

UNIVERSITÀ CATTOLICA DEL SACRO CUORE  
SEDE DI BRESCIA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI  
CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN FISICA



# Dinamiche Elettroniche Fotoindotte in Superconduttori ad Alta Temperatura Critica

TESI DI LAUREA

Federico Cilento

MATRICOLA N. 3411649

Relatore: Dott. Gabriele Ferrini

Correlatore: Dott. Claudio Giannetti

ANNO ACCADEMICO 2006/2007

# Indice

<b>Abstract</b>	<b>V</b>
<b>1 Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>2 Aspetti Teorici e Modelli Interpretativi</b>	<b>13</b>
2.1 La Teoria BCS della Superconduttività . . . . .	14
2.1.1 Il meccanismo di pairing . . . . .	14
2.1.2 Lo stato fondamentale BCS . . . . .	19
2.1.3 Le eccitazioni elementari . . . . .	23
2.1.4 Stato del sistema per $T > 0$ . . . . .	26
2.2 La superconduttività ad alta temperatura critica . . . . .	28
2.3 Le Transizioni di Fase . . . . .	30
2.3.1 Transizioni di fase del primo e del secondo ordine . . . . .	31
2.3.2 Transizioni di fase in un superconduttore . . . . .	33
2.4 La funzione dielettrica e le regole di somma . . . . .	36
2.4.1 Trasformate di Kramers - Kronig . . . . .	37
2.4.2 Tecniche per la misura della funzione dielettrica . . . . .	38
2.4.3 Modelli per la funzione dielettrica . . . . .	38
2.4.4 Regole di somma . . . . .	40
2.4.5 Trasferimento di peso spettrale indotto . . . . .	41

2.5	Il modello a due temperature . . . . .	44
2.5.1	Il sistema di equazioni di Anisimov . . . . .	44
2.5.2	La variazione di riflettivit� . . . . .	46
2.5.3	Risultato delle simulazioni . . . . .	47
2.6	Le equazioni di Rothwarf e Taylor . . . . .	50
2.6.1	Osservazioni introduttive . . . . .	50
2.6.2	Il sistema delle equazioni di Rothwarf e Taylor . . . . .	51
2.6.3	Il 'phonon bottleneck' . . . . .	53
2.6.4	Analisi dei possibili regimi . . . . .	53
2.7	I modelli $T^*$ e $\mu^*$ . . . . .	58
2.7.1	Il modello $\mu^*$ . . . . .	59
2.7.2	Il modello $T^*$ . . . . .	62
2.7.3	Osservazioni sulle funzioni di distribuzione . . . . .	65
2.7.4	Calcolo dell'energia assorbita dal superconduttore . . . . .	67
<b>3</b>	<b>Il Bi2212</b>	<b>71</b>
3.1	Propriet� Strutturali di Bi2212 . . . . .	72
3.2	Propriet� Ottiche . . . . .	75
3.3	Propriet� Termiche . . . . .	81
3.3.1	Calore specifico del reticolo . . . . .	81
3.3.2	Calore specifico elettronico . . . . .	82
3.3.3	Densit� degli stati fononici . . . . .	84
3.3.4	Bilanciamento del calore specifico del reticolo . . . . .	84
<b>4</b>	<b>Simulazioni Numeriche dei modelli <math>T^*</math> e <math>\mu^*</math></b>	<b>86</b>
4.1	Gap Equation ed Eccesso di Quasiparticelle . . . . .	86
4.2	Energia Assorbita nel Modello $T^*$ . . . . .	97
4.3	Energia Assorbita nel Modello $\mu^*$ . . . . .	104

4.4	Considerazioni . . . . .	110
<b>5</b>	<b>Sistema Sperimentale</b>	<b>111</b>
5.1	La Tecnica Pump e Probe . . . . .	111
5.2	Il sistema sperimentale utilizzato . . . . .	112
5.2.1	Primo Schema di Acquisizione . . . . .	114
5.2.2	Secondo Schema di Acquisizione . . . . .	116
5.2.3	Utilizzo del Supercontinuo come Fascio di Probe . . . . .	118
5.2.4	Il Criostato . . . . .	121
5.3	Il cavity-dumper . . . . .	121
5.4	La Generazione e l'Utilizzo del Supercontinuo . . . . .	124
5.4.1	Fibre Microstrutturate . . . . .	124
5.4.2	I Meccanismi responsabili della generazione del SC . . . . .	126
5.4.3	Caratteristiche della Fibra . . . . .	126
5.4.4	Utilizzo del SC . . . . .	128
5.5	Implementazione del sistema di scansione ad array di fotodiodi	130
5.5.1	Principio di Funzionamento . . . . .	130
5.5.2	Dati Tecnici . . . . .	133
5.5.3	Circuito Elettronico . . . . .	134
5.5.4	Caratterizzazione del Sistema . . . . .	139
5.6	Dimensione e Durata degli Impulsi . . . . .	142
<b>6</b>	<b>Risultati Sperimentali</b>	<b>144</b>
6.1	Misure con acquisizione lock-in e modulazione veloce della slitta	144
6.1.1	Misure in Stato Normale . . . . .	145
6.1.2	Misure in Stato Superconduttore . . . . .	147
6.2	Misure con scansione veloce degli array di fotodiodi . . . . .	152
6.2.1	Misure in Stato Normale con Probe Infrarosso . . . . .	152

6.2.2	Caratterizzazione del Supercontinuo . . . . .	153
6.2.3	Misura in Stato Normale con Probe Supercontinuo . . .	156
<b>7</b>	<b>Discussione</b>	<b>158</b>
7.1	Dinamica di Rilassamento in Stato Superconduttore . . . . .	158
7.2	Risposta del Sistema in funzione dell'Intensità di Eccitazione .	159
7.3	Effetti di Riscaldamento Medio . . . . .	160
7.4	Ordine della Transizione di Fase Fotoindotta . . . . .	163
7.5	Dinamica di Recupero della Superconduttività . . . . .	165
<b>8</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>168</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>170</b>
	<b>Ringraziamenti</b>	<b>173</b>

# Abstract

Negli ultimi anni si è assistito ad un forte interesse relativamente ai superconduttori ad alta temperatura critica, per ragioni di carattere sia teorico, sia tecnologico. Questi sistemi sono stati studiati utilizzando tecniche diverse, mirate ad evidenziare aspetti complementari di questo complesso fenomeno, la cui spiegazione non è ancora stata fornita univocamente. Questo lavoro di tesi, di carattere sperimentale, ha come scopo quello di misurare ed interpretare i vari aspetti legati alle dinamiche fotoindotte in un sistema superconduttore ad alta temperatura critica, eccitato mediante impulsi laser ultracorti ( $\sim 100$  fs) che portano il sistema in una condizione fuori equilibrio.

L'indagine delle dinamiche di rilassamento del sistema è stata svolta con tecniche di spettroscopia ottica risolta in tempo (pump-probe); l'eccitazione (pumping) del sistema è fotoindotta mediante un impulso di luce, mentre l'analisi (probing) della risposta è svolta sia con un probe monocromatico (800 nm), sia con un probe supercontinuo (600-1000 nm). In questo modo è possibile misurare la risposta del sistema indotta dall'eccitazione, sotto forma di una variazione di riflettività, che è proporzionale al numero di eccitazioni prodotte nel sistema, a vari ritardi dall'eccitazione stessa. La possibilità di modificare la frequenza di ripetizione degli impulsi laser, che permette di limitare i fenomeni di riscaldamento medio del campione in esame, ha permesso di studiare gli effetti legati all'eccitazione di un superconduttore in un regime di perturbazione mai esplorato prima d'ora. I risultati di queste misure hanno evidenziato la possibilità di indurre una transizione di fase del sistema dallo stato superconduttore allo stato normale, in modo puramente ottico.

Per interpretare le osservazioni sperimentali, sono state risolte numericamente le equazioni di due modelli interpretativi, detti  $T^*$  e  $\mu^*$ , i quali descrivono la densità di quasiparticelle fotoeccitate in funzione dell'intensità dell'eccitazione, e prevedono una transizione di fase da stato superconduttore a stato normale (del secondo ordine nel caso  $T^*$ , del primo ordine nel caso  $\mu^*$ ) ad un determinato valore critico di fotoeccitazione. I risultati dei modelli sono stati confrontati con le osservazioni sperimentali, e sembra ragionevole supporre che la transizione di fase fotoindotta sia del primo ordine. Ciò è consistente con il fatto che la dinamica di ricostituzione della superconduttività verso la condizione di equilibrio è compatibile con un processo di coalescenza.

Come sviluppo del sistema sperimentale utilizzato, è stato costruito e caratterizzato un sistema di spettroscopia per la misura risolta in tempo delle costanti ottiche di un mezzo, in un ampio intervallo spettrale, utilizzando uno spettro supercontinuo prodotto da una fibra ottica non lineare microstrutturata. Ciò con la prospettiva di ripetere le misure sperimentali analizzando la dinamica di eccitazione e rilassamento del sistema in una ampia regione di energie, per capire l'evoluzione del peso spettrale del sistema indotta dall'eccitazione, nel passaggio dallo stato normale allo stato superconduttore. Da queste misure, di cui sono presentati i risultati preliminari, si pensa sia possibile ottenere importanti informazioni circa il meccanismo di accoppiamento nei superconduttori ad alta temperatura critica.

## Capitolo 1

# Introduzione

Negli ultimi anni molti sforzi – dal punto di vista teorico e sperimentale – sono stati dedicati allo studio del fenomeno della superconduttività ad alta temperatura, sia per la comprensione dei meccanismi fisici che stanno alla base del fenomeno stesso, sia per evidenti ragioni di carattere tecnologico. Nonostante questa serie di sforzi senza precedenti, il meccanismo della superconduttività ad alta temperatura critica, che non è spiegato dalla teoria convenzionale BCS (*Bardeen-Cooper-Schrieffer*, 1957, [3]), rimane ancora irrisolto.

### *La superconduttività convenzionale, BCS*

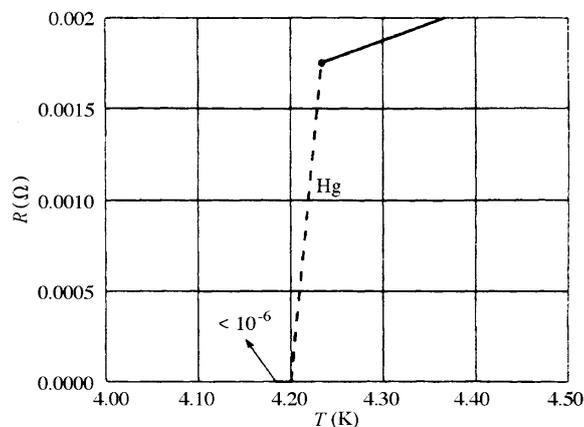


Fig. 1.1: La curva originale  $R$  vs  $T$  di Onnes, nella quale è evidente la transizione di Hg nello stato superconduttivo. Immagine da [18].

La prima evidenza del fenomeno della superconduttività tradizionale risale al 1911, ed è opera di Onnes. Egli verificò che alcuni metalli (Hg fu il primo ad essere studiato) erano in grado di trasportare corrente elettrica senza fenomeni di dissipazione, al di sotto di una ben precisa temperatura, di pochi gradi Kelvin, definita temperatura critica  $T_c$  (4 K per Hg). La misura di resistenza per campioni in questo nuovo stato risultava essere pari a zero, ovvero, oltre ogni limite sperimentale di misurabilità. La spiegazione teorica rigorosa del fenomeno della superconduttività nei metalli, se si eccettuano alcune pur importanti teorie fenomenologiche come quelle di London (1935) e Ginzburg-Landau (1950), è opera di Bardeen, Cooper e Schrieffer (1957), e prende il nome di teoria BCS. Il superconduttore metallico con temperatura critica maggiore è il Pb (7 K). Successivamente a questo vennero scoperti alcuni composti binari (NbO, NbN) con temperature critiche leggermente superiori, circa 15 K, che continuano ad essere compatibili con la teoria BCS. Questi rimasero i superconduttori con  $T_c$  maggiore fino all'avvento dei superconduttori ad alta temperatura critica, la cui scoperta è datata al 1986 (Bednorz e Muller). Si tratta di leghe costruite artificialmente, basate su ossidi di rame, da cui il nome di cuprati, che hanno temperature critiche sensibilmente maggiori (40-100 K), e che manifestano caratteristiche nuove.

I materiali superconduttori sono classificati in modi diversi: in base alla descrizione formale che ne spiega il comportamento, oppure in base alle proprietà in presenza di un campo magnetico. Nel primo caso la distinzione è tra superconduttori *BCS* e *High- $T_c$*  (con la teoria BCS che spiega il comportamento dei metalli e di alcuni composti binari, mentre con *High- $T_c$*  si indicano tutti i materiali che evidenziano effetti non compatibili con la teoria convenzionale); nel secondo caso la distinzione è tra superconduttori *TYPE I* e *TYPE II*, in base alle proprietà di penetrazione del campo magnetico nel superconduttore, che è un diamagnete perfetto per i superconduttori *TYPE I*, mentre nel caso *TYPE II*, superata una determinata soglia di campo, vengono meno le proprietà diamagnetiche, pur rimanendo le proprietà di superconduttività. Sono superconduttori *TYPE I* tutti i superconduttori metallici, mentre fanno parte dei superconduttori *TYPE II* tutti i superconduttori che non sono descritti dalla BCS, oltre che ad altri composti che pure soddisfano alla teoria BCS. La distinzione in base alla temperatura critica è piuttosto fuorviante, per cui in questo contesto la dicitura *High- $T_c$*  non sarà riferita tanto ai materiali con una alta temperatura critica, quanto ai materiali le cui proprietà non possono essere interpretate sulla base delle teorie esistenti (in particolare, la BCS). Negli ultimi anni sono stati scoperti un grande numero di materiali superconduttori, sia di tipo *BCS* (tra i quali  $MgB_2$  (2001) ha la temperatura critica maggiore, pari a 39 K), sia di tipo *High- $T_c$*  (tra i quali si possono citare cuprati con  $T_c > 100$  K, oltre alla grafite ed il fullerene C60).

È utile, soprattutto alla luce di un confronto con i materiali High-Tc, descrivere quali sono i punti fondanti della teoria BCS. Innanzitutto, le proprietà dello stato fondamentale del sistema, che è un metallo, possono essere descritte a partire dalla teoria Fermi Liquid di Landau [15]. Questa teoria prevede che, per un sistema di elettroni interagenti, le eccitazioni elementari dello stesso possano essere considerate in relazione 1:1 con le eccitazioni elementari di un equivalente sistema di elettroni non interagenti (che sono elettroni), a patto di sostituire, nell'espressione dell'energia di queste eccitazioni, la massa dell'elettrone con una massa efficace – che individua una “quasiparticella” – la quale tiene conto degli effetti dell'interazione. Questa trasformazione è continua e proporzionale rispetto ad un parametro che indica l'intensità dell'interazione tra elettroni (e vale quindi zero nel caso in cui l'interazione sia spenta). Le quasiparticelle sono viste come entità indipendenti (non interagenti, perché su di esse è già scaricato l'effetto dell'interazione), e che soddisfano il principio di esclusione (sono quindi fermioni). L'aspetto chiave della teoria Fermi-Liquid è che ogni sistema di elettroni interagenti attraverso l'interazione Coulombiana può essere visto come un sistema di entità non interagenti (attorno  $E_F$ ) a patto di sostituire agli elettroni le quasiparticelle. Il fatto che questa semplificazione valga solo per gli elettroni che si trovano vicino alla superficie di Fermi dipende dalla mancanza di spazio delle fasi attorno  $E_F$ , che non permette agli elettroni di subire scattering, nel caso l'elettrone si trovi nei pressi di  $E_F$ . Questo effetto rende di fatto autostati (o comunque stati con un grande lifetime) gli stati delle quasiparticelle vicino  $E_F$ , come nel caso di un sistema senza interazioni [11 & 115, §1]. L'origine fisica di questo effetto è da ricercare nel principio di esclusione. Il cerchio si chiude con l'osservazione che gli elettroni che entrano in gioco nei meccanismi legati alla superconduttività sono quelli che si trovano in una piccola regione di spazio delle fasi attorno  $E_F$ , per cui, gli elettroni che danno luogo al fenomeno della superconduttività possono a tutti gli effetti essere considerati liberi.

Dunque, nella teoria BCS il sistema di elettroni è visto come un gas di elettroni liberi (ciò è una ottima approssimazione nel caso dei metalli, ed anche nei casi in cui il sistema di elettroni fosse debolmente interagente, l'approssimazione è comunque giustificata per l'effetto descritto), e l'unico termine di interazione considerato è quello che porta alla formazione delle coppie.

Il meccanismo che porta alla formazione di coppie di elettroni, dette coppie di Cooper, fu ipotizzato da Cooper nel 1956 [4], con la dimostrazione che due elettroni posti in prossimità di una sfera di Fermi piena, se tra essi è attiva una interazione attrattiva (che si suppone essere dovuta ad una interazione con un fonone), possono formare uno stato legato ad energia minore. Ciò dimostra che

un gas di Fermi degenerare è instabile (cioè, il meccanismo è spontaneo) rispetto alla formazione di coppie di elettroni. Lo stato superconduttivo è uno stato macroscopico (descritto cioè da una funzione d'onda collettiva che si estende nel sistema con dimensioni macroscopiche) nel quale le coppie di Cooper sono organizzate (condensate) in modo coerente. La descrizione di questo stato e delle sue eccitazioni elementari (che spesso, pur non rappresentando le entità intese da Landau, vengono definite *quasiparticelle*), è il cuore della teoria BCS (1957). Una delle proprietà fondamentali di un superconduttore consiste nella presenza di una gap di energia che separa gli stati occupati dagli stati vuoti, che è dovuta alla interazione attrattiva tra coppie di elettroni e che, se tale interazione è mediata da un fonone, ha simmetria sferica (detta s-wave).

### ***La superconduttività ad alta temperatura, High-T<sub>c</sub>***

La teoria della superconduttività BCS, sviluppata per descrivere la superconduttività nei metalli, non è adatta a descrivere i cosiddetti superconduttori ad alta temperatura critica, dal momento che in questi materiali le interazioni elettroniche, già a partire dallo stato fondamentale, non sono descrivibili mediante una trattazione alla Fermi Liquid, trattandosi in generale di sistemi a forte correlazione elettronica. Inoltre, non è neppure del tutto chiaro quale sia il meccanismo che porta all'accoppiamento di elettroni in coppie di Cooper. In particolare, il meccanismo di accoppiamento dovuto all'interazione con fononi sembra non essere ragionevole nel caso dei superconduttori ad alta temperatura critica, principalmente a causa delle scale di energia dei processi coinvolti, superiori a quelle tipiche dei fononi.

Volendo essere più espliciti, esistono essenzialmente quattro problematiche, evidenziate dalle osservazioni sperimentali, che sono tuttora senza soluzione. In particolare, si possono citare: (1) la simmetria d-wave della gap superconduttiva, evidenziata attraverso esperimenti ARPES [1], di cui non è chiaro il meccanismo di origine; (2) la presenza di una fase, detta di *pseudogap* [1], nella quale probabilmente esiste la formazione di coppie di Cooper, con la conseguente apertura di una gap, pur non esistendo uno stato condensato macroscopico con proprietà di superconduzione; (3) la disomogeneità intrinseca della fase superconduttiva, su scala nanometrica, come evidenziato da esperimenti di STS (spettroscopia STM) [5]; (4) la mancanza di chiarezza circa i meccanismi responsabili della formazione di coppie di Cooper [6].

Ciò che è certo è che anche nei superconduttori a temperatura critica è attivo un meccanismo di pairing che dà luogo alla formazione delle coppie di Cooper, ma, rispetto al caso BCS in cui il pairing è simmetrico nello spazio  $k$  (simmetria s-wave), in questo caso la simmetria di pairing è dubbia, anche se le evidenze sperimentali propendono per un accoppiamento d-wave.

Proprio a causa della complessità delle proprietà elettroniche e strutturali di questi materiali, un forte progresso nella ricerca è stato consentito dal progresso tecnologico nella preparazione di cristalli di alta qualità.

La stessa complessità richiede che gli studi di questi materiali vengano effettuati servendosi di diverse tecniche sperimentali, per evidenziare i molteplici aspetti del problema. Le tecniche comunemente utilizzate spaziano dalla fotoemissione risolta in angolo (ARPES) [1], per lo studio della struttura a bande, delle corrispondenti gap di energia (in particolare, la pseudogap), e della simmetria di queste (il dibattito tra una simmetria di tipo s- o d- wave è ancora aperto), alla microscopia STM [5] (per lo studio delle disomogeneità evidenziate nei superconduttori ad alta temperatura critica), ad una varietà di tecniche spettroscopiche [2].

Le tecniche di spettroscopia ottica risolta in tempo hanno riscosso un discreto successo ([7], [8], [9]) dal momento che permettono di seguire con alta risoluzione temporale le dinamiche di rilassamento delle eccitazioni in questi sistemi. Tra queste tecniche si possono citare le spettroscopie nel visibile, nell'IR e nel THz. Ciascuna di queste tecniche, che si differenzia per l'energia della radiazione utilizzata come sonda, dà accesso ad una diversa regione energetica delle possibili eccitazioni, e ciò è utile a comprendere i diversi aspetti legati alla superconduttività ad alta temperatura critica. In particolare, mentre la spettroscopia nel visibile dà accesso allo studio delle transizioni ottiche, quella nel THz (meV) fornisce informazioni più dirette circa la gap superconduttiva.

### ***Struttura elettronica dei cuprati***

Il campione oggetto delle misure di questa tesi, Bi2212, appartiene alla famiglia dei cuprati, per cui è opportuno descrivere brevemente la struttura elettronica generale di questi composti artificiali. Questi materiali sono caratterizzati da una struttura a layer, con le proprietà di supercondizione che hanno origine essenzialmente dai piani Rame-Ossigeno che fanno parte della stessa struttura, e sono una caratteristica strutturale comune a tutti i cuprati. Sono proprio gli elettroni di Cu a formare

bande di tipo d con densità degli stati non nulla ad  $E_F$ , ed i cui elettroni entrano in gioco nelle proprietà di trasporto. La coordinazione degli atomi in questi piani è del tipo  $\text{CuO}_2$ . Ciascun atomo di ossigeno quindi, essendo fortemente elettronegativo (cfg. elettronica:  $\text{O}:1s^2 2s^2 2p^4$ ), attrae due elettroni da Cu (cfg. elettronica:  $\text{Cu}:\dots 3s^2 3d^{10} 4s^1$ ), e rimane quindi con una configurazione elettronica del tipo:  $\text{Cu}^{4+}:\dots 3s^2 3d^7$ . Essendoci un numero dispari (7) di elettroni negli orbitali d, ci si aspetta, dalla teoria delle bande, un comportamento metallico del materiale, dal momento che ci si aspetta una banda semipiena che termina ad  $E_F$ . I cuprati, invece, in condizioni normali, sono isolanti. Ciò è spiegato ammettendo l'esistenza di forti correlazioni elettroniche, che portano allo splitting della banda d semipiena in un set di sottobande, alcune delle quali sono completamente piene, altre completamente vuote. Quindi il sistema risulta isolante. Questo perché il movimento di un elettrone necessario alla conduzione è ostacolato dalla barriera di energia costituita dalla repulsione intra-atomica. Quanto esposto è la base della teoria di Mott-Hubbard ([10], [11]) per la transizione da un metallo ad un isolante, a causa degli effetti derivanti dalle correlazioni elettroniche. La classificazione di questo tipo di sistemi è fatta in base al tipo di transizione elettronica necessaria alla creazione di un portatore. Sono definiti *Isolanti di Mott* (MI) quelli per i quali tale transizione avviene tra l'ultima sottobanda piena e la prima vuota (la più piccola gap è quindi tra queste due bande). Si dicono invece *Isolanti di Charge Transfer* (CTI) quelli per i quali l'eccitazione minima comporta la rimozione di un elettrone dalle bande 2p dell'ossigeno verso la prima sottobanda di Hubbard vuota. In questo caso, le correlazioni elettroniche sono talmente forti da spingere in basso in energia l'ultima sottobanda di Hubbard piena.

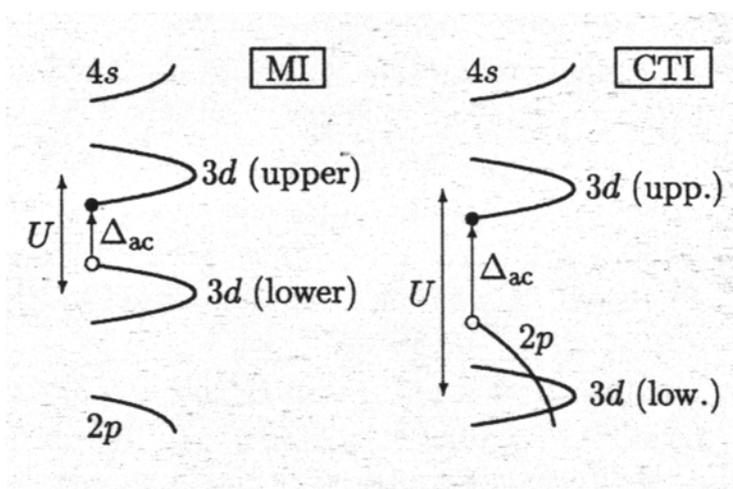


Fig. 1.2: L'entità dello shift delle posizioni relative tra le sottobande di Hubbard e le bande O(2p) da' luogo alle due diverse classi di sistemi: Isolanti di Mott (MI) e Isolanti di Charge-Transfer (CTI). Immagine da [t5].

In condizioni normali, quando è valido quanto esposto, i cuprati sono isolanti (antiferromagnetici), e non manifestano le proprietà di superconduzione ad alcuna temperatura. Affinché queste proprietà si possano manifestare una volta portato il sistema al di sotto della  $T_c$ , è necessario che almeno nello stato normale il sistema sia conduttore (e che non abbia più ordinamento magnetico). Ciò si ottiene attraverso un doping del materiale. Tale doping può avvenire attraverso una variazione dei rapporti stechiometrici oppure attraverso una sostituzione chimica (maggiori informazioni si possono trovare nel capitolo 3.1). In questo modo, si introducono degli elettroni in eccesso o delle buche (vacanze di elettroni) nel sistema, le quali sono responsabili della conduzione.

Quindi, solo dopo che il cuprato è stato reso conduttore mediante doping, manifesta le proprietà di superconduzione al di sotto della  $T_c$ . È quindi chiaro che la comprensione dei meccanismi che portano alla superconduttività in questi materiali non può prescindere dalla comprensione dello stato fondamentale del sistema, aspetto già di per se tutt'altro che banale, a causa della complessità tipica dei sistemi a forte correlazione elettronica. Questo punto spiega anche perché non vale la descrizione alla Fermi Liquid per lo stato fondamentale di questi sistemi (in questo caso infatti l'effetto dell'interazione tra elettroni è molto forte e non è possibile stabilire una corrispondenza 1:1 delle eccitazioni con il caso di assenza di interazione).

Un aspetto chiave dei superconduttori ad alta temperatura critica è il diagramma delle fasi, di cui è mostrato un esempio. Si tratta di un diagramma nel quale, in funzione del livello di doping (in ascissa) e della temperatura (in ordinata), è rappresentato lo stato del sistema.

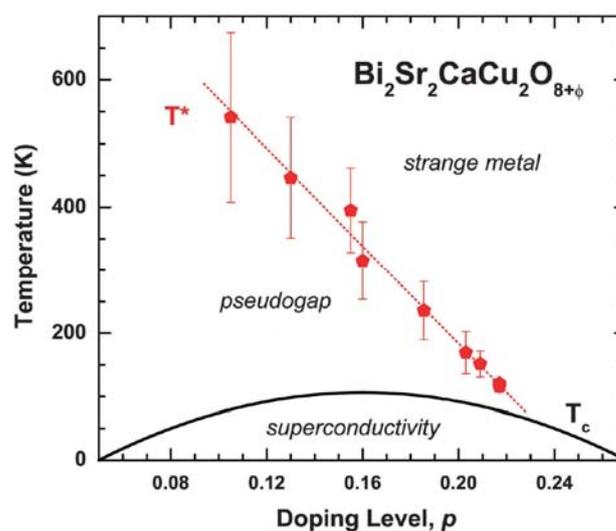


Fig. 1.3: Il diagramma delle fasi di  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , nel quale sono evidenziate le fasi principali che si incontrano muovendosi nello spazio  $\delta$ - $T$ . Immagine da [2].

Tali diagrammi sono fondamentali per comprendere l'evoluzione delle proprietà fisiche del sistema in funzione di questi due parametri. Un aspetto interessante e non ancora del tutto chiarito è la presenza di uno stato, detto di pseudogap, nella regione "underdoped" (quella nella quale il doping è minore di un livello ottimale, definito come il livello di drogaggio al quale la temperatura critica del mezzo è massima), e per temperature maggiori di  $T_c$  ma inferiori ad una soglia indicata con  $T^*$ . In questo stato, è presente un accoppiamento tra gli elettroni, ma non è presente lo stato superconduttivo macroscopico.

### ***Applicazioni dei superconduttori High- $T_c$***

Le applicazioni pratiche dei superconduttori ad alta temperatura critica (che appartengono alla categoria TYPE II) sono molteplici anche dal punto di vista commerciale, ad esempio nella realizzazione di magneti superconduttori (il cui vantaggio fondamentale è quello di non dissipare potenza per effetto Joule, quindi l'energia fornita è spesa interamente per la generazione del campo magnetico), dal momento che non necessitano di un raffreddamento all'elio liquido ( $T \sim 4\text{K}$ ). Essendo stati scoperti materiali superconduttori con temperature critiche maggiori di 100 K, è sufficiente il raffreddamento mediante azoto liquido ( $T \sim 77\text{K}$ ). La disponibilità di questi magneti si presta ad applicazioni sia nella ricerca scientifica (magneti negli acceleratori di particelle) sia nella tecnologia applicata (treni ad alta velocità a levitazione magnetica). Un altro ambito fondamentale nel quale sarebbe auspicabile l'utilizzo di materiali superconduttori è il trasporto dell'energia elettrica, che in questo modo potrebbe avvenire senza perdite di energia. Tutti questi scenari spingono a proseguire la ricerca sui superconduttori ad alta temperatura critica, per individuare i meccanismi che guidano la superconduttività e quindi spingere la temperatura critica dei materiali a valori più alti.

