



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TRIESTE

Dipartimento di Fisica
CORSO DI LAUREA IN FISICA
TESI DI LAUREA

Controllo della risposta non lineare in
cristalli di SrTiO_3

Laureando:
Daniele Gallerio

Relatore:
Prof. Daniele Fausti

Correlatore:
Dott.ssa Shahla Yasmin
Mathengattil

ANNO ACCADEMICO 2023-2024

Indice

Introduzione	4
1 Interazione luce-materia nelle cavità ottiche	7
1.1 Elettrodinamica quantistica	7
1.2 Cavità ottiche	8
1.2.1 Interferometro di Fabry-Perot	8
1.2.2 Funzione di Airy	8
1.2.3 Fattore di qualità	10
2 Apparato sperimentale	13
2.1 Cavità ottica	13
2.1.1 Design della cavità	13
2.1.2 Alloggio campione	14
2.2 Spettroscopia terahertz	15
2.2.1 Generazione radiazione terahertz	15
2.2.2 Detezione terahertz	17
2.2.3 Spettrometro terahertz	19
2.3 Caraterizzazione della cavità ottica	20
3 Risultati	21
3.1 Campione	21
3.1.1 Proprietà fisiche	21
3.1.2 Eccitazione modo “soft”	23
3.2 Misure fuori cavità	24
3.2.1 Dipendenza dalla temperatura	24
3.2.2 Dipendenza dall’intensità	25
3.3 Misure in cavità	27
3.3.1 Non linearità all’interno della cavità	27
3.3.2 Trasmissione a basse intensità	29
Conclusioni	31

Introduzione

L'utilizzo di cavità ottiche, ovvero sistemi ottici controllati in cui viene immessa luce, è relativamente recente. Edward Mills Purcell, premio Nobel nel 1953, fu uno dei primi a lavorare con le cavità ottiche e, a partire dal 1946, scoprì molte proprietà innovative tramite l'uso di esse. Una delle proprietà più importanti da lui scoperte fu l'effetto Purcell [1], ovvero la possibilità di modificare i tempi tipici dell'emissione spontanea di un emettitore quando esso viene posto in una cavità risonante.

Un paio di decenni prima delle scoperte di Purcell una nuova teoria fu formulata da Paul Dirac a seguito dei risultati ottenuti nello studio dell'emissione spontanea degli atomi [2]: l'elettrodinamica quantistica (QED). L'elettrodinamica quantistica spiega le interazioni tra le particelle cariche con il campo elettrico utilizzando contemporaneamente la meccanica quantistica e la relatività generale. A seguito delle scoperte di Purcell nacque l'elettrodinamica quantistica in cavità (cQED) che sfrutta le proprietà della QED all'interno del contesto delle cavità ottiche.

L'obbiettivo di questa tesi è lo studio delle risposte non lineari di un cristallo di titanato di stronzio (SrTiO_3). In particolare abbiamo studiato come la risposta non lineare del materiale soggetto ad impulsi ultracorti nel regime del terahertz cambia quando il materiale è inserito in cavità ottica (tra due specchi).

Nel primo capitolo viene introdotto il tipo di cavità ottica utilizzata in laboratorio, ovvero l'interferometro di Fabry-Perot. Vengono quindi ricavate le proprietà fondamentali della cavità quali la legge di Airy, determinante per la comprensione dei risultati, e il fattore di merito, che determina la vita del fotone all'interno della cavità ottica.

Nel secondo capitolo viene descritto l'apparato sperimentale utilizzato, dando particolare interesse alle proprietà fisiche della cavità ottica usata in laboratorio, il metodo di generazione degli impulsi terahertz e il metodo di detezione.

L'ultimo capitolo è dedicato ad una breve descrizione del campione e delle sue proprietà utili al fine di questa tesi. Infine vengono inseriti i risultati ottenuti in assenza e presenza della cavità ottica per la descrizione della non linearità manifestata dal campione.

Capitolo 1

Interazione luce-materia nelle cavità ottiche

La presenza della cavità ottica modifica le condizioni al contorno del campo elettromagnetico, per questo motivo inserire un materiale all'interno di una cavità ottica potrebbe cambiarne alcune sue proprietà.

In questo capitolo viene inizialmente discussa la teoria dell'elettrodinamica quantistica (QED) e dell'elettrodinamica quantistica in cavità (cQED). Successivamente vengono descritte le cavità ottiche e le loro proprietà più importanti.

1.1 Elettrodinamica quantistica

L'elettrodinamica quantistica (QED) è la teoria che descrive le interazioni elettromagnetiche tra fotoni e particelle cariche. La QED è una delle migliori teorie fisiche fondamentali di cui siamo in possesso ed è la prima teoria che mostra un accordo tra la meccanica quantistica e la relatività generale [3]. La teoria QED riesce a spiegare un grande range di fenomeni: dall'anomalia del momento magnetico dell'elettrone [4] ai fenomeni di scattering, assorbimento ed emissione di fotoni da parte di atomi. Con il tempo si è imposta come base per altre teorie, che, assieme alla relatività generale, formano il nucleo della fisica moderna. Un esempio di questo è l'estensione della QED a sistemi più complessi, come le cavità ottiche, dando luogo all'elettrodinamica quantistica in cavità (cQED).

La cQED è lo studio dell'interazione tra la radiazione elettromagnetica in ambienti ottici altamente controllati. Gli effetti osservabili in tali sistemi sono molteplici: la modifica dei tempi di emissione spontanea di un atomo [1], la variazione dei loro livelli energetici [5] e, come evidenziato in questa tesi, il passaggio da uno stato paraelettrico ad uno ferroelettrico all'interno di un materiale.

1.2 Cavità ottiche

Una cavità ottica è un arrangiamento di componenti ottiche, che portano la luce a percorrere un percorso predefinito. In questo capitolo verrà descritto il tipo di cavità ottica usata in laboratorio, la funzione di Airy e il fattore di merito.

1.2.1 Interferometro di Fabry-Perot

La cavità ottica usata in laboratorio è un interferometro di Fabry-Perot, ovvero due specchi piani e paralleli posti ad una distanza variabile l . Questa è la cavità ottica di più semplice costruzione in quanto necessita solamente di due componenti ottiche, difatti fu costruita per la prima volta alla fine del 1800 [6]. La luce immessa all'interno della cavità viene continuamente riflessa dagli specchi, idealmente, per un tempo infinito. Nella realtà, invece, non è possibile costruire uno specchio perfettamente riflettente, quindi parte della radiazione elettromagnetica viene trasmessa attraverso entrambi gli specchi. Quindi in un interferometro di Fabry-Perot reale viene trattenuta la gran parte della radiazione immessa e la restante esce dal sistema attraverso gli specchi, lateralmente oppure assorbita da particelle presenti.

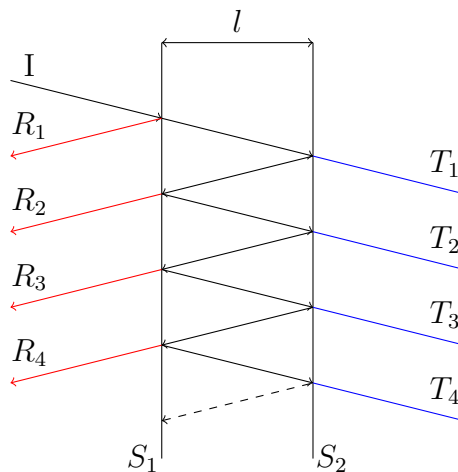


Figura 1.1: Interferometro di Fabry-Perot.

1.2.2 Funzione di Airy

Consideriamo un interferometro di Fabry-Perot, in cui gli specchi abbiano un'alta riflettanza $R \equiv r^2$, inserito all'interno di un mezzo di indice di rifrazione n . Un alto coefficiente di riflessione r fa sì che le onde riflesse abbiano un'ampiezza significativa, e, quindi, non possano essere ignorate. Consideriamo che il raggio di

luce attraverso il primo specchio con un angolo pari a θ ; la differenza del tratto percorso tra due raggi adiacenti nel materiale è :

$$\Lambda = 2nl \cos \theta \quad (1.1)$$

con l distanza tra i due specchi [6].

La differenza di cammino percorso Λ , impone alla fase dell'onda incidente $e^{i\omega t}$ l'aggiunta di una componente $\delta = k_0\Lambda$, con $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$; onde successive avranno uno sfasamento equivalente a $2\delta, 3\delta, \dots$. Andando a considerare l'insieme di onde rifratte e trasmesse otteniamo l'irradianza riflessa e quella trasmessa:

$$\begin{aligned} I_r &= I_i \frac{[2r/(1-r^2)]^2 \sin^2(\delta/2)}{1 + [2r/(1-r^2)]^2 \sin^2(\delta/2)} \\ I_t &= I_i \frac{1}{1 + [2r/(1-r^2)]^2 \sin^2(\delta/2)} \end{aligned} \quad (1.2)$$

da cui si nota che giustamente $I_i = I_r + I_t$. Introduciamo il coefficiente di finesse:

$$F \equiv \left(\frac{2r}{1-r^2} \right)^2 \equiv \frac{4R}{(1-R)^2} \quad (1.3)$$

tramite il quale possiamo riscrivere le equazioni 1.2:

$$\frac{I_r}{I_i} = \frac{F \sin^2(\delta/2)}{1 + F \sin^2(\delta/2)} \quad (1.4)$$

e

$$\frac{I_t}{I_i} = \frac{1}{1 + F \sin^2(\delta/2)} \quad (1.5)$$

Quest'ultima prende il nome di funzione di Airy (figura 1.2).

