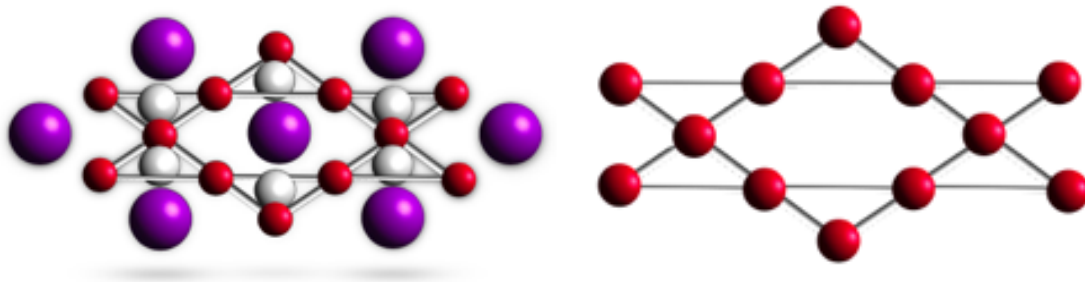


Figura 2.1: **A sinistra:** struttura di una molecola di **metallo kagome** ternario. **A destra:** il reticolo kagome, composto da triangoli ed esagoni, selezionato e messo in evidenza.

Si definiscono quantistici quei materiali che manifestano, su scale macroscopiche, proprietà non spiegabili tramite teorie classiche, necessitando invece di una trattazione quantistica di ordine superiore, mentre si chiamano topologiche sostanze in grado di ridurre la dissipazione energetica tramite particolari configurazioni di spin dei loro elettroni.

La peculiare struttura del lattice dei kagome induce un fenomeno detto "frustrazione", che causa elevata correlazione ed instabilità nel sistema, con interazioni continue tra atomi, a livello elettronico oppure in termini di spin. La geometria frustrata di questi metalli induce quindi proprietà ed effetti insoliti, rendendoli un eccellente campo di studio per ampliare le frontiere della fisica.

Tra gli aspetti singolari dei kagome, si ritrova una struttura energetica "a bande piatte" o *flat bands*, che è una conseguenza dell'entanglement a molti corpi: ciò significa per determinati livelli energetici, gli elettroni hanno derivata del momento nulla e possono essere considerati fermi. Studi sul modello di Hubbard del lattice dei kagome, hanno portato a dimostrare che la presenza di tali bande comporta una stabilizzazione del ground state ferromagnetico [18].

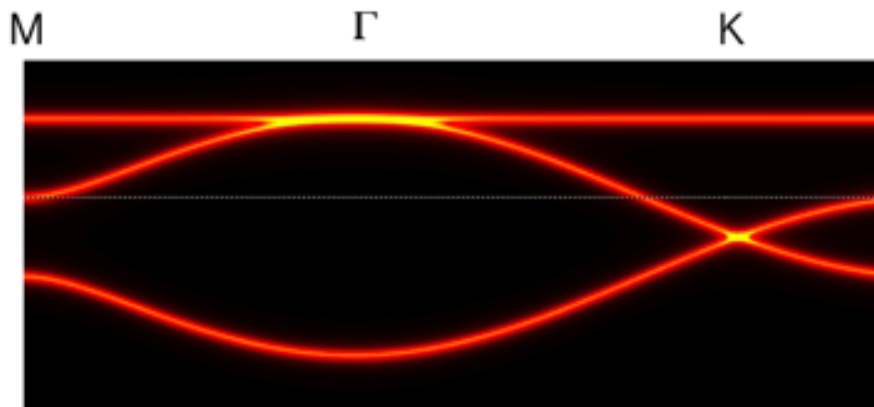


Figura 2.2: In figura si osserva la **struttura a bande di un metallo kagome**, si evidenzia nella parte superiore la *flat band*.

Ulteriori motivi di interesse per i kagome sono dovuti ad una chimica molto ricca, che li porta a possedere un'enorme varietà di combinazioni atomiche per la loro costituzione, ed un vasto spettro di proprietà, cosiddette "esotiche", causate dalla forma reticolare.

Alcuni esempi di proprietà esotiche sono: la superconduttività, che comporta, a basse temperature, la generazione di coppie elettroniche con spin opposto (coppie di Cooper) che possono spostarsi nel materiale senza dissipazione per un annullamento delle interazioni elettrone-reticolo, con conseguente generazione di una corrente libera di elettroni; la nematicità elettronica, che si presenta quando un sistema, per ragioni puramente elettroniche, rompe la sua simmetria e si trova un'asse preferenziale di interazione; la *charge density wave*, di cui si discuterà successivamente (sez. 2.1.3).

2.1.1 Tipologie di metalli kagome

I kagome possono essere raggruppati in diverse categorie, in base alle loro caratteristiche. È possibile distinguerli in kagome di tipo metallico e di tipo semiconduttivo, oltre a discriminare in base alla presenza di proprietà magnetiche o meno. Ulteriori suddivisioni sono legate alla struttura cristallina; li si organizza in:

- Kagome binari: sono formati da una rete di atomi di metalli di transizione (Fe , Co , Mn), costituenti la struttura kagome, con atomi di Sn o Ge che riempiono lo spazio vuoto al centro dell'esagono. Alcuni esempi sono combinazioni atomiche del tipo Fe_3Sn_2 e $CoSn$;
- Kagome ternari: sono costituiti da tre specie atomiche, come in figura 2.1, in cui, mentre una specie compone il reticolo caratteristico, le rimanenti si dispongono all'interno dei triangoli e degli esagoni del kagome. Il $Co_3Sn_2S_2$, il CsV_3Sb_5 e lo ScV_6Sn_6 sono alcuni dei possibili ternari.
- Kagome molecolari.

Per quanto riguarda i kagome ternari, esistono due gruppi di particolare interesse: la "famiglia 135" e la "famiglia 166", i cui nomi fanno riferimento alla loro formula molecolare.

La "famiglia 135" ha una struttura del tipo AV_3Sb_5 , dove A può essere un atomo alcalino di cesio, potassio o rubidio, ed esibisce fenomeni quantistici interessanti, come superconduttività, ordini di carica a basse temperature che portano ad una rottura della simmetria rotazionale, *nesting* sulla superficie di Fermi e ricostruzione della struttura elettronica [5][6][19].

I kagome "166" hanno una forma definita dalla formula AB_6Sn_6 , con A atomo di Y, Tb, Ho oppure Sc, nell'insieme delle terre rare.

Tale famiglia aveva inizialmente l'attenzione per le sue proprietà magnetiche: infatti, nel caso in cui B sia un atomo di magnesio, si evidenziano fenomeni di magnetismo topologico di Chern, oscillazioni quantistiche topologiche ed effetto Hall anomalo [10] [17].

Se al posto del magnesio si ha un atomo di vanadio, si osservano invece varie proprietà topologiche e stati di spin completamente polarizzato, che si sperava di impiegare per lo sviluppo di forme di trasporto a bassa dissipazione[2] [9]. Non si è mai riportata la presenza di *charge density wave*, se non nel caso dello ScV_6Sn_6 ; di ciò si discuterà nella sezione 2.2.

2.1.2 Materiali altamente correlati e modello di Hubbard

Dal punto di vista microscopico, i metalli kagome possono essere descritti utilizzando il modello di Hubbard, che tratta le interazioni elettroniche nei solidi e le eventuali transizioni da conduttori ad isolanti ed il magnetismo [13].

L'Hamiltoniana di Hubbard si costruisce a partire da un modello di *tight binding* per una banda elettronica, assegnando t parametro di *hopping*, per cui l'elettrone passa, tramite processi quantistici, da un sito all'altro. L'ampiezza totale di succitata banda è pari a $4dt$, con d numero di dimensioni fissate, ed è perciò linearmente proporzionale a t .

Il numero x di elettroni presenti in ogni stato della banda si chiama doping e, fintantoché $x < 2$, per degenerazione di spin, il materiale considerato è un metallo.

Quindi, l'elemento di matrice del *tight binding* è $H_{n,m} = \epsilon_0\delta_{n,m} - t(\delta_{n+1,m} + \delta_{n-1,m})$, e la relativa Hamiltoniana H_0 rappresenta il termine cinetico per l'Hamiltoniana di Hubbard.

Ad H_0 si aggiunge un termine di interazione

$$H_{interaction} = \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.1)$$

con $n_{i\uparrow}$ e $n_{i\downarrow}$, rispettivamente, numero di elettroni con spin up e spin down.

Il valore U rappresenta un'energia repulsiva, dovuta all'interazione tra due elettroni che si trovano nello stesso sito nel lattice. È un termine a corto raggio, che approssima la forza di Coulomb.

Si conclude quindi che l'Hamiltoniana totale di Hubbard si esprime come:

$$H_H = H_0 + H_{interaction} \quad (2.2)$$

In questa Hamiltoniana entrano in gioco sia il parametro di *hopping* t , che quello di repulsione U : il loro rapporto determina le proprietà ed il grado di correlazione di un materiale.

Infatti, se $\frac{U}{T}$ è piccolo, il metallo è semplice, dotato di grande mobilità, se invece è grande, saranno presenti interazioni coulombiane non trascurabili ed il metallo sarà fortemente correlato.

A causa delle bande piatte, nei kagome l'*hopping* è pressoché nullo: gli elettroni sono localizzati e la repulsione coulombiana prevale fortemente sugli altri termini, portando ad una crescita enorme delle correlazioni elettroniche.

2.1.3 Formazione della *charge density wave*

La *charge density wave* è una modifica simultanea della struttura elettronica e del lattice di un cristallo, tramite una modulazione periodica della densità di carica, che causa inoltre una distorsione del reticolo cristallino ed una ricostruzione degli stati elettronici [12].

La transizione dell'ordine di CDW avviene in materiali complessi, quando questi si trovino al di sotto di una certa temperatura critica T_C . L'ordine della transizione, varia di volta in volta e si descrive con un vettore, che tiene conto della distorsione tridimensionale del lattice.

La formazione della CDW non verrà trattata in modo approfondito, si offre tuttavia una breve discussione degli aspetti teorici, utilizzando una catena lineare di atomi monodimensionali, disposti regolarmente con parametro di lattice a .

Sia la densità elettronica modulata in modo sinusoidale

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})[1 + \rho_1 \cos(\mathbf{q}_0 \mathbf{r} + \phi)] \quad (2.3)$$

con ρ_0 densità elettronica non perturbata e ρ_1 , \mathbf{q}_0 e ϕ ampiezza, vettore d'onda e fase della modulazione. Il secondo termine è un'onda stazionaria con lunghezza d'onda λ_0 ed è quello che costituisce la CDW.

Tutto ciò induce una distorsione periodica nel lattice (PLD) del tipo

$$u_n = u_0 \sin(n|\mathbf{q}_0|a + \phi) \quad (2.4)$$

in cui ogni ione è sottoposto ad un potenziale differente, che lo conduce ad una nuova posizione di equilibrio, definita da n , per minimizzare l'energia.

La CDW e la PLD accadono sempre simultaneamente, modificando perciò le dispersioni fononiche ed elettroniche.

Anche nello spazio reciproco sarà presente una CDW, ma, poiché le distanze sono inverse che nello spazio reale, il sistema di parabole e curve della struttura a bande, risulterà modificato inversamente (potrebbe, ad esempio, essere raddoppiata o triplicata, in base al tipo di CDW). Nei punti dove le bande si sovrappongono, per il principio di Pauli, avviene l'apertura di gap energetiche, perché è proibita la presenza di quattro elettroni, anziché due di spin opposto, nello stesso stato.

2.2 Il campione - ScV_6Sn_6

Il campione in esame è lo ScV_6Sn_6 , che è un metallo kagome topologico, a due strati. Come accennato precedentemente, è l'unico della "famiglia 166" del vanadio ad esibire una transizione di *charge density wave* tridimensionale.

Questa, è stata inizialmente osservata tramite tecniche di *single crystal diffraction*, nelle quali si bombarda il materiale con raggi X ed esso dà una risposta tramite picchi di Bragg. La transizione si realizza solitamente tra i 90 K ed i 100 K (studi distinti hanno prodotto risultati che differiscono di qualche grado centigrado riguardo alla T_C) e l'apparizione di suddetti picchi è modulata da un vettore dalla forma $[1/3, 1/3, 1/3]$ [1].

Nel caso dello ScV_6Sn_6 , la CDW è stata studiata ulteriormente ed è emersa la sua natura *unconventional*, perché, nonostante abbia periodicità $[1/3, 1/3, 1/3]$, il fonone che la genera è del tipo $[1/3, 1/3, 1/2]$: questo potrebbe avvenire per un fenomeno detto "*softening of the phonon mode*", ma ciò è ancora oggetto di dibattito nella comunità scientifica [8].