### ***Transizioni di fase nei superconduttori***

Un aspetto molto importante che riguarda i superconduttori è quello legato alle transizioni di fase (passaggi di stato del sistema che comportano una variazione delle proprietà elettriche e termiche) dallo stato superconduttore allo stato normale. In questo contesto è di evidente interesse lo studio degli effetti che si hanno sul sistema quando questo, a partire dallo stato superconduttore, è portato in qualche modo in una condizione fuori equilibrio. Questo perché lo studio delle dinamiche di

distruzione e recupero della superconduttività (in seguito al rilassamento del sistema verso l'equilibrio, ovvero lo stato superconduttivo) può fornire informazioni di fondamentale importanza circa i meccanismi che regolano la superconduttività. Tali transizioni di fase sono ampiamente descritte in letteratura, e possono essere indotte perturbando il sistema in modi diversi. Il metodo più semplice è quello di portare il sistema ad una temperatura maggiore della temperatura critica  $T_c$  del mezzo. Oppure, è possibile applicare un campo magnetico maggiore di un campo limite, detto campo critico ( $H_c$ ). Ancora, le transizioni di fase possono essere indotte da una corrente applicata maggiore di una corrente limite (detta corrente critica,  $J_c$ ), oppure da una radiazione elettromagnetica con frequenza maggiore di una frequenza limite (detta frequenza critica  $\omega_c$ ). La teoria BCS prevede una transizione di fase del secondo ordine a  $T=T_c$ , mentre è prevista una transizione di fase (con coesistenza delle due fasi) del primo ordine se il superconduttore è immerso in un campo  $H$  tale che  $H=H_c$ . A questo proposito si rimanda al capitolo 2.3.

### ***Transizioni di fase fotoindotte***

È anche possibile indurre una transizione di fase “illuminando” un superconduttore con impulsi di luce. Relativamente a questo tipo di transizioni di fase, dette fotoindotte, la letteratura è più carente, almeno in questi ultimi anni. Rispetto ai metodi descritti in precedenza per indurre una transizione di fase nel sistema, le tecniche ottiche hanno il grande vantaggio di essere in assoluto quelle che permettono di indurre la transizione nel modo più rapido possibile (rispetto ad esempio a metodi elettrici o termici).

L'evidenza di una transizione di fase fotoindotta risale al 1971 ad opera di Testardi [12]. Da queste ed altre (ad opera di Sai-Halasz [13]) misure sperimentali (la cui risoluzione temporale è limitata a qualche ns) è evidenziato un aumento di resistività del campione, dal valore zero tipico dello stato superconduttore, in modo proporzionale all'intensità luminosa incidente, fino ad un valore di resistività uguale a quello dello stato normale. In queste misure l'effetto del riscaldamento medio del campione è del tutto trascurabile, per cui, come universalmente accettato, è escluso ogni legame di queste osservazioni con fenomeni di origine termica. Questa conclusione è dovuta a Testardi [12]. Le evidenze sperimentali riportate non sono direttamente compatibili con una transizione di fase del secondo ordine, che prevedrebbe un andamento a scalino della resistività ad una intensità luminosa critica (cfr. modelli  $T^*$  e  $\mu^*$ ). Le stesse evidenze sono però compatibili con la formazione di uno stato misto (coesistenza nello stesso volume di materiale di una fase normale ed una fase

superconduttiva), che può però verificarsi unicamente in una transizione di fase del primo ordine. Sobolewski [14] infatti dimostra come queste osservazioni siano compatibili con la transizione del sistema verso uno stato intermedio misto, normale e superconduttore (le cui frazioni relative dipendono dall'intensità dell'eccitazione ottica che porta il sistema fuori equilibrio), caratterizzato dall'aver una distribuzione spaziale inhomogenea di eccitazioni.

Esiste anche l'evidenza del fenomeno inverso, come riportato da Kudinov [15], che consiste nell'osservazione della possibile induzione della superconduttività mediante photodoping (doping del sistema indotto mediante impulsi di luce) di un campione di YBCO ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) inizialmente in stato semiconduttore. In particolare, è stato dimostrato che esponendo a luce visibile tale mezzo, il sistema passa nello stato superconduttore, e si ha la persistenza della superconduttività anche nel momento in cui l'illuminazione è spenta.

La possibilità di indurre otticamente transizioni di fase in superconduttori è quindi documentata da tempo, e questo lavoro di tesi si propone di approfondire questo aspetto, sfruttando i progressi nelle tecniche sperimentali permessi dall'innovazione tecnologica. Il principale problema delle misure di Testardi, essendo il metodo di probe dello stato del sistema basato su tecniche elettriche di misura di resistività, è la limitata risoluzione temporale (decine di ns), dovuta ai tempi di risposta dell'elettronica di acquisizione, che di fatto permette di svolgere esclusivamente misure in condizioni di equilibrio. Dal momento che è possibile fotoindurre transizioni di fase mediante impulsi laser ultracorti, l'evoluzione naturale, oltre che obbligata, è quella di sfruttare gli stessi impulsi di luce per studiare la risposta del sistema. Questo è un metodo meno diretto rispetto alla misura diretta della resistività, che consente di evidenziare in modo non ambiguo l'eventuale verificarsi di una transizione di fase. Permette però di superare i problemi legati alla insufficiente risoluzione temporale delle tecniche elettroniche o termiche.

Infatti, la risoluzione temporale delle tecniche ottiche è ordini di grandezza superiore rispetto a tutte le altre tecniche non ottiche. La risoluzione temporale può infatti essere spinta con relativa facilità nel regime dei fs ( $10^{-15}$  s), sfruttando i laser più veloci, ormai divenuti strumenti commerciali. Nel nostro caso, la risoluzione temporale è dell'ordine di 100 fs; questa è sufficiente a seguire le dinamiche di rilassamento del sistema successive all'eccitazione, per cui, apre le porte allo studio del sistema quando questo è ancora in condizioni di non equilibrio. Lo studio della dinamica di recupero della superconduttività, distrutta mediante un flusso di fotoni, utilizzando tecniche ottiche,

grazie alla alta risoluzione, è il punto di partenza per aumentare la conoscenza relativamente ai meccanismi che governano le interazioni presenti nella materia in stato superconduttore.

### ***Il presente lavoro di tesi***

Questo lavoro di tesi si inserisce nel filone di ricerca relativo allo studio, mediante tecniche ottiche, delle proprietà elettroniche in condizioni fuori equilibrio nei superconduttori ad alta temperatura critica. Grazie ad una sorgente laser a frequenza di ripetizione degli impulsi variabile, che permette di limitare i fenomeni di riscaldamento medio pur mantenendo una buona statistica ed una alta energia per impulso, si è stati in grado di evidenziare la possibilità di indurre in modo ottico (di foto-indurre) una transizione di fase. La disponibilità di strumenti sperimentali avanzati permette quindi di avere accesso ad un regime di intensità di eccitazione mai esplorato prima d'ora.

La tecnica sperimentale sulla quale sono basate le misure è quella del pump e probe. La sorgente di luce è un laser impulsato in grado di produrre impulsi con durata di circa 100 fs, che vengono separati in due percorsi e ricombinati sul campione. L'impulso di pump (di eccitazione) induce la perturbazione nel sistema, mentre l'impulso di probe (di sonda), di cui si può controllare il ritardo rispetto al primo, serve per evidenziare l'effetto dell'eccitazione ad un tempo variabile successivo l'eccitazione: è possibile quindi, tra le altre cose, seguire con una risoluzione temporale che solo le tecniche ottiche possono fornire (in questo caso di circa 100 fs), la dinamica di rilassamento del sistema verso lo stato di equilibrio. L'impulso di probe può essere monocromatico (800 nm) oppure può avere uno spettro esteso in un ampio range di energia (600-1000 nm), per analizzare con tecniche diverse l'evoluzione della risposta del sistema. A questo proposito si possono considerare i capitoli 2.4 e 5.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è duplice. In primo luogo sono state effettuate misure con probe infrarosso, che forniscono l'evidenza sperimentale di una possibile transizione di fase del primo ordine fotoindotta, in grado di portare il sistema nello stato normale. Sono quindi stati analizzati in dettaglio due modelli ( $T^*$  e  $\mu^*$ ) che descrivono le proprietà fuori equilibrio dei superconduttori, per fornire una interpretazione dei dati sperimentali attraverso la soluzione numerica delle relative equazioni. In secondo luogo, è stato costruito e collaudato un sistema sperimentale per misure risolte in tempo con probe supercontinuo, allo scopo di ripetere le misure avendo però a

disposizione, nello stesso istante, informazioni relative alle dinamiche di rilassamento del sistema alle varie energie di probe. Ciò allo scopo di cogliere maggiori informazioni circa lo stato di pseudogap, peculiare dei superconduttori ad alta  $T_c$ , attraverso l'analisi dei trasferimenti di peso spettrale.

*Il lavoro è organizzato nel modo seguente:*

Il secondo capitolo contiene tutti gli aspetti teorici riguardanti la superconduttività ed i principali modelli interpretativi esistenti in letteratura, ed è diviso in tre sezioni: la prima è una introduzione sulla teoria della superconduttività BCS e sulle differenze esistenti nel caso della superconduttività ad alta temperatura critica; la seconda descrive lo studio delle proprietà ottiche in condizioni di equilibrio, mentre la terza contiene i modelli interpretativi per lo studio della superconduttività fuori equilibrio.

Il terzo capitolo contiene una raccolta delle informazioni strutturali, ottiche e termiche relative al BSCCO, il materiale sul quale sono state effettuate le misure sperimentali. In particolare, sono citati i parametri fondamentali ricavati dalla letteratura.

Il quarto capitolo contiene i risultati relativi alle simulazioni numeriche realizzate per i modelli  $T^*$  e  $\mu^*$ ; sono quindi discussi i risultati ottenuti con particolare riferimento alle scale di energia previste per la transizione di fase da stato superconduttore a stato normale.

Il quinto capitolo contiene una accurata descrizione del sistema sperimentale pump/probe utilizzato per le misure. Viene descritta in dettaglio la circuiteria elettronica costruita per il comando e l'acquisizione di un array lineare di fotodiodi, che è utilizzato per svolgere le misure con probe supercontinuo.

Nel sesto capitolo sono contenute le misure sperimentali realizzate. In particolare, sono riportate le misure in stato normale, quindi sono riportate le misure in stato superconduttore, nelle quali è evidenziata la possibile transizione di fase; infine, è presentata la caratterizzazione dello spettro supercontinuo e la prima misura effettuata con probe supercontinuo sul campione di Bi2212 in stato normale.

Nel settimo capitolo sono discusse le evidenze sperimentali e ne è fornita l'interpretazione

L'ottavo capitolo contiene le conclusioni, oltre a suggerimenti circa gli sviluppi futuri.

## Capitolo 2

# Aspetti Teorici e Modelli Interpretativi

Questo capitolo comprende gli aspetti teorici che è bene conoscere per una adeguata comprensione di tutto quanto è esposto nei capitoli successivi; non si vuole avere la pretesa di essere esaustivi; questa sezione va intesa come un riassunto degli aspetti fondamentali. Si parte da un riassunto delle previsioni della teoria BCS della superconduttività, quindi si fanno alcuni cenni al problema della superconduttività ad alta temperatura critica. Quindi, è fornita una breve descrizione delle proprietà delle transizioni di fase. Si passa poi a descrivere il problema della misura delle proprietà ottiche attraverso l'introduzione della funzione dielettrica e delle regole di somma alle quali obbedisce. Quindi si descrive il modello a due temperature per la descrizione dell'interazione della radiazione elettromagnetica con un sistema metallico, poi si passa ad analizzare la dinamica di ricombinazione delle quasiparticelle in un superconduttore (equazioni di Rothwarf e Taylor), ed infine si introducono i modelli  $T^*$  e  $\mu^*$ , che descrivono invece il processo di rottura della superconduttività.

## 2.1 – La teoria BCS

In questa sezione sono presentati i concetti e le previsioni fondamentali riguardanti la teoria BCS, che spiega il fenomeno della superconduttività nei superconduttori convenzionali. Dopo aver discusso il meccanismo di pairing tra elettroni, mediato dall'interazione con un fonone, che porta alla formazione delle coppie di Cooper, si descriverà lo stato fondamentale macroscopico del sistema (a  $T=0$ ), del quale le coppie di Cooper fanno parte. Si discuterà in particolare il significato dell'*energia di condensazione*. Si analizzeranno quindi le eccitazioni elementari di questo stato fondamentale, evidenziando il significato della *energy gap* (che coincide con l'energia di legame di una coppia di Cooper, tra l'altro). Si passerà infine a descrivere lo stato del superconduttore per  $T>0$ , ovvero, si discuterà l'effetto delle eccitazioni elementari sul sistema condensato.

### 2.1.1 – Il meccanismo di pairing

A proposito di questo aspetto, ci sono due punti da trattare. Innanzitutto, è necessario descrivere in che modo l'interazione di due elettroni attraverso lo scambio di un fonone può portare ad una interazione attrattiva tra i due, e che forma ha tale interazione; quindi, si deve utilizzare il potenziale derivato da questa interazione per mostrare che un gas degenere di elettroni è instabile rispetto alla formazione di coppie di elettroni, quando tra gli elettroni è attiva una interazione (quella precedentemente descritta). Questo secondo punto è l'argomento dell'articolo di Cooper [4], datato 1956, che precede di un anno la formulazione della teoria BCS.

L'origine dei fenomeni di superconduttività è dovuta ad una piccola interazione attrattiva tra gli elettroni di conduzione, che nel caso dei superconduttori convenzionali è ormai universalmente considerata essere una interazione indiretta elettrone-elettrone, mediata da un fonone. Per quanto detto nell'introduzione, gli elettroni di conduzione possono essere visti come elettroni indipendenti soggetti solo ad una interazione di questo tipo. L'interazione si può descrivere in questi termini (vedi figura 2.1): un elettrone interagisce con le vibrazioni del reticolo, polarizzandolo, ed un secondo elettrone interagisce con il reticolo polarizzato. Questa interazione indiretta (del secondo ordine) tra elettroni porta ad un potenziale effettivo attrattivo.

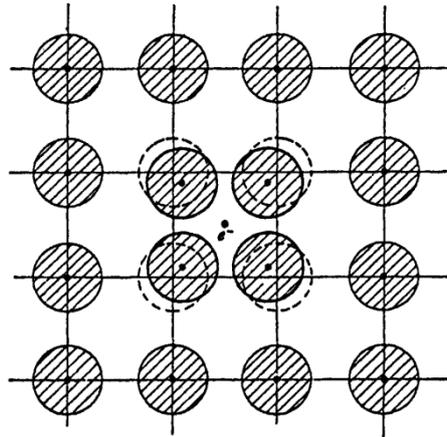


Fig. 2.1: Il meccanismo di interazione tra due elettroni, mediato da un fonone (vibrazione del reticolo).

I meccanismi di interazione, che sono due, equivalenti, si possono rappresentare mediante diagrammi nei quali è rappresentato lo scattering tra elettrone e fonone. Il meccanismo è il seguente: un elettrone con vettore d'onda  $k$  emette (assorbe) un fonone di vettore d'onda  $q$  ( $-q$ ), e scattera nello stato  $k-q$ ; il fonone è immediatamente assorbito (emesso) da un elettrone con vettore d'onda  $k'$ , che scattera nello stato  $k'+q$ . I due processi considerati sono rappresentati in figura 2.2.

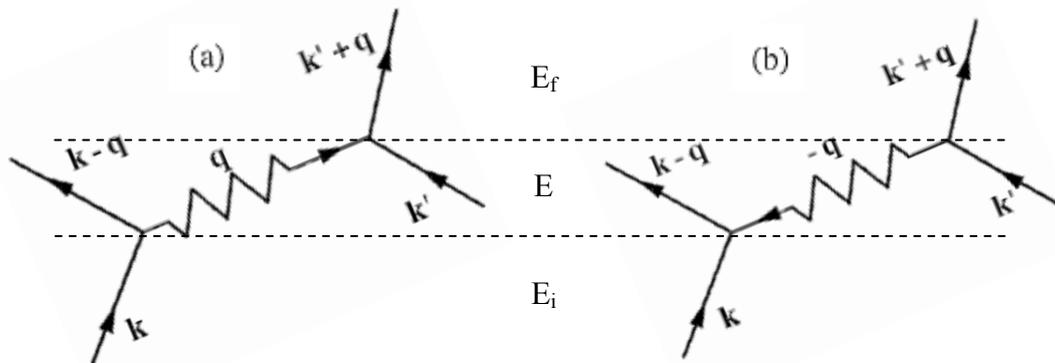


Fig. 2.2: Schematizzazione dei due processi di scattering elettrone-fonone che portano all'accoppiamento; a) per emissione di un fonone, b) per assorbimento di un fonone.

Secondo la teoria delle perturbazioni del secondo ordine, detti  $H'$  l'hamiltoniana di interazione, e  $|i\rangle$ ,  $|f\rangle$ ,  $|\alpha\rangle$ ,  $E_i$ ,  $E_f$ ,  $E_\alpha$  rispettivamente gli stati e le energie per lo stato iniziale, finale, e virtuale intermedio, si ha che, per il potenziale di interazione di uno dei due processi [15]:

$$V_{i \rightarrow f} = \langle f | H_{indirect} | i \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \langle f | H_1 | \alpha \rangle \langle \alpha | H_1 | i \rangle \left[ \frac{1}{E_i - E_\alpha} + \frac{1}{E_f - E_\alpha} \right]$$

Questa espressione, contestualizzata al caso illustrato, si scrive come:

$$V_{i \rightarrow f} = \frac{1}{2} |M_q|^2 \left[ \frac{1}{E_k - E_{k-q} - \hbar\omega_q} + \frac{1}{E_{k'+q} - E_{k'} - \hbar\omega_q} \right]$$

Dove  $|M_q|^2$  è il quadrato dell'elemento di matrice dell'interazione.

L'interazione complessiva, che tiene conto di entrambi i processi, è:

$$V_{tot,phon} = |M_q|^2 \left[ \frac{\hbar\omega_q}{(E_k - E_{k-q})^2 - \hbar^2\omega_q^2} + \frac{\hbar\omega_q}{(E_{k'+q} - E_{k'})^2 - \hbar^2\omega_q^2} \right]$$

Questa interazione è negativa (attrattiva) nel caso in cui la variazione di energia dell'elettrone dovuta allo scattering è piccola rispetto alle energie del fonone, per cui lo scattering che porta ad una interazione attrattiva comporta che l'energia finale dell'elettrone sia comunque compresa entro  $\hbar\omega_D$  (dove  $\omega_D$  è la frequenza di Debye, cut-off dei modi fononici).

Il meccanismo di accoppiamento, essendo mediato da fononi, è attivo in una regione di energia larga  $\hbar\omega_D$ , a partire da  $E_F$  (perché lo scattering degli elettroni può avvenire soltanto verso stati elettronici vuoti, che si trovano oltre  $E_F$ ; ciò ovviamente è un effetto legato al principio di esclusione).

L'interazione, a causa della sua complessità nel caso si volesse darne una forma, è considerata in realtà come costante:

$$V_{int,net} = \begin{cases} -V, & |E_k - E_{k-q}| < \hbar\omega_D \\ 0, & |E_k - E_{k-q}| > \hbar\omega_D \end{cases}$$

Questa energia costante, negativa ( $V > 0$ ), tiene conto inoltre delle eventuali interazioni repulsive (repulsione Coulombiana, comunque schermata, quindi ridotta, da effetti di screening) presenti tra elettroni, per cui non è detto che sia data direttamente da una stima del valor medio dell'espressione data in precedenza. Tale interazione  $V_{int,net}$ , tenendo conto delle osservazioni precedenti, è quindi attiva in una regione di energia  $E_F < E < E_F + \hbar\omega_D$ .

A questo punto, dopo aver descritto in termini qualitativi il meccanismo di interazione, si può discutere l'effetto che questa interazione ha su due elettroni che si trovano precisamente al livello di Fermi di un gas degenere (a  $T=0$ ) di elettroni, seguendo l'idea originaria di Cooper. Senza entrare troppo nei dettagli della trattazione, si dimostra facilmente che tale gas di elettroni è instabile rispetto alla formazione di coppie di elettroni, caratterizzate dall'avere una ben precisa energia di legame, dette *coppie di Cooper* in onore di Cooper.

Lo stato di un gas di elettroni a  $T=0$  è ottenuto riempiendo tutti i livelli di particella singola fino ad  $E=E_F$ , ovvero, tutti i  $k$  con  $k < k_F$ . Supponendo di aggiungere due elettroni al mare di Fermi, se tra questi è attivo il potenziale  $-V$  definito in precedenza, si ha che l'energia di questi è minore di quella attesa nel caso  $V=0$  ( $E=2E_F$ ), di una quantità che rappresenta l'energia di legame della coppia:

$$E_{pair} = 2E_F - \hbar\omega_D \frac{e^{-1/VN_0(E_F)}}{\sinh(1/VN_0(E_F))}$$

Dove  $N_0(E_F)$  è la densità degli stati per una direzione di spin per cella unitaria, per il sistema nello stato normale, all'energia di Fermi. Per cui, per l'energia di legame della coppia, si ha:

$$E_{binding, pair} \equiv 2E_F - E_{pair} = 2E_F - \left(2E_F - \hbar\omega_D \frac{e^{-1/VN_0(E_F)}}{\sinh(1/VN_0(E_F))}\right) = \hbar\omega_D \frac{e^{-1/VN_0(E_F)}}{\sinh(1/VN_0(E_F))}$$

Nel limite detto di *weak-coupling* (che si considera essere valido in tutti i superconduttori BCS), condizione che si esprime come  $VN_0(E_F) \ll 1$  (da cui  $E_{binding, pair} \ll \hbar\omega_D$ ), si ha che:

$$E_{binding, pair} \equiv \Delta_b = 2\hbar\omega_D e^{-2/VN_0(E_F)}$$

Supponendo che  $\Delta_b$  sia legato all'energia della transizione superconduttiva, e quindi ponendo  $\Delta_b \approx k_B T_c$ , si ha che, in base all'intensità dell'interazione,  $T_c$  dovrebbe essere compreso tra  $10^{-1} \dots 10^{-4} T_D$  (temperatura di Debye), e ciò è compatibile con le osservazioni sperimentali.

Si deve notare che, indipendentemente da quanto piccola è l'interazione  $V$ , l'interazione è sempre attiva: non c'è bisogno di superare una soglia, per cui lo stato normale è instabile rispetto alla formazione di coppie di elettroni. Dunque, l'energia minima della coppia di elettroni è quella che

corrisponde ad uno stato legato. È però necessario sottolineare che non si tratta di uno stato legato vero e proprio, perché, per esistere, questo stato ha bisogno di un sistema degenere di elettroni, per cui si tratta in realtà di uno stato a molti elettroni.

Una osservazione interessante che segue dall'espressione per  $\Delta_b$  è la seguente: i materiali con le migliori proprietà di superconduzione sono quelli che hanno alti valori di  $V$ , che è legato all'intensità dello scattering prodotto dai fononi, e quindi i materiali con le migliori proprietà di superconduzione saranno quelli che in stato normale hanno la peggiore conducibilità elettrica. Ciò è consistente con quello che evidenziano gli esperimenti: metalli cattivi conduttori come Pb diventano superconduttori, mentre i metalli nobili (Cu, Ag, Au) non manifestano proprietà di superconduzione.

Altro aspetto da notare, è che tutti i materiali superconduttori, nello stato normale, non hanno ordinamento magnetico, e ciò è consistente con il fatto che le interazioni (di scambio, in questo caso) tra elettroni sono trascurabili.

Infine, è necessario notare che anche la densità degli stati del sistema ad  $E_F$  ha un importante ruolo nel determinare l'intensità dell'accoppiamento. A parte ciò, nessun altro aspetto riguardante la struttura cristallina e la struttura a bande del metallo è richiesto nella trattazione, e ciò è consistente con il fatto che le proprietà di superconduzione sono simili anche in materiali con caratteristiche molto diverse.

Riassumendo, a proposito delle coppie di Cooper, che sono originate dall'interazione elettrone-elettrone mediata da un fonone, e costituiscono le unità base della superconduttività, si può dire che:

- La formazione di coppie di Cooper si ha solo negli stati attorno  $E_F$ , a causa del fatto che il meccanismo di interazione prevede uno scattering degli elettroni che può avvenire solo verso stati vuoti (e tenendo conto che il  $q$  scambiato è piccolo).
- L'interazione attrattiva è attiva in una regione di energia larga  $\hbar\omega_D$ , a causa del fatto che è mediata da fononi, di cui  $\hbar\omega_D$  indica il cut-off in energia.
- La coppia di Cooper più stabile è quella che ha momento totale nullo. Queste coppie in realtà sono le uniche che si formano, dal momento che sono quelle più resistenti. Ciò implica che:  $k+k'=0$ , da cui  $k'=-k$ . Quindi, gli elettroni che formano la coppia di Cooper hanno momento opposto:  $k$  e  $-k$ .

- La coppia di Cooper è uno stato di singoletto. Quindi, gli elettroni che la formano hanno spin opposto. Questo punto non è semplice da dimostrare.

La figura seguente (2.3) mostra in modo schematico la regione in cui è attiva l'interazione, oltre al legame tra elettroni di momento opposto, che si manifesta nella formazione delle coppie di Cooper.

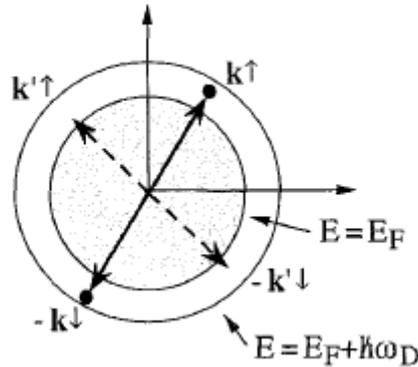


Fig. 2.3: È mostrato il range energetico in cui è attiva l'interazione. È indicato schematicamente anche il "legame" tra i due elettroni che formano la coppia di Cooper

### 2.1.2 – Lo stato fondamentale BCS

Dopo aver dimostrato che una debole interazione attrattiva tra elettroni che si trovano al livello di Fermi è in grado di portare alla formazione di una singola coppia di elettroni, è necessario formulare una teoria che descriva il processo di condensazione cooperativa in cui si ha la formazione di un grande numero di queste coppie di elettroni, che si dispongono in uno stato condensato con energia minore rispetto allo stato normale. Il fatto che sia necessaria una trattazione collettiva delle coppie è suggerito dal fatto che [B-G] il raggio medio di una di queste coppie è stimato in  $10^4 \text{ \AA}$ , per cui tali coppie sono in realtà sovrapposte, ed è necessaria una trattazione collettiva. La trattazione di questo problema è il centro della teoria BCS (vedi [13], [14], [15]).

Descrivere in queste pagine l'intera teoria è impossibile, per cui verranno fornite le idee fondamentali di partenza ed i risultati principali. In questa sezione ci si occuperà esclusivamente del caso  $T=0$ , ovvero, lo stato fondamentale del superconduttore. In questa trattazione, si farà riferimento esclusivamente all'Hamiltoniana del sistema, trascurando la forma delle funzioni d'onda.

Il punto di partenza è una Hamiltoniana per elettroni, composta da una parte cinetica e da una parte potenziale, dove il potenziale  $V_{k_1, k_2}(q)$  descrive l'interazione tra elettroni. Introducendo gli operatori di creazione ( $b_{k, \sigma}^*$ ) e distruzione ( $b_{k, \sigma}$ ) per elettroni (dove  $k$  indica il momento dell'elettrone, e  $\sigma$  lo spin, up ( $\uparrow$ ) o down ( $\downarrow$ )), che soddisfano la regola di anticommutazione  $[b_{k, \sigma}, b_{k', \sigma'}^*]_+ \equiv b_{k, \sigma} b_{k', \sigma'}^* + b_{k', \sigma'}^* b_{k, \sigma} = \delta_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'}$ , e definendo l'operatore numero (di elettroni) come  $n_{k, \sigma} = b_{k, \sigma}^* b_{k, \sigma}$ , si ha che l'Hamiltoniana è:

$$H = \sum_{k, \sigma} \xi(k) b_{k, \sigma}^* b_{k, \sigma} + \sum_{k_1, k_2, q} V_{k_1, k_2}(q) b_{k_2 - q, \downarrow}^* b_{k_1 + q, \uparrow}^* b_{k_1, \uparrow} b_{k_2, \downarrow}$$

Dove il vettore d'onda del fonone,  $q$ , è ristretto al range in cui è attiva l'interazione, mentre l'energia degli elettroni  $\xi(k)$  è riferita al livello di Fermi, cioè:  $\xi(k) \equiv E(k) - E_F$ . L'effetto di questa  $H$ , oltre ad assegnare l'energia  $\xi(k)$  al numero  $b_{k, \sigma}^* b_{k, \sigma}$  di elettroni con  $(k, \sigma)$ , è quello di distruggere due elettroni, in  $k_1$  e  $k_2$ , e di ricrearli in  $k_1 + q$ ,  $k_2 - q$ , con peso dato dal potenziale  $V_{k_1, k_2}(q)$ .