Facilmente si vede che la funzione di Airy vale 1 per $\delta = 2m\pi$, e ricordando che $\delta = k_0\Lambda \equiv \frac{2\pi}{\lambda} 2nl \cos \theta$, si ha completa trasmissione quando $m\lambda = 2nl \cos \theta \equiv \Lambda$.

Ha invece minimo quando $\delta = (2m+1)\pi$, ovvero $(m+1/2)\lambda = 2nl \cos \theta \equiv \Lambda$.

Nel nostro caso la radiazione ha un'angolo $\theta \approx 0^\circ$ e $n \approx 1$, per cui la funzione di Airy ha massimo per $\lambda \approx \frac{2l}{m}$ e minimo per $\lambda \approx \frac{2l}{m+1/2}$.

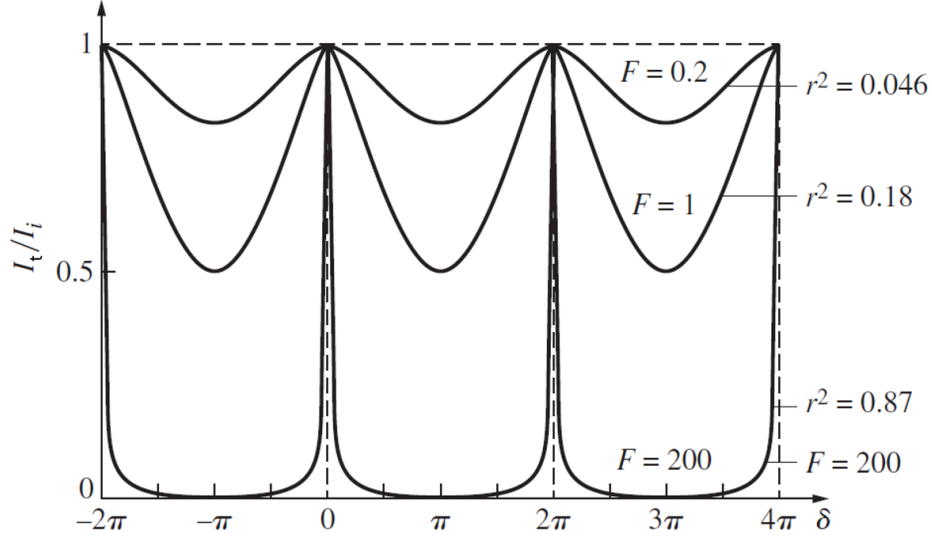


Figura 1.2: Legge di Airy a differenti valori del coefficiente di finesse F [6].

La larghezza a mezza altezza (FWHM) dei picchi di trasmissione è $\gamma \equiv 2\delta_{1/2}$, dove la fase $\delta_{1/2}$ è tale che

$$\frac{1}{2} = \frac{1}{1 + F \sin^2(\delta_{1/2}/2)} \quad (1.6)$$

dalla quale

$$\delta_{1/2} = 2 \sin^{-1}(1/\sqrt{F}) \approx 2/\sqrt{F} \quad (1.7)$$

per valori di F grandi. Si ottiene $\gamma = 4/\sqrt{F}$. Il rapporto tra la distanza tra due massimi e la larghezza a mezza altezza prende il nome di finesse:

$$\mathcal{F} = \frac{2\pi}{\gamma} = \frac{\pi\sqrt{F}}{2} \equiv \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (1.8)$$

1.2.3 Fattore di qualità

Un parametro fondamentale per le cavità ottiche è il fattore di qualità Q , o fattore di merito, definito come il rapporto tra l'energia immagazzinata nella cavità ottica e l'energia persa in un ciclo di oscillazione moltiplicato 2π [7]. L'energia immagazzinata è data da $h\nu\phi(t)$ e l'energia persa per ciclo è $-h(\partial\phi/\partial t)$ dove h è la costante di Planck, ν è la frequenza della cavità e $\phi(t)$ è il numero di fotoni interni alla cavità al tempo t . Otteniamo quindi:

$$Q = -\frac{2\pi\nu\phi(t)}{\partial\phi/\partial t} \quad (1.9)$$

Per chiarire il ruolo del fattore di qualità possiamo pensare all'esperimento ideale in cui supponiamo di poter inserire un determinato numero di fotoni (ϕ_0) nel modo di cavità. Il numero di fotoni all'interno della cavità decresce secondo la legge esponenziale di decadimento $\phi(t) = \phi_0 e^{-t/\tau_c}$ a causa di vari fattori tra cui gli specchi non perfettamente riflettenti o non perfettamente allineati e la presenza di particelle tra gli specchi. Sfruttando la legge esponenziale di decadimento otteniamo:

$$Q = -\frac{2\pi\nu}{-1/\tau_c} \frac{\phi_0 e^{-t/\tau_c}}{\phi_0 e^{-t/\tau_c}} = \frac{2\pi\nu}{1/\tau_c} = 2\pi\nu\tau_c \quad (1.10)$$

τ_c è il tempo di vita media del fotone all'interno della cavità. Si nota come il fattore di qualità di una cavità ottica giochi un ruolo fondamentale per la permanenza del fotone all'interno di essa.

Indichiamo con I_0 l'intensità iniziale del campo, $R_1 = R_2 = R$ le riflettività degli specchi, L_e il percorso fatto dalla luce tra i due specchi e L_i la frazione di perdita interna per passaggio dovuta a fenomeni come assorbimento, diffrazione, scattering, L'intensità della radiazione dopo aver compiuto un ciclo è

$$I(\tau_R) = I_0 R^2 (1 - L_i)^2 = I_0 e^{-2\gamma} \quad (1.11)$$

$\tau_R = 2L_e/c$ tempo impiegato dalla luce per percorrere un ciclo, $\gamma = \gamma_R + \gamma_i$ è la perdita logaritmica ad ogni passaggio, dove $\gamma_R = -\ln(R)$ e $\gamma_i = -\ln(1 - L_i)$ sono rispettivamente i contributi dati dalla riflettività e perdita interna. Dalla legge esponenziale di decadimento abbiamo che $I(\tau_R) = I_0 e^{-\tau_R/\tau_c}$, assieme all'equazione 1.11 otteniamo il tempo di vita media del fotone all'interno della cavità:

$$\tau_c = \frac{\tau_R}{2\gamma} = \frac{L_e}{c\gamma} \quad (1.12)$$

Avendo calcolato τ_c , conosciamo l'andamento del campo elettrico all'interno della cavità: $E(t) = E_0 e^{-t/2\tau_c} e^{i\omega t}$ con $\omega = 2\pi\nu$. Facendo la trasformata di Fourier del campo elettrico per tempi positivi, otteniamo una curva Lorentziana nello spettro della potenza in funzione di ω la cui larghezza a mezza altezza è data da

$$\Delta\nu_c = \frac{1}{2\pi\tau_c} \quad (1.13)$$

Unendo le equazioni 1.10 e 1.13 otteniamo

$$Q = \frac{\nu}{\Delta\nu_c} \quad (1.14)$$

Capitolo 2

Apparato sperimentale

La cavità ottica svolge un ruolo cruciale all'interno dell'interazione radiazione-materia, quindi deve essere progettata in maniera tale da sfruttare al meglio le sue proprietà. Nella prima parte del capitolo viene dunque descritta la cavità ottica utilizzata in laboratorio.

Fondamentali sono anche la generazione della radiazione sfruttata e la lettura della misura finale, che vengono descritte nella seconda parte del capitolo, assieme all'intero apparato sperimentale.

Infine viene presentata la caratterizzazione della cavità ottica, ovvero una spiegazione di come viene preparata per la misura e come variano i risultati in base alle sue proprietà.

2.1 Cavità ottica

2.1.1 Design della cavità

La cavità ottica utilizzata in laboratorio è composta da due specchi movibili in mezzo ai quali è posizionato il campione (2.1A) [8].

Gli specchi sono composti da un substrato di quarzo cristallino spesso 2 mm su cui sono presenti uno strato spesso 2 nm di titanio e, esternamente, uno strato di 10 nm di oro; sono semiriflettenti avendo una trasmittività pari al 20% nelle frequenze dei terahertz. Ogni specchio si muove grazie a tre attuatori piezoelettrici che permettono uno spostamento totale di 7 mm con incremento minimo di 50 nm e risoluzione di 5 nm. Il movimento indipendente di ogni attuatore garantisce il possibile allineamento sia orizzontale che verticale dei due specchi, in modo tale da renderli paralleli tra di loro. Il movimento sincrono e uguale dei tre attuatori permette, invece, la traslazione dello specchio; grazie a questo è quindi possibile variare la larghezza della cavità ottica e, quindi, la sua frequenza fondamentale.