In questo caso le vibrazioni fononiche avvengono fuori dal piano e, tramite tecniche ARPES, si è concluso che gli agenti precursori del fenomeno siano solamente gli atomi di stagno (uno schema è presente in fig. 2.3).

Nel 2023 sono state svolte misurazioni spettroscopiche pump-probe in riflettività sullo ScV_6Sn_6 , come descritto in [16]. Gli impulsi di pompa avevano una lunghezza d'onda di 800 nm (1.55 eV), mentre l'impulso di probe era a singolo colore, per una lunghezza d'onda di 1300 nm (0.95 eV). Utilizzando questa tecnica, il sistema viene portato fuori dall'equilibrio e la gap energetica, originariamente presente nella struttura a bande, viene forzata alla chiusura. In questo modo, la

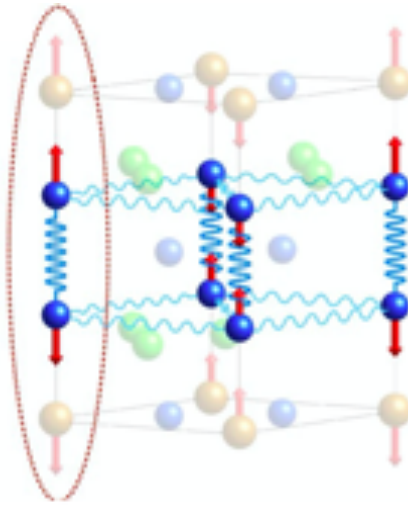


Figura 2.3: Rappresentazione schematica delle vibrazioni degli atomi di stagno del reticolo cristallino di ScV_6Sn_6 . Immagine tratta da [8].

CDW risulta essere distrutta per tempi molto brevi, per poi ripristinarsi. La dinamica con cui ciò avviene (ossia la rigenerazione della CDW ed il successivo decadimento) è oggetto di studio per l'acquisizione di informazioni utili sulla sua natura.

Uno degli aspetti su cui si è concentrato lo studio è stato la comprensione dell'origine della CDW in ScV_6Sn_6 , ovvero se questa sia causata da un effetto strutturale del reticolo, oppure se avvenga a livello elettronico.

Risulta quindi necessario disaccoppiare la parte elettronica e fononica della CDW: ciò si realizza sopprimendo il grado di libertà elettronico, arrivando in regime di saturazione di fluenza ed osservando ciò che accade. In questo caso (fig.2.4) la saturazione si è raggiunta attorno ai $420 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, tuttavia, per una fluenza maggiore, sono ancora presenti delle deboli oscillazioni, che sono quindi legate alle vibrazioni del fonone.

Le vibrazioni sono state osservate alla frequenza di 1.4 THz e si rilevano due modi di decadimento: uno più rapido, dovuto alla riapertura della gap elettronica, ed uno più lento, legato al rientro nelle condizioni di equilibrio.

Inoltre, in questo studio, la temperatura critica individuata è stata di 90 K, perché, come in figura 2.5, l'amplitude mode è visibile in modo netto solo fino a tale temperatura.

Lo ScV_6Sn_6 non era stato ancora studiato con impulsi di pompa nel MIR e con un probe visibile supercontinuo, per cui nell'esperimento da noi condotto si sono ripetute le stesse tipologie di misure effettuate in [16], per scoprire come rispondesse a questo tipo di stimolazione.

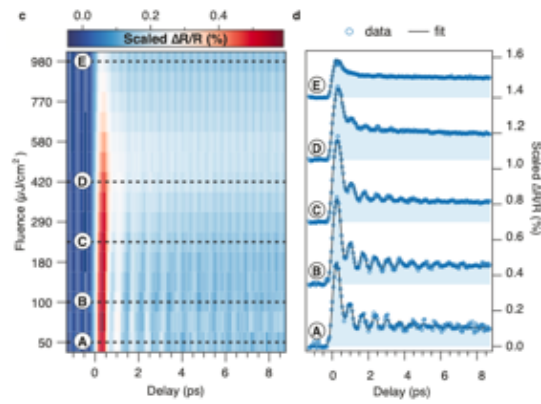


Figura 2.4: **Immagine a sinistra (c)**: evoluzione di $\Delta R/R$ in funzione della fluenza, rispetto al tempo. Le tracce sono scalate rispetto alla fluenza per una migliore visualizzazione. **Immagine a destra (d)**: profili normalizzati $\Delta R/R$ estratti da (c), a fluenze fissate. Immagini tratte da [16].

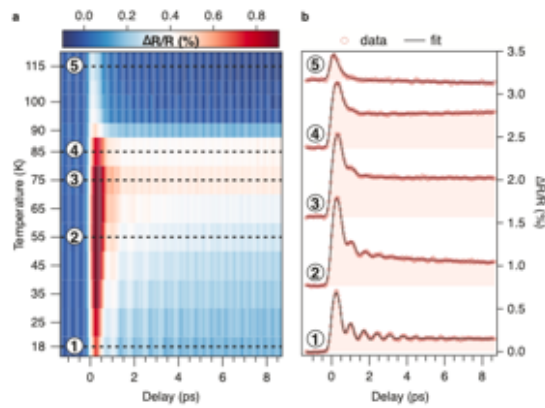


Figura 2.5: **Immagine a sinistra (c)**: evoluzione di $\Delta R/R$ in funzione della temperatura, rispetto al tempo. A basse temperature si osserva una chiara risposta oscillatoria. **Immagine a destra (d)**: profili normalizzati $\Delta R/R$ estratti da (c), a temperature fissate. Immagini tratte da [16].

Capitolo 3

Apparato sperimentale

In questo capitolo verranno illustrate le tecniche ed apparecchiature utilizzate per condurre l'esperimento. Nella sezione 3.1 si fornisce un'introduzione concettuale alla spettroscopia *pump and probe*, mentre nella sezione 3.2 si descrive il set-up del banco ottico.

3.1 Il metodo *pump and probe*

Il metodo "*pump and probe*" è una tecnica spettroscopica utilizzata per studiare dinamiche all'interno dei materiali tramite la risposta di questi ultimi ad impulsi laser ultracorti (figura 3.1). Questi hanno un'estensione temporale molto breve, perché la loro durata deve essere minore del periodo di oscillazione del fenomeno in esame.

Letteralmente, "*pump and probe*" significa "pompa e sonda" ed è un nome piuttosto esplicativo delle procedure necessarie per impiegare questa tecnica.

Infatti, inizialmente si invia un impulso di pompa sul campione, ossia il *pump*, che ha lo scopo di eccitarlo ed innescare processi al di fuori dalla condizione di equilibrio, dopodiché con l'impulso di sonda se ne indaga il comportamento.

L'emissione del *probe* avviene dopo un lasso di tempo, chiamato *delay* o ritardo, fissato dallo sperimentatore, che può variarlo a piacere per studiare l'evoluzione delle dinamiche interne al materiale. Inoltre, questo impulso deve avere intensità minore della pompa, onde evitare un'ulteriore perturbazione del sistema.

Dopo essere stato colpito dal fascio di *probe*, il campione riemette un campo di radiazione, che contiene informazioni sulla dinamica del sistema e la sua evoluzione. Tale risposta viene quindi misurata da un sistema di acquisizione e permette di indagare il comportamento del materiale studiato: nell'esperimento condotto si sono svolte misure di riflettività (sez. 3.2.3).

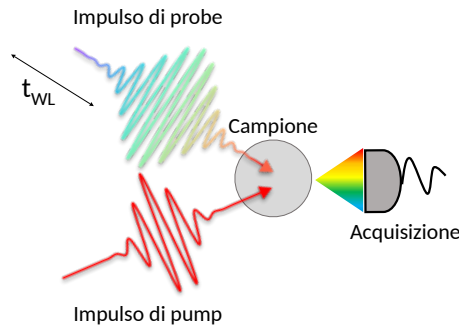


Figura 3.1: **Schema concettuale** di funzionamento di un esperimento *pump and probe*. Immagine adattata da [11].

3.2 Banco ottico e set-up sperimentale

Il primo elemento presente nel set-up utilizzato è la sorgente laser PHAROS, che produce impulsi ultracorti ad un repetition rate di 50 kHz, successivamente suddivisi ed impiegati per la generazione del *pump* e del *probe* da inviare sul campione [11].

L'impulso di pompa ha una lunghezza d'onda appartenente al medio infrarosso (*mid-infrared*, altresì detto MIR). Per generare un impulso di luce a questa lunghezza d'onda, si sfrutta un apparato strumentale chiamato *optical parametric amplifier* (OPA, Orpheus TWIN di Light Conversion), che tramite processi di ottica non lineare produce ed amplifica due impulsi di luce. Questi fasci in uscita dall'OPA si trovano nella regione spettrale del vicino infrarosso a frequenze diverse e quasi degeneri: per ottenere impulsi alla una lunghezza d'onda desiderata sono fatti convergere su un cristallo non lineare, all'interno del quale avviene un processo di *difference frequency generation* (ulteriori dettagli sul processo sono dati nella sezione 3.2.1.

Si noti che durante la generazione del MIR il fascio passa attraverso uno strumento chiamato *chopper*, la cui funzione verrà approfondita in seguito (sez. 3.2.3)

Contestualmente si genera il *probe*, che è fascio di luce supercontinua. La luce dell'impulso di sonda ha uno spettro che va dai 500 nm ai 900 nm, per cui si trova nel range del visibile e per via della sovrapposizione delle lunghezze d'onda è considerabile bianca. Si ottiene tramite processi non lineari di *self-focusing* e *self-phase modulation* all'interno di un cristallo di zaffiro, descritti nella sezione 3.2.2.

Prima che il *probe* raggiunga il campione, si posiziona un *beam splitter* per deviare una parte del fascio e dirigerla verso un sistema di acquisizione secondario: così facendo si ottiene una copia identica dell'impulso di sonda incidente e si è in grado di verificarne la stabilità nel corso della misura. Può accadere, infatti, che ci siano delle fluttuazioni nella forma spettrale della luce bianca ed è buona norma correlare il segnale di risposta del campione per la singola misura con l'andamento del *probe*.

Per regolare i *delay* temporali tra i fasci si utilizza una slitta meccanica, che modifica il ritardo relativo tra pompa e *probe*. Prima di ogni misura se ne aggiusta la posizione per settare la coincidenza del valore di zero (*overlap* temporale): questo perché durante la presa dati il sistema è in grado di regolarsi in maniera autonoma, per cui, fissato lo zero, muove la slitta per variare il ritardo tra l'impulso di *probe* e quello del MIR ed acquisire informazioni per una moltitudine di istanti.

Inoltre, è di fondamentale importanza avere un eccellente allineamento di tutte le ottiche, affinché i fasci luminosi incidano sul materiale nello stesso punto (*overlap* spaziale).

Per svolgere l'esperimento è necessario che il campione si trovi a temperature molto basse, (nello specifico è stato mantenuto intorno agli 11 K) e, per questo motivo, esso si trova inserito all'interno di un criostato. L'operazione di raffreddamento avviene impiegando elio liquido, che circola all'interno della struttura con un sistema di pompe, le cui vibrazioni sono opportunamente disperse da una struttura collegata al suolo.

Per effettuare le misurazioni, si fissa il campione su una placchetta di rame (vedi fig. 3.2), inserita in un opportuno alloggiamento del criostato, in modo che entri in contatto con il dito freddo (ossia la componente responsabile per la conduzione termica) di quest'ultimo e raggiunga la temperatura desiderata. Il piatto di rame è collegato a un manipolatore che permette la regolazione spaziale del campione sui tre assi cartesiani. È presente sulla placca anche una termocoppia, adoperata per un feedback sulla correttezza della lettura termica.

Infine, prima dell'accensione del criostato, si incapsula il campione all'interno di una camera a vuoto, che possiede una finestra in diamante¹ sul lato di ingresso, spessa circa 0.5 mm e si porta la pressione a circa 10^{-6} mbar.



Figura 3.2: **Fotografia del campione** di ScV_6Sn_6 fissato sulla placca di rame. Il campione utilizzato è il secondo dall'alto.

A seguire si trova lo schema del set-up appena descritto, in cui è possibile ritrovare tutti i passaggi necessari alla conduzione dell'esperimento, figura 3.3.

¹Si è scelto il diamante perché possiede una trasmissività alta sia per il mid-IR che per il visibile.