Il passaggio successivo è quello di introdurre degli operatori di creazione e distruzione di coppie di elettroni (non accoppiati), che introducano le proprietà del pairing. Questo procedimento si realizza considerando le trasformazioni di Bogoliubov-Valatin:

$$\begin{cases} \beta_k^* = u_k b_k^* - v_k b_{-k} \\ \beta_{-k}^* = u_k b_{-k}^* + v_k b_k \end{cases} \quad \begin{cases} \beta_k = u_k b_k - v_k b_{-k}^* \\ \beta_{-k} = u_k b_k + v_k b_k^* \end{cases}$$

I coefficienti  $u_k$  e  $v_k$  sono scelti in modo che gli operatori  $\beta$  e  $\beta^*$  soddisfino alle stesse regole di anticommutazione degli operatori  $b$  e  $b^*$ , ovvero:  $\beta_k \beta_{k'}^* = \delta_{kk'} - \beta_k^* \beta_{k'}$ . Questa richiesta è soddisfatta se i coefficienti  $u_k$ ,  $v_k$  sono tali che:  $u_k^2 + v_k^2 = 1$ . Nello stato normale, questi coefficienti sono tali che  $u_k = 0$ ,  $v_k = 1$  per  $k < k_F$ ,  $u_k = 1$ ,  $v_k = 0$  per  $k > k_F$ .

Il procedimento consiste nel sostituire i nuovi operatori nell'hamiltoniana, e, sfruttando le regole di commutazione di questi operatori, spostare a destra tutti gli operatori di distruzione di coppie, dove è possibile. Definendo lo stato fondamentale del superconduttore come  $|0\rangle$ , stato di vuoto delle eccitazioni (di elettroni, quindi), si ha che (vale:  $\beta|0\rangle = 0$ ):

$$H = 2 \sum_k \xi(k) v_k^2 + \sum_{k, q} V_k(q) u_k v_k u_{k+q} v_{k+q} + \sum_k \{2\xi(k) u_k v_k + (u_k^2 - v_k^2) \sum_q V_k(q) u_{k+q} v_{k+q}\} \beta_k^* \beta_{-k}^*$$

L'energia dello stato fondamentale,  $E_S$ , è definita come l'energia che soddisfa il problema agli autovalori  $H|0\rangle = E_S|0\rangle$ ; questo è possibile soltanto nel momento in cui si annulla l'ultimo termine dell'espressione sopra, cioè:

$$2\xi(k)u_k v_k + (u_k^2 - v_k^2) \sum_q V_k(q) u_{k+q} v_{k+q} = 0$$

A questo punto, si deve trovare la condizione, oltre a quella di normalizzazione  $u_k^2 + v_k^2 = 1$ , che devono soddisfare gli operatori  $u_k$ ,  $v_k$ , affinché sia soddisfatto il problema agli autovalori.

Si fa la posizione:  $\Delta_k = -\sum_q V_k(q) u_{k+q} v_{k+q} = -\sum_{k'} V_k(k') u_{k'} v_{k'}$ .

Quindi, si ottiene:  $2\xi(k)u_k v_k + (u_k^2 - v_k^2)\Delta_k = 0$ , e risolvendo questa equazione insieme alla condizione di normalizzazione, si ha che la condizione su  $u_k$  e  $v_k$  è espressa mediante due espressioni:

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{\xi(k)}{\sqrt{\xi_k^2 + \Delta_k^2}} \right], \quad v_k^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\xi(k)}{\sqrt{\xi_k^2 + \Delta_k^2}} \right]$$

Sostituendo a questo punto questi risultati nella definizione data sopra, si ottiene:

$$\Delta_k = -\sum_{k'} V_k(k') \frac{\Delta_{k'}}{\sqrt{\xi_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2}}$$

Si tratta di una equazione auto consistente per il parametro  $\Delta_k$ . Non è possibile una soluzione semplice di questa equazione, a meno di non considerare indipendenti da  $k'$  (nel senso di  $q$ ) sia il potenziale di interazione  $V$ , sia la gap  $\Delta$ , come peraltro già considerato nel caso del meccanismo di pairing. Ovvero:

$$V_k(k') = \begin{cases} -V_0, & \text{se } \xi_{k'} < \hbar\omega_D \\ 0, & \text{altrimenti} \end{cases}, \quad \Delta_k = \begin{cases} \Delta_0, & \text{se } \xi_k < \hbar\omega_D \\ 0, & \text{altrimenti} \end{cases}$$

Con queste semplificazioni, risulta che la definizione di  $\Delta_k$  si riduce a:  $\Delta_0 = -V \sum_{k'} u_{k'} v_{k'}$ .

In questo caso, la somma su  $k'$  si intende sul range di azione dell'interazione.

Considerando le stesse semplificazioni rispetto all'equazione autoconsistente per  $\Delta_k$ , e sostituendo un integrale alla somma nell'espressione di  $\Delta_k$ , si ottiene che (avendo introdotto la densità degli stati al livello di Fermi,  $N_0(E_F)$ , che si porta fuori integrale a causa del piccolo range di integrazione, in cui  $N_0(E_F)$  si può considerare costante), si ha che:

$$1 = V_0 N_0(E_F) \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta_0^2}}$$

Questa equazione si può risolvere, e mettendosi nell'approssimazione di weak-coupling già discussa in 2.1, si ottiene che:

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D e^{-2/VN_0(E_F)}$$

Come si può notare, questo risultato è lo stesso già ottenuto a proposito dell'energia di legame della coppia di Cooper, come ricavata in 2.1.

A questo punto, si deve tornare all'hamiltoniana del sistema per lo stato superconduttore, nella quale, per le condizioni poste sugli  $u_k$ ,  $v_k$ , sono rimasti solo due termini:

$$H = 2 \sum_k \xi(k) v_k^2 + \sum_{k,q} V_k(q) u_k v_k u_{k+q} v_{k+q}$$

A partire da questa, si può calcolare l'energia dello stato fondamentale superconduttore; calcolando la differenza di questa rispetto all'energia del sistema nello stato normale, si arriva all'importante concetto di energia di condensazione:

$$E_S - E_N = 2 \sum_k \xi(k) v_k^2 + \sum_{k,q} V_k(q) u_k v_k u_{k+q} v_{k+q} - 2 \sum_k^{k < k_F} \xi(k)$$

Svolgendo i calcoli, si ha che:  $E_c \equiv -(E_S - E_N) = \frac{1}{2} N_0(E_F) \Delta_0^2$ .

Esiste quindi una differenza finita di energia tra le energie dello stato superconduttore e dello stato normale; l'energia totale dello stato superconduttore è minore rispetto a quella dello stato normale, per cui si ha una stabilizzazione del sistema.

Il significato dell'energia di condensazione si può spiegare nei termini seguenti: in una regione di energia larga  $\Delta_0$  attorno  $E_F$ ,  $N_0(E_F)\Delta_0/2$  coppie di Cooper guadagnano ciascuna una energia  $\Delta_0$ , dando origine alla differenza di energia calcolata tra i due stati del sistema. Ciò è mostrato schematicamente nella figura 2.4.

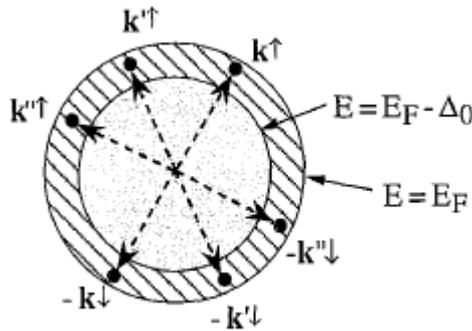


Fig. 2.4: È mostrato il range energetico in cui ha luogo la condensazione di elettroni in coppie di Cooper, ciascuna delle quali guadagna una energia  $\Delta_0$  responsabile dell'energia di condensazione  $E_c$ .

### 2.1.3 – Le eccitazioni elementari

In questo paragrafo si discuterà in cosa consistono le eccitazioni di coppie di Cooper, senza preoccuparsi dell'effetto che tale eccitazione ha sul sistema. Si considerano quindi le eccitazioni singolarmente. Dall'analisi dello spettro di eccitazione, verrà evidenziata la presenza di una gap di energia, ovvero, di una soglia minima di energia da superare perché l'eccitazione sia possibile. Tale gap è responsabile della superconduzione (resistività  $\rho = 0$ ).

Si inizia analizzando la natura delle eccitazioni dello stato fondamentale  $|0\rangle$ , che è lo stato di vuoto degli operatori  $\beta$  e  $\beta^*$ . Questi operatori creano e distruggono eccitazioni dello stato di vuoto (non coppie di Cooper). Le eccitazioni, come si vedrà, dipendono essenzialmente da  $k$ :  $\beta_k^*$  ha come effetto quello di creare un elettrone in  $k$  con ampiezza  $u_k$ , e di distruggere un elettrone (creare una buca) in  $-k$ , con ampiezza  $v_k$ . Si possono distinguere tre casi:

- Nel caso in cui  $k \gg k_F$ , in modo che  $\xi(k) \gg \Delta_0$ , si ha:  $u_k \approx 1$  e  $v_k \approx 0$ . L'eccitazione quindi sarà molto simile ad un comune elettrone.
- Nel caso in cui  $k \ll k_F$ , in modo che  $\xi(k) \ll \Delta_0$ , si ha:  $u_k \approx 0$  e  $v_k \approx 1$ . L'eccitazione quindi sarà molto simile ad una buca.
- Nel caso in cui  $k \approx k_F$ , in modo che  $\xi(k) \approx 0$ , si ha:  $u_k \approx 1/2$  e  $v_k \approx 1/2$ . L'eccitazione in quest caso sarà una sovrapposizione di un elettrone in  $k$  ed una buca in  $-k$ . Tale eccitazione non ha niente a che vedere con una coppia di Cooper, pur esistendo una correlazione tra elettroni di spin e momento opposti.

Le eccitazioni elementari del superconduttore, quindi, cambiano la propria natura da elettroni a buche nel passaggio di  $k$  da  $k_F$ . Pur essendo comunemente definite quasiparticelle, tali eccitazioni hanno una natura ben definita. Le eccitazioni sono schematizzate nella figura seguente (Fig. 2.5).

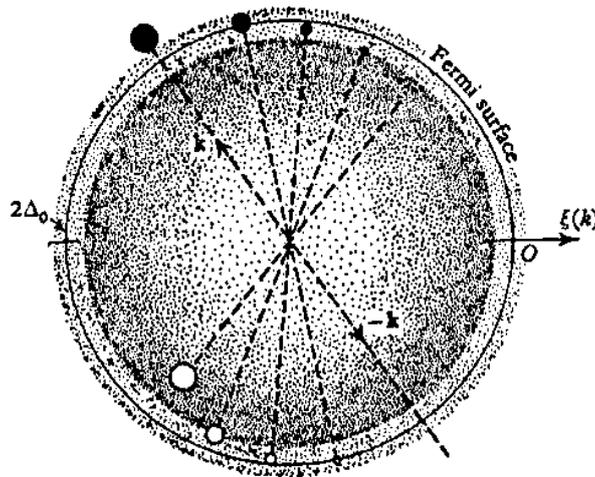


Fig. 2.5: Rappresentazione delle eccitazioni elementari.

È possibile calcolare l'energia di queste eccitazioni, considerando i termini che, una volta sostituiti gli operatori  $\beta$  e  $\beta^*$  in  $H$ , contengono l'operatore numero relativo alle eccitazioni, che è  $n'_k = \beta_k^* \beta_k$ , e che si annulla sullo stato di vuoto (stato fondamentale)  $|0\rangle$ . Si ottiene (nel caso di weak-coupling):

$$\varepsilon(k) = \xi(k)(u_k^2 - v_k^2) - 2u_k v_k \sum_q V_k(q) u_{k+q} v_{k+q} = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta_0^2}$$

Questo risultato si può schematizzare con la figura seguente (Fig. 2.6).

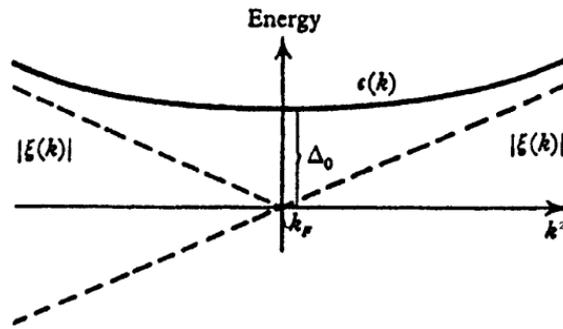


Fig. 2.6: Lo spettro delle eccitazioni elementari di un superconduttore, in funzione del vettore d'onda  $k$ .  
 e densità degli stati per il sistema nello stato superconduttivo.

È evidente l'esistenza di una gap di energia, pari a  $\Delta_0$ , da superare per produrre una eccitazione a partire dallo stato fondamentale superconduttore. L'energia necessaria all'eccitazione, comunque, all'aumentare del  $k$  rispetto  $k_F$ , diventa sempre più simile all'energia di eccitazione di un comune elettrone, mentre per  $k \approx k_F$ , l'energia di eccitazione tende al valore costante  $\Delta_0$ .

Lo stato superconduttore quindi è uno stato condensato, nel senso che è necessaria una energia finita  $\Delta_0$  per produrre una eccitazione dell'intero sistema. È proprio questa proprietà che spiega le proprietà di superconduttività.

La gap di energia, una regione proibita di ampiezza  $2\Delta_0$  centrata attorno  $EF$ , si riflette ovviamente anche sulla densità degli stati nel sistema in stato superconduttore, come è esemplificato dalla figura seguente (Fig. 2.7). Questo risultato si ottiene direttamente dallo spettro di energia delle eccitazioni,  $\varepsilon(k) = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta_0^2}$ .

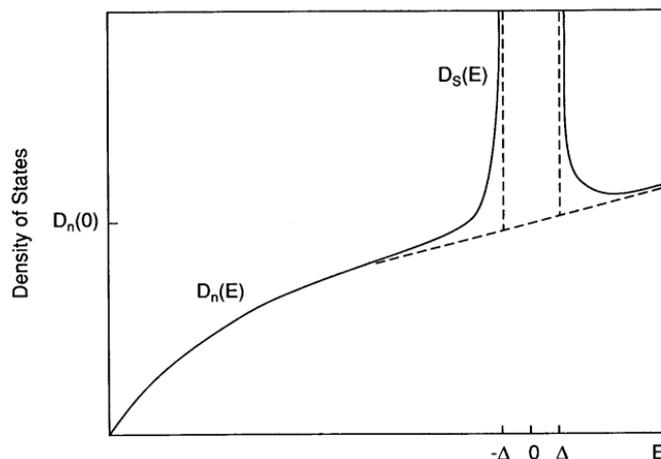


Fig. 2.7: La densità degli stati per il sistema nello stato superconduttivo, rispetto a quella dello stato normale (tratteggiata).

Si nota la regione energetica nella quale non sono disponibili stati elettronici, che dipende dalla condensazione del sistema nello stato superconduttore. La rottura di una coppia, per dare origine a due quasiparticelle, richiede almeno una energia  $2\Delta_0$ , che rappresenta l'energia di legame della stessa coppia.

### 2.1.4 – Stato del sistema per $T > 0$

Infine, si considera l'effetto che hanno le eccitazioni elementari descritte nel paragrafo precedente sul sistema superconduttore. Supponendo che tali eccitazioni siano dovute esclusivamente all'agitazione termica, e non ad altre cause esterne, si introduce una distribuzione termica alla Fermi-Dirac per tali eccitazioni, e se ne discute l'effetto collettivo sul sistema. Si vedrà che l'effetto è quello di distruggere la superconduttività quando  $T = T_c$ , dal momento che il numero di queste eccitazioni è tale che tutte le coppie di Cooper sono distrutte, e la gap superconduttiva è chiusa.

Essenzialmente, ciò che si deve fare è studiare l'effetto della temperatura sulla gap di energia, dalla quale, come si è sottolineato, dipendono tutte le proprietà del superconduttore. Per  $T > 0$ , si avrà l'eccitazione spontanea di quasiparticelle, dal momento che il  $k_B T$  termico è in grado di eccitare quasiparticelle. Si introduce la funzione di distribuzione  $f_k$  (alla Fermi-Dirac):

$$f_k = \frac{1}{e^{\varepsilon(k)/k_B T} + 1}$$

Nello stato normale tali eccitazioni saranno indipendenti l'una dall'altra; nello stato superconduttivo, invece, tendono ad interagire, distruggendo man mano la gap. Si introducono allora gli stati eccitati del superconduttore  $|n_k\rangle$ , contenenti un numero  $n$  di eccitazioni con vettore d'onda  $k$ . In media, si avrà che:

$$b_k^* b_k |n_k\rangle = n_{k,\sigma} |n_k\rangle$$

Per calcolare l'espressione della gap, si deve partire dal termine che era stato annullato per determinare l'energia dello stato fondamentale  $|0\rangle$ . La stessa cosa si deve fare ora, ma tale termine di produzione di coppie, relativo allo stato  $|n_k\rangle$ , risulterà modificato nel modo seguente (lo si deve porre uguale a zero affinché valga il problema agli autovalori scritto sopra):

$$2\xi(k)u_k v_k + (u_k^2 - v_k^2) \sum_q V_k(q) u_{k+q} v_{k+q} (1 - 2f_{k+q}) = 0$$

Ripetendo lo stesso procedimento descritto in precedenza, ponendo in particolare (l'espressione ancora una volta è intesa nel limite di weak-coupling):

$$\Delta(T) = -V \sum_{k'} u_{k'} v_{k'} (1 - 2f_{k'}(T))$$

(dove la somma è sui  $k'$  nel range dell'interazione), si ottiene, passando all'integrale ed introducendo la densità degli stati, la cosiddetta *gap equation*:

$$1 = V_0 N_0(E_F) \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \tanh\left(\frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2k_B T}\right)$$

Si tratta di una equazione integrale implicita per  $\Delta(T)$ , che solitamente si risolve con metodi numerici (come è riportato nel capitolo 4). La rappresentazione dell'andamento di questa funzione è riportato in figura 2.8:

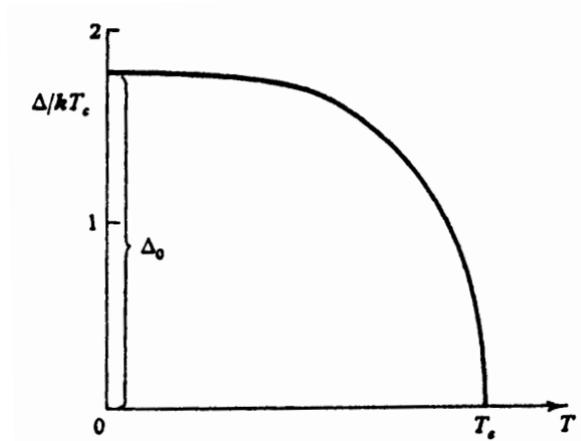


Fig. 2.8: La gap superconduttiva  $\Delta(T)$  in funzione della temperatura.

Quando la temperatura  $T$  del sistema raggiunge la temperatura critica  $T_c$ , la gap si chiude ed il sistema ritorna in stato normale. La chiusura della gap è il risultato dell'interazione collettiva di tutte le eccitazioni sul sistema. In realtà, la definizione di temperatura critica avviene in modo inverso: è la temperatura alla quale la gap superconduttiva è chiusa a causa dell'eccitazione termica di quasiparticelle. A  $T=0$ , la gap assume lo stesso valore  $\Delta_0$  trovato nel paragrafo 2.2.

## 2.2 – La superconduttività ad alta temperatura critica

Questa sezione vuole essere un breve riassunto delle differenze esistenti tra la superconduttività BCS ed i fenomeni di superconduttività che mostrano caratteristiche che non sono contemplate dalla stessa teoria. Infatti, i concetti espressi nella sezione precedente non sono, da soli, in grado di spiegare tutte le evidenze legate al fenomeno della superconduttività High- $T_c$ , e ciò richiede quindi la formulazione di nuove ipotesi. Oltre alle questioni già evidenziate nel capitolo 1, la domanda principale a cui si vorrebbe dare risposta riguarda il meccanismo che porta questi sistemi ad avere una alta temperatura critica. La chiave risiede probabilmente nel meccanismo di pairing e nella simmetria risultante.

Tra i superconduttori che mostrano proprietà “non convenzionali” vi sono i cuprati, dei quali  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{1+n}\text{O}_{6+2n+d}$ ,  $n=1$  (Bi2212) è il campione oggetto delle misure di questa tesi. Le proprietà strutturali comuni a tutti i cuprati sono la presenza di un numero variabile di piani Rame-Ossigeno (con gli elementi aventi coordinazione  $\text{CuO}_2$ ), i quali dominano le proprietà di superconduzione. La struttura a layer tipica di questi sistemi è data da elettroni che formano legami ionici o covalenti tra gli atomi dei vari piani, che non hanno nulla a che vedere con gli elettroni di conduzione, delocalizzati nei piani Cu-O, che sotto  $T_c$  formano le coppie di Cooper responsabili della superconduttività. I composti con temperatura critica maggiore presentano piani formati da elementi metallici (ad es. Ca), senza ossigeno, tra i piani Cu-O.

La teoria fenomenologica (ad esempio nella descrizione delle proprietà magnetiche) è in realtà adattabile a questo tipo di sistemi, mentre la teoria microscopica deve essere necessariamente modificata, dal momento che, come anticipato nel cap. 1, anche le proprietà dello stato normale sono diverse da quelle di un metallo. Certamente il carattere quasi bidimensionale di queste strutture (vedi capitoli 3.1, 3.3) ha una forte influenza sulle proprietà fisiche, dal momento che ciò rende questi sistemi fortemente anisotropi. Questa anisotropia, di cui è impossibile non tenere conto, è in realtà in grado di spiegare l'alta  $T_c$  caratteristica di questi materiali, considerando la forma della densità degli stati in 2D [12]. Al contrario, i superconduttori metallici hanno strutture altamente simmetriche (in genere FCC o BCC), senza alcuna anisotropia. La struttura degli High- $T_c$  è generalmente tetragonale oppure ortorombica.

Il fatto sperimentale che richiede le maggiori modifiche alla teoria è però l'evidenza che in tutti questi materiali la lunghezza di coerenza  $\xi$  (distanza, nello spazio reale, degli elettroni della coppia, inversamente proporzionale alla energia di legame della coppia) è almeno due ordini di grandezza minore rispetto ai metalli (dove vale circa  $10 \text{ \AA}$ ). Ciò vuol dire che le coppie sono costituite da elettroni (o buche) molto vicini nello spazio reale, invece che nello spazio  $k$  [12]. Rimane comunque valida l'ipotesi che siano coppie di elettroni ad essere responsabili della superconduttività, ma si è quasi certi che il meccanismo che ne permette la formazione sia diverso.

Questa affermazione si può giustificare facendo riferimento alle più recenti osservazioni sperimentali [McElroy03], le quali evidenziano che, mentre nei superconduttori convenzionali il meccanismo di pairing è di tipo s-wave, in quelli con struttura a layer il meccanismo di pairing ha simmetria diversa, che sembra essere compatibile con una simmetria di tipo d-wave. Una volta stabilita con certezza la simmetria di pairing, si potrebbero escludere alcuni meccanismi di pairing e dare maggior credito ad altri (ad esempio, è stato dimostrato che un pairing d-wave può derivare dallo scambio di fluttuazioni antiferromagnetiche di spin [16]).

D'altro canto, non ci sono dubbi che la superconduttività sia dovuta a coppie di momento totale nullo (ciò si può affermare considerando i risultati di esperimenti sull'effetto Josephson e sulla quantizzazione del flusso nelle usuali unità  $hc/2e$ ) e con spin totale nullo (singoletto), esattamente come avviene per i superconduttori tradizionali. Per questa coincidenza, c'è da dire che molte delle proprietà dei superconduttori High- $T_c$  possono essere spiegate in termini delle teorie BCS e Ginzburg-Landau, semplicemente utilizzando i valori osservati di  $T_c$ , l'evidenza dell'anisotropia dovuta alla struttura cristallina a piani e le corrette densità degli stati.

A proposito di questo ultimo aspetto, è importante comprendere quali proprietà di un superconduttore sono legate alla simmetria del pairing e quali no, per separare i vari aspetti del problema. In particolare, è possibile sia dedurre direttamente la simmetria dello stato legato, sia partire dalla forma della gap di energia (dalla sua DOS), che discende dal tipo di accoppiamento. Nel caso di pairing d-wave, è previsto che esistano degli stati nella gap (dovuti alla simmetria), cosa che ovviamente non succede nel caso del tradizionale pairing s-wave (gap senza stati – *clean gap*), che deriva dalla forma della interazione mediata da fononi. Cercando di discriminare i possibili effetti legati alla contaminazione dei campioni (che potrebbero dare stati nella gap non dovuti a

ragioni intrinseche), le più recenti osservazioni sperimentali propendono per un pairing d-wave. Ciò suggerisce l'esistenza di un diverso meccanismo che porta al pairing.

Concludendo, si può dire che le differenze principali tra le due tipologie di superconduttori non necessitano di una riformulazione completa della teoria BCS; l'unica differenza importante sta nel meccanismo di pairing che produce le coppie di Cooper, che deve essere ripensato. Il punto di partenza sta nella simmetria del pairing e della gap. È su queste osservazioni che deve essere basata la ricerca di un meccanismo di accoppiamento che sia compatibile con le evidenze sperimentali. Il problema, come più volte sottolineato, è di difficile soluzione a causa della complessità di questa classe di materiali.

### **2.3 – Le transizioni di fase**

Questo paragrafo ha lo scopo di fornire un quadro del tutto generale circa le transizioni di fase; ciò tornerà utile in particolare al momento di affrontare il paragrafo 2.7.

In termodinamica, con il termine transizione di fase si intende la trasformazione dello stato del sistema da una fase ad un'altra con caratteristiche fisiche mutate. Questo passaggio comporta solitamente delle discontinuità nelle proprietà fisiche, termodinamiche, o strutturali del mezzo, al variare di un parametro macroscopico esterno, che generalmente è la temperatura, ma potrebbe essere anche la pressione, un campo magnetico, un campo elettrico (flusso di fotoni). In base alla grandezza fisica che è discontinua, è definito il tipo di transizione: esistono infatti due tipi di transizioni di fase, dette del primo e del secondo ordine. Le prime sono definite come quelle che comportano una discontinuità nella derivata prima dell'energia libera del mezzo, quelle del secondo ordine invece comportano una discontinuità nella derivata seconda dell'energia libera, come è ad esempio il calore specifico. Un altro tipo di classificazione definisce invece transizioni di fase del primo ordine quelle che coinvolgono un calore latente, mentre quelle del secondo ordine sono quelle continue. Nella maggior parte delle situazioni, le due definizioni coincidono.

In questo paragrafo verranno descritte le proprietà principali delle due classi di transizioni di fase, con particolare riferimento al caso dei superconduttori. Questo perché dalle misure effettuate è sorta l'evidenza di una possibile transizione di fase dallo stato superconduttivo allo stato normale, indotta da un flusso di fotoni. La distinzione verrà evidenziata utilizzando la teoria BCS, in particolare analizzando gli effetti dell'applicazione di un campo magnetico esterno (il punto in comune con il nostro caso è che l'effetto di un campo magnetico sulla gap è lo stesso che ha l'eccitazione di quasiparticelle mediante un flusso di fotoni nel modello  $\mu^*$ , mentre l'effetto della temperatura sulla gap è lo stesso che ha l'eccitazione di quasiparticelle mediante un flusso di fotoni nel modello T\*).

### 2.3.1 – Transizioni di fase del primo e del secondo ordine

Il punto di partenza per comprendere come avviene una transizione di fase è quello di analizzare le condizioni sotto le quali è possibile la coesistenza di due fasi in un mezzo [114]. Il passaggio di un sistema attraverso una condizione di coesistenza di due fasi caratterizza le transizioni di fase del primo ordine, che furono le prime ad essere studiate dal momento che sono quelle più intuitive (solidificazione, fusione, vaporizzazione). In queste transizioni il sistema passa da una fase con una simmetria ad una fase con simmetria diversa in modo discontinuo, improvviso (es.: solido-liquido); le due fasi avranno ciascuna una simmetria ben definita, ma nulla vieta che in particolari condizioni le due fasi possano coesistere. Ciò avviene quando (dette 1 e 2 le due fasi) si ha che:  $T_1 = T_2$ ,  $p_1 = p_2$ ,  $\mu_1 = \mu_2$ . Poiché lo stato di equilibrio di un corpo è determinato da due quantità termodinamiche, si può scrivere:  $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$ , dove  $T_1 = T_2 = T$ ,  $p_1 = p_2 = p$ . Per cui, solo in alcune condizioni (precisamente, lungo una curva in uno spazio T,p) ci sarà coesistenza delle fasi. Nelle due regioni di spazio delle fasi delimitate dalla curva, il sistema si troverà in una piuttosto che nell'altra fase. In ogni stato termodinamico, il sistema si troverà in una delle particolari simmetrie permesse, per cui si potrà sempre distinguere la fase. L'energia libera  $F = U - TS$  è tale che la sua variazione  $dF$  sia nulla (cioè,  $F_1 = F_2$ ) quando le due fasi coesistono, mentre così non è per la variazione di energia interna, che durante la transizione è diversa da zero (e di solito grande) pur non variando la temperatura del mezzo: per questo motivo il calore assorbito si dice calore latente:  $dU = \delta Q_L$ . Questa uguaglianza si può dimostrare considerando il primo principio della termodinamica (conservazione dell'energia), che si scrive:

$dU = TdS - pdV + \mu dN$ ; dal momento che le due fasi coesistono per  $T$ ,  $p$ ,  $\mu$  uguali nei due sistemi, e si può considerare  $dV \approx 0$ ,  $dN \approx 0$  durante la transizione, si ha che  $dU = TdS$ , con  $dS = -\partial F/\partial T \neq 0$  in una transizione di fase del primo ordine.