Gli specchi sono montati su dei supporti di rame e connessi al dito freddo del criostato tramite dei cavi di rame. Gli attuatori piezoelettrici lavorano in un range di temperatura tra 283 K e 313 K, quindi vengono termicamente isolati dagli specchi tramite dischi PEEK, che mantengono l'allineamento degli specchi nel range di temperature interessato in quanto hanno un basso coefficiente di espansione. L'intera cavità ottica viene posata sotto vuoto per minimizzare le interazioni tra la luce e l'aria.

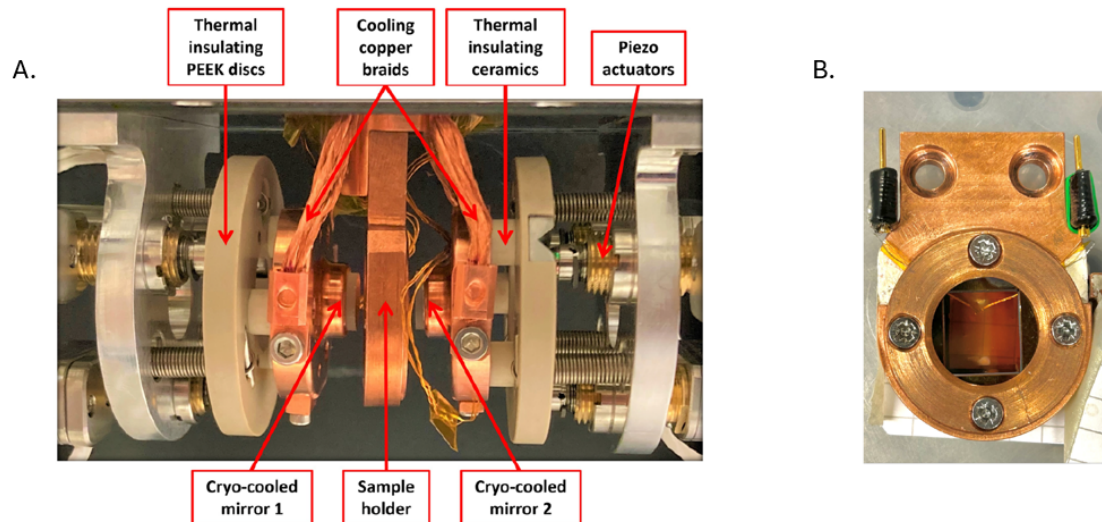


Figura 2.1: A) Setup cavità ottica. B) Alloggio campione [9].

2.1.2 Alloggio campione

Anche il campione è montato in un supporto di rame, che in questo caso è direttamente collegato al dito freddo del criostato. Il campione è inserito all'interno di due membrane di nitruro di silicio, dalla dimensione di $11 \times 11 \text{ mm}^2$ e spesse $2 \mu\text{m}$, completamente trasparenti alla radiazione terahertz e supportate da un sostegno di silicone spesso $500 \mu\text{m}$ di area $13 \times 13 \text{ mm}^2$ (2.1B).

Essendo il campione inserito all'interno di due membrane di nitruro di silicio, esso non è a diretto contatto con il dito freddo del criostato. Il nitruro di silicio ha bassa conduzione di calore, per questo motivo non può essere utilizzata la misura della temperatura del dito freddo come riferimento, ma vi è la necessità di misurare direttamente la temperatura del campione. Questo è possibile grazie all'inserimento di una termocoppia tra la membrana e il campione, che quindi misura la temperatura di quest'ultimo (figura 2.1B) [9].

2.2 Spettroscopia terahertz

2.2.1 Generazione radiazione terahertz

Gli impulsi terahertz sono generati grazie ad una tecnica chiamata rettificazione ottica [10] usando mezzi con risposta non lineare (LiNbO₃) e brevissimi impulsi laser.

Per un mezzo lineare la polarizzazione è data da:

$$P(t) = \epsilon_0 \chi E(t)$$

con ϵ_0 costante dielettrica del vuoto, χ suscettività elettrica ed E campo elettrico. Nel caso di un mezzo non lineare la polarizzazione indotta può essere espansa in serie di Taylor utilizzando termini di ordine superiore della suscettività elettrica. La formula della polarizzazione al secondo ordine nell'espansione di Taylor è:

$$P(t) = \epsilon_0 \chi E(t) + \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi^{(2)} E(t)^2 \quad (2.1)$$

dove $\chi^{(2)}$ è il secondo ordine della suscettività elettrica.

Questa formula è spesso riscritta come:

$$P(t) = \epsilon_0 \chi E(t) + 2dE(t)^2 \quad (2.2)$$

con d che prende il nome di coefficiente non lineare.

Consideriamo il caso in cui il campo elettrico sia composto da due frequenze diverse:

$$E(t) = E_1 \cos(\omega_1 t) + E_2 \cos(\omega_2 t) \quad (2.3)$$

Nell'equazione 2.2 saranno presenti termini di frequenza 0, $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1 + \omega_2$ e $\omega_1 - \omega_2$. La componente $\omega_1 - \omega_2$ induce una polarizzazione:

$$P(t) = dE_1 E_2 \cos((\omega_1 - \omega_2)t) \quad (2.4)$$

Questo è il processo alla base della generazione delle frequenze terahertz tramite rettificazione ottica; nel nostro caso le differenti frequenze sono le varie componenti spettrali nell'impulso laser utilizzato. La derivata seconda della polarizzazione generata dalla somma di tutte le polarizzazioni ottenute tramite l'equazione 2.4 è la responsabile della generazione delle frequenze terahertz: $E_{THz}(t) = \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}$.

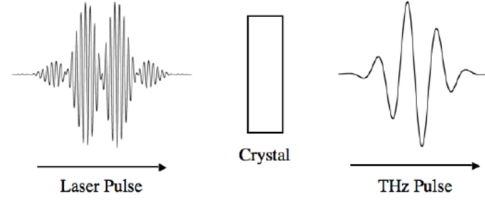


Figura 2.2: Generazione radiazione TeraHertz [11].

I campi terahertz generati dal LiNbO_3 sono più forti rispetto a quelli generati da altri cristalli non lineari come ZnTe , GaP e GaSe , ma è presente una grande differenza tra l'indice di rifrazione di gruppo n_{gr} e quello delle onde terahertz n_{THz} che causano una generazione di onde terahertz non in fase. Per risolvere questo problema il fronte d'onda incidente viene ruotato di un angolo

$$\gamma = \arccos\left(\frac{n_{gr}}{n_{THz}}\right) \quad (2.5)$$

dove l'indice di rifrazione di gruppo è

$$n_{gr} = n - \lambda_0 \frac{dn}{d\lambda_0} \quad (2.6)$$

e quello delle onde terahertz è

$$n_{THz} = A + B\nu^2 + C\nu^4 \quad (2.7)$$

con n indice di rifrazione, λ_0 lunghezza d'onda centrale, ν frequenza (cm^{-1}) e A,B,C coefficienti.

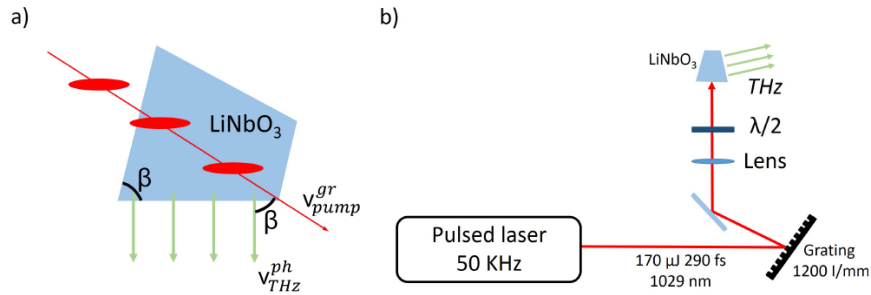


Figura 2.3: a) Cristallo di LiNbO_3 con $\beta \equiv \gamma$. b) Setup della generazione della radiazione terahertz [9].

La rotazione del fronte d'onda di angolo γ viene generata dalla presenza di un reticolo di diffrazione. L'equazione di diffrazione del reticolo è:

$$\sin \theta_i = \frac{\lambda_0}{d} - \sin \theta_d \quad (2.8)$$

con θ_i angolo di incidenza, θ_d angolo di diffrazione e d distanza tra le fenditure del reticolo. Un sistema di lenti viene utilizzato per collimare la luce all'interno del cristallo non lineare, quindi viene introdotto α fattore di magnificazione. All'interno del cristallo non lineare si avrà $\lambda_0 = \lambda/n_{gr}$, quindi l'angolo del fronte d'onda generato dal reticolo di diffrazione all'interno del cristallo è:

$$\gamma = \arctan \frac{\lambda}{n_{gr} \alpha d \cos \theta_d} \quad (2.9)$$

Per garantire un'entrata ed uscita perpendicolare della radiazione nel cristallo non lineare, esso è stato tagliato in modo da formare un angolo pari a γ come si può vedere nella figura 2.3a. È inoltre presente un ritardatore di fase $\lambda/2$ dopo il reticolo di diffrazione per ruotare la polarizzazione da orizzontale a verticale in modo da allinearla con l'asse ottico del cristallo.