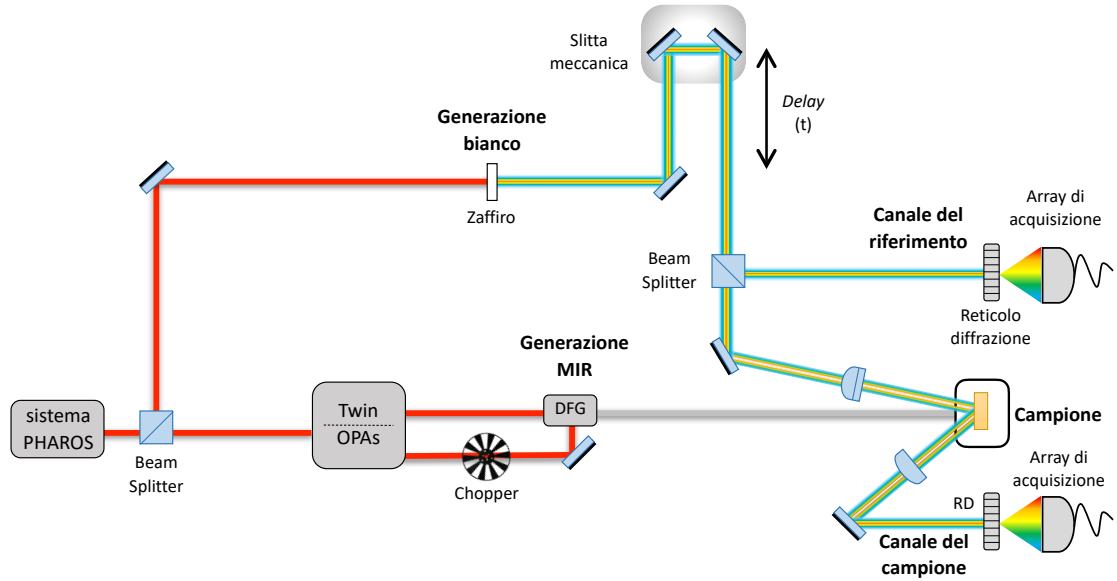


Figura 3.3: **Schema del set-up sperimentale** utilizzato: i processi e strumenti raffigurati saranno approfonditi nelle diverse sezioni del presente capitolo. La sigla "RD" presente in figura è un acronimo per "reticolo di diffrazione". Adattato da [11].

3.2.1 Generazione del MIR

Per pompare il campione si utilizzano impulsi laser nel medio infrarosso, con un'estensione in lunghezza d'onda variabile dai $4.5 \mu\text{m}$ (276 meV) ai $20 \mu\text{m}$ (62 meV).

Come indicato nella sezione 3.2, per la generazione del fascio MIR si impiega una coppia di OPA per ottenere due impulsi nel vicino infrarosso (NIR): durante l'*optical parametric amplification* avviene un trasferimento di potenza da un fascio di pompa (ω_p) ad uno "di segnale" (ω_s), che si trova ad intensità minore, sfruttando il mescolamento con una terza onda ("idler", $\omega_i = \omega_p - \omega_s$ per conservazione dell'energia), con un'efficienza proporzionale al *phase matching* tra le stesse.

I fasci NIR uscenti da ciascun OPA vengono quindi focalizzati su un cristallo non lineare in *GaSe*: l'utilizzo di tale materiale è necessario per il processo di *difference frequency generation* (DFG), che li combina per ricavare luce ad una nuova frequenza (fig. 3.4). La frequenza centrale ω_3 del fotone in output dal DFG è data dalla differenza delle frequenze, ω_1 ed ω_2 , dei fotoni in ingresso, che vengono annichiliti:

$$\omega_3 = \omega_2 - \omega_1 \quad (3.1)$$

Si noti che la materia non subisce trasformazioni durante suddetto processo, poiché il momento lineare e l'energia dei fotoni sono conservati.

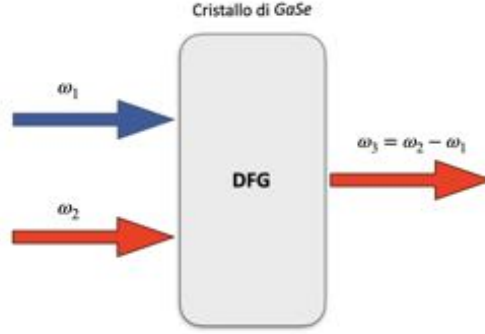


Figura 3.4: **Schema di DFG**: gli impulsi incidenti si trovano a due frequenze distinte e dopo l'attraversamento del cristallo si produce un'onda ad una frequenza data dalla differenza di questi.

3.2.2 Generazione del *probe*

Come accennato in precedenza, l'impulso di *probe* è un fascio di luce coerente a banda molto larga, detto supercontinuo. Nel set-up utilizzato, va dai 500 nm ai 900 nm. Per la sua generazione, si esegue una partizione del fascio in uscita dalla sorgente PHAROS e lo si focalizza su un cristallo di zaffiro (Al_2O_3), di spessore pari a 6.0 mm, tramite una lente convergente.

In questo modo, il cristallo viene inciso da campi elettrici di tale intensità che al suo interno si innescano dei processi di ottica non lineare.

Infatti, in un mezzo ottico non lineare, come lo zaffiro, la polarizzazione del materiale si esprime come

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + O(E^4) \dots) \quad (3.2)$$

dove i coefficienti $\chi^{(i)}$ indicano la suscettività elettrica all'ordine i -esimo [3]. Si vedrà che tali termini aggiuntivi portano ad un rimaneggiamento della formula dell'indice di rifrazione, non più costante. Si ottiene infatti una dipendenza dall'intensità del campo elettrico $I \propto |E|^2$, del tipo $n(t) = n_0 + n_2 I(r, t)$.

La non-linearità nel nostro esperimento conduce a, principalmente, due fenomeni: il *self-focusing* (SF), che agisce spazialmente, ed il *self-phase modulation* (SPM), che influisce sulla componente temporale.

Il *self focusing* è una forma di focalizzazione indotta di secondo ordine, che contrasta la diffrazione e porta il fascio a convergere verso la zona di massima intensità del profilo dell'onda (nell'ipotesi gaussiana, $I(r) = I_0 e^{-r^2/a^2}$, tale punto è il centro spaziale del fascio) per via dell'aumento dell'indice di rifrazione in quell'area, finché non avvengono fenomeni di dispersione oppure si ha l'uscita del fascio dal mezzo. È necessario prestare attenzione alla potenza in ingresso sul cristallo, perché un profilo di intensità troppo elevato potrebbe danneggiarlo, a causa di una focalizzazione eccessiva: ciò si previene utilizzando dei filtri in ingresso.

L'allargamento spettrale dell'impulso laser, che conduce alla generazione del supercontinuo, è invece conseguenza del *self-phase modulation*, effetto del terzo ordine, in cui il termine non costante, n_2 , deriva dalla suscettività non lineare $\chi^{(3)}$

$$n(t) = n_0 + n_2 I(t) \quad (3.3)$$

Nell'ipotesi che l'intensità del campo elettrico abbia un profilo temporale gaussiano, del tipo

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \quad (3.4)$$

con I_0 massimo valore di intensità e τ dispersione temporale. La variazione ΔL del cammino ottico dovuta alla componente non lineare dell'indice di rifrazione è pari a $\Delta L = n_2 d I(t)$, dove d è lo spessore del mezzo attraversato. La breve durata degli impulsi elettrici che giungono sul materiale porta ad un ripetuto sfasamento temporale, proporzionale alla variazione del cammino ottico:

$$\Delta\phi = -\frac{2\pi\Delta L}{\lambda_0} \quad (3.5)$$

Nota la fase, si ricava l'espressione relativa alla frequenza angolare dell'onda come derivata di questa:

$$\Delta\omega(t) = \frac{\partial\Delta\phi}{\partial t} = \frac{4\pi n_2 d}{\lambda_0} \frac{t}{\tau^2} I_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \quad (3.6)$$

Nel caso in cui valga la condizione $t \ll \tau^2$, si riscrive, tramite approssimazioni, la formula (3.6) nel seguente modo:

$$\Delta\omega(t) = I_0 \frac{4\pi n_2 d}{\lambda_0} \frac{t}{\tau^2} \left[1 - \frac{t^2}{\tau^2}\right] = \left(I_0 \frac{4\pi}{\lambda_0}\right) n_2 d \frac{t}{\tau^2} = \omega_0 n_2 d \frac{t}{\tau^2} \quad (3.7)$$

Da ciò, si osserva che la frequenza angolare istantanea presenta una dipendenza lineare dal tempo, come evidenziato nell'equazione seguente:

$$\omega(t) = \omega_0 \left[1 + n_2 d \frac{t}{\tau^2}\right] \quad (3.8)$$

Si giunge quindi alla conclusione che il fenomeno di SPM permette l'allargamento dello spettro di lunghezze d'onda e la generazione del supercontinuo luminoso, ma che comporti anche uno sfasamento temporale detto *chirp* [14] [15]. Le basse frequenze viaggiano più velocemente di quelle alte e ciò si riflette sul segnale incidente sul del campione, per cui, nella sezione 4.1, si terrà conto di tale fatto e lo si correggerà prima dell'effettuazione delle successive analisi.

3.2.3 Acquisizione del segnale

Per acquisire i dati dopo l'iterazione con il campione, il fascio di *probe* riflesso è incanalato, tramite un sistema di ottiche, verso un detector, costituito da un array lineare di 128 fotodiodi. Prima di giungere sul sistema di acquisizione, il segnale incontra un reticolo di diffrazione che permette di disperdere spazialmente le componenti spettrali del *probe* supercontinuo: in questo modo è possibile svolgere una misura dell'intensità risolta in lunghezza d'onda per i 128 pixel del detector.

In modo del tutto analogo, un secondo canale di acquisizione registra i dati relativi al riferimento, che altro non è che una porzione del *probe* separata dal fascio principale con l'uso di un *beam splitter*, prima dell'interazione con il campione.

Il massimo *rate* di acquisizione del detector è di 5 kHz, ma quello del laser è pari a 50 kHz, dieci volte maggiore: in queste condizioni risulterebbe impossibile lavorare in modalità single-shot sincrona con la sorgente. La problematica si è risolta impostando, un trigger che simula una frequenza di emissione di 2 kHz, per cui ogni acquisizione è in realtà l'integrazione della misura su 25 impulsi.

Un'altra parte fondamentale del sistema di detezione è costituita dal *chopper*, uno strumento rotante in grado di bloccare meccanicamente il segnale di pompa e prevenirne l'arrivo sul campione, per confrontarne la risposta con e senza il pompaggio. Ciò permette di acquisire dati con il campione sia a riposo che eccitato per tutta la durata della misura.

La frequenza di rotazione è di 45 Hz, regolata tramite un generatore di onde quadre, ed è presente un fotodiodo che produce un feedback sullo stato del *chopper* (ON/OFF). Nell'immagine 3.5 se ne schematizza il funzionamento in riferimento al segnale e alla funzione di generazione.

Per lo studio del campione, si sono svolte misure di riflettività differenziale, acquisendo la differenza tra la risposta pompata e a riposo e poi normalizzando i dati rispetto al valore del riferimento e a quello all'equilibrio. Il segnale presenta una dipendenza dalla sua lunghezza d'onda λ e dal ritardo t tra la pompa ed il *probe*.

La formula utilizzata è la seguente:

$$\frac{\Delta R(\lambda, t)}{R} = \frac{\frac{R_{P,Sample}(\lambda, t)}{R_{P,Ref}(\lambda, t)} - \frac{R_{U,Sample}(\lambda, t)}{R_{U,Ref}(\lambda, t)}}{\frac{R_{U,Sample}(\lambda, t)}{R_{U,Ref}(\lambda, t)}} \quad (3.9)$$

I pedici nell'equazione 3.9 indicano in che momento è avvenuta la misura, se prima o dopo l'arrivo dell'impulso di *pump* (P , pompato/ U , non pompato), e specificano se si tratti di dati relativi al campione (*Sample*) oppure al riferimento (*Ref*).

Inoltre, tenendo conto della presenza del *chopper*, è possibile esplicitarne l'azione, sommando l'impulso riflesso i-esimo, eccitato o meno. Si ottiene quindi un'espressione del tipo:

$$\frac{\Delta R(\lambda, t)}{R} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{R_{P,Sample}(\lambda, t)}{R_{P,Ref}(\lambda, t)} - \sum_{i=1}^N \frac{R_{U,Sample}(\lambda, t)}{R_{U,Ref}(\lambda, t)}}{\sum_{i=1}^N \frac{R_{U,Sample}(\lambda, t)}{R_{U,Ref}(\lambda, t)}} \quad (3.10)$$

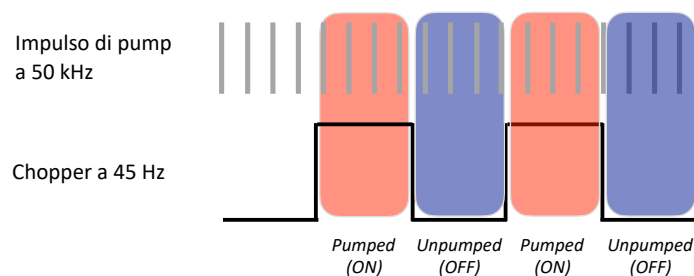


Figura 3.5: **Rappresentazione schematica del funzionamento del *chopper***, con generazione da una funzione a scalino, rispetto agli impulsi inviati; si noti che le frequenze non sono riportate in scala. Adattato da [15].