Esiste un aspetto peculiare delle transizioni di fase del primo ordine. Nella condizione di coesistenza delle due fasi (stato misto), il sistema si trova in uno stato metastabile. Per cui tenderà ad una condizione di equilibrio, verso la fase più stabile, che in questo contesto è quella superconduttiva. Ciò avviene mediante un processo di formazione di nuclei, che man mano aumentano di dimensione fino ad unirsi in un processo di coalescenza, diventando via via la fase dominante condensata.

Le transizioni di fase del secondo ordine, invece, la cui trattazione sistematica è dovuta a Landau [114], sono transizioni nelle quali, pur esistendo una modificazione della simmetria del sistema, si ha che tale modificazione avviene in modo continuo. Un esempio è il passaggio di un solido da una simmetria di tipo cubico ad una di tipo tetragonale. È chiaro che il passaggio da una simmetria all'altra comporta l'improvvisa (discontinua) modificazione del tipo di simmetria, per quanto piccolo sia lo spostamento degli atomi; la differenza è che in questo caso non c'è una modificazione discontinua dello stato del mezzo, per cui, tali transizioni si dicono continue, o del secondo ordine. Anche in questo caso è possibile stabilire a quale fase appartiene il mezzo, ma ora, nel punto di transizione, le due fasi sono in realtà la stessa, per cui non ha senso parlare di coesistenza delle fasi. In queste transizioni di fase, quindi, non si ha calore latente ( $\delta Q_L = 0$  perché in questo caso  $dS = -\partial F/\partial T = 0$ ), mentre continua a valere il fatto che  $F_1 = F_2$  nel punto di transizione. Oltre che ad una modificazione di simmetria (citata perché intuitiva), queste transizioni di fase possono essere legate ad una modificazione dell'ordine del sistema. È questo il caso delle transizioni legate al ferromagnetismo ed alla superconduttività, che sono i più importanti esempi di transizioni del secondo ordine. Il merito di Landau fu quello di introdurre il cosiddetto "parametro d'ordine", che è un parametro (spesso indicato con  $\eta$ ) che è nullo nella fase simmetrica, disordinata (di solito quella a temperatura maggiore), mentre è diverso da zero nella fase antisimmetrica, ordinata (quella che si ha a temperatura più bassa). Deve essere chiaro che un valore di  $\eta$  diverso da zero indica che la simmetria del sistema è automaticamente abbassata, con  $\eta$  che aumenta da zero con continuità. Il passaggio di stato del sistema dunque si ha solo quando  $\eta$  diventa esattamente zero, con le due fasi che coincidono.

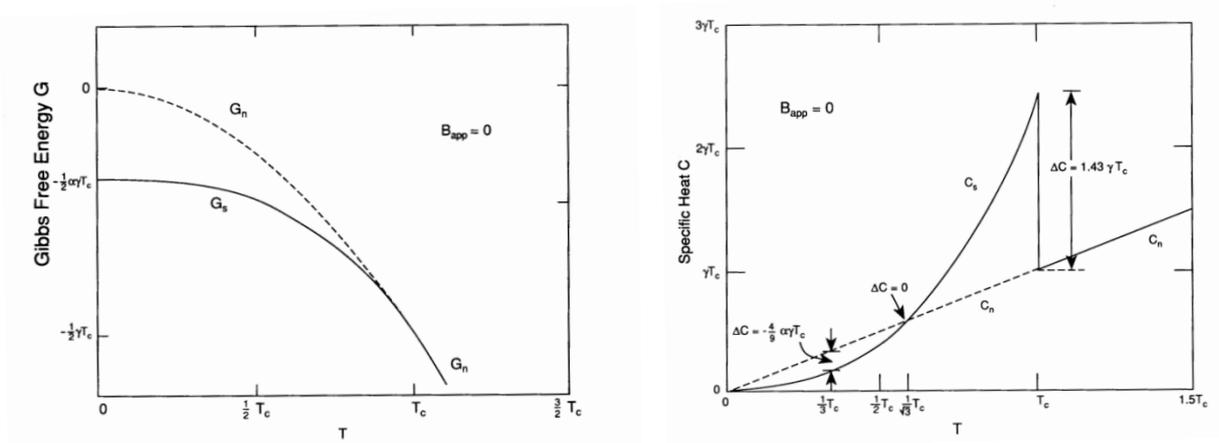
Nel caso della superconduttività, il parametro d'ordine utilizzato indica la frazione di elettroni che sono condensati, ovvero, che sono nello stato superconduttivo.  $\eta$  quindi sarà zero nello stato normale (per  $T > T_c$ , ad esempio), che è lo stato simmetrico, disordinato, ed aumenta (fino a raggiungere il valore 1) a  $T = 0$ , quando tutti gli elettroni sono condensati. Quindi si può scrivere:  $\eta = n_{sc}/n_{tot}$ . Ancora una volta, si sottolinea che  $\eta \neq 0$  non significa che parte del sistema è nello stato normale (non coesistono due fasi nel senso delle transizioni del primo ordine, anche se è possibile vedere il sistema come composto da due fluidi): tutto il sistema è ancora superconduttore.

### 2.3.2 – Transizioni di fase in un superconduttore

In questa sezione si darà esempio del modo in cui varia, in un superconduttore, in funzione della temperatura, l'energia libera del sistema, con o senza un campo magnetico applicato. Questo infatti porta ad avere transizioni di fase di tipo diverso, rispettivamente del primo e del secondo ordine. Nel caso di transizioni del primo ordine, è discontinua la derivata prima dell'energia libera (e quindi anche la seconda); in quelle del secondo ordine, invece, la prima derivata di  $F$  ad essere discontinua è la seconda, che, si ricorda, è proporzionale al calore specifico. Infatti:

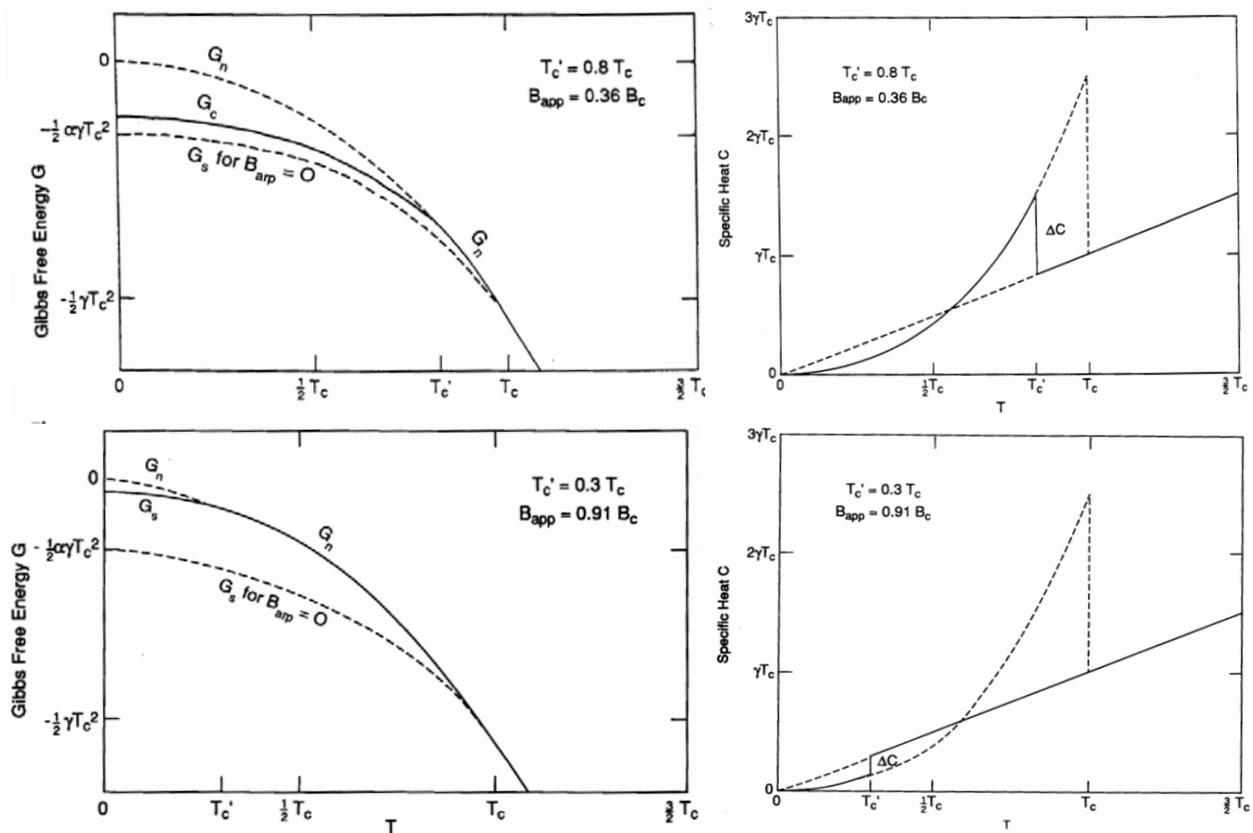
$$c_V \equiv T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \text{e} \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,B}, \quad \text{da cui:} \quad c_V = T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,B}$$

Nel caso di assenza di campo magnetico, il risultato è (da [19]):



Come si può notare, alla temperatura di transizione (la temperatura critica  $T_c$ ) le curve di energia per i due stati hanno derivata continua; la discontinuità infatti si ha solo nella derivata seconda, che rappresenta  $c_V$ . La presenza di un campo magnetico non influenza (per ipotesi, che è comunque molto vicina alla realtà) la curva di energia per lo stato normale. Questa è la tecnica che si usa per misurare il calore specifico di un superconduttore per  $T < T_c$ , condizione nella quale, a meno di un campo magnetico con  $B > B_{critico}$ , il sistema sarebbe superconduttore.

Applicando un campo magnetico (rispettivamente, debole oppure intenso), si ha invece il risultato seguente (da [19]):



Si nota che le curve di energia non si uniscono con la stessa pendenza alla temperatura di transizione, per cui la derivata prima di  $F$ , in questo caso, è discontinua. La stessa cosa, ovviamente, avviene per il calore specifico. Va notato anche che la temperatura alla quale avviene la transizione è minore rispetto al caso  $B = 0$ : anche il campo magnetico infatti, come  $T$ , contribuisce a rompere la superconduttività. Nei grafici è riportata l'energia libera di Gibbs ( $G$ ) del

sistema, che tuttavia coincide con l'energia libera di Helmholtz ( $F$ ) dal momento che ci si riferisce ad una situazione nella quale la variazione di pressione del sistema (che è un solido) è trascurabile.



Terminata la descrizione riguardante le basi teoriche necessarie per avere una comprensione del fenomeno della superconduttività a bassa (BCS) e ad alta (High- $T_c$ ) temperatura critica, si passa ad una descrizione di quelli che sono i modelli interpretativi fondamentali utilizzati per la comprensione delle misure sperimentali. Si comincia con una descrizione riguardante la misura delle proprietà ottiche in condizioni di equilibrio (paragrafo 2.4), per proseguire con una serie di tre paragrafi (2.5, 2.6, 2.7) nei quali sono descritti i modelli utilizzati per interpretare le proprietà dei superconduttori in condizioni fuori equilibrio, sia per lo stato normale, sia per lo stato superconduttore.



## 2.4 – La funzione dielettrica e le regole di somma

Lo studio delle proprietà dei superconduttori per mezzo di tecniche ottiche è quello che ha riscosso il maggior successo, dal momento che permette di analizzare vari aspetti della superconduttività. In questo paragrafo ci si limita alla descrizione delle proprietà statiche, cioè, quelle che non comportano la perturbazione del sistema dalla condizione di equilibrio.

Lo studio delle proprietà ottiche dei superconduttori poggia essenzialmente sull'analisi della funzione dielettrica  $\varepsilon(\omega)$ , che descrive l'effetto dell'interazione della radiazione elettromagnetica con un mezzo. Tale funzione di risposta comprende una parte reale,  $\varepsilon_1(\omega)$ , che è legata alla propagazione della luce nel mezzo, ed una parte immaginaria,  $\varepsilon_2(\omega)$ , che è invece legata agli effetti di assorbimento:

$$\varepsilon(\omega, T) = \varepsilon_1(\omega, T) + i\varepsilon_2(\omega, T)$$

La funzione dielettrica dipende dalla frequenza della radiazione elettromagnetica e dalla temperatura del mezzo. In particolare, mediante misure di spettroscopia ottica, è possibile conoscere tale funzione in un ampio intervallo spettrale.

Lo scopo di questa tesi è quello di introdurre un sistema per la misura delle proprietà ottiche di un superconduttore nell'intervallo spettrale che va dai 600 ai 1000 nm, da aggiungere al sistema già esistente di indagine mediante tecnica pump-probe risolta in tempo, per lo studio delle dinamiche in condizioni fuori equilibrio: in questo modo è possibile avere una mappa completa di ciò che avviene nel sistema, a vari intervalli temporali dall'eccitazione ed a varie energie di probe. Il vantaggio della conoscenza della risposta del sistema in una ampia porzione di spettro è che diventa possibile analizzare i trasferimenti spettrali durante la dinamica di rilassamento oppure in funzione della temperatura, per analizzare gli effetti del passaggio del sistema dallo stato superconduttore allo stato normale.

La funzione dielettrica di un materiale dipende dalla struttura a bande dello stesso, in quanto l'interazione della radiazione elettromagnetica con un mezzo (che avviene con gli elettroni) è strettamente legata alle transizioni elettroniche che possono essere eccitate. Analogamente, la funzione dielettrica di un mezzo è correlata a tutte le proprietà ottiche che possono essere misurate,

quali l'indice di rifrazione, la riflettività, ed il coefficiente di assorbimento. Questo aspetto è descritto in dettaglio nel capitolo 3, nel quale sono riassunte le proprietà ottiche fondamentali del BSCCO ricavate dalla letteratura esistente.

### 2.4.1 – Trasformate di Kramers - Kronig

Una proprietà fondamentale di qualunque funzione di risposta causale, come è la funzione dielettrica (funzione di risposta perché indica la risposta del sistema all'eccitazione; causale indica invece che la risposta avviene sempre come conseguenza dell'eccitazione), è che soddisfa alle relazioni di Kramers-Kronig (KK), che sono dette anche Trasformate di KK o Relazioni di dispersione di KK ([111], [112]). Queste relazioni integrali legano la parte reale alla parte immaginaria di una funzione di risposta. Nel caso della funzione dielettrica si scrivono come (P indica la parte principale – regolarizzata – dell'integrale):

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega'$$

Queste relazioni danno la importante informazione che ogni processo di assorbimento, descritto da  $\varepsilon_2(\omega)$ , deve essere accompagnato da un effetto di dispersione del mezzo alle altre frequenze, descritto da  $\varepsilon_1(\omega)$ .

L'osservazione più importante riguarda comunque i risvolti pratici di queste relazioni. Queste relazioni infatti permettono di calcolare una delle due componenti di una funzione di risposta causale se ne è stata misurata l'altra. Ciò comporta notevoli vantaggi dal punto di vista sperimentale. Il problema è che la componente conosciuta dovrebbe essere nota in tutto lo spettro. Ciò non è ovviamente possibile, tuttavia, nella maggior parte delle situazioni, è sufficiente che la componente misurata sia disponibile in una regione di spettro finita, che sia la più ampia possibile.

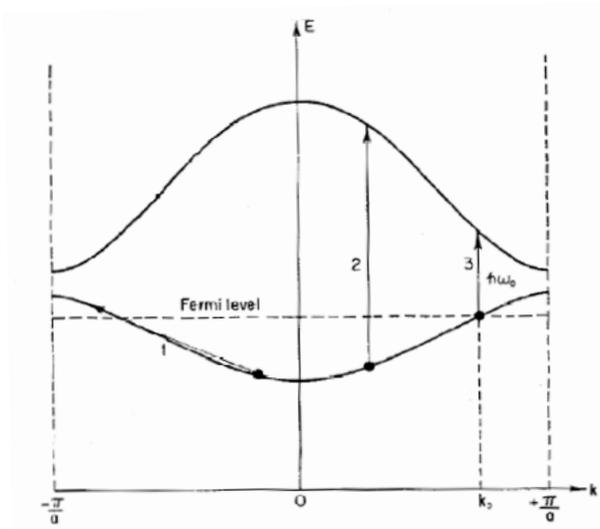
### 2.4.2 – Tecniche per la misura sperimentale della funzione dielettrica

Esistono varie tecniche per la misura sperimentale della funzione dielettrica. Solitamente si tratta di misure di riflettività. Per ricavare la parte reale ed immaginaria della funzione dielettrica a partire dalla sola misura della riflettività è necessario come minimo misurare la riflettività in un ampio spettro di frequenze, per poter applicare le trasformate di KK e determinare il legame tra parte reale ed immaginaria dell'indice di rifrazione, che a sua volta è legato ad  $\varepsilon(\omega)$  dalla relazione  $\tilde{n}^2(\omega) = \varepsilon(\omega)$ . Per fare questo è comunque necessario risolvere una relazione integrale implicita non banale che lega la riflettività agli indici di rifrazione. Una semplificazione consiste nell'effettuare la misura di riflettività a due angoli di incidenza, ottenendo due equazioni che legano la riflettività agli indici di rifrazione, e che permettono quindi di ricavare singolarmente le componenti reale ed immaginaria dell'indice di rifrazione. Analogamente, se la riflettività è misurata ad incidenza non normale, un metodo equivalente è quello di misurare la riflettività – allo stesso angolo – con due polarizzazioni diverse: anche in questo modo si possono ricavare le componenti reale ed immaginaria dell'indice di rifrazione. In questi casi, poiché le due componenti della funzione dielettrica sono determinate simultaneamente, è sufficiente misurare la riflettività alle frequenze di interesse, non essendo richiesta una analisi mediante le relazioni di KK [11, App. K]. Un ulteriore metodo, che è possibile utilizzare solo nel caso in cui il campione sia trasparente, è quello di effettuare una misura – ad incidenza e polarizzazione fissati – sia di riflettività sia di trasmissione: in questo caso, la parte immaginaria dell'indice di rifrazione si ricava dal coefficiente di assorbimento; noto questo, la parte reale dell'indice di rifrazione si estrae dalla riflettività. Infine, una tecnica molto utilizzata è quella dell'ellissometria, che permette di determinare direttamente la funzione dielettrica del mezzo partendo da una misura di riflettività fatta utilizzando una luce con polarizzazione ellittica nota, della quale si analizza lo stato di polarizzazione in seguito alla riflessione. Non vale la pena scendere ulteriormente nei dettagli di questa tecnica; maggiori informazioni possono essere trovate in [111].

### 2.4.3 – Modelli per la funzione dielettrica

Poiché è difficile calcolare la funzione dielettrica direttamente dalla struttura elettronica, per interpretare i dati sperimentali spesso si utilizzano delle funzioni dielettriche modellizzate. Il modello più semplice ed anche più utilizzato è quello di Drude-Lorentz. È ricavato considerando il

sistema come una serie di oscillatori armonici. Senza la pretesa di entrare nei dettagli, si può dire che la funzione dielettrica alla Lorentz è ricavata introducendo un termine di smorzamento negli oscillatori armonici (è semplice legare lo spostamento subito dalle cariche in seguito all'applicazione di un campo elettrico esterno, alla polarizzazione indotta nel mezzo e quindi alla funzione dielettrica), che è legato ad una forza di richiamo che modella una transizione elettronica tra due stati legati ([111], [112]). Questa funzione dielettrica quindi si applica al caso degli isolanti o comunque di transizioni elettroniche per elettroni legati, ma si può estendere anche al caso di elettroni facenti parte di una banda elettronica, dal momento che con fotoni è possibile eccitare esclusivamente transizioni "verticali". Con questo termine si intendono le transizioni che non comportano una variazione del momento dell'elettrone, essendo quello del fotone trascurabile (queste transizioni sono indicate con 2 e 3 (riferita alla soglia minima di eccitazione) nella figura sotto). La funzione alla Lorentz quindi si applica al caso delle transizioni interbanda (da una banda di valenza piena ad una banda di conduzione vuota). Per il caso di elettroni liberi (gas di elettroni) si utilizza invece la funzione dielettrica alla Drude, che deriva da quella di Lorentz semplicemente trascurando il termine di damping, dal momento che gli elettroni di conduzione possono essere considerati liberi. Questa è adatta alla descrizione delle transizioni intrabanda (indicate con 1 nella figura sotto). La differenza è che in questo caso non c'è soglia per l'assorbimento, mentre nel caso alla Lorentz esistono picchi di assorbimento centrati attorno alle energie di transizione. Nel caso di sistemi reali, come si vedrà in seguito, questi due modelli si considerano congiuntamente, per descrivere il contributo degli elettroni di conduzione e di valenza.



#### 2.4.4 – Regole di somma

Le componenti della funzione dielettrica soddisfano alle cosiddette regole di somma, ovvero, soddisfano relazioni integrali che danno come risultato delle quantità che si conservano, ad esempio, al variare della temperatura. Queste relazioni sono legate a leggi di conservazione ed alla causalità delle funzioni di risposta. In questo contesto verranno descritte le implicazioni della regola di somma più importante, detta “*global oscillator strenght sum rule*” (della forza totale dell’oscillatore). Riguarda la parte immaginaria della funzione dielettrica ([111], [112]):

$$\int_0^{\infty} \omega \varepsilon_2(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2 n e^2}{m_e}$$

Dove  $e$  ed  $m_e$  sono rispettivamente la carica e la massa dell’elettrone, mentre  $n$  è il numero di elettroni per unità di volume che partecipano all’interazione con l’onda elettromagnetica.

Sfruttando il legame tra la componente  $\varepsilon_2(\omega)$  e la parte reale della conducibilità ottica, la relazione sopra si può riscrivere come [2]:

$$\int_0^{\infty} \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\pi n e^2}{2m_e}$$

L’integrazione dei dati sperimentali utilizzando questa espressione può quindi essere confrontata con il numero totale di elettroni (di core e di conduzione-valenza) del mezzo. Solitamente si usa considerare una regola di somma parziale, nella quale l’integrazione in energia è ristretta al cut-off  $W$  della banda considerata; in questo caso, il numero di elettroni è ristretto ad un valore efficace  $n_{eff}$ :

$$\int_0^W \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\pi n_{eff} e^2}{2m_e}$$

Si definisce peso spettrale la quantità:

$$SW \equiv \int_0^W \sigma_1(\omega) d\omega$$

### 2.4.5 – Trasferimento di peso spettrale indotto dalla superconduttività

Si è detto che il peso spettrale è una quantità che si conserva per il sistema in esame. Nulla vieta però che, per effetto di una perturbazione esterna, si abbiano trasferimenti di peso spettrale da una regione di spettro ad un'altra. In questa sezione si descrive lo stato dell'arte di questi studi rispetto agli effetti indotti dalla superconduttività. Si specificheranno quindi i concetti generali descritti finora al problema della superconduttività. In particolare, dallo studio dell'evoluzione del peso spettrale, è possibile identificare i vari contributi all'energia di condensazione.

In un superconduttore che si trovi nello stato superconduttivo, la presenza del condensato produce una delta a frequenza zero nella conducibilità. Il peso spettrale nei due stati è uguale, dal momento che non cambia il numero di elettroni coinvolti nell'interazione. Rispetto al peso spettrale totale del sistema in stato normale, il peso spettrale del termine a frequenza zero è sottratto – in stato superconduttore – dal peso spettrale del sistema a frequenze finite. Per un superconduttore nello stato superconduttivo, la conducibilità ottica avrà quindi sia una parte regolare,  $\sigma_{s,reg}(\omega)$ , alla Drude-Lorentz, sia una parte singolare,  $\sigma_0(0)$ , dovuta al condensato. In particolare, la rimozione di peso spettrale dalla parte regolare verso quella singolare ha sicuramente origine dal fatto che la conducibilità ottica diventa nulla nella regione della gap, ma il trasferimento può avere anche altre origini.

Si può quindi impostare una relazione di conservazione, derivante dalla regola di somma descritta, che prende il nome di regola di somma differenziale di Ferrel-Glover-Tinkham [16]:

$$SW_{sc} \equiv SW(T < T_c) = SW_n \equiv SW(T > T_c)$$

Per i vari termini si ha che:

$$A_n = \int_0^{\infty} \sigma_n(\omega) d\omega, \quad A_{sc} = \int_0^{\infty} \sigma_{s,reg}(\omega) d\omega, \quad \text{e} \quad D = \int_0^{\infty} \sigma_0(0) d\omega, \quad \text{con} \quad \sigma_0(0) = \frac{\pi n_s e^2}{2m_e} \delta(0)$$

$$SW_n = A_n \quad \text{e} \quad SW_{sc} = A_{sc} + D$$

La delta in  $\sigma_0(0)$  sta ad indicare che la conducibilità a frequenza zero è infinita nello stato superconduttore, ed il peso spettrale è proporzionale alla densità di elettroni condensati,  $n_s$ .

Per chiarezza, si può anche scrivere:

$$\sigma_{s,reg} \{n - n_s\} + \sigma_0 \{n_s\} = \sigma_n \{n\}$$

Dove con questa scrittura si intende che l'integrale della conducibilità ottica deve fornire contributi proporzionali al numero di elettroni che partecipano all'interazione, con la frazione di elettroni superconduttori  $n_s$  che dipende dalla temperatura. In questo modo si intende anche sottolineare il fatto che non tutti gli elettroni che partecipano alle proprietà ottiche per  $T > T_c$  condensano quando  $T < T_c$ , ma una parte rimane nello stato normale, in una sorta di modello a due fluidi.

Il passaggio successivo consiste nel separare, per ciascuno dei contributi regolari, il contributo delle transizioni intrabanda (di elettroni liberi, alla Drude) da quello delle transizioni interbanda (per elettroni legati, alla Lorentz), che si ha a frequenze maggiori. Supponendo che si possa considerare una energia di cut-off tra i due tipi di transizioni,  $\Omega_c$ , (ciò implica il supporre che i due tipi di transizioni non si sovrappongano in energia, cosa che in generale non è del tutto vera, dal momento che un piccolo overlap è inevitabile a causa della complessità della struttura a bande), ed introducendo una frequenza limite,  $\Omega_{max}$ , imposta da limiti sperimentali, si può scrivere [16]:

$$\begin{aligned} A_{sc} &= A_{sc}^{intra} + A_{sc}^{inter} & A_n &= A_n^{intra} + A_n^{inter} \\ A_j^{intra} &= \int_0^{\Omega_c} \sigma_j(\omega) d\omega & A_j^{inter} &= \int_{\Omega_c}^{\Omega_{max}} \sigma_j(\omega) d\omega \end{aligned}$$

La regola di somma differenziale si può quindi scrivere come:

$$D = A_n^{intra} + A_n^{inter} - A_{sc}^{intra} - A_{sc}^{inter}$$

A questo punto è possibile citare le osservazioni sperimentali esistenti. Esistono evidenze [16] che alla diminuzione della temperatura vi sia un trasferimento di peso spettrale da  $A_n^{inter}$  verso  $A_{sc}^{intra} + D$  ovvero, una soppressione di peso spettrale nel visibile (da 10k a 20k  $\text{cm}^{-1}$ ) che è compensata da un incremento del peso spettrale nella regione a bassa frequenza nello stato superconduttivo. Si osserva inoltre una accelerazione di questo trasferimento nel momento in cui il sistema passa allo stato superconduttivo. Queste misure dimostrano come la comparsa della superconduttività sia accompagnata da un trasferimento di peso spettrale dalla regione del visibile (a frequenza maggiore di 10k  $\text{cm}^{-1}$ ) alla regione delle transizioni intrabanda.

Una più precisa analisi delle stesse misure [17] permette di affrontare in modo diverso la questione, confermando i risultati già trovati. In particolare, viene dimostrato che, al contrario di quanto prevede la teoria BCS per i superconduttori convenzionali, nel caso della superconduttività ad alta temperatura critica il peso spettrale nello stato superconduttivo relativo alle transizioni intrabanda (degli elettroni di conduzione) aumenta rispetto allo stato normale. Questo è giustificato con una rimozione di peso spettrale dalla regione delle transizioni interbanda. Il metodo utilizzato in questo caso è più sofisticato dal momento che sfrutta una analisi della variazione di pendenza delle curve relative alle costanti dielettriche in funzione della temperatura, per separare gli effetti derivanti unicamente dalla variazione di  $T$  con quelli – che si manifestano nella variazione di pendenza – indotti dalla comparsa della superconduttività.

Proprio questo aspetto è di fondamentale importanza. Infatti la comparsa della superconduttività si manifesta con la presenza di una diversa pendenza nella costante dielettrica prima e dopo la temperatura critica  $T_c$ . L'aspetto importante è che queste variazioni di pendenza non si manifestano soltanto nella regione di spettro ad energie dell'ordine della gap, ma anche ad energie molto più alte, fino a circa 2.5 eV. Questo vuol dire che la formazione dello stato superconduttivo macroscopico produce una redistribuzione di peso spettrale in un largo range spettrale.

Le regole di somma dunque spiegano il fatto che l'eccitazione di quasiparticelle nel sistema, fatto che diminuisce il peso del contributo della frazione di elettroni condensata che si ha a frequenza zero, comporti un trasferimento di peso spettrale anche nel visibile (ad 1.5 eV, lunghezza d'onda dei laser Ti:Sapphire), e non solo verso la regione della gap, per cui la variazione del segnale ad 1.5 eV è considerata proporzionale al numero di quasiparticelle eccitate, che vanno a diminuire  $n_s$ .

## 2.5 – Il modello a due temperature

Questo modello fu sviluppato inizialmente da Anisimov nel 1975 [18], per spiegare le misure di riflettività risolte in tempo su sistemi metallici. Con questo paragrafo quindi ha inizio la descrizione dei modelli che descrivono le proprietà di un sistema fuori equilibrio. Questo modello, che ha il vantaggio di essere piuttosto semplice, ha due aspetti chiave: innanzitutto, fornisce il corretto andamento per la variazione di riflettività in un metallo come è misurata in un esperimento di pump/probe; inoltre, lega l'andamento previsto (in particolare, il tempo di rilassamento del segnale,  $\tau$ ) unicamente alla costante di interazione elettrone- fonone, senza altri parametri liberi. Proprio per questo, il modello ha riscosso grande successo. L'idea di fondo è che l'impulso di pompa produca un riscaldamento impulsivo degli elettroni del sistema, mentre l'impulso di probe sia sensibile agli effetti di questo riscaldamento.