2.2.2 Detezione terahertz

Il metodo di detezione utilizzato prende il nome di campionatura elettro ottica, essa sfrutta due diversi fasci di luce: uno di campionatura che rimane imperturbato lungo tutto il suo tragitto e quello terahertz. L'apparato di detezione è costituito da quattro componenti (figura 2.4):

- Cristallo elettro ottico (ZnTe): materiale birifrangente in grado di modificare la polarizzazione della luce trasmessa;
- Ritardatore di fase $\lambda/4$: ritarda la fase della polarizzazione di $\pi/2$;
- Prisma Wollaston: scompone le due componenti della polarizzazione in due fasci;
- Rilevatore: due fotodiodi rivelano i fasci in uscita dal prisma di Wollaston; il risultato della misura sarà la differenza di potenziale tra i due fotodiodi.

Illustriamo ora il caso in cui è presente solamente il fascio di campionatura. La radiazione emessa dal laser è polarizzata linearmente, quindi il cristallo elettro ottico lascia invariata la polarizzazione del fascio. Il passaggio della luce polarizzata linearmente attraverso il ritardatore di fase $\lambda/4$ genera una polarizzazione circolare, il che implica un'uguale intensità dei due fasci in uscita dal prisma di Wollaston

e quindi una differenza di potenziale nulla.

Vediamo ora il caso in cui sono presenti sia il fascio di campionatura che quello terahertz. La radiazione terahertz induce una variazione dell'indice di rifrazione nel ZnTe lungo la direzione di polarizzazione incidente causando così birifrangenza. Il fascio di campionatura contiene impulsi laser dalla durata molto minore di quelli della radiazione terahertz, quindi quest'ultima può essere considerata come un campo quasi-DC e il fascio di campionatura viene utilizzato per sondare la radiazione terahertz. La birifrangenza causa una variazione nella polarizzazione del fascio di campionatura proporzionale all'intensità della radiazione terahertz. Questa variazione di polarizzazione si manifesta come l'aggiunta di una fase $\Delta\phi \propto E_{THz}$, per cui la polarizzazione in uscita avrà una forma ellittica ad alta eccentricità (figura 2.4). Il passaggio della luce attraverso il ritardatore di fase $\lambda/4$ genera una polarizzazione ellittica a bassa eccentricità, ma, in seguito al passaggio attraverso il prisma di Wollaston, i due fasci non avranno la stessa intensità:

$$I_i = \frac{I_0}{2}(1 + \Delta\Phi) \quad I_j = \frac{I_0}{2}(1 - \Delta\Phi) \quad (2.10)$$

con I_i e I_j l'intensità lungo le due direzioni cartesiane in cui viene scomposta la luce e I_0 quella iniziale [12]. La differenza di intensità tra i due fasci sarà quindi:

$$\Delta I = I_i - I_j = \Delta\Phi I_0 \propto E_{THz} \quad (2.11)$$

Quindi la differenza di potenziale misurata tra i due fotodiodi dipenderà proporzionalmente dal campo elettrico della radiazione passante per il campione.

Il fascio di campionatura può essere ritardato facendogli percorrere più strada (" Δt " nella figura 2.5a), modificando, quindi, il momento in cui i due fasci si incontrano. Prendendo una serie di misure siamo in grado di ricostruire l'intero profilo della radiazione terahertz passante attraverso il campione.

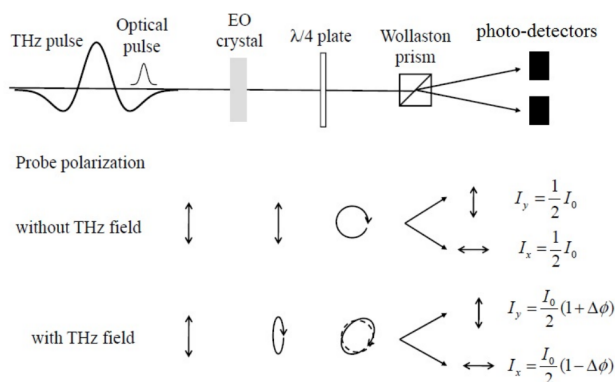


Figura 2.4: Campionatura elettro ottica [12].

2.2.3 Spettrometro terahertz

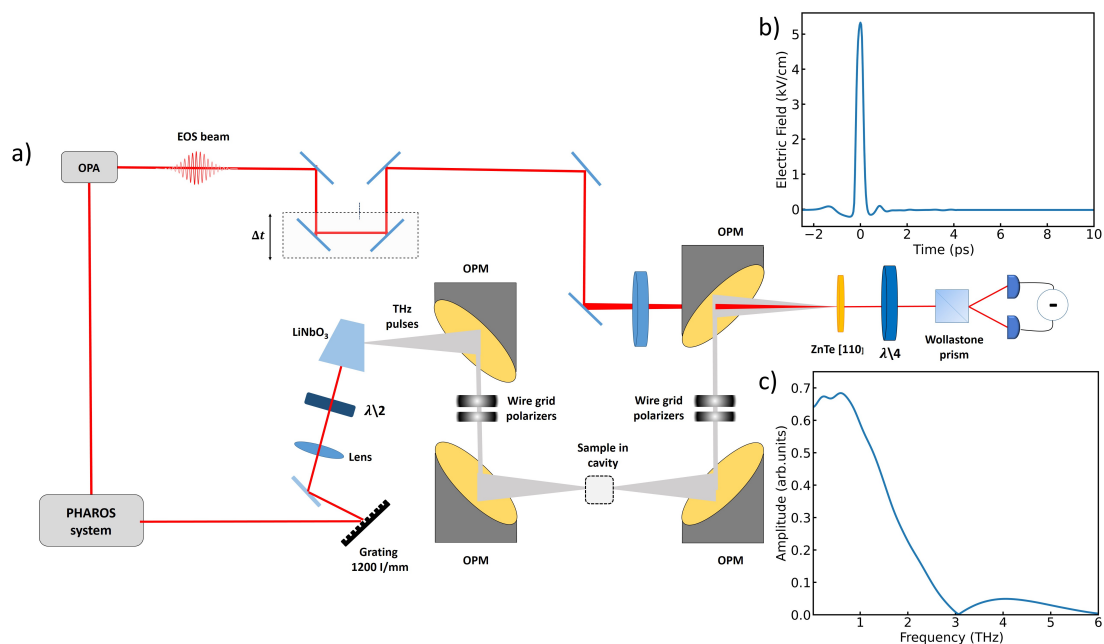


Figura 2.5: a) Spettrometro terahertz. b) Campo elettrico della radiazione terahertz ottenuto tramite campionatura elettro ottica. c) Trasformata di fourier della figura 2.5b [9].

Lo schema dell'apparato sperimentale è visibile nella figura 2.5a [9]. La sorgente genera degli impulsi laser dalla durata di 290 fs a 1029 nm, un'energia per impulso pari a $170 \mu\text{J}$ ad una frequenza di 50 KHz. Il fascio viene quindi separato in due componenti: quello di campionatura e quello per la generazione degli impulsi terahertz. Il primo può essere ritardato allungando il cammino ottico, il secondo viene diretto su un reticolo di diffrazione per poi incidere sul cristallo non lineare come descritto nel paragrafo 2.2.1, la radiazione terahertz passa all'interno della cavità ottica (paragrafo 2.1) e, infine, si riunisce con il fascio di campionamento per la detezione tramite campionatura elettro ottica (paragrafo 2.2.2). Sono inoltre presenti due polarizzatori, uno prima e l'altro dopo la cavità, che, seguendo la legge di Malus $E = E_0 \cos^2 \theta$, permette di variare l'intensità della radiazione terahertz. In figura 2.5b si può vedere il campo terahertz generato dal cristallo non lineare tramite campionatura elettro ottica; la figura 2.5c mostra la trasformata di fourier della figura 2.5b, ovvero il campo terahertz in funzione della frequenza.

2.3 Caraterizzazione della cavità ottica

I parametri fondamentali della cavità ottica come il fattore di qualità e la frequenza di risonanza si determinano direttamente dalla misura del campo terahertz trasmesso. Le perdite della cavità sono minimizzate allineando gli specchi tra di loro e facendo incidere la radiazione perpendicolarmente ad essi. Il corretto allineamento tra i due specchi si ottiene allineando, in un unico punto, il fascio in entrata con quelli riflessi dagli specchi. In presenza del campione all'interno della cavità, si devono prima allinare il fascio in entrata e quello riflesso dal campione, in quanto è altamente riflettente, e successivamente si allinano con essi i fasci riflessi dagli specchi; tramite la misura di differenza di potenziale, siamo anche in grado di individuare la distanza tra gli specchi e il campione; l'ultimo passaggio sarà quello di posizionare il campione al centro della cavità ottica spostando gli specchi.