Si aggiunge infine, che dopo ogni modifica significativa del set-up se ne verifica la calibrazione, prima dell'inizio del set di misure. Per calibrare il sistema si fa uso di un filtro colorato (FGB67 di Thorlabs), che presenta dei picchi a lunghezze d'onda note, e lo si posiziona lungo il cammino ottico dopo la generazione del *probe*. Il segnale che si acquisisce è come quello in 3.6.

Dopo l'inserimento del filtro, si verifica la coincidenza delle *shape* spettrali provenienti dal canale del campione e dal canale del riferimento con quella nota del filtro, mettendo a confronto la posizione dei minimi e dei massimi locali.

In questo modo, si è in grado di associare ad ogni pixel del detector la lunghezza d'onda corrispondente con un fit polinomiale e tracciare l'equazione di calibrazione (si veda figura 3.7).

Si sottolinea che il procedimento qui descritto non è ripetuto interamente per ogni presa dati: assumendo corretto il fit di calibrazione, prima della misura si inserisce il filtro e si corregge l'allineamento per riportare lo spettro rilevato alla forma prevista.

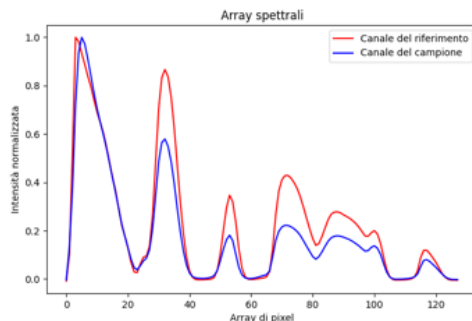


Figura 3.6: **Spettro in ingresso** sul canale del riferimento e sul canale del campione, interpolando il filtro FGB67 per la calibrazione.

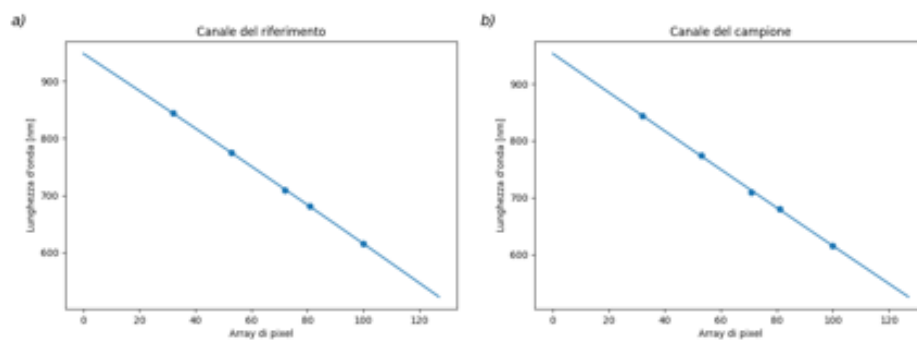


Figura 3.7: **Calibrazione**: le rette che permettono di associare la lunghezza d'onda al pixel del detector, sia per il canale del campione (**a sinistra**), che per quello del riferimento (**a destra**).

Capitolo 4

Analisi e discussione dei dati

Nella prima parte del seguente capitolo (sez. 4.1 e 4.2) sono esposte le procedure seguite per analizzare i dati raccolti con i metodi presentati nel Capitolo 3; a seguire, invece, si discutono le misure effettuate al variare dei parametri dell'esperimento (lunghezza d'onda di pompa - sez. 4.3 -, fluensa - sez. 4.4 - e temperatura - sez. 4.5) ed infine i risultati ottenuti, nella sezione 4.6.

4.1 Analisi preliminare dei dati acquisiti

Acquisiti i dati, è possibile visualizzarli tramite mappe a colori bidimensionali.

Sulla scala delle ascisse sono riportati i ritardi (*delay*) tra l'arrivo dell'impulso di pompa e quello di *probe* sul campione: lo zero della misurazione è stato fissato all'*overlap*, ossia con i due impulsi coincidenti, e sono stati acquisiti con tempi compresi tra -2000 fs e 5000 fs rispetto all'*overlap*, per studiare la dinamica su un range più ampio. Il passo temporale in grado di offrire il miglior compromesso tra risoluzione temporale e durata dell'acquisizione è stato di 50.0 fs, per cui è quello impiegato per la maggior parte delle misure.

In ordinate le mappe possono essere graficate utilizzando due grandezze diverse, in base al tipo di informazione che si desidera ricavare: l'energia dell'impulso di *probe* in *eV* oppure la lunghezza d'onda in *nm*, associata tramite la relazione di proporzionalità $E = hc/\lambda$.

La scala a colori permette di visualizzare l'intensità $\frac{\Delta R}{R}$ del segnale in riflettività (secondo l'espressione vista nel capitolo precedente, eq. 3.9), misurata dal sistema di acquisizione.

Per migliorare la nitidezza della figura e ridurre il rumore, si sono considerati i dati mediati su diversi scan: nella maggior parte delle acquisizioni si è scelto di mediare su 50 scan.

Sempre con lo stesso scopo è stata effettuata anche la "sottrazione dei tempi negativi", ovvero la sottrazione al dataset del valor medio della riflettività su un breve intervallo temporale ($\simeq 200$ fs), prima dell'arrivo del segnale.

La fig. 4.1 è un esempio di mappa di riflettività, dove si osservano l'arrivo del segnale e la presenza di oscillazioni in intensità a tempi positivi, che saranno studiate in seguito per comprendere se siano legate ai modi di oscillazione del fonone della CDW.

Si può notare come il segnale formi una sorta di "curva" sull'asse delle ascisse: questo indica che esso non giunge sul campione nello stesso istante per tutto lo spettro di *probe* e denota la presenza di una dispersione temporale nella risposta del sistema. Tale fenomeno è detto "chirp" ed è dovuto all'utilizzo, come sonda, della luce bianca, che è di per sé dispersa nelle sue componenti, a causa della sua generazione tramite SPM (vedi sez. 3.2.2).

Poiché il *chirp* dipende dalla struttura temporale dell'impulso di *probe*, la sua presenza non influenza qualitativamente la risposta del campione, per cui si può sottoporre il segnale ad una

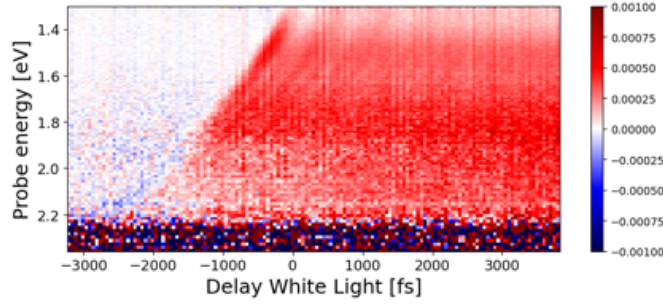


Figura 4.1: **Esempio di mappa bidimensionale di riflettività**, ottenuta dall'esperimento. Il segnale è stato acquisito in un range compreso tra -2000 fs e 5000 fs, con step di 25 fs, ripetendo la misura per 50 scan. In questo caso, la pompa ha lavorato ad una fluensa di 2.42 mJ/cm², con una lunghezza d'onda fissata a 9.0 μ m. La temperatura era di $T=11$ K.

procedura di correzione che faccia coincidere temporalmente l'impulso con lo zero, per ogni colore.

Questo si realizza individuando il massimo del segnale per ogni lunghezza d'onda di sonda, che generalmente corrisponde al primo istante in cui il fascio colpisce il metallo, selezionando opportunamente i punti da considerare e realizzando un fit polinomiale di questi ultimi, come si vede in fig. 4.2. In questo modo, si risale allo shift da associare ad ogni pixel del *probe* per traslare temporalmente i relativi valori di riflettività e correggere le mappe.

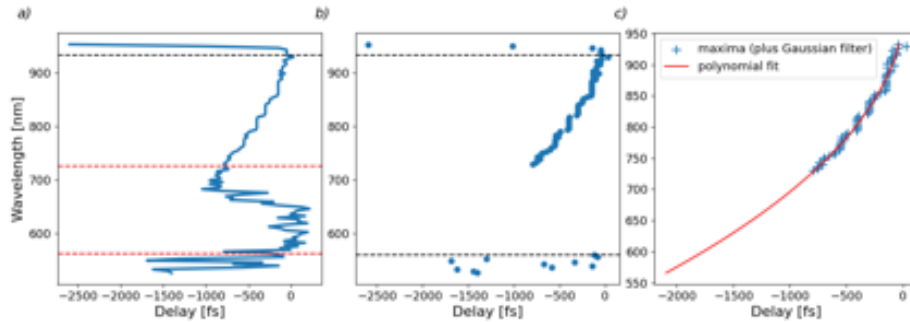


Figura 4.2: **Processo di correzione del chirp**. Nell'immagine a sinistra, (a), si mostra un plot dei punti di massimo; le linee orizzontali tratteggiate in nero (presenti anche nell'immagine centrale) indicano a che altezza sono stati effettuati dei tagli per escludere i punti al di sopra e al di sotto di certi valori energetici (la riga superiore è detta di "cut up", quella inferiore di "cut down"). Le linee rosse selezionano l'area di applicazione di una "maschera", che permette di trascurare la zona con maggiore oscillazione temporale dei valori massimi, che inficerebbero la qualità del fit. Nella figura centrale (b) si visualizzano i dati rimasti dopo il processo di selezione, per i quali si procede all'interpolazione con del fit polinomiale (curva rossa), come mostrato nell'immagine di destra (c).

In fig. 4.3 si può apprezzare un confronto tra il segnale chirpato e lo stesso segnale dopo la rimozione del *chirp*. Si evidenzia come il processo di correzione non abbia alcun impatto sul modulo dell'intensità, solo sulla sua distribuzione temporale, e che le differenze cromatiche tra le due immagini sono dovute solo ad un diverso taglio dello spettro di *probe*. Infatti, nel caso

del segnale senza chirp si sono esclusi i valori al di fuori dell'intervallo di "cut up"- "cut down" per motivi di chiarezza concettuale nella rappresentazione, essendo stati questi effettivamente eliminati dall'analisi.

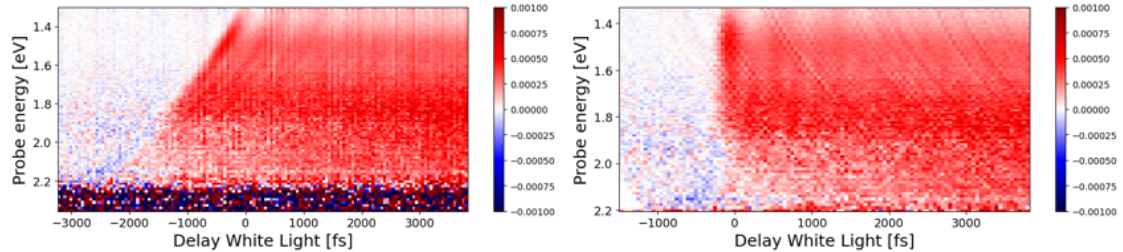


Figura 4.3: **Confronto** tra i dati originali (**a sinistra**), in cui si evidenzia la presenza del *chirp* nel segnale, ed lo stesso dataset dopo la correzione del *chirp* (**a destra**). La misura a cui si fa riferimento è quella illustrata in fig. 4.1.

Come accennato in precedenza, se si osserva il segnale, sia prima che dopo la correzione del *chirp*, si percepiscono delle oscillazioni coerenti a tempi positivi, in particolare nel range di lunghezze di probe da 1.4 eV a 1.7 eV circa. Questo risulta interessante, perché potrebbero essere riconducibili alla dinamica dell'amplitude mode caratteristico della *charge density wave*, osservato in [16].

Per appurare quest'ipotesi, si considerano i dati con il chirp corretto e si calcola la trasformata di Fourier del segnale, tramite l'algoritmo *Fast Fourier Transform*, per analizzare lo spettro delle frequenze di vibrazione.

I risultati si presentano sotto forma di mappe bidimensionali, concettualmente non dissimili da quelle che permettono la visualizzazione del segnale.

Un esempio è quello di fig. 4.4: l'ampiezza del modo di vibrazione è deducibile dal colore dei pixel, la frequenza si legge in ascisse, mentre l'energia di *probe* si trova in ordinata, come nelle mappe precedenti.