Ci sono quindi due aspetti da discutere: innanzitutto, quali sono le ipotesi sulle quali poggia il modello e qual è l'andamento previsto per la variazione della temperatura elettronica; quindi, si deve discutere il legame esistente tra la variazione di temperatura del metallo e la sua variazione di riflettività.

### 2.5.1 – Il sistema di equazioni di Anisimov

Si tratta di un sistema di due equazioni differenziali lineari accoppiate, che descrivono la variazione nel tempo, successivamente all'arrivo dell'impulso di pompa a  $t = 0$ , della temperatura elettronica  $T_{el}$  e della temperatura del reticolo  $T_{latt}$  del sistema.

L'effetto dell'impulso di pompa è quello di scaldare impulsivamente il gas di elettroni, i quali termalizzano ad una temperatura elettronica iniziale  $T_{el}(0)$  in un tempo dell'ordine del tempo di scattering elettrone-elettrone ( $\tau_{e-e} \sim 10$  fs). In questa prima fase, si suppone che il sistema fononico rimanga indisturbato dall'eccitazione, che deve quindi essere breve ed ha l'unico effetto di portare gli elettroni ad una temperatura aumentata  $T_{el}(0)$ . È a questo punto che la popolazione di elettroni, tornata in equilibrio interno ma ancora fuori equilibrio rispetto ai fononi, comincia a rilassare

cedendo energia ai fononi, attraverso processi di scattering, con tempi tipici dell'ordine dei tempi di scattering elettrone-fonone ( $\tau_{e-ph} \sim n \cdot 100$  fs). Il rilassamento termina quando il sistema di elettroni ha raggiunto una temperatura uguale a quella del reticolo, che sarà maggiore di quella iniziale  $T_0$ . In questo modello è trascurata la diffusione del calore, per cui il sistema non torna più alla temperatura ambiente  $T_0$ ; ciò comunque avverrebbe su scale di tempo molto più lente, che non possono influenzare i processi più veloci. Il rilassamento del sistema quindi dipende solo da processi di interazione elettrone-fonone. Un caso in cui queste assunzioni potrebbero non essere valide è quello in cui il tempo di scattering  $\tau_{e-e}$  non sia molto più rapido di  $\tau_{e-ph}$ : in questo caso infatti il sistema elettronico potrebbe non aver ancora raggiunto una temperatura elettronica  $T_{el}$  definita prima dell'inizio dei processi di scattering elettrone-fonone.

Tenendo conto di queste osservazioni, il sistema di equazioni si può scrivere come:

$$\begin{cases} C_{el}(T_{el}) \frac{dT_{el}}{dt} = I_{ext} - G \cdot (T_{el} - T_{latt}) \\ C_{latt}(T_{latt}) \frac{dT_{latt}}{dt} = G \cdot (T_{el} - T_{latt}) \end{cases}$$

Dove  $C_{el} = \gamma_{el} \cdot T_{el}$  e  $C_{latt}$  sono rispettivamente i calori specifici elettronici e del reticolo.  $\gamma_{el}$  è il coefficiente del calore specifico elettronico.  $G = \gamma_{e-ph} \cdot C_{el}$  è una costante di accoppiamento tra il sistema di elettroni e quello di fononi. Questa si può legare alla costante di accoppiamento  $\gamma_{e-ph}$  definita da Allen [19], che è funzione della costante di accoppiamento elettrone-fonone  $\lambda$ :

$$\gamma_{e-ph} = \frac{3\lambda \langle \hbar^2 \omega^2 \rangle}{\pi \hbar k_B T_{el}}$$

Quindi:

$$G = \gamma_{e-ph} \cdot \gamma_{el} \cdot T_{el} = \gamma_{el} \cdot \frac{3\lambda \langle \hbar^2 \omega^2 \rangle}{\pi \hbar k_B}$$

Risolvendo il sistema di equazioni, si ottiene che la temperatura elettronica rilassa con un tempo  $\tau$  dato da:

$$\tau = \frac{\pi \hbar k_B T_{el}}{3\lambda \langle \hbar^2 \omega^2 \rangle}$$

Infine,  $I_{ext}$  è il profilo temporale gaussiano di intensità dell'impulso di pompa, che porta il sistema fuori equilibrio. Esprimendo il calore specifico nelle unità  $[J \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1}]$ ,  $I_{ext}$  deve essere espresso nelle unità  $[W \cdot cm^{-3}]$ , ovvero, si ricava considerando l'energia per impulso fornita dal laser, dividendola per la durata dell'impulso (ottenendo la potenza di picco) ed ancora per il volume dato dall'area illuminata dal laser e la lunghezza di penetrazione della luce nel mezzo. Tutti i dettagli sui calori specifici sono contenuti nel capitolo 3.3.  $T_{el}(0)$  dipende dall'intensità dell'eccitazione e dal calore specifico del sistema.

Tornando alle previsioni del modello, si osserva come il tempo  $\tau$  sia legato direttamente a  $\lambda$ , per cui, mediante esperimenti di riflettività risolti in tempo, è possibile conoscere direttamente la costante di accoppiamento elettrone-fonone, separandola da qualsiasi altro effetto. Il rilassamento del sistema dipende infatti solo dall'intensità dell'accoppiamento elettrone-fonone.

### 2.5.2 – La variazione di riflettività

Il segnale misurato in un esperimento di riflettività risolta in tempo è la variazione di riflettività  $\Delta R$  indotta dalla eccitazione in funzione del ritardo dalla stessa. In questa sezione si giustificherà l'ipotesi secondo la quale  $\Delta R$  può essere considerata proporzionale alla temperatura elettronica  $T_{el}$ . Tale giustificazione è dovuta a Rosei [20].

Il fatto che una variazione in  $T_{el}$  provochi la variazione di  $R$  (alla energia del laser utilizzata) si può spiegare come segue, nei metalli (ad es. in Cu ed Au). In questi metalli nobili (ma il ragionamento vale anche per gli altri metalli), le transizioni elettroniche dalle bande d agli stati vicini al livello di Fermi hanno energie rispettivamente di 2.14 e 2.38 eV [21]. Utilizzando una radiazione ad 1.5 eV, non si è quindi in grado di eccitare alcuna transizione ottica, dal momento che gli stati di arrivo sono tutti occupati. L'effetto dell'impulso di pompa è quello di scaldare il gas di elettroni, ovvero, di modificare, allargandola in energia, la funzione di distribuzione degli elettroni, liberando stati sotto il livello di Fermi. A questo punto, l'impulso di probe può eccitare delle transizioni verso gli stati liberati, modificando l'assorbimento, e quindi la riflettività, rispetto alla condizione di

equilibrio. Dunque, una variazione di  $T_{el}$  è in grado di provocare una piccola variazione della riflettività  $\Delta R$  che in prima approssimazione è lineare in  $\Delta T_{el}$ . In questo modo,  $\Delta R$  è proporzionale alla dinamica di rilassamento del sistema nel tempo.

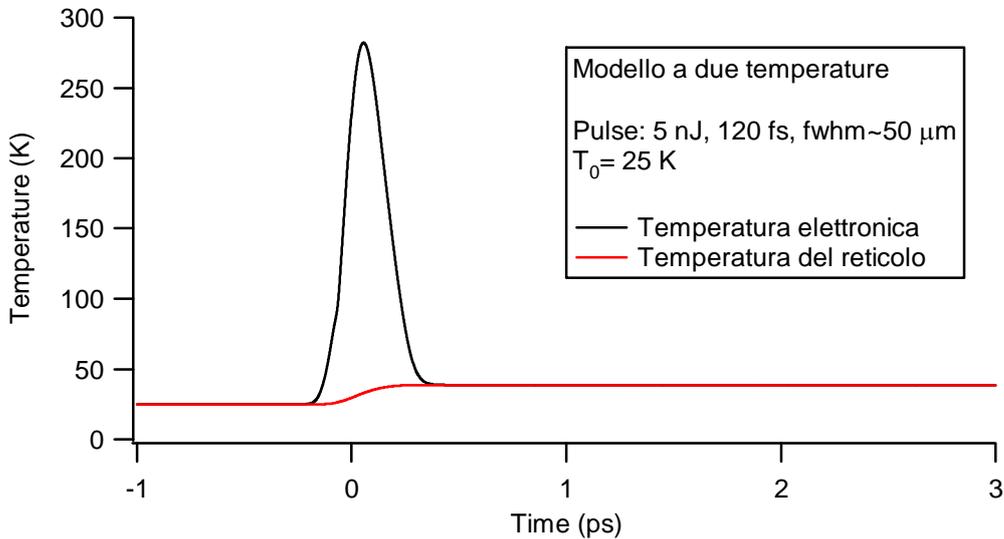
In realtà, esiste un altro effetto di cui si deve tenere conto, che è la variazione di temperatura del reticolo. Infatti, come è dimostrato nel capitolo 3.2, la variazione di temperatura del reticolo si riflette sulle proprietà ottiche (varia l'indice di rifrazione del mezzo a causa di effetti legati alla dilatazione termica ed allo shift delle bande). La variazione di riflettività totale è quindi  $\Delta R = \alpha \cdot \Delta T_{el} + \beta \cdot \Delta T_{latt}$ . In ogni caso, il  $\Delta R$  che ha origine da  $\Delta T_{latt}$  varia su scale di tempo molto più lunghe, dovute alla diffusione del calore, per cui si manifesta come una variazione del background del segnale. La variazione impulsiva di riflettività è quindi dovuta esclusivamente agli effetti elettronici. Ciò purché il campione sia sottile, in modo da limitare il trasporto di calore o di elettroni fuori dalla regione eccitata, fatto che potrebbe alterare il segnale.

### 2.5.3 – Risultato delle simulazioni

Sono state effettuate delle simulazioni numeriche circa l'andamento di  $T_{el}$  e  $T_{latt}$ , per varie energie dell'impulso di pompa. La soluzione del sistema di equazioni accoppiate è realizzata in ambiente LabView.

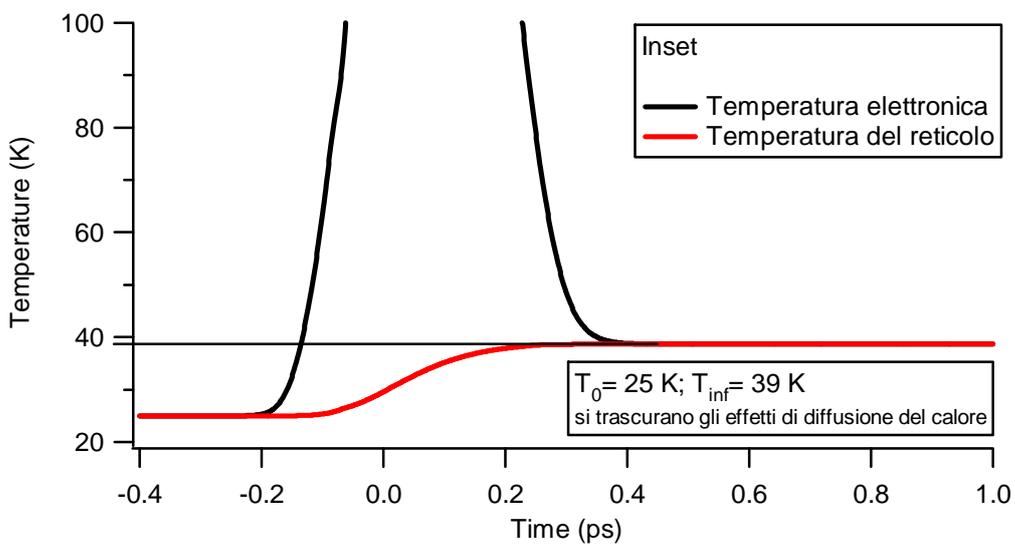
I parametri dell'impulso di pompa, a parte l'energia per impulso espressa in nJ/pulse, sono:  $fwhm_t = 120$  fs,  $fwhm_r = 50$   $\mu\text{m}$ . La temperatura iniziale del bagno termico (substrato), uniforme, è fissata in  $T_0 = 25$  K. I calori specifici elettronico e fononico utilizzati, espressi in  $[J \cdot \text{cm}^{-3} \cdot K^{-1}]$ , sono ampiamente discussi nel capitolo 3.3.

Il primo grafico indica la variazione della temperatura elettronica e del reticolo in funzione del ritardo dall'eccitazione, espresso in ps.

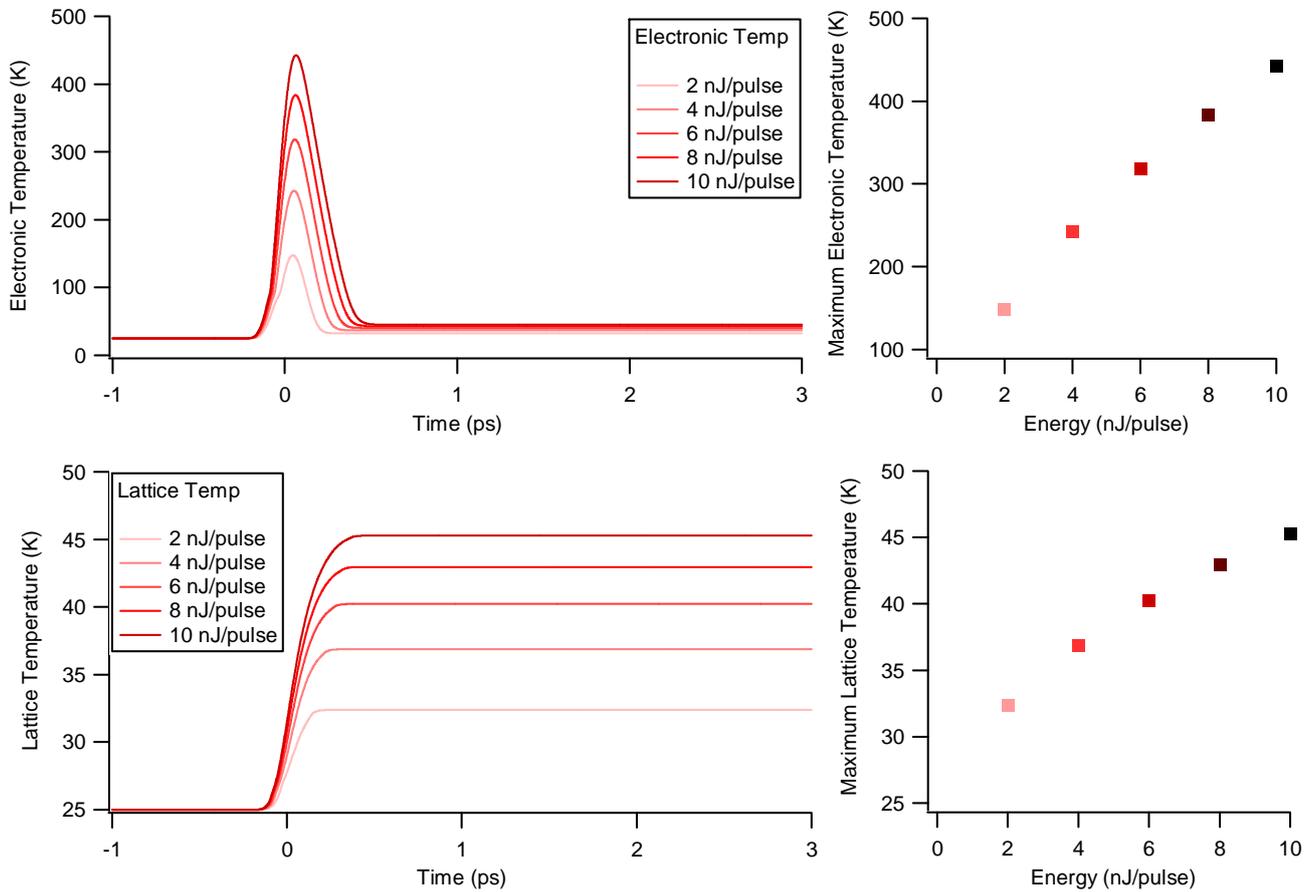


La termalizzazione tra il sistema elettronico e quello fononico è conclusa in circa 350 fs; questo tempo rappresenta una stima del tempo di scattering elettrone-fonone. Questo risultato è stato ottenuto scegliendo per la costante di accoppiamento elettrone-fonone  $\lambda = 0.82$ , mentre per  $\lambda \langle \hbar^2 \omega^2 \rangle$  si è utilizzato:  $\lambda \langle \hbar^2 \omega^2 \rangle = 220 \text{ meV}^2$ . Questi valori sono ricavati dalla letteratura esistente [22].

Dall'ingrandimento si può notare che il reticolo raggiunge una temperatura pari a 39 K.



Questi grafici mostrano l'andamento della temperatura elettronica e del reticolo in funzione dell'energia dell'eccitazione; sono stati utilizzati i valori: 2, 4, 6, 8, 10 nJ/pulse.



Nel range di energie analizzato, si osserva una leggera saturazione per quanto riguarda la temperatura elettronica, mentre nel caso della variazione di temperatura del reticolo, l'effetto di saturazione è più evidente.

## 2.6 – Le equazioni di Rothwarf e Taylor

Questa teoria si inserisce nel contesto della superconduttività fuori equilibrio, e si propone di descrivere la dinamica di rilassamento delle eccitazioni in un sistema superconduttore, eccitato mediante una perturbazione esterna che può essere un impulso luminoso oppure direttamente una iniezione di quasiparticelle (in una giunzione SN (superconduttore-metallo), ad esempio).

### 2.6.1 – Osservazioni introduttive

Si è visto che il modello a due temperature descrive la dinamica di rilassamento di un metallo in seguito alla eccitazione dello stesso mediante impulsi di luce ultracorti. In realtà, tale modello si applica anche ai superconduttori, purché si trovino nello stato normale. La dinamica di rilassamento, infatti, come si può osservare dalle evidenze sperimentali, può essere interpretata utilizzando le stesse equazioni. Il tempo di rilassamento  $\tau$  risulta essere leggermente superiore rispetto a quello osservato nei metalli.

Nel caso in cui il sistema si trovi nello stato superconduttivo, la dinamica di rilassamento non può più essere descritta dal modello a due temperature, infatti il comportamento osservato è totalmente diverso. L'apertura della gap infatti rallenta la dinamica di rilassamento delle quasiparticelle eccitate, che ora consiste in un processo di ricombinazione delle stesse a formare coppie di Cooper. Questo processo ha un tempo di rilassamento di circa due ordini di grandezza più grande rispetto al caso dei metalli, a causa della interazione delle quasiparticelle eccitate con fononi ad alta energia. Sono definiti fononi ad alta energia (HFP, High Frequency Phonons) quelli che hanno energia maggiore di  $2\Delta$ , essendo  $\Delta$  la gap energetica presente nello stato superconduttore (si considera  $2\Delta$  perché è questa l'energia di legame di una coppia di Cooper). L'interazione delle quasiparticelle (QP) con i fononi, che porta al rallentamento della dinamica di rilassamento, è proprio dovuta al fatto che le coppie di Cooper possiedono una energia di legame, che se è fornita dall'esterno – ad esempio da un fonone – le può eccitare. Si deve anticipare che il segnale di riflettività misurato in esperimenti di pump/probe è proporzionale al numero di quasiparticelle (elettroni) eccitate (cfr.  $\Delta T$  nel caso del modello a due temperature). È importante sottolineare che

questi fononi HF non hanno nulla a che vedere con quelli (eventualmente) responsabili del meccanismo di pairing. Una ipotesi fondamentale alla base del modello di Rothwarf e Taylor è che in seguito alla ricombinazione di due quasiparticelle venga emesso un fonone. La validità di questa ipotesi è tuttora discussa.

I primi tentativi di descrivere in modo quantitativo, attraverso modelli, questa dinamica di rilassamento (che consiste precisamente nella ricombinazione di una quasiparticella eccitata impulsivamente con una che ha l'energia della gap, a formare una coppia di Cooper che torna a fare parte del fluido superconduttore) poggiavano su ipotesi non del tutto giustificate. Brevemente, queste erano: il supporre che la densità di quasiparticelle iniettate dall'esterno fosse piccola rispetto alla frazione termica di quasiparticelle, ed il supporre in seguito alla che i fononi derivanti dalla ricombinazione di coppie di quasiparticelle potessero essere ignorati. Come già discusso, la seconda ipotesi non è mai vera, mentre la validità della prima dipende dal regime di perturbazione considerato in rapporto alla temperatura del sistema. Rothwarf e Taylor [23] furono i primi a formulare una teoria basata su rate equations che tenesse conto di queste osservazioni, e fosse valida in qualunque regime.

### **2.6.2 – Il sistema delle equazioni di Rothwarf e Taylor**

Si tratta di un sistema di due equazioni differenziali non lineari (rate-equations) [23] che legano la variazione nel tempo delle popolazioni di quasiparticelle e di fononi ad alta energia, che, come è stato osservato, sono accoppiate l'una all'altra. Questo modello è in grado di prevedere il comportamento di entrambi i tipi (High- e Low-  $T_c$ ) di superconduttori, ovvero, funziona con entrambi i tipi di simmetria di pairing (risp. d- e s- wave). Il fatto di considerare esclusivamente le densità e non delle funzioni di distribuzione fuori equilibrio è giustificato con l'ipotesi che le quasiparticelle termalizzino istantaneamente (rispetto ai tempi della dinamica di ricombinazione) in un piccolo intervallo di energia sopra la gap. Questa ipotesi, che sembra funzionare, potrebbe essere tuttavia non del tutto giustificata nel caso di simmetria d-wave.

Le equazioni di Rothwarf e Taylor sono scritte come [23]:

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = I_{0,n}(t) + 2p\gamma - \beta n^2 \\ \frac{dp}{dt} = I_{0,ph}(t) - p\gamma + \frac{1}{2}\beta n^2 - (p - p_{eq})\gamma_{esc} \end{cases}$$

Il ragionamento che ne sta alla base è il seguente: un fonone può essere annichilato ( $-p\gamma$ ) a formare due coppie di Cooper ( $+2p\gamma$ ), così come due coppie di Cooper possono ricombinarsi ( $-\beta n^2$ ) a formare un fonone ( $1/2\beta n^2$ ). In quest'ultimo caso la dipendenza è quadratica (risp.  $n$ ) perché si tratta di un processo di ricombinazione a due corpi. Le singole probabilità, evidentemente, sono proporzionali alle densità  $n$  ( $^2$ ) e  $p$  di quasiparticelle e fononi presenti nel sistema. I coefficienti  $\gamma$  e  $\beta$  indicano rispettivamente i rate di distruzione e ricombinazione di coppie di Cooper. Per semplicità, vengono considerati indipendenti dal tempo, anche se potrebbero dipendere dall'intensità dell'eccitazione e dalla temperatura del sistema. Il parametro  $\gamma_{esc}$  indica il rate con il quale i fononi ad alta energia sono rimossi dal sistema attraverso processi che non siano la generazione di quasiparticelle. Solitamente, tale rate è considerato uguale al più grande (veloce) tra due processi: il decadimento del fonone, mediante processi anarmonici, ad una energia minore di  $2\Delta$ , quindi insufficiente a rompere coppie di Cooper, oppure la diffusione del fonone stesso nel substrato, ovvero fuori dal volume eccitato. Quest'ultimo processo, sebbene sia solitamente lento, è fondamentale affinché il sistema torni, alla fine, all'equilibrio.  $p_{eq}$  rappresenta il numero di fononi all'equilibrio, dunque, indica i fononi termici.  $p - p_{eq}$  indica quindi l'eccesso nella popolazione di fononi, eccitati nel processo di ricombinazione o dalla perturbazione esterna. I rate di eccitazione esterna di fononi e quasiparticelle sono indicati rispettivamente con  $I_{0,ph}(t)$  e  $I_{0,n}(t)$ . Solitamente si considera  $I_{0,ph}(t) = 0$ , mentre  $I_{0,n}(t)$  rappresenta la perturbazione che manda il sistema fuori equilibrio. In  $n$  è contenuta la frazione termica di quasiparticelle eccitate.  $n_{eq}$  e  $p_{eq}$  sono quindi le popolazioni termiche e fungono da condizioni iniziali per le equazioni [24].

Il numero di quasiparticelle eccitato dalla perturbazione esterna è una funzione che dipende dal tempo, e ricalca il profilo temporale gaussiano tipico di un impulso laser. Nel paragrafo 2.7 si vedrà come è possibile legare il numero di quasiparticelle eccitate (in base alle ipotesi formulate) subito dopo l'eccitazione con l'energia del flusso di fotoni incidenti; noto l'involuppo dell'energia

dell'impulso nel tempo, è immediato ottenere il numero di quasiparticelle eccitate nel tempo; dal momento che  $I_{0,n}(t)$  è un rate di eccitazione, per calcolarlo si può fare l'ipotesi che tale rate sia proporzionale al numero istantaneo di particelle prodotte, e per ottenerlo è sufficiente dividere  $n_{photoinduced}(E_{laser}(t))$  per la fwhm dell'impulso.

### 2.6.3 – Il “phonon bottleneck”

La dinamica di ricombinazione è governata dalla intensità relativa dei parametri  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma_{esc}$ . Nel caso in cui  $\gamma_{esc} \ll \gamma$ , un fonone ad alta energia ha maggiore probabilità di creare quasiparticelle, piuttosto che decadere nel bagno termico. In questo caso, in seguito all'eccitazione, la popolazione di fononi aumenta fino a quando si raggiunge un quasi equilibrio (una condizione di equilibrio dinamico, bilanciato) tra fononi e quasiparticelle. Ciò si ha quando i rate di creazione e ricombinazione diventano simili, cioè:  $\gamma p \approx \beta n^2$ . Prima che ciò avvenga ( $\gamma p \ll \beta n^2$ ), la popolazione di quasiparticelle decade velocemente, con un rate  $\beta n$  che dipende dalla densità. Raggiunto il quasi equilibrio, le due popolazioni risultano fortemente accoppiate, e decadono entrambe con rate  $\gamma_{esc}$ , molto più lento. Il decadimento delle quasiparticelle risulta quindi, in queste condizioni, lento ed indipendente dalla densità. Si definisce **phonon bottleneck** il limite sul tempo di decadimento/rilassamento/ricombinazione della popolazione di quasiparticelle imposto dal quasi equilibrio delle stesse con i fononi. Sono ovviamente presenti altri regimi, nei quali non si ha tale effetto.

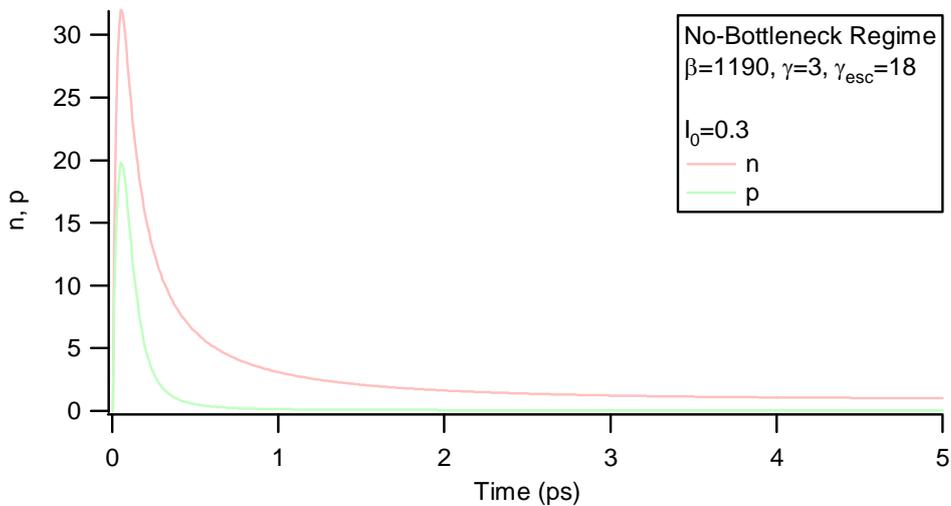
### 2.6.4 – Analisi dei possibili regimi

Il dibattito sul tipo di regime nel quale si trovano i superconduttori ad alta temperatura critica è tuttora aperto. Mentre è assodata la convinzione che i superconduttori BCS si trovino nel regime di strong-bottleneck, a proposito dei superconduttori High-Tc esistono pareri opposti. A questo proposito, si possono citare due lavori che prevedono comportamenti diversi: Kabanov [Kabanov2007] sostiene che tutti i superconduttori si trovino nel regime di bottleneck (nel quale il rilassamento è rallentato da una forte interazione delle QP con i fononi), mentre Gedik [Gedik2004]

sostiene l'assenza di qualsiasi tipo di bottleneck, giustificando l'ipotesi con due alternative: il rapido decadimento dei fononi ad alta energia, oppure l'alta densità di modi fononici di energia pari a  $2\Delta$ . In questa sezione comunque, piuttosto di fare una recensione della letteratura esistente, si preferisce dare esempio dell'andamento di  $n$  e  $p$  in funzione del ritardo  $t$  dall'eccitazione nei vari regimi possibili.