Nella figura 2.6 a si può vedere il campo terahertz trasmesso a diverse larghezze di cavità. Il primo picco rappresenta la componente interamente trasmessa, i seguenti sono dovuti alla presenza di riflessione interna alla cavità, che genera successive onde trasmesse come visto nella figura 1.1. La figura 2.6b mostra l'ampiezza della trasmissione calcolata come il rapporto tra la trasformata di fourier del campo nella figura 2.6a e la trasformata di fourier del campo di riferimento. Le frequenze di risonanza sono date dalla funzione di Airy come visto nel paragrafo 1.2.2, in questo caso $\theta \approx 0^\circ$ e $n \approx 1$ per cui $\omega_c \equiv c/\lambda \approx \frac{mc}{2l}$ con m un intero. Infine il fattore di qualità è stimato come visto nell'equazione 1.14 ed ha valore pari a ~ 4.9 .

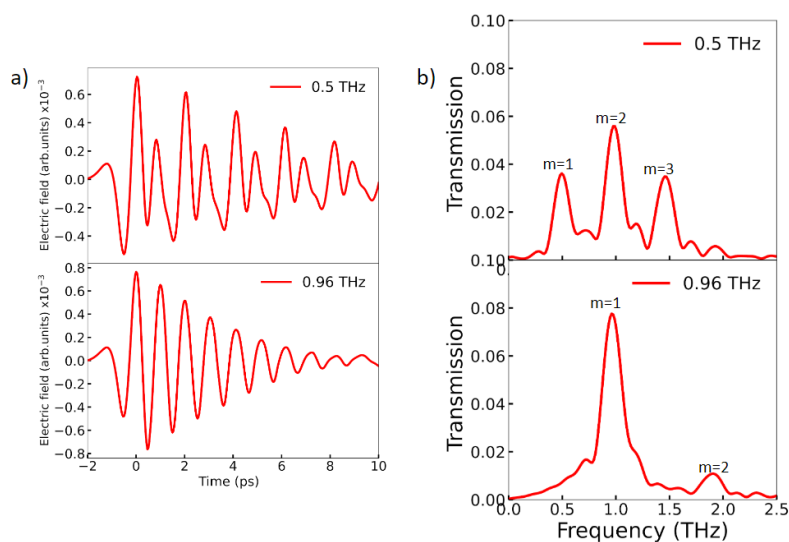


Figura 2.6: a) Campo terahertz trasmesso per diverse frequenze di risonanza. b) Trasmissione del campo terahertz nella figura 2.6a. Si vede il modo di risonanza fondamentale ($m=1$) e le successive armoniche ($m=2$ e $m=3$) [9].

Capitolo 3

Risultati

In questo ultimo capitolo viene brevemente descritto il campione utilizzato per la misura di spettroscopia e la motivazione dietro alla quale utilizziamo proprio questo materiale. Vengono in seguito mostrati i risultati ottenuti in laboratorio.

3.1 Campione

Il campione utilizzato per le sue proprietà fisiche è il titanato di stronzio (SrTiO_3). Viene ora descritta la sua struttura e le proprietà fondamentali derivanti da essa, andando poi a discutere di quello che accade quando il titanato di stronzio viene colpito da impulsi terahertz.

3.1.1 Proprietà fisiche

Il titanato di stronzio possiede una struttura che prende il nome di perovskite (figura 3.1). Questi materiali hanno una formula generale ABO_3 dove gli ossigeni sono disposti ad ottaedro attorno all'atomo B, mentre gli atomi A sono disposti a cubo a corpo centrato dove l'atomo al centro è l'atomo B; nella figura 3.1 l'atomo centrale colorato di giallo è il titanio, quelli rossi stronzio e quelli blu ossigeni.

Una proprietà fondamentale del titanato di stronzio è quella di essere un materiale dielettrico non lineare [13]. I materiali dielettrici non lineari possono essere paraelettrici e ferroelettrici.

Paraelettrici: come per i materiali dielettrici lineari, quelli paraelettrici contengono dei momenti di dipolo elettrico solo in presenza di un campo elettrico esterno. Solitamente i materiali paraelettrici si trovano al di sopra di una temperatura limite, chiamata temperatura di Curie; al di sotto di questa temperatura il materiale è invece ferroelettrico.

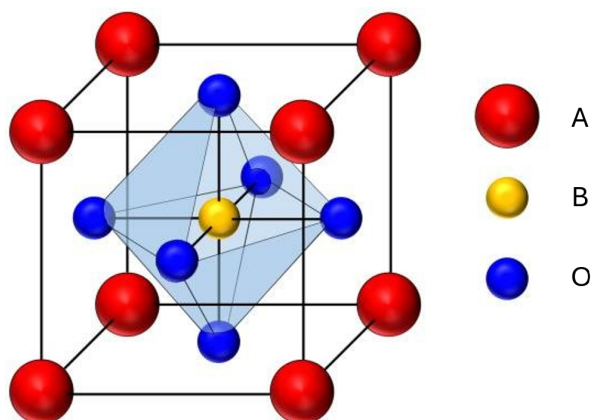


Figura 3.1: SrTiO_3 a struttura di perovskite [14].

Ferroelettrici: i materiali ferroelettrici presentano polarizzazione anche in assenza di campi elettrici esterni. Sono costituiti da domini all'interno dei quali il momento di dipolo per i singoli atomi/molecole è uguale. In presenza di un forte campo elettrico esterno, la polarizzazione dei domini si allinea con esso, una volta spento il campo, permane la presenza dei dipoli elettrici all'interno del materiale in quanto la polarizzazione nei diversi domini non avrà per forza la stessa direzione [15]; si dice che il materiale “ricordi” la direzione del campo elettrico, per cui la maggior parte dei domini saranno comunque allineati, portando l'intero materiale ad avere una polarizzazione anche in assenza di campo elettrico. Graficando l'andamento della polarizzazione in funzione del campo elettrico all'interno di un materiale ferroelettrico otterremo un ciclo di isteresi (figura 3.2).

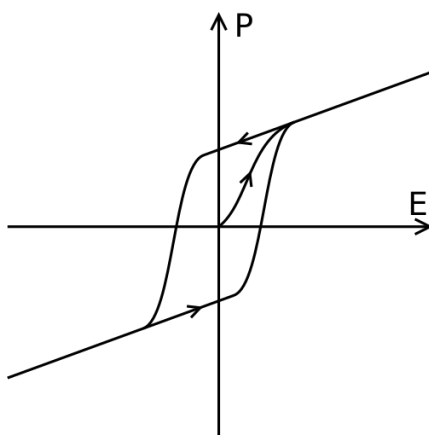


Figura 3.2: Ciclo di isteresi dei materiali ferroelettrici [16].

A temperatura ambiente il titanato di stronzio è paraelettrico ma a 105 K subisce una transizione strutturale causata dalla rotazione dell'ottaedro di ossigeni (figura 3.3a). Questa transizione, che prende il nome di anti-ferrodistortiva, previene il passaggio ad uno stato ferroelettrico. Nel titanato di stronzio la temperatura di Curie è di 36 K, ma, a queste basse temperature, le fluttuazioni quantistiche confinano gli stati ferroelettrici a piccole regioni, in questo modo, complessivamente, il materiale viene considerato in uno stato paraelettrico quantistico.

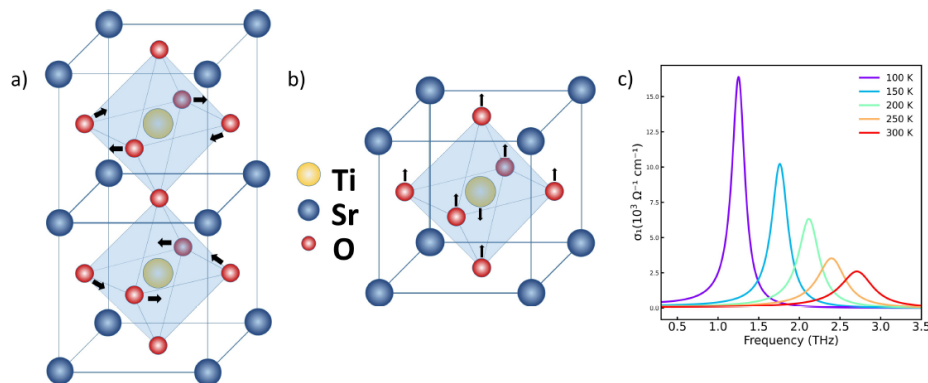


Figura 3.3: a) Transizione anti-ferrodistortiva nel titanato di stronzio a 105 K. b) Coordinata di reazione del modo soft. c) Variazione della frequenza del modo soft in funzione della temperatura da [17].