Il calcolo della trasformata in quest'immagine non è ancora ottimizzato (nel paragrafo seguente si approfondiscono tecniche per migliorarlo), ma già si possono raccogliere alcune informazioni significative. Infatti, si localizza l'amplitude mode della CDW alla frequenza di $\nu \simeq 1.4-1.5$ THz, compatibile con quanto osservato in letteratura, e si nota anche che, ad un'energia di *probe* superiore a 1.8 eV, è presente molto rumore, per cui questa sezione dello spettro non verrà presa in considerazione nelle analisi successive.

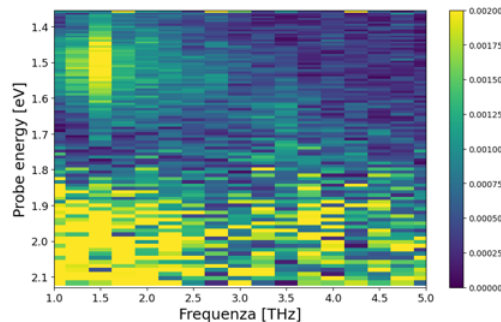


Figura 4.4: **Mappa bidimensionale della trasformata di Fourier** sul segnale acquisito.

4.2 Fit della componente incoerente e trasformata di Fourier

Il segnale acquisito si può considerare come la somma di due tipologie di dinamiche differenti: una risposta, detta "incoerente", dovuta all'eccitazione del campione a causa dell'impulso incidente, ed una "coerente", composta puramente da fenomeni di oscillazione, che contiene quindi le informazioni necessarie per lo studio della CDW.

Per ottenere dei dati in frequenza di qualità migliore, è necessario che la funzione a cui si applica la FFT sia centrata attorno allo zero dell'asse delle ordinate; questo è un vincolo matematico dovuto alle caratteristiche della trasformata.

Per questo motivo, si procede all'eliminazione del segnale incoerente, calcolandone il fit del segnale mediato su tutte le lunghezze d'onda del fascio di sonda e sottraendolo ai dati di partenza. Il residuo corrisponde quindi al segnale coerente. In figura 4.5a si mostra la funzione di fit, sovrainposta all'intensità del segnale mediata sulle energie di *probe*; a fianco, in figura 4.5b, è presente il risultato della sottrazione tra il segnale in ingresso ed il fit, ossia il segnale coerente di cui sopra.

La curva di fit è data principalmente da due termini. Il primo è la convoluzione di una gaussiana con un decadimento esponenziale, che modella l'arrivo dell'impulso sul campione con relativa eccitazione e diseccitazione, mentre il secondo tiene conto del fatto che il segnale non decade a zero nel tempo della misura, bensì si mantiene ad un valore positivo costante, approssimabile da funzione a gradino di Heaviside. Dall'analisi matematica, è noto che dal prodotto di convoluzione tra una gaussiana ed una funzione esponenziale si ottiene un'error function, che è una funzione sigmoide simile una distribuzione normale standard, dalla quale differisce solo per traslazione ed omotetia.

La funzione di fit è la seguente:

$$y = a \cdot \exp\left(-\frac{t - \mu}{\tau}\right) \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t - \mu}{\sqrt{2}\sigma} - \frac{\sigma}{\sqrt{2}\tau}\right)\right) + c \cdot \Theta(t - \mu) \quad (4.1)$$

Risulta dipendente da cinque parametri: a e c , fattori di scala della gaussiana e della theta di Heaviside, μ , che indica l'overlap del segnale, cioè il centro della gaussiana che simula la pompa, σ , legata alla larghezza della gaussiana, e τ , che indica la rapidità di decadimento della funzione esponenziale.

Un'ulteriore accortezza è quella di selezionare, di volta in volta, il dominio temporale su cui eseguire il calcolo della trasformata: infatti, risulta controproducente considerare i tempi negativi, perché non sono fonti di informazioni utili sui fenomeni in esame.

In figura 4.6 è possibile apprezzare un confronto tra le ampiezze della FFT del segnale con e senza la sottrazione del segnale incoerente: sebbene non ci sia un cambiamento drastico dello spettro di frequenza, si osserva come i picchi del segnale coerente risultino più definiti e come scompaia il fenomeno di saturazione nell'intorno dello zero.

Si porta già all'attenzione del lettore la presenza di un picco secondario a 3.7 THz, oltre al picco già noto a 1.4 THz[16]: le misure presentate nelle sezioni successive si pongono l'obiettivo di studiare il comportamento di questa eccitazione al variare dei parametri sperimentali.

Uno step di analisi ulteriore consiste nel ripetere il processo di fit e sottrazione appena illustrato, però senza mediare su tutto il dominio energetico di *probe*, suddividendolo piuttosto in diversi bin ad ampiezza fissata (fig. 4.7a). Questo perché la dinamica di risposta può variare per le diverse componenti di *probe* utilizzate per testare il campione e il passaggio intermedio sopraindicato serve ad individuare in che parte dello spettro energetico siano più marcate le vibrazioni foniche.

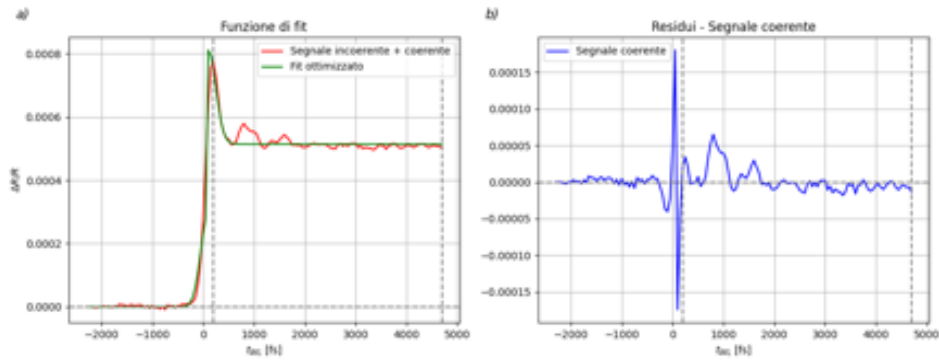


Figura 4.5: **Esempio di fit di un segnale (a sinistra, a) e confronto con la componente coerente dello stesso (a destra, b)**, ottenuta come residuo tra la curva di fit ed il segnale. Le linee verticali tratteggiate evidenziano il dominio temporale scelto per il calcolo della trasformata.

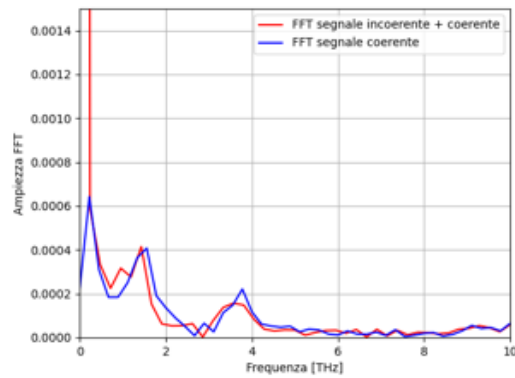


Figura 4.6: **Confronto della trasformata di Fourier** del segnale non trattato presente in fig. 4.5a e di quella relativa solamente alla sua parte coerente (fig. 4.5b).

Per trovare l'intervallo migliore, si considerano le oscillazioni coerenti dei diversi tagli e si procede al calcolo della trasformata di Fourier: dal confronto dei picchi di frequenza rispetto alle soglie di rumore relative ad ogni bin, si è in grado di capire in che parte dello spettro siano più significative le oscillazioni.

L'intervallo scelto va da 1.43 eV a 1.63 eV, perché è quello in cui il modo di eccitazione a 3.7 THz appare più definito, e, ai fini dello studio del campione, si considera la trasformata del valore di riflettività mediato solamente su questa selezione di lunghezze d'onda.

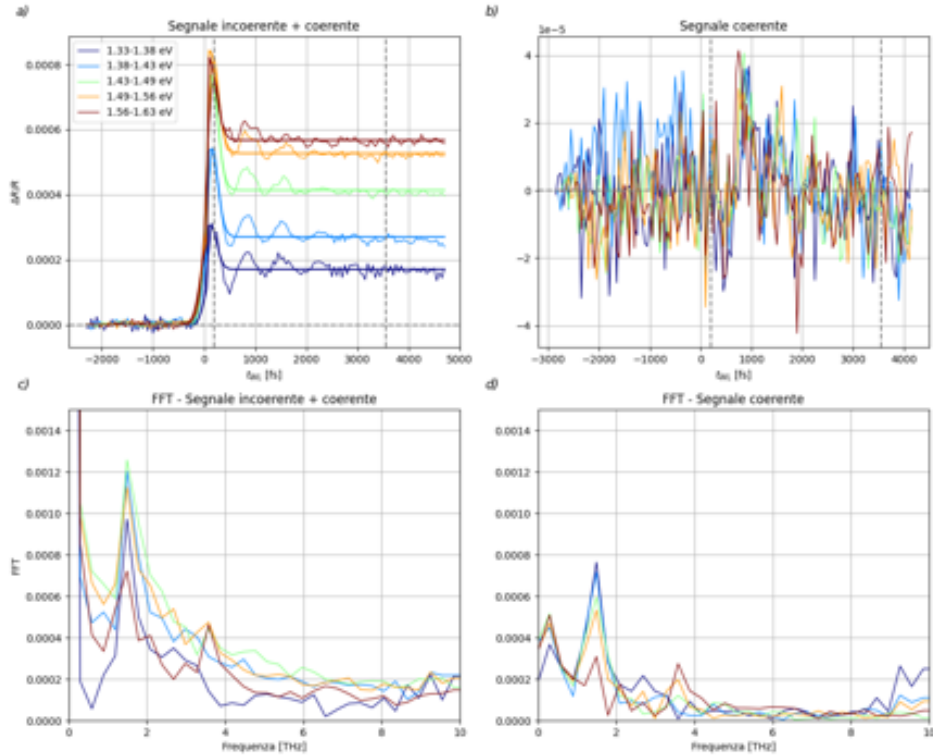


Figura 4.7: **In alto**, fit, (a), ed estrapolazione, (b), del segnale coerente per diversi tagli dell'energia di *probe*. **In basso**, (c-d), confronto immediato tra FFT del segnale totale e del segnale coerente. Le sezioni più significative per le vibrazioni a 3.7 THz sono quelle da 1.43 eV a 1.63 eV, perciò si escludono i tagli in blu ed azzurro e si media sulle energie rimanenti.

4.3 Studio in funzione della lunghezza d'onda della pompa nel medio infrarosso

Si è deciso di studiare il campione al variare delle condizioni sperimentali, per comprendere se si evidenziasse un comportamento diverso. Il primo studio compiuto è quello in funzione della lunghezza d'onda di pompa nel medio-infrarosso; le misure sono state acquisite alla temperatura di $T=11$ K, per una fluensa fissata di 0.81 mJ/cm^2 , e la pompa è stata "tunata" nel range di lunghezze d'onda da $\lambda = 4.5 \mu\text{m}$ a $\lambda = 16.0 \mu\text{m}$, cioè da 275 meV a 77 meV.

Dall'analisi della trasformata, risultano ben evidenti due picchi di frequenza, come si vede in fig. 4.8, uno noto a $\nu_{sample} = 1.4 \text{ THz}$ ed uno inatteso a $\nu_{sample} = 3.7 \text{ THz}$.

L'eccitazione a frequenza minore era stata precedentemente osservata in [16] ed il suo legame con la CDW è appurato. Non si evidenziano comportamenti anomali e, per tutte le energie, i picchi a 1.4 THz risultano al di sopra della soglia di rumore.

Al contrario, è estremamente interessante notare come, al variare della lunghezza d'onda

di pompa, il fonone a frequenza più alta abbia un andamento di crescita semi-lineare, con un picco di intensità per $h\nu_{pump} = 225$ meV ($\lambda_{pump} = 5.5 \mu\text{m}$), per poi scomparire bruscamente a $h\nu_{pump} = 250$ meV ($\lambda_{pump} = 5.0 \mu\text{m}$), come illustrato in fig. 4.9. Il fatto che il cambiamento nella risposta accada proprio a 250 meV è significativo, perché coincide con il valore della gap energetica della CDW e si potrebbe provare ad ipotizzare una correlazione tra questi fenomeni.

Inoltre, il comportamento qualitativamente diverso dei due fononi, fa supporre che non siano entrambi legati alla CDW, oppure che seguano meccanismi differenti.