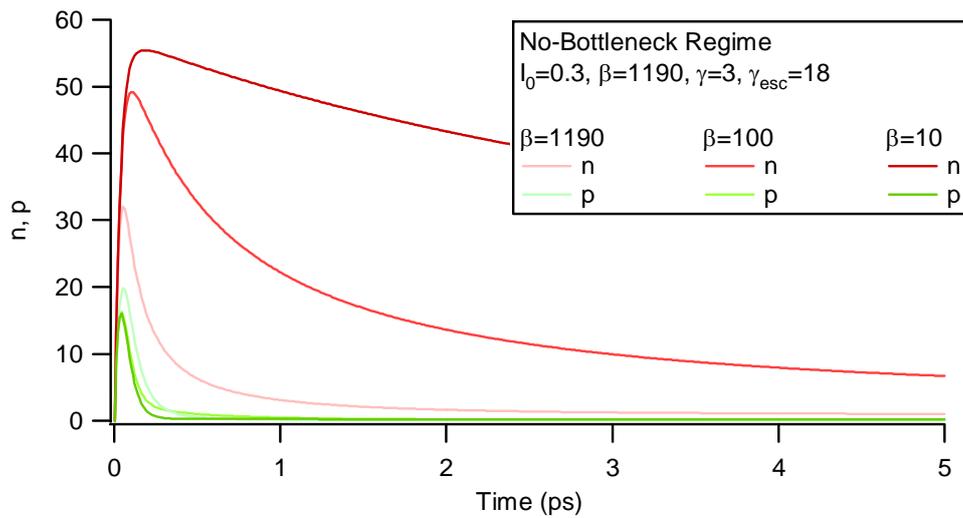
**“No Phonon Bottleneck” Regime**

La condizione che permette di evitare il phonon-bottleneck è  $\gamma_{esc} \gg \gamma$ , i fononi sono rimossi rapidamente dal sistema prima che possano rompere coppie di Cooper, per cui il quasi equilibrio tra quasiparticelle e fononi, manifestazione del phonon-bottleneck, non è mai raggiunto. L'andamento di  $n$  e  $p$  in questo caso è dato da (con i parametri indicati):

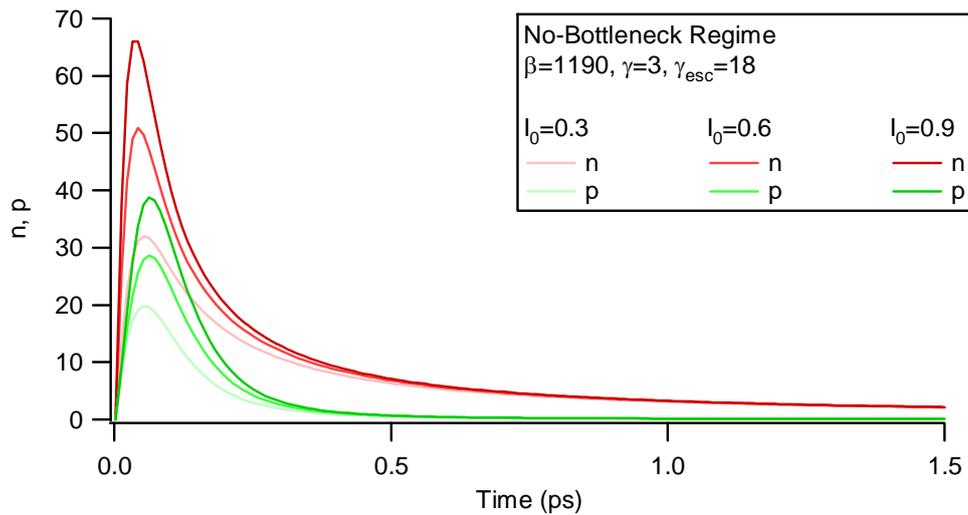


Come si può osservare, la popolazione di fononi raggiunge rapidamente un valore massimo, quindi decade altrettanto velocemente, per cui anche la popolazione di quasiparticelle eccitate è destinata a tornare all'equilibrio rapidamente.

Il grafico successivo mostra l'influenza del parametro  $\beta$  sulla dinamica di ricombinazione: al diminuire di  $\beta$ , diminuisce il rate di ricombinazione delle quasiparticelle, per cui il tempo di rilassamento del sistema è maggiore.



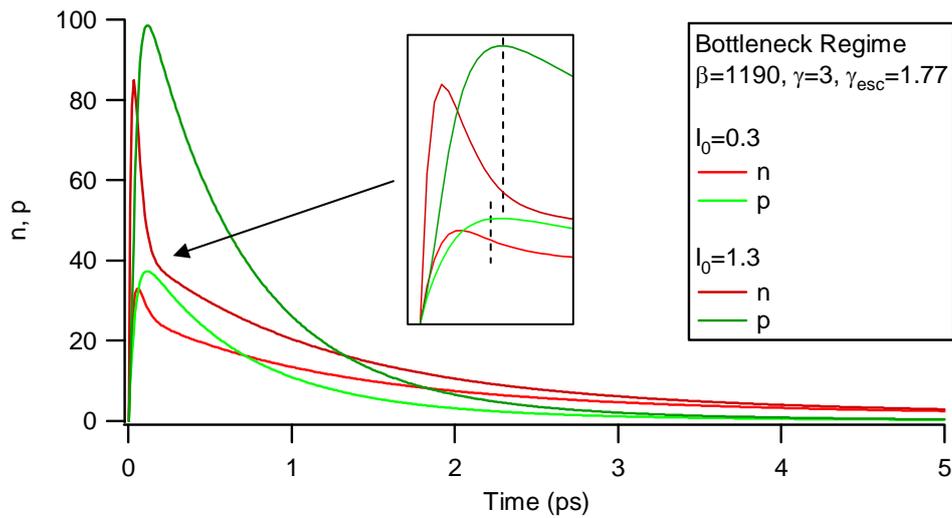
Infine, è mostrato l'effetto della variazione dell'intensità dell'eccitazione esterna:



Come ci si aspetta, a variare è il numero di eccitazioni prodotte inizialmente, mentre la dinamica non subisce modifiche.

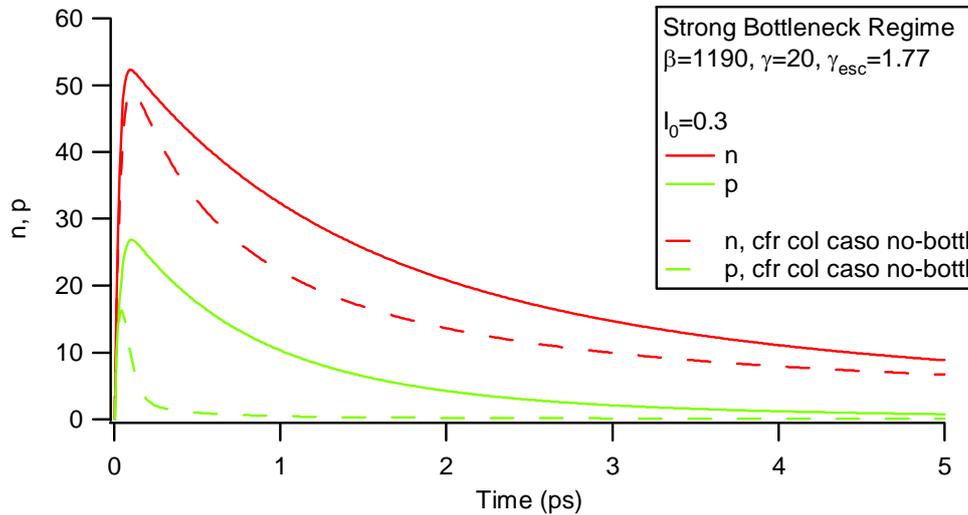
### ***“Phonon Bottleneck” Regime***

Questo è il regime nel quale la dinamica di rilassamento delle quasiparticelle è rallentata dallo stabilirsi di un equilibrio dinamico delle stesse con i fononi. Il risultato sulla dinamica (per due diverse intensità di eccitazione) è il seguente:



È evidente la variazione del decay (che diminuisce bruscamente) della popolazione di quasiparticelle una volta che è stato raggiunto il quasi equilibrio tra la popolazione di quasiparticelle e quella di fononi (massimo di p); questo è evidenziato nell'inset.

**“Strong Phonon Bottleneck” Regime**

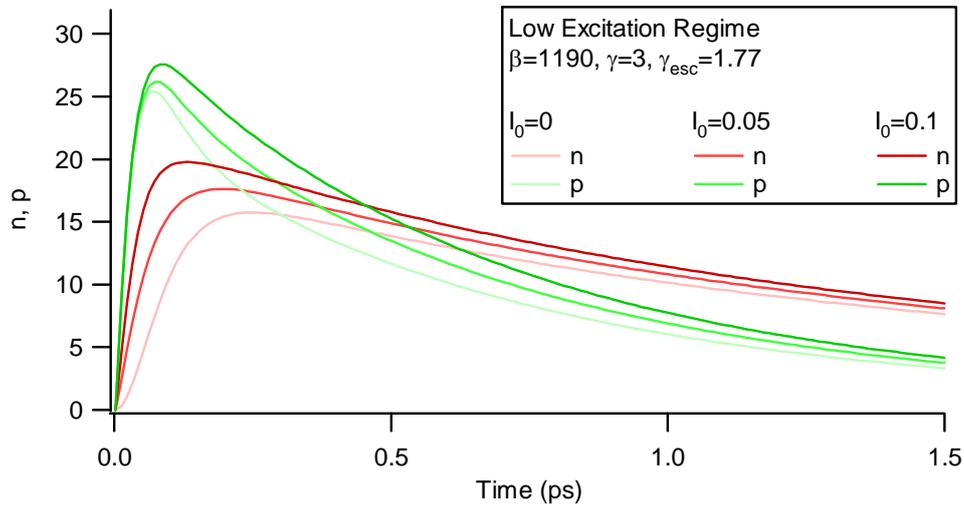


In questo caso la dinamica di ricombinazione delle quasiparticelle risulta essere sempre rallentata dal quasi equilibrio con i fononi; la differenza principale rispetto ai casi precedenti è l'andamento della popolazione di fononi, che decade molto lentamente al rate  $\gamma_{esc}$ . Nel grafico, come confronto,

è riportato il caso di assenza di bottleneck, dove però  $\beta=100$ . L'andamento di  $p$  è totalmente diverso; quello di  $n$  invece non è del tutto dissimile. Ciò suggerisce una riflessione: dati i diversi parametri che possono essere combinati in modo diverso, per eseguire un buon fit dei dati sperimentali è opportuno conoscere qual è il regime nel quale si trova il sistema.

### **Regime di Bassa Intensità di Eccitazione**

In questo caso si è considerato il caso in cui il rate di eccitazione è piccolo, nel caso di bottleneck leggero.



Rispetto al caso in cui l'eccitazione è più intensa, la popolazione di quasiparticelle cresce più lentamente, e gli effetti del bottleneck sono attenuati.

I valori tipici utilizzati per i tre parametri ( $\beta=1190$ ,  $\gamma=3$ ,  $\gamma_{esc}=1.77$ ) sono stati ricavati dalla letteratura ([25], [9]).

## 2.7 – I modelli $T^*$ e $\mu^*$

Questa sezione riguarda gli studi che si inseriscono nel contesto della superconduttività fuori equilibrio, ed in particolare le conseguenze che si hanno sulla funzione di distribuzione alla Fermi-Dirac per gli elettroni quando il sistema è portato fuori equilibrio. L'importanza di questi studi nell'ambito della superconduttività sta nel fatto che è possibile calcolare la variazione della gap del superconduttore in seguito all'iniezione di eccitazioni nel sistema: in base a come la (funzione di) distribuzione di tali eccitazioni è modellizzata, si ottengono diversi meccanismi di chiusura della gap superconduttiva (la cui forma dipende per l'appunto dalla distribuzione delle eccitazioni, mentre, in generale, è vero che l'ampiezza della gap è inversamente proporzionale al numero di eccitazioni presenti nel sistema). Attorno agli anni '70 furono sviluppati due modelli per descrivere come si modificano le proprietà dello stato superconduttivo sotto l'influenza di una perturbazione esterna al sistema, che agisce rompendo le coppie di Cooper. Si tratta dei modelli  $\mu^*$  (Owen e Scalapino, 1972, [26]) e  $T^*$  (Parker, 1975, [27]). Nonostante la trattazione sia piuttosto simile, le previsioni e le assunzioni fisiche che ne sono alla base sono abbastanza diverse.

Questi studi furono stimolati dalla osservazione che impulsi di luce erano in grado di portare film superconduttivi nello stato normale con tempi di risposta estremamente rapidi per l'epoca ( $10^{-6}$  s), e c'era l'evidenza che si trattasse di fenomeni elettronici non legati ad effetti di riscaldamento medio.

Lo studio di questi fenomeni fu reso possibile dalla disponibilità di sistemi laser in grado di produrre impulsi di luce della durata di decine di fs, che permettono di seguire la dinamica di rilassamento del sistema, che si deduce dall'analisi del decay del segnale di riflettività risolta in tempo in esperimenti di pump/probe. Entrambi i modelli descritti permettono di determinare il numero di quasiparticelle eccitate in un superconduttore a causa di una perturbazione esterna, subito dopo la fine dell'eccitazione.

Questi modelli sono utili per determinare l'effetto dell'accoppiamento della radiazione elettromagnetica con un sistema superconduttore, che consiste nella creazione di una popolazione di quasiparticelle, dal momento che le equazioni di Rothwarf e Taylor descrivono solo la dinamica di ricombinazione delle stesse, ma non permettono di conoscerne il numero. Nelle prime due sezioni

viene descritto come la superconduttività è modificata dall'eccesso di quasiparticelle (in condizioni fuori equilibrio) n introdotto dalla perturbazione

### 2.7.1 – Il modello $\mu^*$

Con questo modello [26] sono studiate le proprietà di un gas di elettroni contenente coppie di Cooper e quasiparticelle eccitate da una perturbazione esterna (che in questo contesto si suppone essere un flusso di fotoni). Il modello riguarda un sistema che è fuori equilibrio, e nel quale il numero di quasiparticelle eccitate è imposto dall'esterno. Il numero totale di quasiparticelle eccitate è dato da  $n_{tot} = n_{thermal} + n_{ext,ph}$ , ovvero, è dato dalla frazione termica (quasiparticelle che sono eccitate per effetto della temperatura, come per il caso di un sistema in equilibrio termico), e dalle quasiparticelle fotoeccitate, che rappresentano l'eccesso di quasiparticelle rispetto alla condizione di equilibrio, e verranno indicate semplicemente con n. Ciò che si impone dall'esterno è quindi n. *In questo modello, il sistema è considerato in equilibrio termico alla temperatura T, pur essendo le popolazioni di elettroni accoppiati ed eccitati non in equilibrio chimico.* Questo perché i tempi di ricombinazione delle quasiparticelle in coppie di Cooper sono lunghi rispetto al tempo di termalizzazione delle quasiparticelle con il reticolo. Per questo, la distribuzione energetica degli elettroni / quasiparticelle sarà caratterizzata dalla temperatura T, e la popolazione di tali elettroni sarà grande sia per il collo di bottiglia nella ricombinazione (che è il phonon bottleneck già citato nelle equazioni di Rothwarf e Taylor, in cui il tempo di ricombinazione delle quasiparticelle è lungo a causa del quasi equilibrio di queste con i fononi), sia per la sorgente esterna (flusso di fotoni) che produce nuove quasiparticelle. In questo contesto, quindi, le energie in gioco nel sistema sono calcolate a partire dalla temperatura T del sistema e dall'eccesso di quasiparticelle n (che a questo punto può derivare da una fonte qualsiasi). Il numero totale di quasiparticelle calcolato con questo modello è da ritenersi valido nei primi istanti dopo l'eccitazione, dove con istanti si intende un tempo minore dei tempi tipici di scattering elettrone-fonone (circa 100-300 fs).

Ciò che si vuole fare è calcolare l'energia del sistema in funzione della temperatura T (del bagno termico) e dell'eccesso di quasiparticelle. Per fare questo è necessario indicare una forma per la

distribuzione energetica delle quasiparticelle eccitate. Per la funzione di distribuzione, si introduce un potenziale chimico fittizio,  $\mu^*$ . Si ha quindi:

$$f_{ks} = \frac{1}{e^{\beta(E_k^* - \mu^*)} + 1}$$

Dove  $E_k^* = \sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2}(T, \mu^*)$  è l'energia di eccitazione delle quasiparticelle, anch'essa funzione di  $\mu^*$ , che entra nell'espressione della gap, e  $\beta = 1/kT$ .

Questo modo di agire è giustificato da quanto detto in precedenza, cioè, che le popolazioni degli elettroni accoppiati e di quelli eccitati non si trovano in equilibrio chimico:  $\mu^*$  è il potenziale chimico del sistema di quasiparticelle eccitate rispetto al sistema all'equilibrio. Fissato  $\mu^*$ , il numero di quasiparticelle in eccesso  $n$  è univocamente determinato. Avendo introdotto la funzione di distribuzione, è possibile calcolare sia il numero di quasiparticelle in eccesso, sia l'energia del sistema (vedi il paragrafo 2.7.4), sia di risolvere la gap equation. In particolare, la relazione  $n$  vs  $\mu^*$  permette di eliminare  $\mu^*$  dalle relazioni per la gap  $\Delta$  e l'energia  $E$ .

Nel contesto del modello  $\mu^*$ , la gap equation si scrive:

$$\frac{1}{N_0 V} = \int_0^{\omega_c} d\varepsilon_k \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2}(\mu^*)} \tanh\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2}(\mu^*) - \mu^*}{2kT}\right)$$

Dove  $V$  è il potenziale di interazione attrattivo tra elettroni a dare coppie di Cooper, mentre  $\omega_c$  è una energia di cut-off entro la quale tale potenziale è attivo.

Per l'eccesso di quasiparticelle,  $n$ , si introduce una quantità adimensionale  $\tilde{n}$  normalizzata rispetto al numero di quasiparticelle del sistema al livello di Fermi a  $T=0$  e  $\mu^*=0$ :

$$\tilde{n} = \frac{N(T, \mu^*) - N(T)}{4N_0 \Delta_0} = \frac{1}{\Delta_0} \int_0^{\infty} d\varepsilon_k \left[ \frac{1}{e^{\beta(E_k^* - \mu^*)} + 1} - \frac{1}{e^{\beta E_k} + 1} \right]$$

Dove  $N_0$  è la densità degli stati al livello di Fermi nello stato normale,  $\Delta_0$  è la gap all'equilibrio ( $\mu^*=0$ ) ed a temperatura  $T=0$ ,  $4N_0 \Delta_0$  è il fattore di normalizzazione, con il fattore 4 che indica la

degenerazione quadrupla dovuta ai due stati di spin per elettroni e lacune. L'energia di eccitazione delle quasiparticelle è:

$$E_k = \sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2(T)} \quad \text{e} \quad E_k^* = \sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2(T, \mu^*)}$$

Questo modello prevede la scomparsa della superconduttività (nel caso in cui il sistema si trovi ad una temperatura  $T < T_c$ ) in modo naturale a causa della perturbazione esterna che agisce rompendo le coppie di Cooper, dal momento che le quasiparticelle eccitate (elettroni spaiati) diminuiscono l'ampiezza della gap e fanno aumentare l'energia libera dello stato superconduttivo, che a causa della riduzione della gap si trova ad essere maggiore di quella dello stato normale anche per  $T < T_c$ , e con la gap che non è ancora completamente chiusa. Analizzando l'andamento dell'energia libera del sistema in funzione dell'eccesso di quasiparticelle  $n$  a temperatura  $T < T_c$  fissata (per lo stato superconduttivo), da confrontare con l'energia dello stato fondamentale, si deduce che la transizione di fase verso lo stato normale è del primo ordine. In questo tipo di transizioni di fase (discontinue), per  $n \sim n_{cr}$  (valore critico di  $n$ ), si ha la coesistenza delle due fasi (normale e superconduttiva), situazione che è dovuta al fatto che l'energia libera del sistema per i due stati è discontinua ad  $n \sim n_{cr}$ , e che in questo caso si può giustificare con l'osservazione che per  $n \sim n_{cr}$  la gap non è completamente chiusa. A  $T=0$ , la differenza di energia libera tra stato superconduttore e stato normale, in unità di energia di condensazione, è data dalla relazione asintotica (per  $n$  piccolo):  $\Delta F(n) \sim -1/2 + 16\sqrt{2}n^{3/2}/3$  [28], con  $\Delta F$  che si annulla per  $n_{cr} \sim 0.16$ , prima che la gap sia completamente collassata ad un  $n$  maggiore. Ulteriori osservazioni circa le possibili transizioni di fase sono contenute nella sezione 2.3. Conviene inoltre anticipare (vedi la sezione 7.5) che nel caso del passaggio del sistema allo stato normale attraverso una transizione di fase del primo ordine, il processo di recupero della superconduttività una volta cessata la perturbazione esterna si ottiene mediante un processo di coalescenza di grani superconduttori.

Infine, in questo modello non è stato considerato il ruolo dei fononi. Infatti, non è possibile calcolare in modo diretto l'energia assorbita dai fononi considerando unicamente le ipotesi di questo modello, dal momento che la variazione del potenziale chimico  $\mu^*$  del sistema non ha alcuna influenza sulla distribuzione alla Bose-Einstein dei fononi. È comunque possibile includere tale contributo, anche se ciò non ha alcuna influenza sulle previsioni attese. L'estensione al caso dei fononi è commentata nella sezione 2.7.4.

### 2.7.2 – Il modello $T^*$

Si tratta essenzialmente di una teoria di riscaldamento modificata per il superconduttore. In questo modello il ruolo dei fononi è essenziale. Le motivazioni che portano alla modellizzazione della funzione di distribuzione per le quasiparticelle sono più elaborate da comprendere rispetto al caso precedente.

Lo sviluppo di questo modello ad opera di Parker [27] nacque come una proposta complementare – piuttosto che alternativa – al modello già elaborato da Owen e Scalapino [26]. Lo stesso Parker, nel lavoro che descrive il modello, ammette che i dati sperimentali, a parte un fatto, sono in buon accordo con il modello già esistente. Il punto che non è mai stato verificato in alcun tipo di esperimento è la transizione di fase del primo ordine verso lo stato normale, che rappresenta la più interessante previsione del modello di Owen e Scalapino.

Le basi del modello di Parker partono dalla osservazione che i dati sperimentali disponibili sono inconsistenti con un semplice modello di riscaldamento medio del superconduttore – che rimarrebbe in equilibrio termico e chimico ad una temperatura maggiore di quella ambiente – a causa dell'interazione con un flusso di fotoni. Invece, egli dimostra che i dati sperimentali disponibili – incluso il fatto che non è mai stata verificata l'esistenza di una transizione di fase del primo ordine – sono compatibili con una teoria di riscaldamento modificata, nella quale si suppone che l'interazione del sistema con la radiazione elettromagnetica modifica il numero di fononi di energia maggiore di  $2\Delta$ , lasciando invece inalterato il numero di fononi con energia minore di  $2\Delta$ , essendo  $\Delta$  la gap di energia del superconduttore. Questi fononi ad alta energia si suppone siano caratterizzati da una temperatura effettiva  $T^*$ , mentre i fononi di bassa energia si suppone rimangano caratterizzati dalla temperatura ambiente  $T$ . Infine, il modello suppone che le proprietà del superconduttore fotoeccitato siano quelle di un superconduttore all'equilibrio alla temperatura effettiva  $T^*$ . La temperatura  $T^*$  che permette di conoscere il numero di fononi ad alta energia ed il numero di quasiparticelle eccitate è determinata a partire dalla energia assorbita dal sistema in seguito all'interazione con un flusso di fotoni.

In questo modello, non è più prevista la transizione di fase del primo ordine. Infatti, in questo caso, la transizione di fase dallo stato superconduttore allo stato normale è del secondo ordine, come accade per i superconduttori all'equilibrio. Tale transizione di fase avviene quando la gap superconduttiva (per la quale si considera la normale forma BCS) è completamente chiusa, ovvero, quando la temperatura effettiva  $T^*$  raggiunge la temperatura critica. Questo tipo di transizioni di fase si dicono continue perché alla temperatura critica le curve dell'energia libera dei due stati convergono una nell'altra senza discontinuità. Non si ha quindi, in questo tipo di transizioni, una coesistenza delle due fasi alla temperatura critica, perché le due fasi sono in realtà la stessa cosa. In questo contesto, si usa definire un parametro d'ordine, che vale uno a  $T=0$  e tende a zero a  $T=T_c$ ; tale parametro d'ordine nel caso dei superconduttori è considerato proporzionale alla frazione di elettroni che si trovano nello stato superconduttivo.

Come detto, la giustificazione del modo di procedere di questo modello è più elaborata dell'assunzione che è alla base del modello  $\mu^*$ ; è necessario riferirsi alle equazioni di Rothwarf e Taylor, che descrivono la dinamica di ricombinazione delle quasiparticelle che segue l'eccitazione. Considerando le soluzioni di tali equazioni per lo stato stazionario, e considerando il caso di strong-bottleneck (regime nel quale i fononi di alta energia hanno maggiore probabilità di rompere una coppia di Cooper piuttosto di perdersi per altri meccanismi), si arriva alla conclusione [vedi 27] che il rapporto tra il numero di fononi ad alta energia fuori equilibrio ed il numero di fononi ad alta energia alla temperatura del bagno  $T$  è proporzionale al quadrato della frazione di quasiparticelle fuori equilibrio, ovvero, si deduce che i fononi ad alta energia si trovano maggiormente fuori equilibrio rispetto alle quasiparticelle. In questa condizione quindi – nella quale i fononi sono ampiamente fuori equilibrio, è scorretto utilizzare il modello  $\mu^*$  e considerare la temperatura del sistema uguale alla temperatura del bagno  $T$ .

Per modellizzare la funzione di distribuzione sulla base di queste osservazioni, si possono fare alcune assunzioni: nel caso in cui il tempo di termalizzazione delle quasiparticelle è piccolo rispetto ai tempi tipici di ricombinazione delle quasiparticelle, allora l'ipotesi di Owen e Scalapino di considerare il sistema alla temperatura  $T$  è corretta (perché non essendosi ancora innescato il

meccanismo di ricombinazione, il numero di fononi di alta energia rimane invariato rispetto a quello termico). Se invece il tempo di termalizzazione è comparabile con quello di ricombinazione, allora la distribuzione di energia delle quasiparticelle – che ora devono essere considerate accoppiate ai fononi – dipenderà strettamente dalla distribuzione dei fononi ad alta energia (quelli che possono creare quasiparticelle rompendo coppie di Cooper). Parker dimostra che ci sono casi nei quali è molto improbabile che le particelle possano essere completamente rilassate (termalizzate) prima di ricombinarsi. In questi casi l'assunzione più semplice che si può fare è quella di supporre che i fononi di alta energia siano descritti da una distribuzione termica alla temperatura efficace  $T^*$ . Questa temperatura è quella che produce il corretto numero di fononi ad alta energia. Il superconduttore, infine, è descritto come un ordinario superconduttore BCS che si trova però in equilibrio termico alla temperatura efficace  $T^*$ . Questo perché i fononi a bassa energia sono esclusi dalle interazioni con le quasiparticelle, che vedono quindi un ambiente che si trova alla temperatura efficace  $T^*$  dei fononi di alta energia. La funzione di distribuzione per il sistema è quindi:

$$f_{ks} = \frac{1}{e^{\beta^* E_k^*} + 1}$$

Dove  $E_k^*$  è l'energia di eccitazione delle quasiparticelle, anch'essa funzione di  $T^*$ , che entra nell'espressione della gap, e  $\beta^* = 1/kT^*$ .

La temperatura efficace  $T^*$ , una volta fissata l'energia assorbita dal sistema, è ricavata considerando come tale energia è suddivisa tra il sistema elettronico e quello fononico, considerando per quest'ultimo il calore specifico correttamente bilanciato, e considerando ovviamente solo i modi fononici di energia maggiore di  $2\Delta$  (fononi ad alta energia). In questo modo,  $T^*$  è tale da riprodurre il numero corretto di fononi ad alta energia. Per effettuare questi calcoli, è necessario considerare la forma della gap equation, che come detto è del tipo BCS, modificata alla temperatura efficace  $T^*$ :

$$\frac{1}{N_0 V} = \int_0^{\omega_c} d\varepsilon_k \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2(T^*)}} \tanh\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2(T^*)}}{2kT^*}\right)$$

Infine, la temperatura efficace  $T^*$  è eliminata introducendo la quantità di interesse, ovvero, l'eccesso di quasiparticelle  $n$  indotto dalla perturbazione, un flusso di fotoni nel nostro caso. Questa quantità è introdotta in modo del tutto analogo a quanto visto nel modello  $\mu^*$ , con l'ovvia differenza

che ora il numero di quasiparticelle nello stato eccitato è ricavato considerando la nuova funzione di distribuzione alla temperatura  $T^*$ :

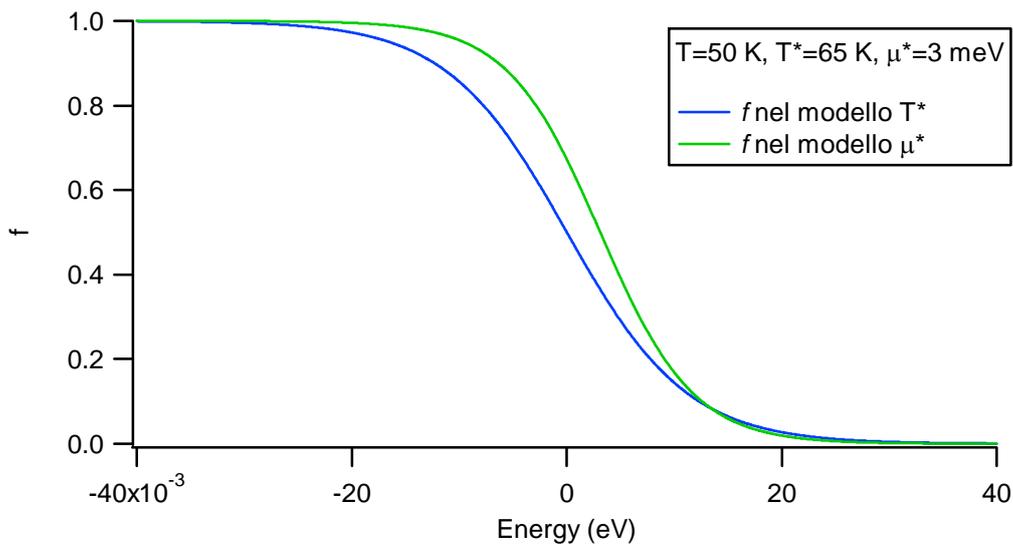
$$\tilde{n} = \frac{N(T^*) - N(T)}{4N_0\Delta_0} = \frac{1}{\Delta_0} \int_0^\infty d\varepsilon_k \left[ \frac{1}{e^{\beta^* E_k^*} + 1} - \frac{1}{e^{\beta E_k} + 1} \right]$$

Dove valgono le stesse osservazioni fatte a proposito del modello  $\mu^*$ .