3.1.2 Eccitazione modo “soft”

Come detto precedentemente, molti studi teorizzano che il titanato di stronzio si trova in uno stato paraelettrico quantistico, tuttavia una ricerca [18] ha dimostrato l'esistenza di uno stato ferroelettrico nascosto. L'accesso a questo stato è permesso tramite l'eccitazione del modo “soft” vibrazionale del reticolo che funge come coordinata di reazione lungo la quale gli ioni si spostano dalla loro posizione iniziale verso quella della nuova fase (figure 3.3b). La stabilità del reticolo è raggiunta quando i modi vibrazionali hanno frequenze reali e finite, si raggiunge il limite della stabilità quando un modo vibrazionale scompare; questo avviene durante una transizione di fase e questo modo viene definito soft. L'eccitazione di questo modo soft da parte di impulsi terahertz provoca un movimento degli ioni nel cristallo (figura 3.3b), il cristallo si troverà quindi in una nuova geometria nel quale è presente un momento di dipolo; la grande scala su cui avviene questo effetto causa il passaggio di fase da paraelettrico quantistico a ferroelettrico nel materiale. È inoltre stato riscontrato che intense eccitazioni del modo soft da parte di impulsi terahertz porta ad avere risposte fononiche non lineari; il lavoro su cui è centrata questa tesi è un tentativo di comprensione di queste risposte non lineari.

Come possiamo vedere dall'immagine 3.3c, la frequenza del modo soft diminuisce al diminuire della temperatura secondo la legge:

$$\omega_s = A\sqrt{T - T_c} \quad (3.1)$$

con A costante di proporzionalità, T_c temperatura di Curie e T temperatura assoluta.

3.2 Misure fuori cavità

L'obiettivo di questa tesi è lo studio delle risposte non lineari nel campione di titanato di stronzio spesso $100 \mu\text{m}$ e di area $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Inizialmente si è cercato questo risultato ponendo il materiale fuori cavità, ovvero nel vuoto. Onde evitare possibili risposte non lineari del cristallo ottico ZnTe utilizzato per la campionatura elettro ottica è presente un polarizzatore in seguito al campione (figura 2.5a) in modo da diminuire l'intensità degli impulsi terahertz secondo la legge di Malus. I risultati mostrati in questo paragrafo sono stati ottenuti prima del mio arrivo in laboratorio e sono visibili in [9].

3.2.1 Dipendenza dalla temperatura

Sono state eseguite spettroscopie terahertz a differenti valori di temperatura per comprendere come essa influisca sulla risposta del campione. I risultati sono riportati nella figura 3.4.

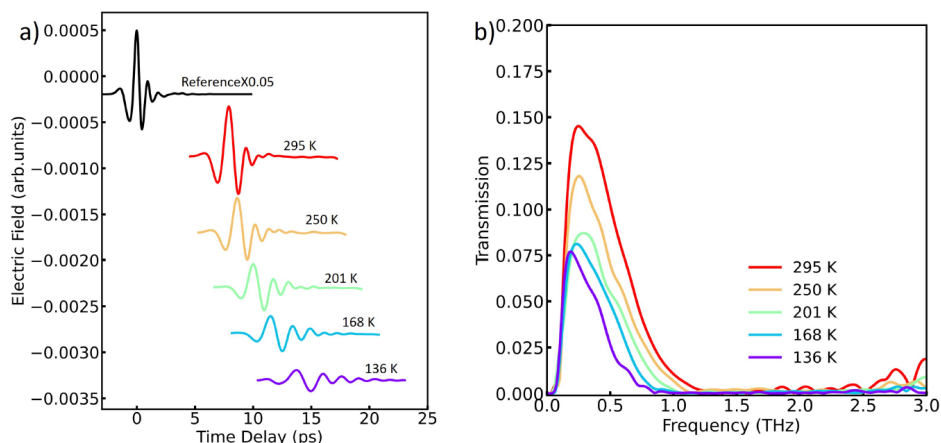


Figura 3.4: a) Dipendenza dalla temperatura del campo terahertz trasmesso dal campione, in nero è mostrata la referenza, ovvero la misura in assenza di campione. b) Trasmissione del campione calcolata dai dati 3.4a.

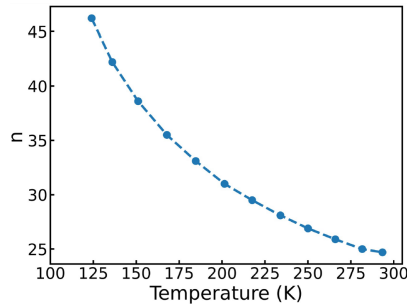


Figura 3.5: Variazione dell'indice di rifrazione in funzione della temperatura del campione.

Le figure 3.4b e 3.4a evidenziano rispettivamente come all'abbassarsi della temperatura si ha un abbassamento del campo terahertz trasmesso e un'allungamento del periodo di oscillazione, il che indica una variazione dell'indice di rifrazione del materiale come visibile nella figura 3.5. La referenza in nero nella figura 3.4a indica il picco terahertz in assenza di campione; in presenza del campione a temperatura ambiente il picco è ritardato di 7.9 ps, mentre a 136 K il picco si è spostato di altri 5.83 ps, per un totale di 13.73 ps. L'indice di rifrazione passa quindi da 23.68 a temperatura ambiente a 41.16 a 136 K. La trasmissione del campione è stata calcolata come il rapporto tra la trasformata di fourier del campo e la trasformata di fourier del campo di referenza. Gli abbassamenti dell'ampiezza del campo trasmesso sono dovuti all'aumentare della permittività elettrica del campione a basse temperature. La permittività relativa (ϵ_r) è legata all'indice di rifrazione tramite la relazione $n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$ con μ_r permeabilità magnetica che generalmente ≈ 1 , quindi $n \approx \sqrt{\epsilon_r}$ [6]; a basse temperature la permittività elettrica aumenta, il che comporta una maggior perdita di energia dell'impulso terahertz nell'attraversamento del campione [19], visibile come abbassamento della trasmissione nella figura 3.4b.

3.2.2 Dipendenza dall'intensità

È stata studiata la risposta del titanato di stronzio per diverse intensità dell'impulso terahertz incidente nel tentativo di controllare l'anarmonicità del modo soft che produce la risposta non lineare [20]. Per ridurre l'intensità del campo terahertz è presente un polarizzatore dinanzi al campione.

In figura 3.6a e b è mostrato il campo terahertz trasmesso dal campione a 138 K in funzione rispettivamente del tempo e della frequenza. Ruotando il polarizzatore di un angolo θ , l'intensità del fascio terahertz si riduce secondo la legge di Malus $E = E_0 \cos^2 \theta$. Nel riquadro all'interno delle figure 3.6a e 3.6b è presente il campo terahertz trasmesso dal campione normalizzato dal fattore $1/\cos^2 \theta$. Come

si può vedere all'interno del riquadro tutti i segnali si sovrappongono il che indica l'assenza di non linearità sia nel campione che nel cristallo di detezione ZnTe.

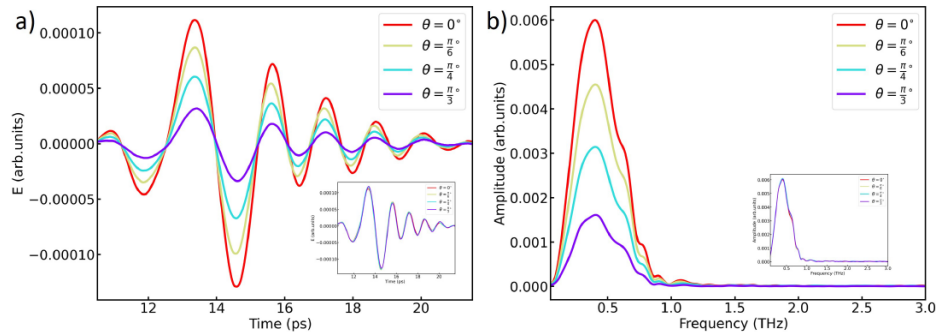


Figura 3.6: a) Campo terahertz trasmesso e b) ampiezza della trasformata di fourier della figura 3.6a per diverse intensità dell'impulso terahertz.

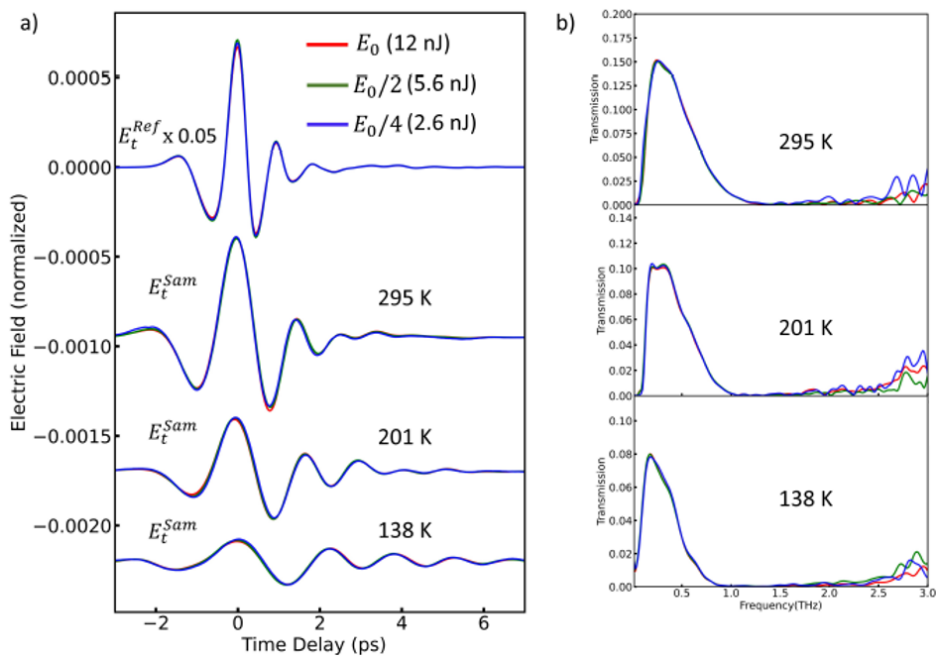


Figura 3.7: a) Onde terahertz trasmesse a diverse intensità di campo elettrico e diverse temperature normalizzate sul picco della referencia. Il primo segnale è la referencia, ovvero in assenza di campione, mentre i seguenti sono in presenza del campione. b) Trasmissione dei dati 3.7a in presenza del campione.