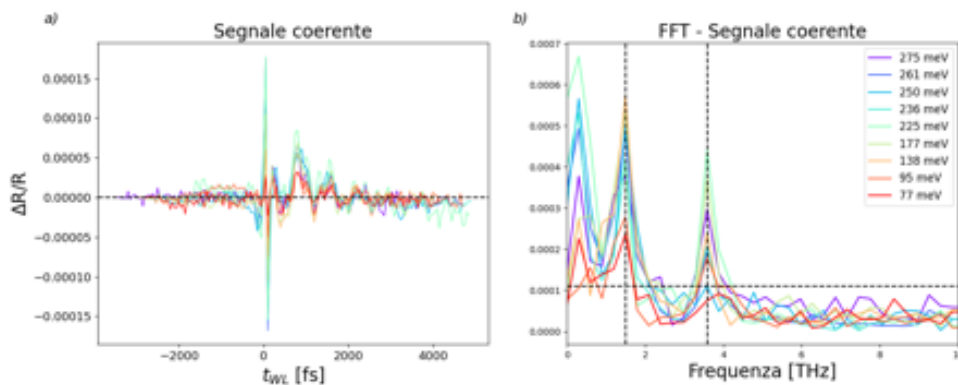


Figura 4.8: **Scan in lunghezza d'onda a T=11 K.** Nel pannello a) si presenta il segnale coerente, estrapolato per le diverse energie di pompa, mentre nel pannello b) se ne ritrova la trasformata di Fourier. I due modi di oscillazione fononica a 1.4 THz e a 3.7 THz sono evidenziati dalle linee verticali tratteggiate.

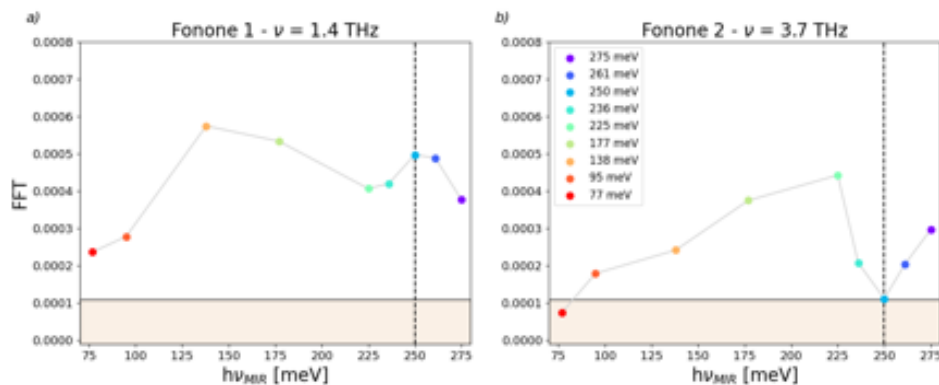


Figura 4.9: **Scatter plot dei picchi** di ampiezza della trasformata in funzione della lunghezza d'onda. **A sinistra (a)**, si trova il plot per l'amplitude mode a 1.4 THz, mentre, **a destra (b)**, quello per l'amplitude mode a 3.7 THz. Il valore energetico della gap della CDW è segnalato dalla linea verticale tratteggiata a 250 meV, in basso si trova la soglia di rumore.

Una volta osservato il comportamento inusuale del fonone per T=11 K, si svolgono degli scan in lunghezza d'onda di pompa anche a temperature più elevate, per comprendere se le vibrazioni a 3.7 THz si presentino anche a temperatura ambiente (T=300 K).

Come si può apprezzare in fig. 4.10, anche selezionando solo il segnale coerente, dalla FFT non si evince la presenza di vibrazioni significative: non si osservano picchi e tutto il segnale si trova sotto la soglia di rumore. Questo risultato è in accordo con quanto atteso per l'amplitude mode della CDW: siccome si stanno svolgendo le misure a una temperatura superiore a quella critica ($T_C = 90$ K), non è osservabile.

Visto che non si conosce l'origine del modo ad alta frequenza, è un dato utile da registrare, perché implica la presenza di una soglia termica (ancora indeterminata) al di sopra della quale l'eccitazione risulta soppressa.

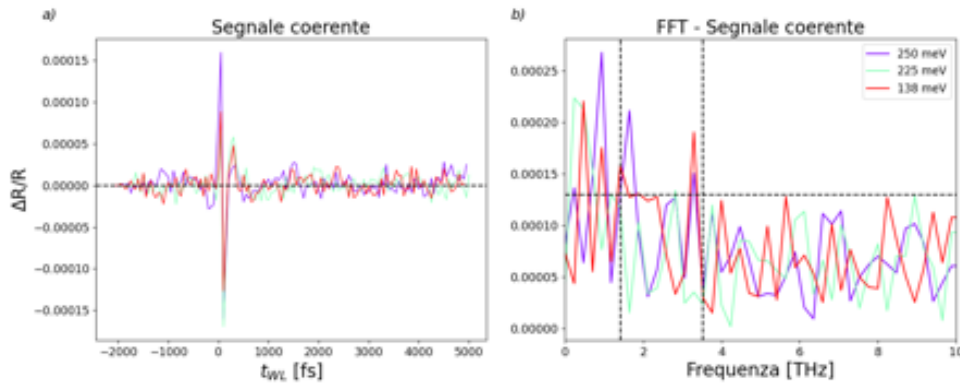


Figura 4.10: **Scan in lunghezza d'onda a $T=300$ K.** Nel pannello **a)** si visualizza il segnale coerente, nel pannello **b)** la relativa trasformata: dai dati, non è possibile evidenziare oscillazioni coerenti. Le ampiezze dei picchi della trasformata hanno lo stesso ordine di grandezza della soglia di rumore, indicata dalla linea tratteggiata orizzontale.

In figura 4.11 si può constatare come, per le frequenze a cui solitamente si riscontra un picco di ampiezza, non si trovi nulla: è tutto compreso nella soglia di rumore o solo di poco superiore.

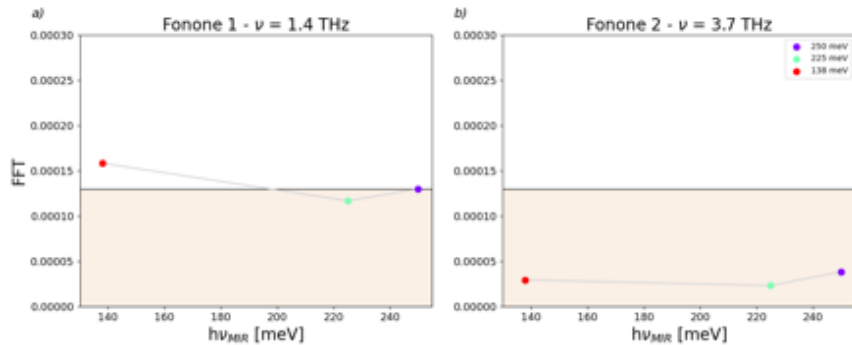


Figura 4.11: **Scatter plot dei picchi** di ampiezza della trasformata in funzione della lunghezza d'onda a $T=300$ K. Né a 1.4 THz (**a)**, né a 3.7 THz (**b)** si rilevano dei modi di oscillazione coerente.

4.4 Studio in funzione della fluensa della pompa nel medio infrarosso

Per studiare il comportamento dell'oscillazione a 3.7 THz, si esegue uno studio in fluensa a temperature criogeniche ($T=11$ K): fissata la lunghezza d'onda della pompa MIR, se ne varia la potenza, per modificare la fluensa incidente sul campione. La fluensa è una misura dell'energia rilasciata per impulso in unità di area ed definita come

$$F = \frac{P}{R_R(\pi r^2)} \quad (4.2)$$

in cui P ed R_R rappresentano rispettivamente la potenza ed il *repetition rate* del laser.

Le misure sono state effettuate per $h\nu_{pump} = 138$ meV ($\lambda_{pump} = 9.0$ μm , energia a cui vediamo entrambi i modi di oscillazione, e $h\nu_{pump} = 250$ meV ($\lambda_{pump} = 5.0$ μm), risonante con la gap.

4.4.1 Energia di pompa: 138 meV

Per un'energia di 138 meV sono apprezzabili entrambi i modi di vibrazione e si osserva che l'ampiezza della trasformata di Fourier cresce semi-linearmente con la fluensa per entrambi i fononi (si veda figura 4.13).

Questi risultano avere ampiezze comparabili e si noti che, tranne per la fluensa più alta, il primo modo è leggermente maggiore.

Tuttavia, come si vede in figura 4.12, l'andamento non è identico: per il "Fonone 1" l'ampiezza del picco aumenta rapidamente fino a raggiungere un massimo per la fluensa di 5.09 mJ/cm², per poi presentare a 10.19 mJ/cm² un punto di flesso. Si ritiene che tale decrescita sia intrinseca nella risposta della CDW del campione: per valori di fluensa elevanti il modo di oscillazione elettronico viene distrutto (si veda la sez. 2.2).

Al contrario, l'ampiezza del "Fonone 2" ha un tasso di crescita sostanzialmente costante, con un andamento quasi del tutto monotono: il modo di oscillazione rimane ben marcato anche per il valore massimo di fluensa impiegata (10.19 mJ/cm²).

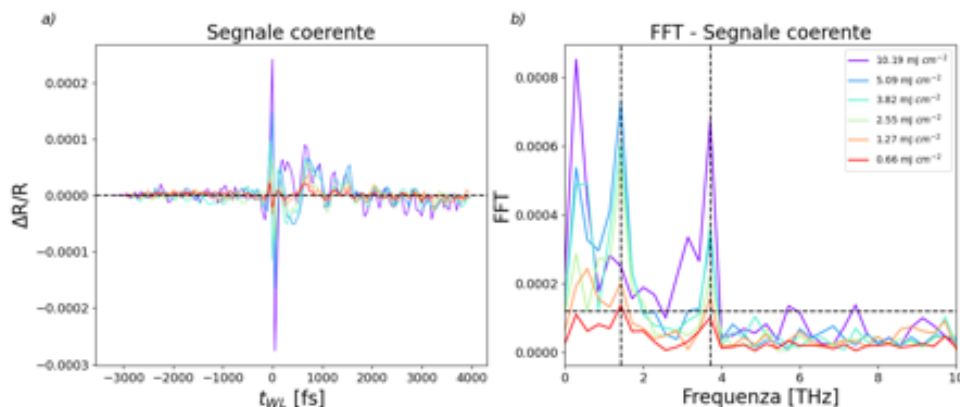


Figura 4.12: **Scan in fluensa a $h\nu_{pump} = 138$ meV**: nel pannello **a)** si ritrova il segnale coerente, invece nel pannello **b)** la FFT, con evidenziati i picchi nei modi di oscillazione e le soglie di rumore.

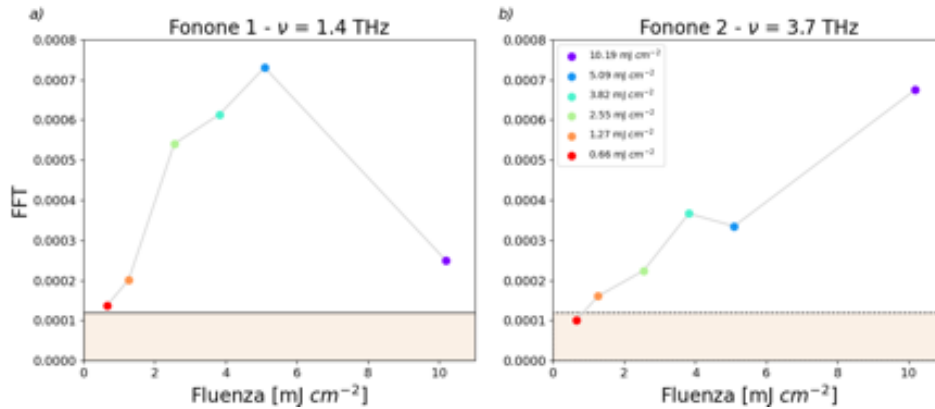


Figura 4.13: **Scatter plot dei picchi di ampiezza** della trasformata in funzione della fluenza. **A sinistra (a)**, si trova il plot per l'amplitude mode a 1.4 THz, mentre, **a destra (b)**, quello per il modo a 3.7 THz. In basso si trova la soglia di rumore.

4.4.2 Energia di pompa: 250 meV

In figura 4.14 si presentano i risultati dello studio in fluenza all'energia di 250 meV, risonante con la gap della CDW.

Come nel paragrafo precedente, si trova un grafico di confronto tra le ampiezze delle trasformate in corrispondenza dei picchi (fig. 4.15): il modo di vibrazione a bassa frequenza ha un comportamento simile a quello descritto nel paragrafo 4.4.1, mentre si vede che il "Fonone 2" è assente a questo valore energetico indipendentemente dalla fluenza, per cui il plot associatovi (4.15b) è privo di significato fisico.

Sebbene non sia possibile mettere a confronto puntualmente l'andamento del "Fonone 1" alle due energie, per via di un numero differente di misure effettuate, si può notare che, a parità di fluenza, sia per 250 meV che per 138 meV i picchi hanno un valore grosso modo compatibile, per quanto concerne l'ordine di grandezza.