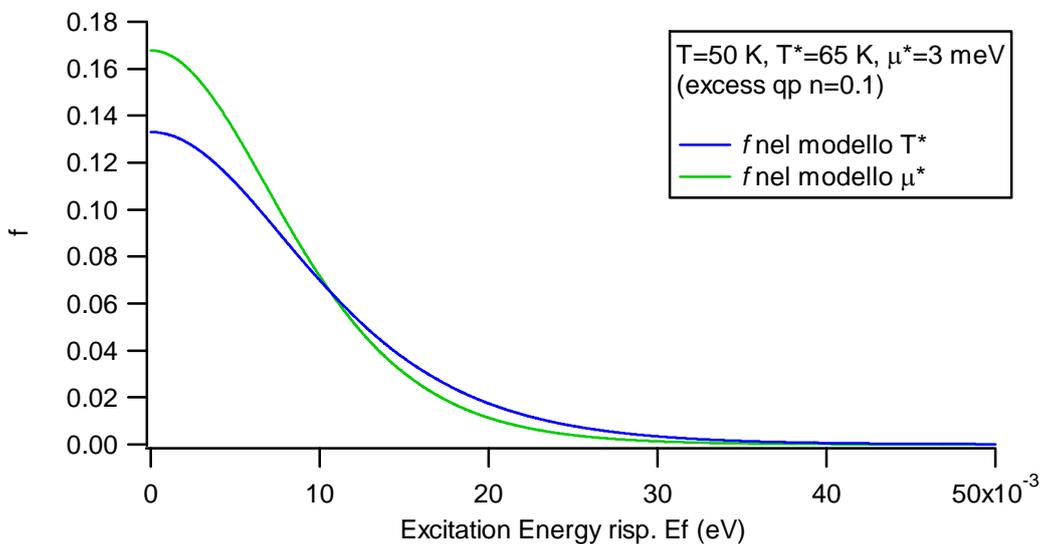
### 2.7.3 – Osservazioni sulle funzioni di distribuzione

Queste osservazioni sono dovute a Parker, e sono stimulate dal fatto che – pur utilizzando funzioni di distribuzione diverse – i due modelli erano entrambi in buon accordo con i dati sperimentali dell'epoca. Parker osserva che questo è spiegabile osservando che le proprietà dei superconduttori dipendono in modo pesante dalla ampiezza della gap, piuttosto che dalla funzione di distribuzione, e che la dipendenza della gap  $\Delta$  dall'eccesso di quasiparticelle  $n$ , se  $n$  è piccolo ( $<0.1$ ), è praticamente indipendente dalla distribuzione. Solo in condizioni di forte perturbazione (grande  $n$ ), quindi, le differenze tra i due modelli possono risaltare. Infine, la funzione di distribuzione reale potrebbe essere diversa da una distribuzione termica, per cui in ogni situazione è bene considerare entrambi i modelli per stabilire qual è quello che interpreta meglio i dati sperimentali.

È utile fornire un confronto tra gli andamenti delle due funzioni di distribuzione. I due grafici che seguono sono stati costruiti a tale scopo. Entrambi sono riferiti al caso di una temperatura del bagno termico pari a 50 K. Il primo grafico è semplicemente un confronto tra una distribuzione di tipo  $T^*$  con  $T^*=65$  K (maggiore di  $T$  per simulare l'eccesso di quasiparticelle), ed una distribuzione di tipo  $\mu^*$  con  $T=50$  K e  $\mu^*=3$  meV (i valori di  $T^*$  e  $\mu^*$  sono entrambi riferiti ad un eccesso di quasiparticelle  $n \sim 0.1$ ).



Il grafico seguente è relativo invece in specifico al caso dei superconduttori, per cui per il termine di energia della distribuzione di Fermi-Dirac è stata utilizzata l'espressione dell'energia delle quasiparticelle, che contiene anche la gap superconduttiva, mentre la variazione di energia è rispetto al livello di Fermi: in questo modo la funzione di distribuzione è specificata per il caso delle quasiparticelle. I valori della gap utilizzati sono quelli ottenuti a 50 K quando  $n=0.1$ .



Nel caso del modello  $\mu^*$  è evidente lo shift della funzione di distribuzione dato dall'introduzione del potenziale chimico; nel caso  $T^*$  invece l'effetto dell'incremento di temperatura sulla funzione di distribuzione è più limitato e consiste in uno smoothing della distribuzione; nel caso  $\mu^*$  si ha un accumulo di quasiparticelle con energia della gap.

### 2.7.4 – Calcolo dell'energia assorbita in funzione di $n$

Questo paragrafo è dedicato alla descrizione del modo in cui è stato calcolato, nei due modelli, il legame tra l'energia assorbita dal superconduttore in seguito all'eccitazione mediante un flusso di fotoni ed il parametro ( $\mu^*$  o  $T^*$ ) caratterizzante il modello, che può poi essere facilmente eliminato attraverso la relazione che lo lega all'eccesso di quasiparticelle. Si inizia con il caso  $\mu^*$ , nel quale non sono presenti i fononi, quindi si passa al caso  $T^*$ , nel quale invece i fononi hanno un ruolo fondamentale.

È però opportuno fare subito una precisazione: i modelli così come sono stati descritti sono adatti alla descrizione di sistemi nei quali la superficie di Fermi è sfericamente simmetrica nello spazio  $k$  (simmetria s-wave, tipica della superconduttività BCS). Nel caso dei cuprati, invece, la superficie di Fermi (quindi l'energia delle quasiparticelle) ha simmetria di tipo d (simmetria d-wave), per cui le varie quantità introdotte ( $n$ ,  $\Delta$ ) devono essere calcolate mediandole sull'angolo solido. Queste medie, che sono da considerarsi omesse nel caso s-wave, verranno indicate con il simbolo  $\langle \dots \rangle$ , con il quale si intende la seguente operazione [28]:

$$\langle \dots \rangle = \frac{\sum_{\phi_n=0}^{n \cdot \frac{2\pi}{n}} (\dots) \cos(2\Phi_n)}{n}$$

A questo punto si può descrivere come è stato calcolato il parametro  $\mu^*$  in funzione dell'energia sotto forma di un flusso di fotoni che è assorbita dal superconduttore. In questo caso si è detto che l'energia è assorbita solo dal sistema elettronico. Ci sono due contributi da considerare: il primo,  $\Delta E_{qp}$ , è l'energia assorbita dalle quasiparticelle nel processo di eccitazione (delle quali cambia sia il numero, sia l'energia, perché si modifica anche la gap); il secondo,  $\Delta E_{cond}$ , è la variazione di energia di condensazione del condensato, proprio perché la gap è funzione di  $\mu^*$ : l'eccitazione di quasiparticelle infatti modifica la gap, e la conseguenza di ciò è una variazione della energia di condensazione. Il fatto che l'eccitazione di quasiparticelle riduca la gap è spiegabile osservando che l'eccesso di quasiparticelle blocca degli stati che altrimenti sarebbero disponibili nella formazione del condensato. Le espressioni per questi due contributi sono [28]:

$$\Delta E_{qp} = 4N_0 \left\langle \int_0^\infty d\varepsilon_k \left[ E_k^* \frac{1}{e^{\beta(E_k^* - \mu^*)} + 1} - E_k \frac{1}{e^{\beta E_k} + 1} \right] \right\rangle$$

$$\Delta E_{cond} = 2N_0 \left\langle \int_0^\infty d\varepsilon_k \left[ + \frac{\Delta_k^2(\mu^*)}{2E_k^*} \left( 1 - 2 \frac{1}{e^{\beta(E_k^* - \mu^*)} + 1} \right) - E_k^* - \frac{\Delta_k^2(T)}{2E_k} \left( 1 - 2 \frac{1}{e^{\beta E_k} + 1} \right) + E_k \right] \right\rangle$$

L'energia totale assorbita (che per inciso si calcola a partire dall'energia per impulso fornita al sistema dal laser una volta nota la riflettività  $R$ ) sarà quindi:  $E_i = \Delta E_{qp} + \Delta E_{cond}$ .

Conviene introdurre la quantità adimensionale  $\tilde{E}_i$ , che si ricava dividendo  $E_i$  per l'energia di condensazione del superconduttore (nella forma BCS), che è:

$$E_c = \frac{1}{2} N_0 \Delta_0^2$$

In questo modo, scompare la densità degli stati al livello di Fermi  $N_0$ , ed è sufficiente conoscere l'energia di condensazione.

Le due espressioni indicate sono sufficienti a legare l'energia assorbita dal sistema al parametro  $\mu^*$  alla base del modello. Questo si può eliminare attraverso la relazione che lo lega ad  $n$ .

Si è detto che anche nel modello  $\mu^*$  è possibile considerare il contributo dei fononi, i quali certamente non sono passivi, ma assorbono anch'essi – pur non partecipando direttamente al meccanismo di generazione delle quasiparticelle – parte dell'energia fornita al sistema. Il ragionamento che è stato seguito è il seguente: in funzione dell'energia assorbita dal sistema, si è calcolato, attraverso il modello a due temperature (vedi l'apposita sezione), l'incremento di temperatura subito dal reticolo. Noto questo valore di temperatura, e fissato un valore di temperatura ambiente (temperatura media nello stato stazionario), si è calcolata l'energia assorbita dai fononi mediante l'espressione:

$$\Delta E_{phonon} = \left\langle \int_0^\infty d(\hbar\omega) F(\hbar\omega) \hbar\omega \left[ \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT_{latt}} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right] \right\rangle$$

Che contiene la densità spettrale dei modi fononici  $F(\hbar\omega)$ . Ovviamente, in questo caso si è usata la funzione di distribuzione di Bose-Einstein.

Quindi, si è eliminata la temperatura del reticolo, e si è espressa l'energia assorbita dai fononi, in unità di energia di condensazione, in funzione dell'energia fornita dal laser, anch'essa espressa in unità di energia di condensazione. L'energia assorbita dai fononi deve essere sottratta da quella totale nel grafico che rappresenta il numero di quasiparticelle eccitate in funzione dell'energia assorbita (dal solo sistema elettronico).

Il legame tra il parametro  $T^*$  e l'energia assorbita dal sistema invece, seppure la trattazione può sembrare parallela, poggia su ipotesi fisiche totalmente diverse: qui i fononi (aventi energia maggiore di  $2\Delta$ ), partecipano attivamente nel meccanismo di eccitazione delle quasiparticelle, per cui devono essere considerati fin da subito. L'energia totale assorbita dal sistema si scrive quindi come:  $E_i = \Delta E_{qp} + \Delta E_{cond} + \Delta E_{phon}$ . I primi due termini hanno lo stesso significato del caso precedente (qui saranno funzione di  $T^*$ ), mentre  $\Delta E_{phon}$  rappresenta l'energia assorbita dal sistema fononico, del quale sono attivi solo i fononi di energia maggiore di  $2\Delta$ . I vari termini si scrivono come [28]:

$$\Delta E_{qp} = 4N_0 \left\langle \int_0^\infty d\varepsilon_k \left[ E_k^* \frac{1}{e^{\beta^* E_k^*} + 1} - E_k \frac{1}{e^{\beta E_k} + 1} \right] \right\rangle$$

$$\Delta E_{cond} = 2N_0 \left\langle \int_0^\infty d\varepsilon_k \left[ + \frac{\Delta_k^2(T^*)}{2E_k^*} \left( 1 - 2 \frac{1}{e^{\beta^* E_k^*} + 1} \right) - E_k^* - \frac{\Delta_k^2(T)}{2E_k} \left( 1 - 2 \frac{1}{e^{\beta E_k} + 1} \right) + E_k \right] \right\rangle$$

$$\Delta E_{phonon} = \left\langle \int_{2\Delta}^\infty d(\hbar\omega) F(\hbar\omega) \hbar\omega \left[ \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT^*} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right] \right\rangle$$

Dove le varie quantità hanno il significato opportuno.

Da notare è il cut-off dei modi fononici di bassa energia nel termine relativo ai fononi. La densità spettrale dei modi fononici,  $F(\hbar\omega)$ , è bilanciata rispetto alla parte elettronica dal confronto con il calore specifico del sistema misurato in esperimenti indipendenti.

Il modo nel quale è stato effettuato questo bilanciamento è ampiamente descritto nella sezione 3.3.4.

Le simulazioni basate sui modelli descritti sono invece presentate nel capitolo 4, insieme ai commenti sui risultati trovati.

## Capitolo 3

# Il $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Questo capitolo è inteso come una collezione delle proprietà relative al sistema  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , che è il campione sul quale sono state effettuate tutte le misure sperimentali riportate nei capitoli successivi. Si parte con una descrizione della cella convenzionale del sistema, quindi sono descritte le proprietà ottiche (funzione dielettrica) e quelle termiche (calori specifici elettronico e fononico, densità spettrale dei modi fononici).

Il  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (detto brevemente BSCCO) è un superconduttore della famiglia dei cuprati, che sono i più importanti esponenti della famiglia dei superconduttori ad alta temperatura critica. Il campione utilizzato per le misure è leggermente sottodrogato (underdoped, cioè  $\delta \approx 0.15 < \delta_{opt}$ ), ed ha una temperatura critica  $T_c \approx 82 \text{ K}$  e  $\Delta T_c \approx 2 \text{ K}$  ( $\Delta T_c$  indica l'ampiezza della regione di transizione). Questo campione fa parte di una famiglia di quattro campioni (che coprono i tre regimi di doping) realizzati nel 1997 presso i laboratori della Stanford University. Dal momento che questi materiali, nel tempo, tendono ad assorbire ossigeno modificando il rapporto stechiometrico, i campioni sono stati caratterizzati nuovamente nel 2007 [t1], sia dal punto di vista delle dimensioni della cella (utilizzando un metodo di diffrazione X da polveri degli stessi campioni), sia da quello della temperatura di transizione (utilizzando la tecnica della suscettività magnetica AC).

### 3.1 – Le proprietà strutturali di $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

L'immagine indica la struttura della cella convenzionale del sistema  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (che d'ora in poi verrà indicato con Bi2212), contenente gli elementi chimici Bismuto, Stronzio, Calcio, Rame ed Ossigeno. È evidente la complessità strutturale di questo sistema. La cella ha una struttura ortorombica per la quale  $c$  è l'asse principale. Le dimensioni della cella sono:  $a=b= 5.4 \text{ \AA}$ ,  $c= 30.6 \text{ \AA}$  [29]. I piani Bi-O sono i piani di più facile sfaldamento per la struttura, a causa del debole legame chimico che si ha tra essi. I cristalli ottenuti per cleaving quindi avranno l'asse  $c$  ortogonale alla superficie, dal momento che lo sfaldamento della struttura avviene con alta probabilità lungo i piani Bi-O.

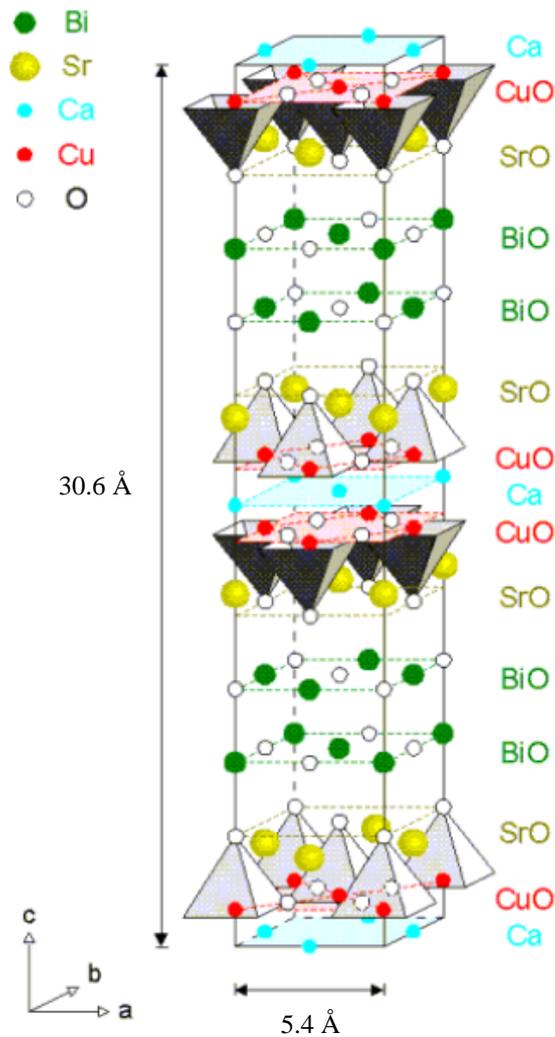


Fig. 3.1: La cella del  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$

La complessità della cella convenzionale è il punto di partenza per comprendere le differenze dei sistemi superconduttori ad alta temperatura critica rispetto ai sistemi BCS convenzionali (metalli semplici). Per i sistemi High- $T_c$  infatti sembra non valere la descrizione Fermi-Liquid per la rappresentazione dello stato fondamentale ad elettroni interagenti.

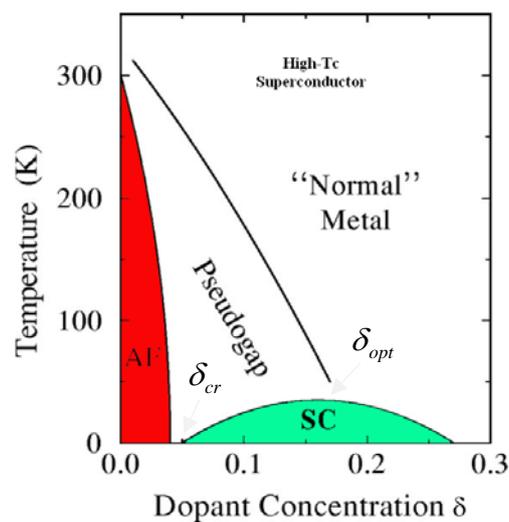
Il BSCCO, infatti, nel caso di drogaggio nullo ( $\delta = 0$ ) è un isolante di charge-transfer a causa delle forti correlazioni elettroniche. Le proprietà di superconduzione scaturiscono con il drogaggio ( $\delta > 0$ ), che consiste nella variazione del rapporto stechiometrico (ma si può ottenere anche per sostituzione chimica), ed è del tipo “hole-doping” (per determinati sistemi esiste infatti anche un drogaggio di tipo “electron-doping”) [2].

I cuprati sono caratterizzati dalle forti proprietà di anisotropia. Non fa eccezione il Bi2212, che presenta, ad esempio, per quanto riguarda la conducibilità elettrica, valori di resistività pari a  $\rho_c \approx 2 \Omega \cdot \text{cm}$  lungo l’asse  $c$  (isolante) e  $\rho_{ab} \approx 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  nel piano  $ab$  (discreto conduttore) [30]. Nello stato superconduttivo le resistività scendono entrambe sotto la soglia di misurabilità. Le stesse proprietà di anisotropia si trovano nella conducibilità termica (vedi commento nella sezione relativa alle proprietà termiche) e nelle lunghezze di coerenza ( $\xi_{ab} \approx 30\xi_c$  [31]), che sono la manifestazione dell’anisotropia del sistema nello stato superconduttore.

Delle oltre 20 fasi solide distinte nelle quali si può trovare questo composto, che si differenziano per i rapporti stechiometrici e le fasi del processo di crescita, ne esistono tre che hanno la proprietà di superconduzione ad alta temperatura critica, e sono indicate con Bi2201 ( $T_{c,\text{max}} = 20 \text{ K}$ ), Bi2212 ( $T_{c,\text{max}} = 90 \text{ K}$ ), Bi2223 ( $T_{c,\text{max}} = 110 \text{ K}$ ) [t2]. La differenza tra queste tre fasi sta nel numero di piani Cu-O presenti nel blocco centrale della cella, che è uguale rispettivamente ad 1, 2, 3.

Si è detto che questo sistema è isolante (ferromagnetico) nel caso in cui  $\delta = 0$ , mentre le proprietà di superconduzione scaturiscono nel caso in cui  $\delta > 0$ , situazione nella quale, sopra la temperatura critica, il sistema è un conduttore. Al variare di  $\delta$  si incontrano i tre regimi: *underdoped* ( $\delta < \delta_{opt}$ ), *optimally-doped* ( $\delta \approx \delta_{opt}$ ), *overdoped* ( $\delta > \delta_{opt}$ ).  $\delta_{opt}$ , drogaggio ottimale, è definito come il drogaggio per il quale il sistema manifesta la temperatura critica massima. Nel caso di Bi2212, si ha  $\delta_{opt} \approx 0.22 - 0.25$  e  $T_{c,opt} \approx 88 - 96 \text{ K}$ .

Una caratteristica fondamentale dei cuprati è il diagramma delle fasi, che in questo contesto è un diagramma temperatura-doping nel quale sono indicate le fasi per le quali passa il sistema (vedi la figura sotto). Per avere la superconduzione è necessario, come noto, trovarsi al di sotto della temperatura critica  $T_c$ , oltre a dover superare un drogaggio critico  $\delta_{cr}$ . La temperatura critica aumenta col drogaggio fino alla condizione di drogaggio ottimale, per poi tornare a scendere. Una peculiarità della regione underdoped è la presenza di uno stato di pseudogap per  $T < T_c < \tilde{T}$ , ovvero, uno stato nel quale si ipotizza siano presenti coppie di Cooper (è aperta una gap), ma non esiste lo stato macroscopico superconduttivo. Il dibattito sul significato di questo fenomeno è tuttora aperto.



Le proprietà fisiche di questi materiali dipendono quindi pesantemente dal grado di drogaggio, per cui è fondamentale, dopo il processo di crescita, procedere con una accurata fase di caratterizzazione delle proprietà strutturali e stechiometriche. Per quanto riguarda il processo di crescita e le varie tecniche che possono essere utilizzate, si può fare riferimento a [Cesaretti]. In breve, si può dire che la crescita di questi cristalli si effettua in forni nei quali vengono fuse polveri dei materiali costituenti, mescolate negli opportuni rapporti dati dalla stechiometria che si vuole ottenere. La cristallizzazione del sistema si ottiene nella fase di raffreddamento (solidificazione) del composto portato allo stato liquido. Tale processo di raffreddamento deve avvenire rispettando opportuni diagrammi di fase temperatura-tempo-pressione, affinché si possa ottenere la fase cristallina desiderata.

La tabella che segue contiene un riassunto delle proprietà del composto Bi2212, tratte dalla letteratura esistente ([32], [33]). Si ricorda che una mole di Bi2212 corrisponde a  $6.022 \cdot 10^{23}$  molecole di Bi2212, ciascuna delle quali è formata da 15 atomi (2 Bi, 2 Sr, 1 Ca, 2 Cu, 8 O).

<i>grandezza</i>		<i>simbolo</i>		<i>valore</i>		<i>unità di misura</i>
densità degli stati ad $E_F$ (stato normale)		$N_0$		-		$\text{eV}^{-1}$
energy gap a $T=0$		$\Delta_0$		0.014		eV
energia di condensazione		$E_c$		0.22		$\text{J}/\text{cm}^3$
				29.88		$\text{J}/\text{mol}$
temperatura critica		$T_c$		82		K
densità		$\rho$		6.56		$\text{g}/\text{cm}^3$
peso atomico		$A$		891.15		$\text{g}/\text{mol}$

Parametri fondamentali del campione di Bi2212 utilizzato

### 3.2 – Proprietà ottiche

Dal momento che le misure affrontate in questa tesi sono basate su tecniche ottiche, è opportuno presentare una serie di relazioni [111] che legano la funzione dielettrica (che dipende dalle proprietà del mezzo) alle proprietà ottiche che invece si misurano. Queste espressioni sono state utilizzate per presentare una serie di proprietà ottiche relative al Bi2212, tratte dalla letteratura, sia in funzione della temperatura, sia in funzione della lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica.

Supponendo di considerare un mezzo non magnetico ( $\mu_r=1$ ), la funzione dielettrica entra nell'equazione d'onda cui obbedisce il campo elettrico della radiazione elettromagnetica nel modo seguente:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial x^2} = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \epsilon \frac{\omega^2}{c^2}$$

La funzione dielettrica lega anche il vettore spostamento elettrico  $\vec{D}$  al campo elettrico  $\vec{E}$ , attraverso la relazione  $\vec{D}(\omega) = \epsilon(\omega)\vec{E}(\omega)$ . In questa trattazione, per semplicità, la funzione dielettrica verrà considerata scalare, ma è sottinteso che a causa delle proprietà di anisotropia del Bi2212, quando è necessario,  $\epsilon$  va considerato come un tensore:  $\vec{\epsilon}$ .

La costante dielettrica è una quantità complessa:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

ed è legata all'indice di rifrazione dalla relazione:

$$\tilde{n}^2(\omega) = \varepsilon(\omega)$$

Anche l'indice di rifrazione ha una parte reale ( $n(\omega)$ , legata alla propagazione) ed una parte immaginaria ( $\kappa(\omega)$ , legata all'assorbimento):

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$$

Si possono quindi ricavare una serie di relazioni che permettono di passare dall'indice di rifrazione alla funzione dielettrica e viceversa:

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \quad \varepsilon_2 = 2n\kappa$$

e

$$n = \sqrt{(|\varepsilon| + \varepsilon_1)/2}, \quad \kappa = \sqrt{(|\varepsilon| - \varepsilon_1)/2}$$

Per quanto riguarda la riflettività, questa si ricava dalle equazioni di Fresnel. È definita come:  $R = r \cdot r^*$ , dove  $r = E_r/E_i$  è il rapporto tra i campi elettrici riflesso ed incidente. Nel caso speciale di incidenza normale, che è comunque una buona approssimazione al caso delle nostre misure sperimentali, si ottiene la relazione:

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$$

Si introduce quindi la conducibilità ottica, definita dalla relazione:  $\vec{J} = \sigma \vec{E}$

La parte immaginaria  $\varepsilon_2$  della funzione dielettrica è legata alla parte reale  $\sigma_1$  della conducibilità ottica dalla relazione (espressa nel sistema CGS):

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi\sigma_1}{\omega}$$

Il coefficiente di assorbimento, definito dalla relazione  $I(z) = I_0 e^{-\alpha z}$  che simula l'assorbimento della radiazione elettromagnetica da parte di un mezzo non trasparente, è uguale a:

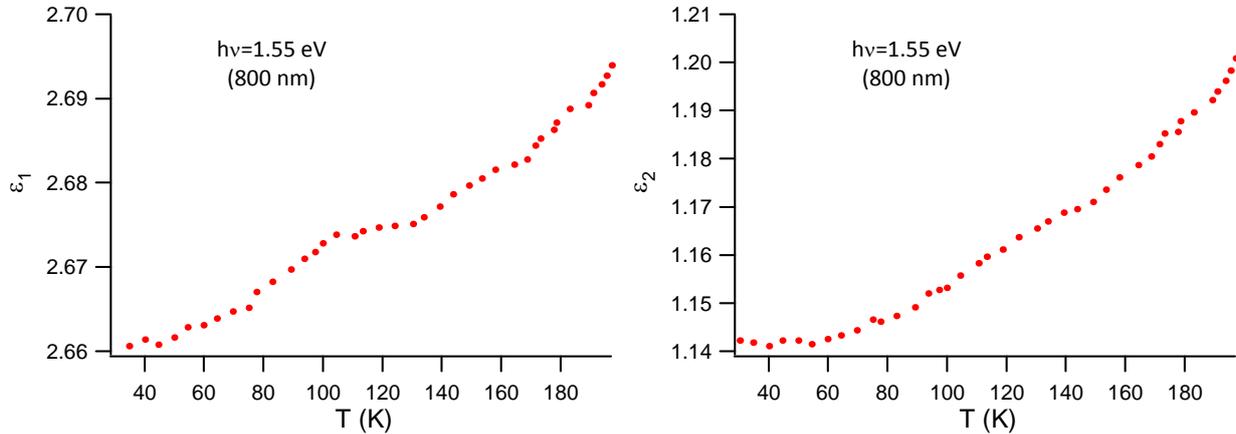
$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$$

Sfruttando il legame tra  $\kappa$  ed  $\varepsilon_2$  ed il legame tra questa e la conducibilità ottica  $\sigma_1$ , si ha:

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma_1}{nc}$$

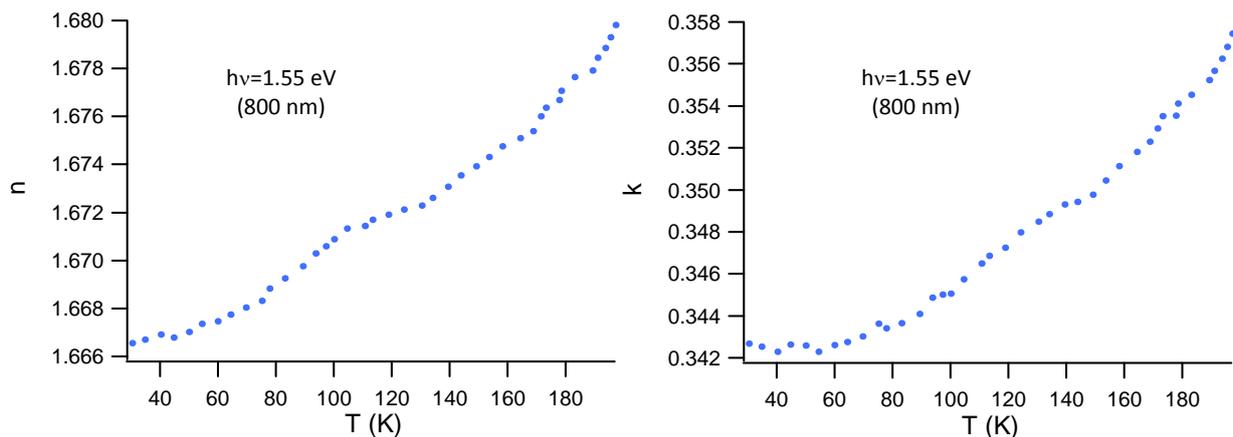
Queste relazioni sono state utilizzate per ricavare dai dati disponibili le quantità ottiche di interesse.