In figura 3.7a e b sono mostrati i segnali alle temperature di 295 K, 201 K e 138 K, mentre il primo segnale è la referencia. Anche in questo caso sono state

prese più misure a diverse intensità e, normalizzando sul picco della referenza, si può vedere come a tutte le temperature si ha una completa sovrapposizione del segnale sia nel dominio dei tempi sia in quello delle frequenze.

Dalle osservazioni deduciamo quindi l'assenza di non linearità nel modo soft del titanato di stronzio quando esso non è inserito all'interno di una cavità ottica.

3.3 Misure in cavità

Passiamo ora alle misure in cavità, dove sappiamo già essere presenti risposte non lineari del modo soft [18][20].

I risultati mostrati nel paragrafo 3.3.1 sono stati ottenuti prima del mio arrivo in laboratorio e sono visibili in [9].

3.3.1 Non linearità all'interno della cavità

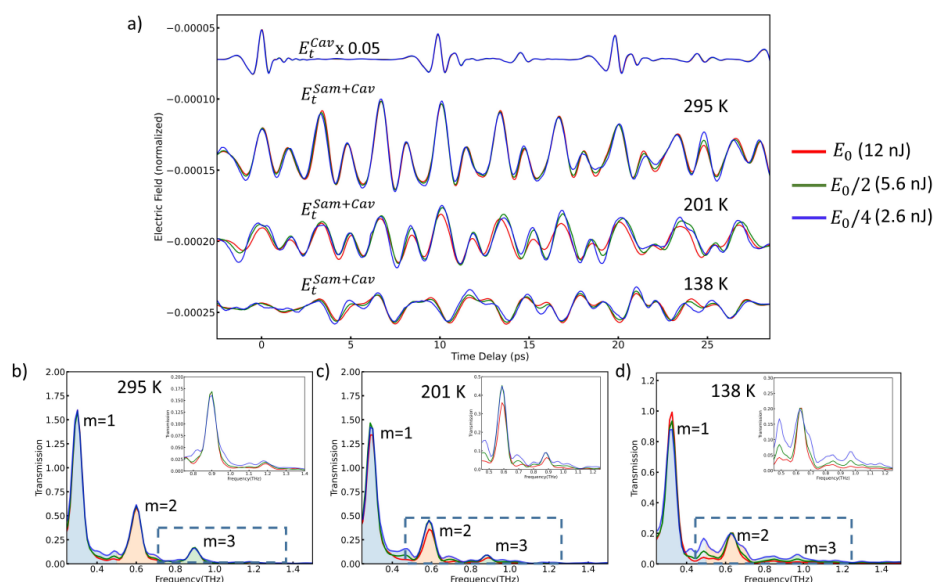


Figura 3.8: a) Impulso terahertz trasmesso ad una frequenza risonante di cavità pari a 300 GHz e a differenti intensità. Gli impulsi a varia intensità sono normalizzati tramite lo stesso fattore necessario a normalizzare la rispettiva referenza. Le misure riportate nella figura sono rispettivamente dall'alto verso il basso: la referenza a 200 GHz e il campione a 295 K, 201 K e 138 K. b) Trasmissione a 295 K, c) 201 K e d) 138 K. L'area colorata corrisponde all'area occupata dalla rispettiva armonica: $m=1$ (blu), $m=2$ (arancione) e $m=3$ (verde). I riquadri interni sono l'ingrandimento dello spettro nel rettangolo.

Il campione è stato inserito all'interno della cavità come indicato nel paragrafo 2.1.2, è inoltre stato tolto il secondo polarizzatore, ovvero quello prima del cristallo ZnTe, in quanto, come si vede dal segnale superiore nella figura 3.8a, il campo trasmesso normalizzato a diverse intensità in sola presenza della cavità si sovrappone perfettamente, quindi siamo in assenza di possibili non linearità generate dal cristallo ZnTe; così facendo si migliora il rapporto segnale/rumore. I seguenti impulsi sono in presenza di campione e a temperature differenti: 295 K, 201 K e 138 K. Il titanato di stronzio è altamente riflettente nella regione dei terahertz, per questo motivo si ottiene un effetto a doppia cavità; in questo caso nella formula per il calcolo della frequenza di risonanza ($\omega_c \approx \frac{mc}{2l}$), l non sarà più la distanza tra gli specchi, ma quella tra specchio e campione. In figura si vede come il secondo picco sia più alto del primo, questo avviene perchè c'è interferenza costruttiva tra i segnali trasmessi dalle due cavità. Gli impulsi terahertz trasmessi in presenza del campione a differenti intensità sono normalizzati tramite la legge di Malus. Si nota come non si ha una completa sovrapposizione degli impulsi in funzione dell'intensità, siamo quindi in presenza di una risposta non lineare in funzione dell'intensità, e che questa è più importante a basse temperature.

Le figure 3.8b, c e d mostrano la trasmissione dei relativi impulsi in figura 3.8a. I picchi di trasmissione identificano la frequenza risonante della cavità ω_c ($m=1$) e delle sue armoniche superiori ($m=2$ e $m=3$). Le figure 3.8b, c e d mostrano come la trasmissione aumenti al diminuire dell'intensità degli impulsi terahertz e, come anche visto in figura 3.8a, questa variazione è più importante a bassa temperatura. Inoltre l'effetto è più accentuato nelle regioni vicine al secondo e terzo picco, come è possibile vedere nei rispettivi riquadri, a causa della maggior vicinanza al modo soft, come visto in figura 3.3c [21].

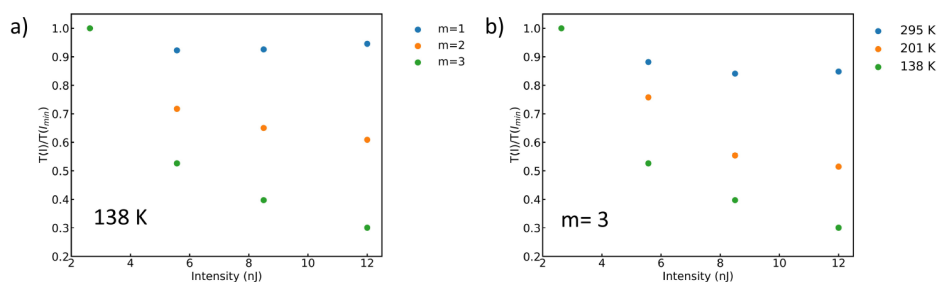


Figura 3.9: Integrale delle aree colorate nelle figure 3.8b, c e d. a) Integrale della trasmissione normalizzato dall'integrale a minor intensità a 138 K in funzione dell'intensità. b) Integrale della trasmissione normalizzato dall'integrale a minor intensità per la terza armonica per diverse temperature in funzione dell'intensità.

La figura 3.9a mostra l'integrale normalizzato delle aree colorate (blu $m=1$, arancione $m=2$ e verde $m=3$) presenti nella figura 3.8d in funzione dell'intensità

dell'impulso terahertz a 138 K. Il fattore di normalizzazione varia al variare dell'armonica considerata ed equivale al valore dell'integrale calcolato dall'impulso terahertz a minor intensità; per questo motivo i tre valori cambiano a 2.6 nJ. Come si poteva dedurre dalla figura 3.8d si ha una maggior variazione di area, ovvero di trasmissione, per le armoniche $m=2$ e $m=3$. Dalla figura 3.9a si nota come l'area dell'armonica principale non subisca variazioni significanti, mentre esse sono molto più accentuate per $m=2$ e ancora di più per $m=3$.

La figura 3.9b mostra l'integrale della terza armonica normalizzato a differenti temperature presenti nelle figure 3.8b, c e d in funzione dell'intensità dell'impulso terahertz. Anche in questo caso i risultati erano già visibili nelle figure 3.8b, c e d, ovvero che ad una temperatura minore la risposta non lineare è maggiore.