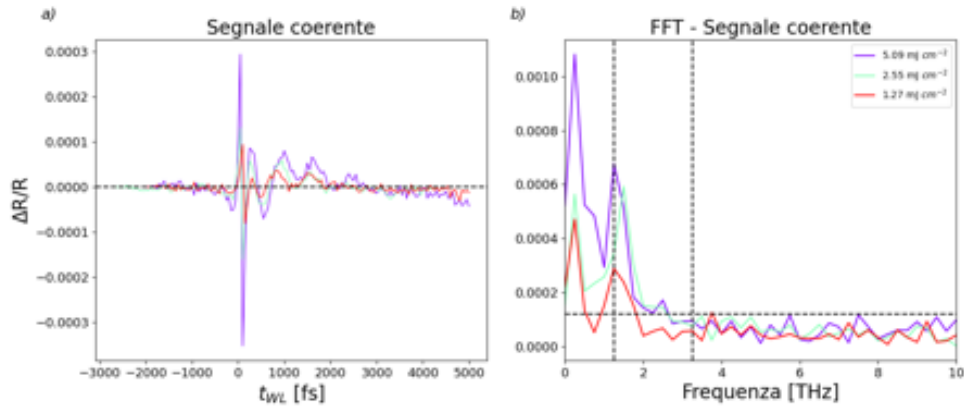


Figura 4.14: **Scan in fluenza a $h\nu_{pump} = 250$ meV**: nel pannello **a)** si ritrova il segnale coerente, invece nel pannello **b)** la FFT, con evidenziati i picchi nei modi di oscillazione e la soglia di rumore.

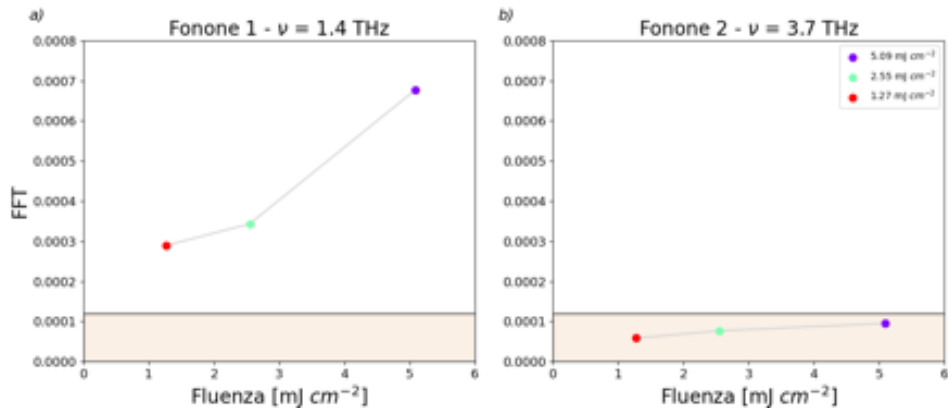


Figura 4.15: **Scatter plot dei picchi di ampiezza** della trasformata in funzione della fluenza. **A sinistra (a)**, si trova il plot per l'amplitude mode a 1.4 THz, mentre, **a destra (b)**, quello per l'amplitude mode a 3.7 THz. In basso si trova la soglia di rumore.

4.5 Scan in temperatura

Si è indagato infine il comportamento del campione a temperature via via maggiori, anche a ridosso della temperatura critica, per capire fino a che punto fossero misurabili i fononi e se ci fossero delle differenze nel loro andamento.

Per raccogliere dati paragonabili a quelli delle sezioni precedenti, si sono svolte misure a tre valori energetici di pompa già impiegati in precedenza: 250 meV, 225 meV e 138 meV.

Per favorire la lettura, i grafici qui presentati sono strutturati in maniera leggermente diversa da quelli precedenti: infatti, per ogni figura sono state messe a confronto, in funzione della temperatura, le ampiezze per ogni frequenza di pompa.

Si noti che sono state fissate due soglie di rumore, per via delle sue ampiezze diverse nei vari casi: la linea tratteggiata rappresenta la soglia per i 225 meV, mentre quella continua per gli altri

valori energetici.

In figura 4.16, si osserva che fino a $\simeq 40 - 50$ K l'ampiezza mode è distinguibile dal rumore, ma già introno a $\simeq 60 - 70$ K non è più misurabile: questo accade perché probabilmente la temperatura locale, sul campione, supera quella critica di $T_C = 90$ K per effetti termici.

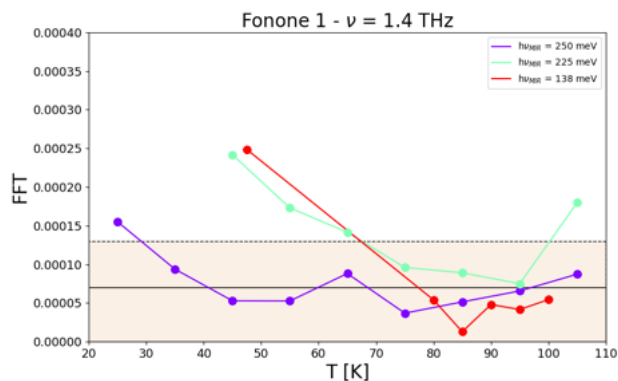


Figura 4.16: **Scan in temperatura:** picchi di ampiezza della trasformata alla frequenza di 1.4 THz, in funzione della temperatura e dell'energia di pompa. La linea orizzontale tratteggiata è la soglia di rumore per i 225 meV, quella continua per i 250 meV e 138 meV.

In figura 4.17 si presentano, invece, i dati relativi al modo a 3.7 THz. Come nel resto delle misure effettuate, per un *pump* di 250 meV non si rileva nessun modo di vibrazione coerente, mentre sia per 225 meV che per 138 meV è apprezzabile almeno fino alla temperatura di 50 K. In particolare, all'energia di 225 meV l'ampiezza mode permane anche a temperatura elevate: la temperatura critica per le vibrazioni eccitate a tale energia dev'essere compresa tra 105 K, ultimo valore misurato, e la temperatura ambientale.

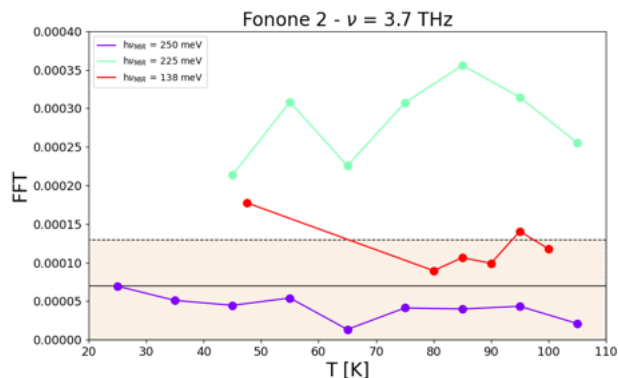


Figura 4.17: **Scan in temperatura:** picchi di ampiezza della trasformata alla frequenza di 3.7 THz, in funzione della temperatura e dell'energia di pompa. La linea orizzontale tratteggiata è la soglia di rumore per i 225 meV, quella continua per i 250 meV e 138 meV.

4.6 Discussione delle misure

Questa sezione è dedicata a fornire un riassunto ed una discussione critica dei risultati ottenuti nella campagna di misure.

Innanzitutto, si è osservato che quando si foto-eccita il campione tramite la pompa MIR, si riscontrano due tipologie di oscillazione diverse, a due frequenze distinte, 1.4 THz e 3.7 THz. Il modo a frequenza minore è noto ed è sicuramente legato alle vibrazioni fononiche della *charge density wave*, mentre il modo a 3.7 THz non era stato osservato fino ad ora, per cui si è scelto di focalizzarsi sulla comprensione del suo comportamento.

Queste nuove oscillazioni ad alta frequenza sono state misurate in funzione della lunghezza d'onda del MIR e si è constatato che a $5\ \mu\text{m} - 250\ \text{meV}$ avviene una loro repentina scomparsa, per poi tornare ad essere presenti per lunghezze d'onda sia maggiori che minori.

Questo andamento risulta curioso, perché non si registra per il modo a 1.4 THz: si ipotizza quindi che le oscillazioni abbiano un'origine diversa e, per verificarlo, si sono variati i parametri sperimentali.

Si è perciò condotto uno studio al variare della fluensa ed, anche in questo caso, si è riscontrata una risposta differente per le due frequenze: l'amplitude mode della CDW risulta soppresso per fluenze maggiori di $5.09\ \text{mJ}/\text{cm}^2$, mentre le vibrazioni rapide mostrano una crescita lineare con la fluensa anche per valori superiori.

Successivamente il parametro su cui si è andati ad agire è stata la temperatura: si è constatata l'assenza di qualsiasi forma di oscillazione coerente per $T=300\ \text{K}$.

Per temperature prossime a quella critica, il modo a 1.4 THz si estingue gradualmente, mentre quello a 3.7 THz risulta ancora apprezzabile fino alla temperatura di $T=105\ \text{K}$, per un'energia di pompa di 225 meV.

A partire da questi dati, si afferma che le oscillazioni di alta frequenza non siano legate 1:1 con il fonone della *charge density wave*, perché presentano un comportamento distinto in temperatura e fluensa.

Un'ulteriore considerazione che si avanza riguarda una potenziale correlazione tra la sparizione dell'amplitude mode a 3.7 THz con la presenza della gap energetica della CDW: potrebbero aprirsi degli ulteriori canali dissipativi, che prevalgono rispetto al fonone coerente di alta frequenza, ma per accertarlo è necessario condurre ulteriori studi.

Capitolo 5

Conclusioni

Il caso scientifico di questa tesi è stato lo studio di un campione di ScV_6Sn_6 , metallo kagome appartenente alla famiglia 166 dei ternari. L'interesse per questo materiale origina nella sua esibizione di transizioni di *charge density wave*, al di sotto di una temperatura critica $T_C = 90$ K, unico nella sua categoria di kagome.

Per investigarne le proprietà si è fatto uso di tecniche spettroscopiche risolte in tempo: nello specifico con il metodo *pump and probe*, che consiste nell'invio di due brevi impulsi laser a tempi ravvicinati, a scopo di eccitare e, successivamente, sondare la risposta del campione.

Il set-up prevedeva una pompa operante tra 4.5 e 20 nm (276 meV e 62 meV), nella regione del medio-infrarosso, ad elevata fluensa, mentre il *probe* era costituito da un fascio di luce bianca supercontinua, nello spettro visibile, ad intensità minore. La risoluzione temporale era delle decine di femtosecondi.

Infine, si è scelto di acquisire i dati di riflettività del campione, verificando l'evoluzione temporale dell'intensità del segnale, scomposto nelle sue lunghezze d'onda.

A partire da studi precedentemente compiuti sullo ScV_6Sn_6 e sulla sua CDW, ci si è posto come obiettivo l'ampliamento della conoscenza riguardante la transizione di *charge density wave* in tale materiale. Suddetti studi hanno dimostrato che la fase di CDW è accompagnata dalla presenza di un amplitude mode alla frequenza di 1.4 THz [16], che porta ad una variazione coerente della densità elettronica, per cui si attendeva di riprodurre la misurazione.

La presenza dell'amplitude mode fononico è stata confermata dalle misure esposte nella presente tesi, ma si è osservato un modo di vibrazione secondario del cristallo alla frequenza di 3.7 THz.

Per verificare l'eventuale legame di queste vibrazioni con la CDW, il cristallo è stato studiato in funzione dell'energia di pompa, della fluensa incidente e della temperatura.

A $T=11$ K, il campione ha esibito una risposta con modi di vibrazione a 1.4 THz e a 3.7 THz per ogni valore energetico impostato, tranne che per $h\nu_{pump} = 250$ meV, energia per la quale non si è mai stati in grado di visualizzare delle oscillazioni ad alta frequenza, a prescindere dalle condizioni sperimentali.

Dagli studi in fluensa, si evince una relazione di linearità tra quest'ultima, almeno per i valori testati, mentre il modo secondario, a differenza dell'amplitude mode della CDW, collassa al di sopra di una soglia di fluensa pari a 5.09 mJ/cm², per il *quench* della CDW.

Per quanto riguarda l'andamento in temperatura, il phonon mode a 1.4 THz tende a scomparire già qualche decina di gradi al di sotto della temperatura critica, probabilmente per effetti di surriscaldamento localizzato nell'area di incidenza del fascio sul campione, mentre, in particolare per alcuni valori energetici della pompa, le vibrazioni a 3.7 THz persistono anche a temperature

superiori ai $T=90$ K.

Tuttavia, non si individua alcuna oscillazione coerente compiendo misure a temperatura ambiente, ciò implica l'esistenza di una soglia termica anche per il modo secondario.

La causa di queste oscillazioni più rapide non è ancora compresa ed, evidentemente, non si può collegare direttamente alla *charge density wave*.

Una potenziale origine dell'eccitazione osservata potrebbe risiedere nella presenza di un modo a due fononi - un'oscillazione che coinvolge due fononi dotati di vettori d'onda opposti - che si manifesta comunemente in presenza di un forte accoppiamento elettrone-fonone nei pressi del vettore della CDW. Tale modo è stato osservato nello SeV_6Sn_6 da Yong Hu et al. in [4] tramite spettroscopia Raman. Tuttavia, tali misure evidenziano anche la presenza di un ulteriore modo vibrazionale E_{2g} a frequenze che potrebbero essere comparabili con quelle del modo osservato nei nostri dati.

Per concludere, il fonone a 3.7 THz qui osservato tramite tecniche ottiche risolte in tempo, verrà ulteriormente studiato utilizzando anche con tecniche di spettroscopia Raman. Questo potrebbe dare delucidazioni sul suo ruolo nel guidare o mediare la CDW e, più in generale, chiarire l'interazione tra i gradi di libertà elettronici e vibrazionali, per aprire nuove prospettive sulla comprensione dei metalli kagome.

Appendice A

Appendice

Le informazioni qui contenute sono tratte in larga parte dalle spiegazioni presenti in [7] e [13].

A.1 Introduzione ai cristalli e al reticolo cristallino

In un solido cristallino, gli atomi sono disposti in un reticolo, detto "di Bravais", composto da celle, che, ripetute, portano alla formazione della sua struttura periodica, come dei blocchi costruttivi. Gli infiniti punti che descrivono tali celle compongono il lattice, che si può scrivere come un insieme di combinazioni lineari dei vettori di una base detta di "di lattice".

Gli atomi di un cristallo, sebbene siano vincolati al reticolo, strutturalmente presentano piccole vibrazioni: classicamente, si ipotizza che gli atomi siano analoghi a piccole masse collegate da molle, in una sorta di catena armonica, e sottoposti ad un potenziale quadratico. Segue una trattazione di tale modello, ristretto ad una dimensione: in tre dimensioni è analoga, sviluppandosi solo su tre piani di oscillazione, anziché uno.

Sia il potenziale quadratico unidimensionale pari a:

$$V(x) = \sum_i \frac{\kappa}{2} (\delta x_{i+1} - \delta x_i)^2 \quad (\text{A.1})$$

con κ costante elastica della "molla".

In una dimensione, definendo la variabile $\delta x_n = x_n - x_n^{eq}$ dello spostamento dell'atomo rispetto alla sua posizione di equilibrio, si risolve l'equazione del moto

$$m(\ddot{\delta x}_n) = F_n = -\frac{\partial V}{\partial x_n} = \kappa(\delta x_{n+1} + \delta x_{n-1} - 2\delta x_n) \quad (\text{A.2})$$

e si ottiene, per ansatz, che le oscillazioni saranno del tipo

$$\delta x_n = A e^{i(\omega t - k n a)} \quad (\text{A.3})$$

dove a rappresenta la "costante di lattice", ossia la distanza tra gli atomi quando si trovano a riposo. Sostituendo quest'ultima espressione in eq. A.2, la relazione di dispersione risulta essere:

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \sin\left(\frac{k a}{2}\right) \right| \quad (\text{A.4})$$

È rilevante notare l'insita periodicità dell'ampiezza rispetto al vettore d'onda k , dovuta al seno: è una funzione pari, di periodo $2\pi/a$.

Tuttavia, su scale atomiche, è più appropriato riferirsi a dei calcoli quantistici: per cui, si fa una conversione da un sistema classico, con un modo normale alla frequenza ω , ad un oscillatore armonico quantistico, con autostati energetici pari a $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$.

Si noti che, dato un vettore d'onda k , è possibile associarvi una moltitudine di autostati, tramite la dipendenza $\omega(k)$ della frequenza: lo stato ad energia minore è il "ground state", per $n = 0$. Per raggiungere energie ed ampiezze di oscillazione superiori si ha un incremento energetico unitario, pari a $\hbar\omega(k)$: un quanto discreto di oscillazione è noto come "fonone", in modo analogo alla definizione del fotone come quanto di luce.

Riprendendo quanto detto prima sul reticolo diretto di Bravais, si va a definire un "reticolo reciproco", che agisce sullo spazio dei vettori d'onda \mathbf{k} , o, equivalentemente, sullo spazio dei momenti: risulta essere uno strumento importante, poiché, se il sistema possiede una periodicità a nello spazio reale, nello spazio reciproco risulterà periodico come $\frac{2\pi}{a}$. Nello spazio reciproco, la cella unitaria è nota come "zona di Brillouin".

A.2 Struttura a bande

Nella sezione precedente ci si è concentrati sul moto degli atomi, mentre adesso il focus è sugli elettroni e le loro onde.

Innanzitutto, è ragionevole assumere che gli elettroni presenti nel solido siano sottoposti ad un potenziale di tipo periodico, data la struttura del reticolo cristallino.

Il comportamento degli elettroni si può descrivere tramite il metodo del *tight binding*: in tale modello si ipotizza che gli elettroni si trovino strettamente legati ai propri atomi di appartenenza e che abbiano interazioni limitate con ciò che li circonda.

Come conseguenza, le funzione d'onda elettronica risulta approssimabile all'orbitale atomico, che è l'autofunzione ottenuta dalla soluzione dell'equazione di Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$ per l'Hamiltoniana

$$\hat{H} = \hat{K} + \sum_j \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (\text{A.5})$$

dell'atomo, dove $\hat{K} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ è l'energia cinetica e \hat{V} rappresenta il potenziale coulombiano che media l'interazione tra l'elettrone nella posizione \mathbf{r} ed il nucleo nella posizione \mathbf{R}_j .

L'elemento di matrice associato è $H_{n,m} = \epsilon_0\delta_{n,m} - t(\delta_{n+1,m} + \delta_{n-1,m})$, dove ϵ_0 è l'energia dell'elettrone, data dalla somma dell'energia dovuta all'interazione con il "proprio" nucleo e con gli altri. Il parametro t presente nell'equazione è il termine di *hopping*, che permette lo spostamento spaziale dell'elettrone e che aumenta in funzione della vicinanza degli orbitali atomici.

Anche in questo caso si utilizza il metodo dell'ansatz per giungere all'espressione dello spettro energetico elettronico

$$E = \epsilon_0 - 2t\cos(ka) \quad (\text{A.6})$$

che risulta periodica in $k \rightarrow k + \frac{2\pi}{a}$, come eq. A.4.

Il range energetico descritto dall'equazione di cui sopra costituisce una "banda", ossia i valori energetici permessi, e si può rappresentare come un ramo connesso della curva di dispersione. Sebbene le bande energetiche siano continue in \mathbf{k} , gli stati sono discreti, nel senso che è presente un gap tra una banda e l'altra: per passare da una all'altra è necessaria una variazione di numeri quantici e quindi di stato.

A questo risultato si è giunti utilizzando il *tight binding*, tuttavia è possibile trarre le stesse conclusioni tramite il modello ad elettroni liberi.

Infatti, in un intorno del minimo energetico, la curva si può approssimare ad una parabola: ci

si può quindi ricondurre ad un'Hamiltoniana del tipo $\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m^*} = \frac{(\hbar\mathbf{k})^2}{2m^*}$, ponendo m^* pari alla massa elettronica efficace, dipendente dal termine di *hopping*.

Il numero di elettroni presenti in una banda determina le proprietà del materiale: se il riempimento degli stati della banda è completo, esso è un isolante, perché la mobilità elettronica è limitata, altrimenti può essere un conduttore.

Bibliografia

- [1] Hasitha W Suriya Arachchige, William R Meier, Madalynn Marshall, Takahiro Matsuo-ka, Rui Xue, Michael A McGuire, Raphael P Hermann, Huibo Cao, and David Mandrus. Charge density wave in kagome lattice intermetallic scv6sn6. *Physical Review Letters*, 129(21):216402, 2022.
- [2] Domenico Di Sante, Chiara Bigi, Philipp Eck, Stefan Enzner, Armando Consiglio, Ganesh Pokharel, Pietro Carrara, Pasquale Orgiani, Vincent Polewczyk, Jun Fujii, et al. Flat band separation and robust spin berry curvature in bilayer kagome metals. *Nature Physics*, 19(8):1135–1142, 2023.
- [3] Joel Hazan. Ultrafast pump-probe spectroscopy in the ultra violet wavelength region. Master’s thesis, Politecnico di Milano, 2017/2018.
- [4] Yong Hu, Junzhang Ma, Yinxiang Li, Yuxiao Jiang, Dariusz Jakub Gawryluk, Tianchen Hu, Jérémie Teyssier, Volodymyr Multian, Zhouyi Yin, Shuxiang Xu, et al. Phonon promoted charge density wave in topological kagome metal scv6sn6. *Nature communications*, 15(1):1658, 2024.
- [5] Mingu Kang, Shiang Fang, Jeong-Kyu Kim, Brenden R Ortiz, Sae Hee Ryu, Jimin Kim, Jonggyu Yoo, Giorgio Sangiovanni, Domenico Di Sante, Byeong-Gyu Park, et al. Two-fold van hove singularity and origin of charge order in topological kagome superconductor csv3sb5. *Nature Physics*, 18(3):301–308, 2022.
- [6] Mingu Kang, Shiang Fang, Jonggyu Yoo, Brenden R Ortiz, Yuzki M Oey, Jonghyeok Choi, Sae Hee Ryu, Jimin Kim, Chris Jozwiak, Aaron Bostwick, et al. Charge order landscape and competition with superconductivity in kagome metals. *Nature Materials*, 22(2):186–193, 2023.
- [7] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [8] A Korshunov, H Hu, D Subires, Y Jiang, D Călugăru, X Feng, A Rajapitamahuni, C Yi, S Roychowdhury, MG Vergniory, et al. Softening of a flat phonon mode in the kagome scv6sn6. *Nature communications*, 14(1):6646, 2023.
- [9] Hong Li, Siyu Cheng, Ganesh Pokharel, Philipp Eck, Chiara Bigi, Federico Mazzola, Giorgio Sangiovanni, Stephen D Wilson, Domenico Di Sante, Ziqiang Wang, et al. Spin berry curvature-enhanced orbital zeeman effect in a kagome metal. *Nature Physics*, pages 1–7, 2024.
- [10] Man Li, Qi Wang, Guangwei Wang, Zhihong Yuan, Wenhua Song, Rui Lou, Zhengtai Liu, Yaobo Huang, Zhonghao Liu, Hechang Lei, et al. Dirac cone, flat band and saddle point in kagome magnet ymn6sn6. *Nature communications*, 12(1):3129, 2021.

- [11] Angela Montanaro. *Non-equilibrium response of quantum materials to resonant low-energy electronic phot-excitations*. PhD thesis, Università degli Studi di Trieste, 2020/2021.
- [12] K Rosnagel. On the origin of charge-density waves in select layered transition-metal dichalcogenides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(21):213001, 2011.
- [13] Steven H. Simon. *The Oxford Solid State Basics*. Oxford University Press, 2013.
- [14] Enrico Sindici. Studio delle dinamiche ultraveloci della banda di charge transfer in La_2CuO_4 tramite esperimenti di pump&probe. Bachelor's thesis, Università degli Studi di Trieste, 2011/2012.
- [15] Giovanni Tartaglia. Studio dinamico delle eccitazioni a bassa energia in un campione di $RbNiF_3$. Bachelor's thesis, Università degli Studi di Trieste, 2022/2023.
- [16] Manuel Tuniz, Armando Consiglio, Denny Puntel, Chiara Bigi, Stefan Enzner, Ganesh Pokharel, Pasquale Orgiani, Wibke Bronsch, Fulvio Parmigiani, Vincent Polewczyk, et al. Dynamics and resilience of the unconventional charge density wave in ScV_6Sn_6 bilayer kagome metal. *Communications Materials*, 4(1):103, 2023.
- [17] Xitong Xu, Jia-Xin Yin, Wenlong Ma, Hung-Ju Tien, Xiao-Bin Qiang, PV Sreenivasa Reddy, Huibin Zhou, Jie Shen, Hai-Zhou Lu, Tay-Rong Chang, et al. Topological charge-entropy scaling in kagome chern magnet $TbMn_6Sn_6$. *Nature communications*, 13(1):1197, 2022.
- [18] Jia-Xin Yin, Biao Lian, and M Zahid Hasan. Topological kagome magnets and superconductors. *Nature*, 612(7941):647–657, 2022.
- [19] He Zhao, Hong Li, Brenden R Ortiz, Samuel ML Teicher, Takamori Park, Mengxing Ye, Ziqiang Wang, Leon Balents, Stephen D Wilson, and Ilija Zeljkovic. Cascade of correlated electron states in the kagome superconductor CaV_3Sb_5 . *Nature*, 599(7884):216–221, 2021.