3.3.2 Trasmissione a basse intensità

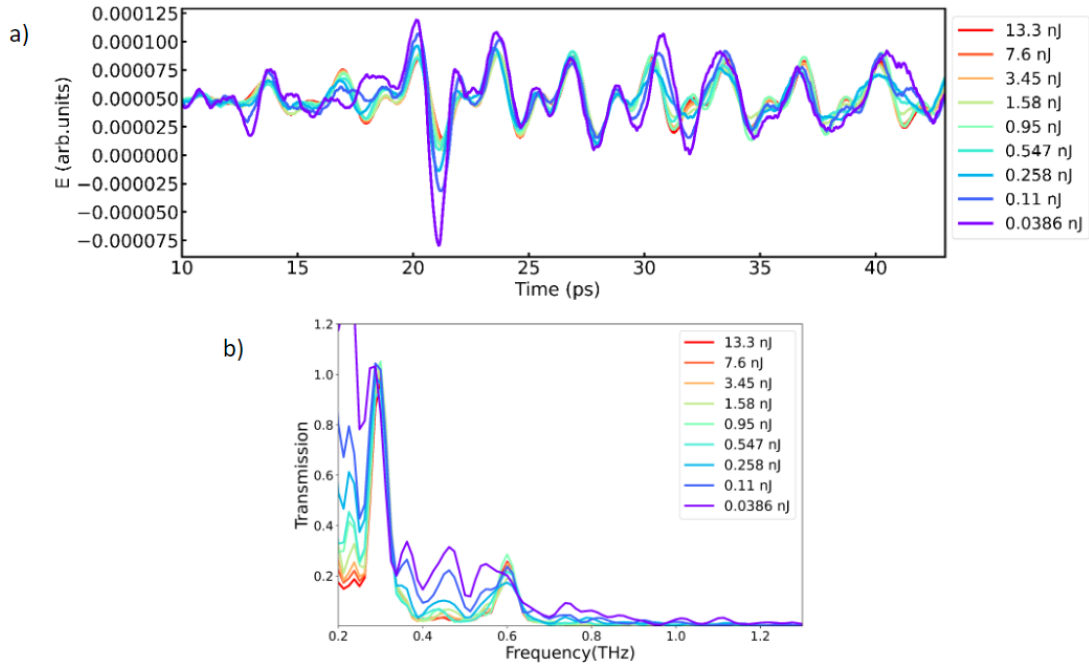


Figura 3.10: Impulso terahertz normalizzato trasmesso ad una frequenza risonante di cavità pari a 300 GHz, a 138 K e a differenti intensità. a) Profilo dell'onda trasmessa nel dominio dei tempi. b) Trasmissione della cavità.

Per confermare ciò che è stato discusso nel paragrafo precedente, sono state svolte ulteriori misure a valori inferiori di intensità alla temperatura di 138 K, che, come abbiamo visto, è quella in cui gli effetti non lineari sono maggiormente visibili. La lunghezza della cavità (specchio-campione) utilizzata è di $500 \mu\text{m}$, il che significa

avere una frequenza risonante pari a 300 GHz.

La figura 3.10a indica lo sviluppo temporale dell'impulso terahertz; si nota subito come non si ha una sovrapposizione dei segnali, il che indica la presenza di non linearità all'interno del campione.

La figura 3.10b mostra la variazione della trasmissione del campione a varie intensità; come già visto la risposta non lineare è più accentuata nel secondo picco rispetto che nel primo a causa della maggior vicinanza al modo soft. Si nota inoltre come l'andamento non lineare generi, a basse intensità, un picco importante in trasmissione attorno ai 450 GHz e uno più piccolo a 750 GHz. Questi risultati a intensità molto basse sono stati presentati nonostante team di ricerca con cui ho svolto questo lavoro di tesi non sia completamente sicuro della veridicità dei dati in quanto il campo terahertz è talmente basso che il rumore di fondo può dare problemi nella misura.

Conclusioni

Il lavoro svolto è consistito nello studio della risposta non lineare di un campione di titanato di stronzio (SrTiO_3) causati da impulsi terahertz incidenti.

Inizialmente si è studiata la risposta del campione quando esso non è posto all'interno di una cavità ottica. I risultati ottenuti mostrano una completa assenza della risposta non lineare sia a diversi valori di temperatura, sia a differenti intensità. Si è comunque notato che a basse temperature il segnale terahertz è spostato a intervalli temporali maggiori, il che si traduce in una variazione dell'indice di rifrazione del campione.

Successivamente si è passati alle misure all'interno della cavità ottica dove si è subito vista la presenza di risposte non lineari nel campione al variare dell'intensità. Queste risposte non lineari sono più importanti a frequenze vicine a quella del modo "soft", e, siccome esso subisce un redshift a basse temperature, è stata riscontrata una risposta non lineare più accentuata proprio alla minor temperatura alla quale sono state fatte le misure. Infine queste risposte non lineari hanno una grande dipendenza dall'intensità dell'impulso terahertz incidente, tanto da portare a nuovi picchi nel grafico della trasmissione in funzione della frequenza.

I risultati evidenziano come la presenza della cavità ottica modifichi alcune proprietà del titanato di stronzio, come la trasmissività. I risultati ottenuti a intensità molto basse suscitano qualche dubbio sull'effettiva veridicità dei risultati ottenuti; ulteriori misure dovranno quindi essere effettuate per dissipare questi dubbi.

Bibliografia

- [1] EM Purcell, RV Pound e N Bloembergen. “Nuclear magnetic resonance absorption in hydrogen gas”. In: *Physical Review* 70.11-12 (1946), p. 986.
- [2] Paul Adrien Maurice Dirac. “The quantum theory of the emission and absorption of radiation”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 114.767 (1927), pp. 243–265.
- [3] Richard Phillips Feynman. *QED: The strange theory of light and matter*. Princeton University Press, 2006.
- [4] P Kusch e HM Foley. “Precision Measurement of the Ratio of the Atomic Values’ in the P 3/2 and P 1/2 States of Gallium”. In: *Physical Review* 72.12 (1947), p. 1256.
- [5] Willis E Lamb Jr e Robert C Retherford. “Fine structure of the hydrogen atom by a microwave method”. In: *Physical Review* 72.3 (1947), p. 241.
- [6] Eugene Hecht. *Optics, 5th edition*. Pearson Education Limited, 2017.
- [7] Frank Träger. *Springer handbook of lasers and optics*. Vol. 2. Springer, 2012.
- [8] Giacomo Jarc, Shahla Yasmin Mathengattil, Francesca Giusti, Maurizio Barnaba, Abhishek Singh, Angela Montanaro, Filippo Glerean, Enrico Maria Rigoni, Simone Dal Zilio, Stephan Winnerl et al. “Tunable cryogenic terahertz cavity for strong light–matter coupling in complex materials”. In: *Review of Scientific Instruments* 93.3 (2022).
- [9] Shahla Yasmin Mathengattil. “Cavity Control of Phase Transitions and Nonlinearities in Quantum Materials”. Tesi di dott. (non ancora pubblicata).
- [10] Carl Ekström. “Generation of Short Intense Terahertz Pulses Through Optical Rectification”. Tesi di laurea mag. 2015.
- [11] Daniel F Gordon, Antonio Ting, Ilya Alexeev, Richard Fischer, Phillip Sprangle, Christos A Kapetenakos e Arie Zigler. “Tunable, high peak power terahertz radiation from optical rectification of a short modulated laser pulse”. In: *Optics Express* 14.15 (2006), pp. 6813–6822.

- [12] Elia Rampi. “Generation and Detection of Terahertz pulses for timedomain spectroscopy”. Tesi di laurea mag. 2012.
- [13] Gibin George, Sivasankara Rao Ede e Zhiping Luo. *Fundamentals of perovskite oxides: synthesis, structure, properties and applications*. CRC Press, 2020.
- [14] David Giovanni. “Optical-spin dynamics in organic-inorganic lead halide perovskites”. Tesi di dott. 2017.
- [15] Charles Kittel. “Introduction to solid state physics Eighth edition”. In: (2021).
- [16] <https://it.wikipedia.org/wiki/Ferroelettricit>.
- [17] I Fedorov, V Železn, J Petzelt, V Trepakov, M Jelínek, V Trtík, M Čerňansk e V Studnička. “Far-infrared spectroscopy of a SrTiO₃ thin film”. In: *Ferroelectrics* 208.1 (1998), pp. 413–427.
- [18] Xian Li, Tian Qiu, Jiahao Zhang, Edoardo Baldini, Jian Lu, Andrew M Rappe e Keith A Nelson. “Terahertz field-induced ferroelectricity in quantum paraelectric SrTiO₃”. In: *Science* 364.6445 (2019), pp. 1079–1082.
- [19] Lin-Feng Chen, Chong Kim Ong, CP Neo, Vasundara V Varadan e Vijay K Varadan. *Microwave electronics: measurement and materials characterization*. John Wiley & Sons, 2004.
- [20] I Katayama, H Aoki, J Takeda, H Shimosato, M Ashida, R Kinjo, I Kawayama, M Tonouchi, M Nagai e K Tanaka. “Ferroelectric soft mode in a SrTiO₃ thin film impulsively driven to the anharmonic regime using intense picosecond terahertz pulses”. In: *Physical review letters* 108.9 (2012), p. 097401.
- [21] M Misra, K Kotani, I Kawayama, H Murakami e M Tonouchi. “Observation of TO₁ soft mode in SrTiO₃ films by terahertz time domain spectroscopy”. In: *Applied Physics Letters* 87.18 (2005).