Innanzitutto vengono presentati i dati – relativi ad un campione di Bi2212 optimally doped ( $T_c = 88$  K) – ottenuti da [17], relativamente alla funzione dielettrica  $\varepsilon(T)$  misurata in funzione della temperatura per una energia dei fotoni di 1.55 eV.

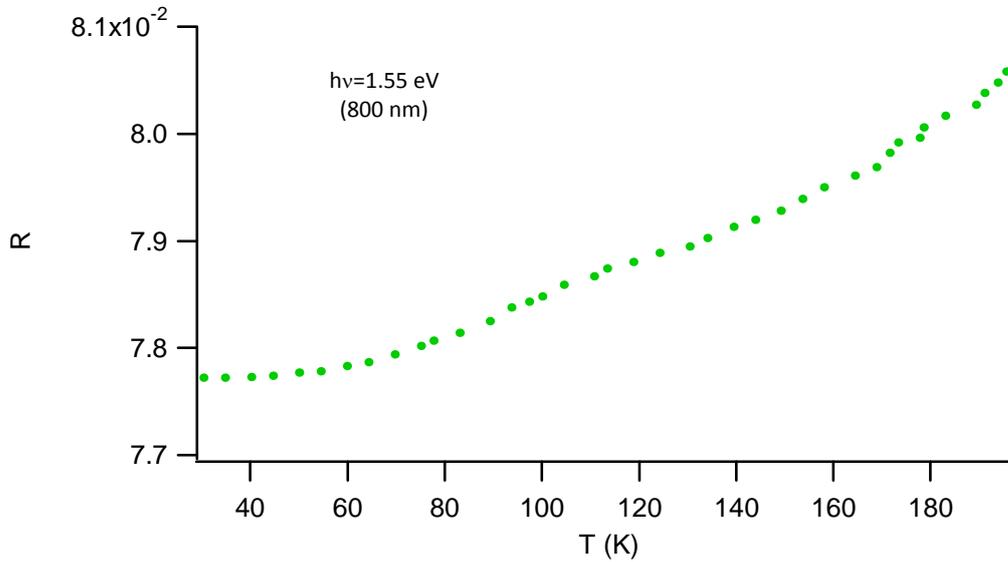


Come si può notare, la funzione dielettrica ha, in funzione della temperatura, un andamento proporzionale a  $T^2$ , che è stato spiegato facendo riferimento al modello di Hubbard [17].

Da questi sono stati ricavati le componenti reale ed immaginaria dell'indice di rifrazione:

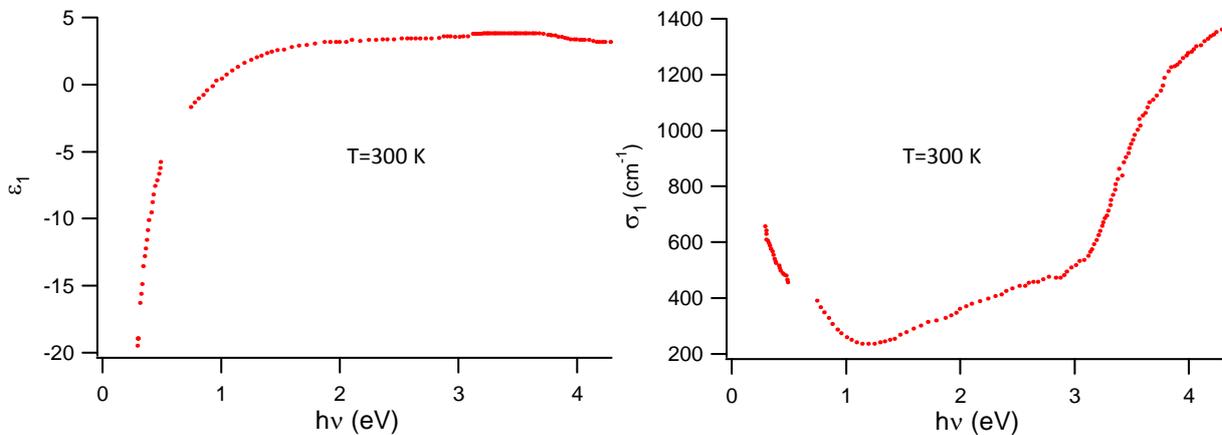


Ed infine la riflettività  $R$ :

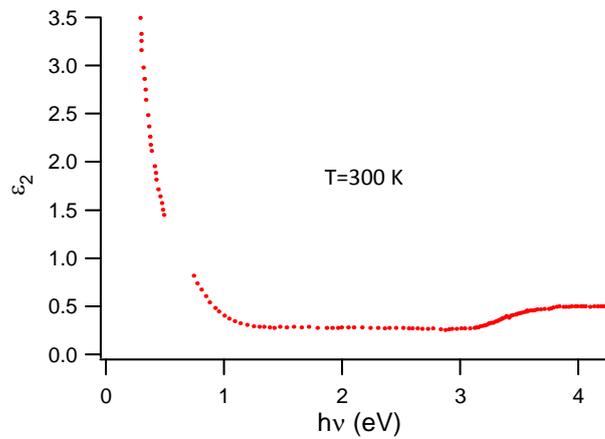


La riflettività, nel range di temperature che va dai 25 ai 200 K, varia quindi di poco, passando dal 7.8% all'8.1% circa. Di questo valore si deve tenere conto durante la progettazione del sistema sperimentale.

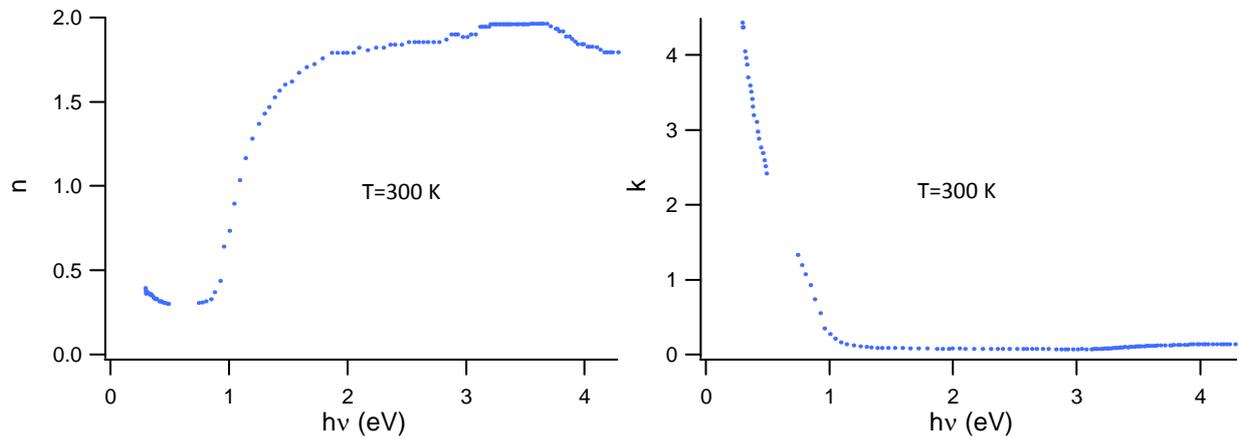
A questo punto sono presentati i dati – relativi ad un campione di Bi2212 optimally doped, con  $T_c = 88 \text{ K}$  – ottenuti da [16]. In questo caso sono misurati la parte reale della funzione dielettrica e la parte reale della conducibilità ottica, in funzione della frequenza della radiazione incidente, a  $T = 300 \text{ K}$  fissata.



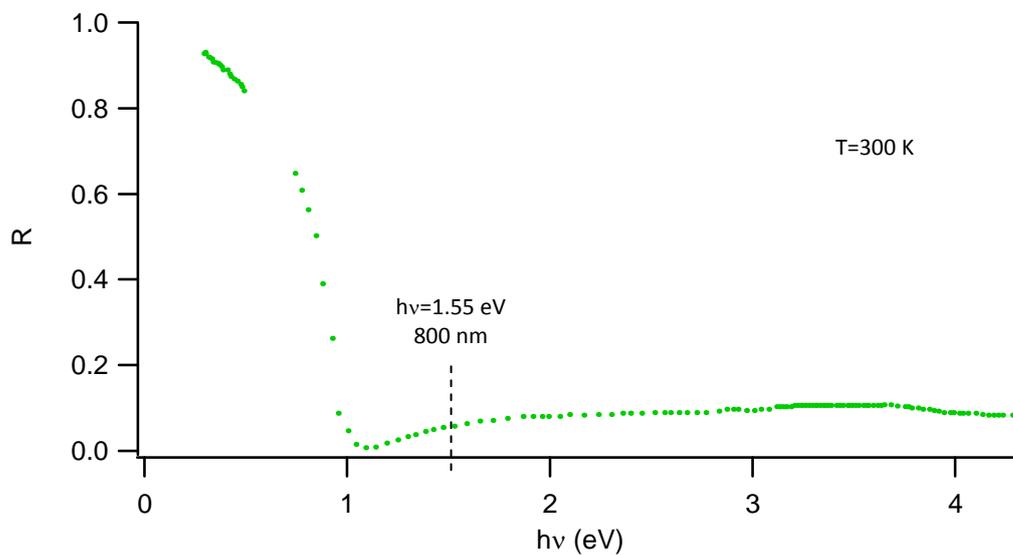
Da è stata ricavata la parte immaginaria della funzione dielettrica:



Quindi gli indici di rifrazione:

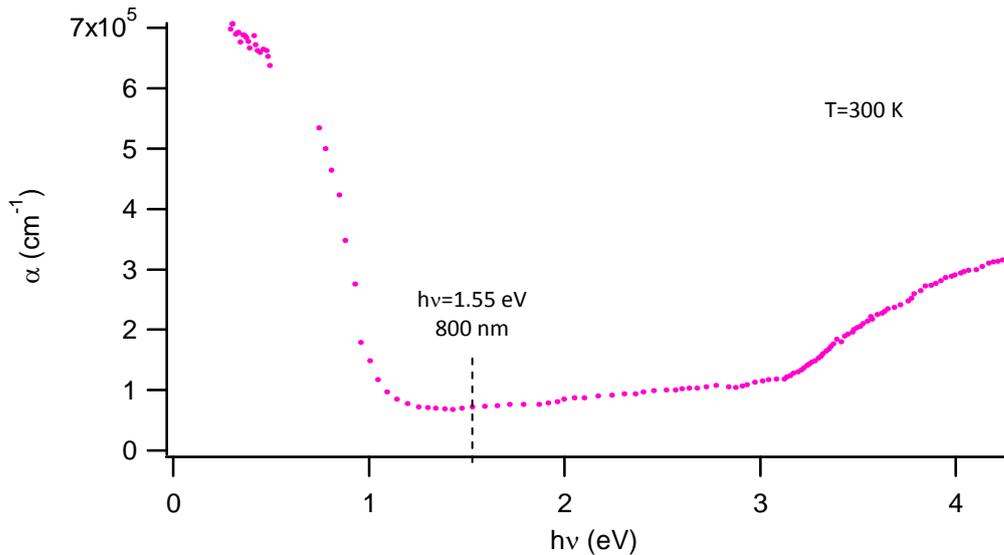


Per la riflettività si è ottenuto:



Il valore di riflettività ad 1.55 eV e 300 K,  $R \sim 7\%$ , è compatibile con quello delle misure precedenti, nelle quali, alla stessa energia ma a  $T=200$  K, si ha  $R \sim 8\%$  (anche se, essendo le misure relative ad una temperatura di 300 K, ci si sarebbe aspettati una  $R$  maggiore).

Infine il coefficiente di assorbimento  $\alpha$ :



A bassa energia (fino ad 1 eV circa) si hanno le transizioni intrabanda (relative alla banda 2p dell'Ossigeno, in cui sono presenti buche dovute al doping), mentre a partire da una energia di 1.5 eV circa nel coefficiente di assorbimento compare il contributo relativo alle transizioni interbanda, che sono essenzialmente transizioni di charge-transfer tra le bande O(2p) e Cu(3d). Questi dati possono essere confrontati con quelli presenti in [34]. Queste transizioni non appaiono in modo netto a causa della forte ibridizzazione delle bande coinvolte.

All'energia di 1.5 eV (utilizzata negli esperimenti senza fibra non lineare) il coefficiente di assorbimento vale  $\alpha = 6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Questo valore è stato utilizzato nelle simulazioni come stima della lunghezza di penetrazione della luce, per determinare il volume di materiale illuminato dal laser, e quindi soggetto all'assorbimento dell'energia deposta dal laser.

grandezza		simbolo		valore		unità di misura
lunghezza di penetrazione (800 nm)		$\alpha$		$6 \cdot 10^4$		$\text{cm}^{-1}$

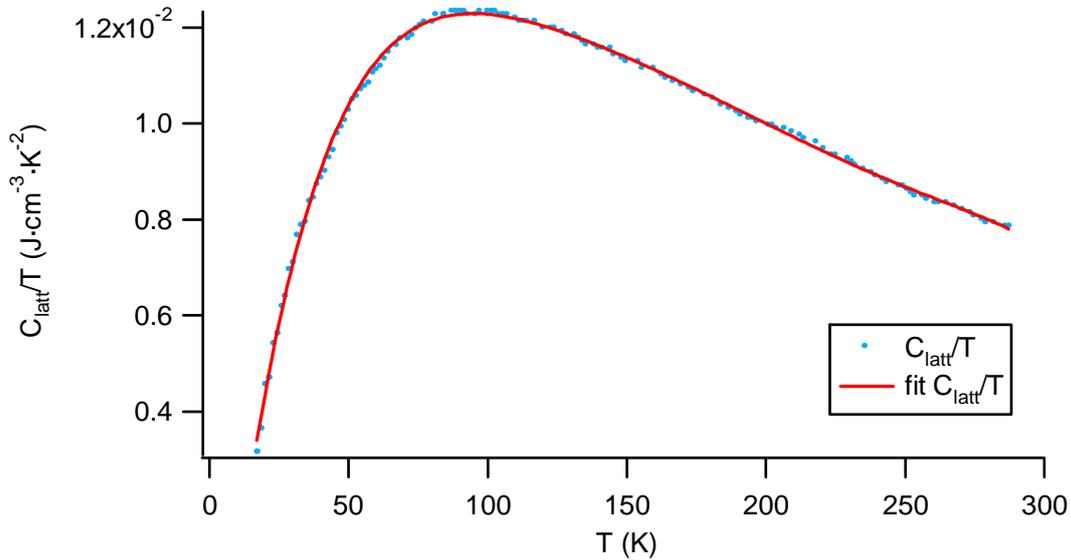
Parametri fondamentali del campione di Bi2212 utilizzato

### 3.3 – Proprietà termiche

In questa sezione sono presentati i dati originali che sono stati impiegati nel modello a due temperature e nel calcolo dell'energia assorbita dal sistema fononico nelle simulazioni numeriche. In particolare, è descritto il modo con il quale è stata bilanciata la densità spettrale dei modi fononici (che era presentata in unità arbitrarie) con il calore specifico.

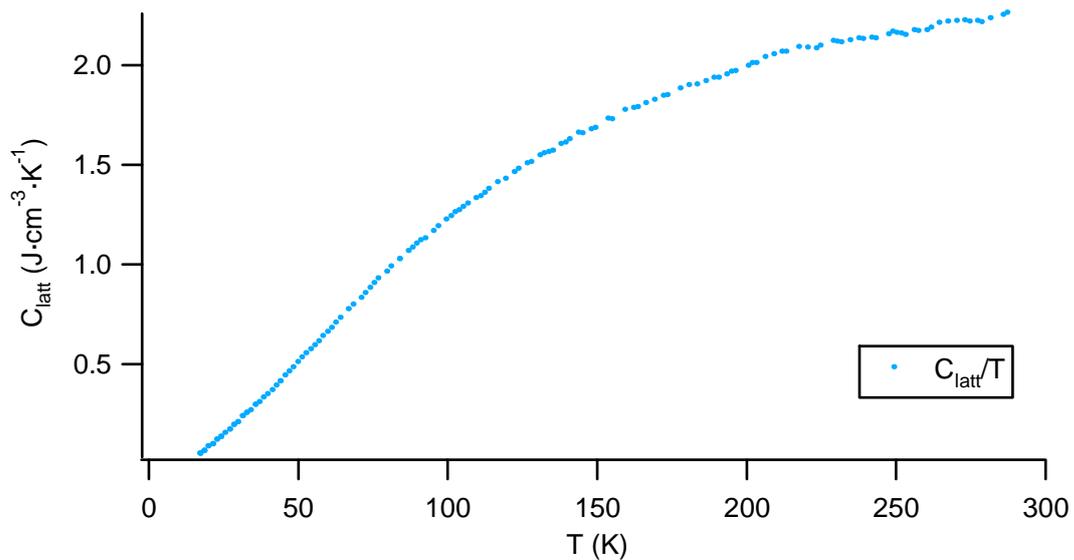
#### 3.3.1 – Calore specifico del reticolo

Il primo grafico riproduce  $C_{latt}/T$  per un campione di Bi2212 come riportato in [32]. Questi dati sono stati fittati con la funzione indicata di seguito, per essere utilizzati nel modello a due temperature. I risultati del fit (i parametri, con le ovvie unità di misura, sono indicati in tabella) sono riportati sullo stesso grafico. Va notato che il punto di massimo della curva coincide con la temperatura di transizione, pari a 85 K. Nel secondo grafico è ricavato il calore specifico totale del campione (che coincide con quello del reticolo).



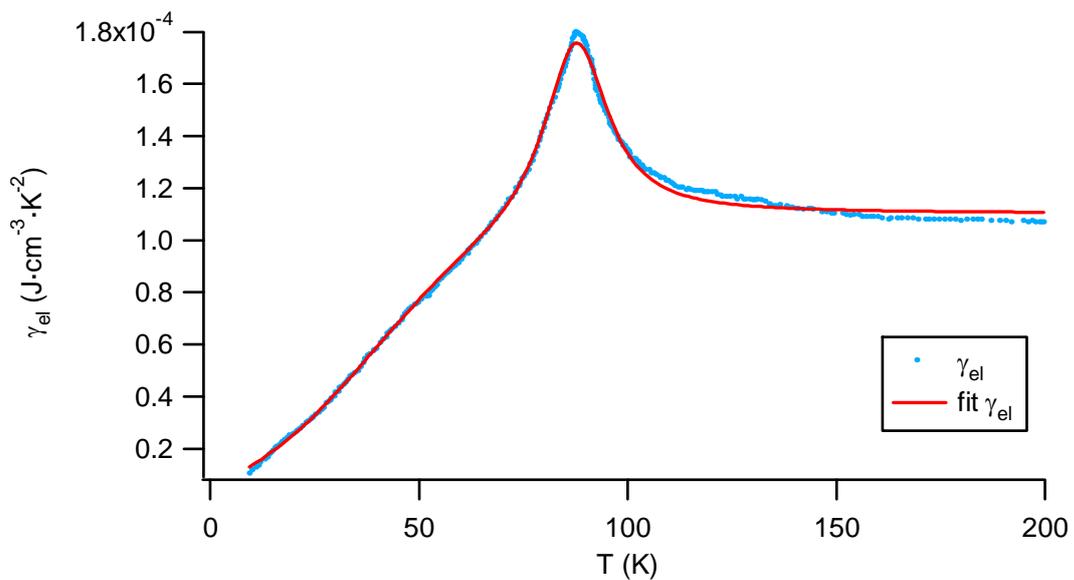
$$C_{latt}/T = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 + a_4 \cdot T^4 + a_5 \cdot T^5 + a_6 \cdot T^6$$

$a_0$	-4.28E-03	$a_2$	-7.68E-06	$a_4$	-2.19E-10	$a_6$	-4.18E-16
$a_1$	5.66E-04	$a_3$	5.43E-08	$a_5$	4.71E-13		



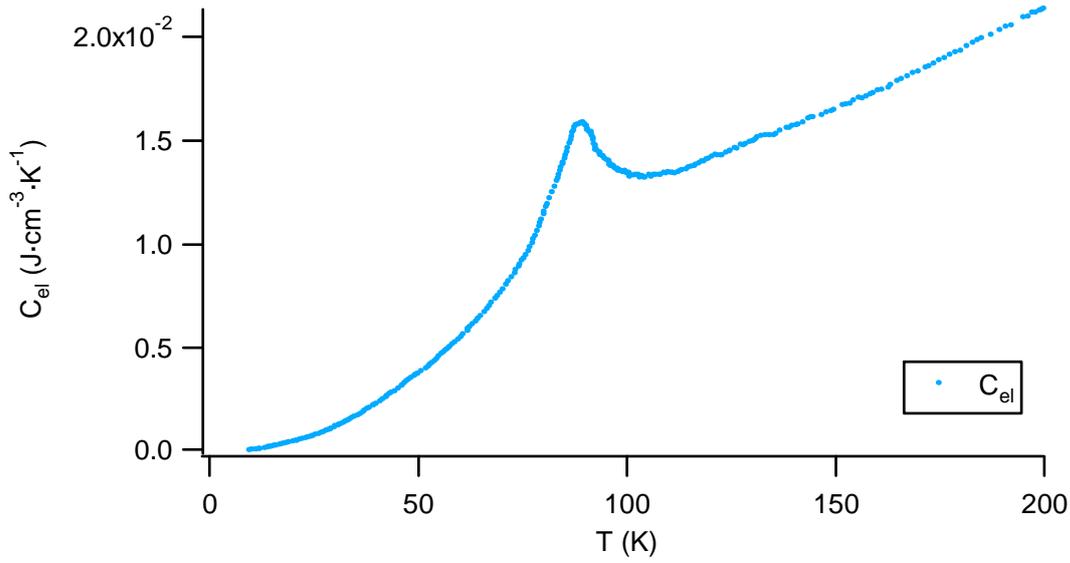
### 3.3.2 – Calore specifico elettronico

Nel primo grafico è riprodotto il coefficiente  $\gamma_{el}$  del calore specifico elettronico, come riportato in [33], per un campione di Bi2212. I dati sono stati fittati con la funzione riportata. Sul grafico sono riportati i risultati della procedura di fitting, mentre i coefficienti (con le unità di misura sottintese) sono contenuti in tabella. È importante notare l'andamento a “ $\lambda$ ” alla temperatura critica. Nel secondo grafico è ricavato il calore specifico elettronico.



$$\gamma_{el} = a + b \left( 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{T-T_0}{T_1}}} \right) + c \frac{1}{(T-T_2)^2 - T_3^2}$$

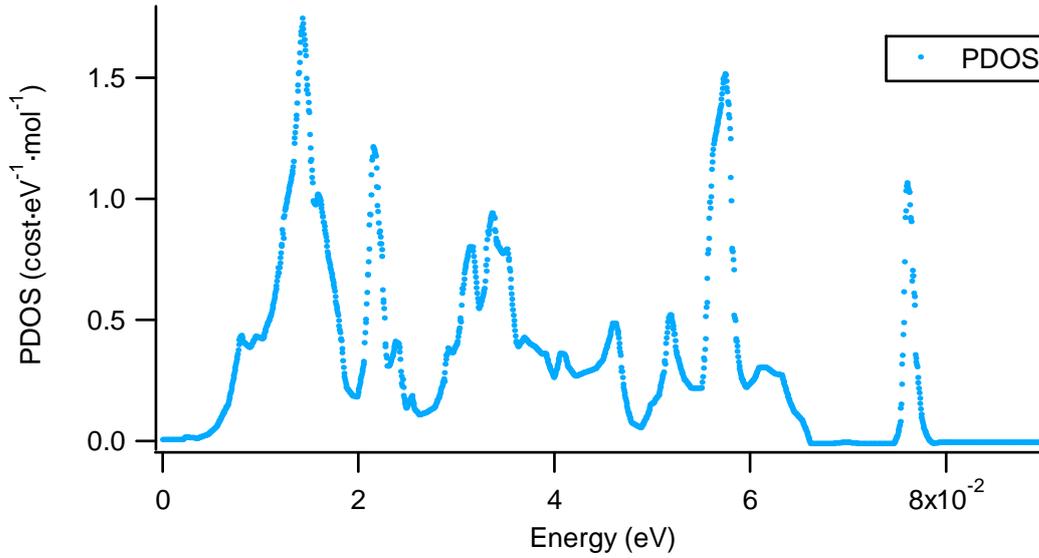
$T_0$	37.396	$T_2$	87.674	a	-6.31E-06	c	6.19E-03
$T_1$	16.711	$T_3$	9.3387	b	1.17E-04		



Questo grafico merita un commento. È noto infatti dalla teoria BCS che alla temperatura critica il calore specifico (derivata seconda rispetto alla temperatura dell'energia libera) subisce un salto finito. Il calore specifico nello stato superconduttivo, in particolare, è maggiore, attorno  $T_c$ , di quello dello stato normale. Questa discontinuità in  $c_V$  è indice della transizione di fase del secondo ordine che si ha a  $T_c$  dallo stato superconduttore allo stato normale. La discontinuità inoltre deriva interamente dalla parte elettronica del calore specifico, dal momento che le proprietà del reticolo del sistema (che determinano la componente del calore specifico dovuta ai fononi), a parte il normale andamento in temperatura, non risentono del passaggio di stato. Dai dati riportati il salto in  $c_V$  a  $T_c$  non si nota, pur essendo presente, a  $T_c$ , un andamento detto "a  $\lambda$ ". Questo comportamento anomalo è tipico dei cosiddetti "superconduttori 2D", dei quali il BSSCO fa parte, in contrasto al comportamento dei superconduttori BCS, detti "3D" (questa terminologia si comprende considerando l'alta anisotropia delle proprietà fisiche che contraddistingue i cuprati). Questa differenza di comportamento suggerisce una differenza sostanziale nella termodinamica dei due tipi di sistemi superconduttori.

### 3.3.3 – Densità degli stati fononici

È riportata la densità degli stati fononici (PDOS, *Phonon Density of States*) per un campione di  $\text{Bi2212}$ , derivata da [35]. Da notare che i valori riportati, che sono espressi in  $[\text{eV}^{-1}\text{mol}^{-1}]$ , sono da considerarsi in unità arbitrarie.



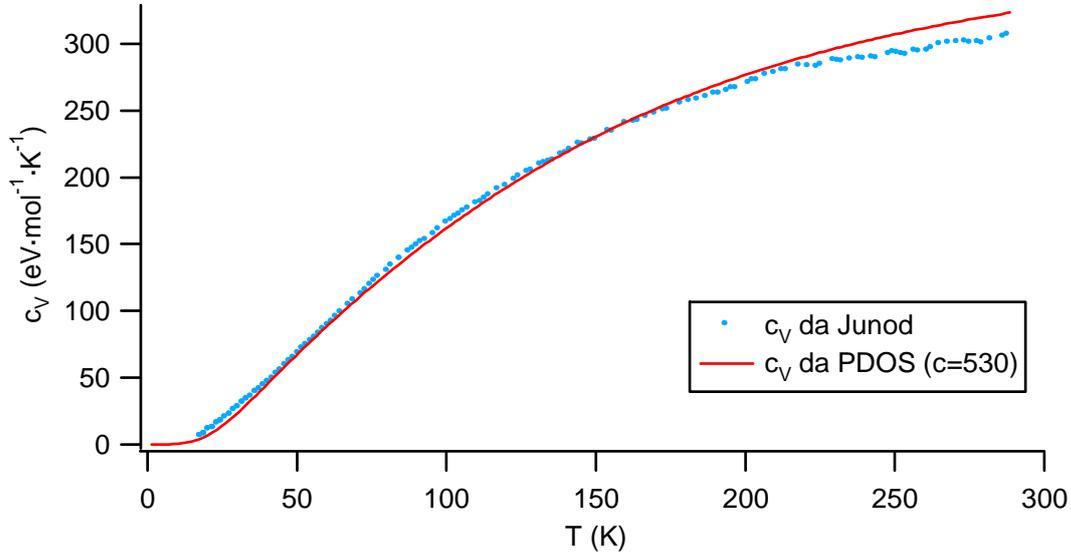
### 3.3.4 – Bilanciamento del calore specifico del reticolo

È descritta la procedura utilizzata per bilanciare la PDOS, impiegata per calcolare l'energia assorbita dai fononi nelle simulazioni numeriche relative ai modelli  $T^*$  e  $\mu^*$ . Il bilanciamento è effettuato calcolando il calore specifico a partire dalla densità degli stati fononici PDOS riportata sopra, indicata con  $F(\hbar\omega)$ , e confrontando il risultato ottenuto con i dati riportati in 3.3.1. Per imporre l'uguaglianza tra i due calori specifici, è stata introdotta nell'espressione di  $c_V$  una costante di proporzionalità, utilizzata come parametro libero, che è indicata con  $c$ . L'espressione utilizzata per il calcolo del calore specifico  $c_V$  è la seguente:

$$c_V = 3N_A k \int_0^{\infty} d(\hbar\omega) c F(\hbar\omega) \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} = [\text{eV} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

La costante di Boltzmann  $k$  è espressa in unità di  $[\text{eV/K}]$  ( $k = 8.6173 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ ).

È riportato il risultato ottenuto, fissando per la costante adimensionale  $c$  il valore 530:



Dato l'ottimo accordo, è stato utilizzato in tutte le simulazioni il valore  $c = 530$ .

Infine, una nota circa le unità di misura nelle quali va espressa l'energia dei fononi utilizzata nelle simulazioni numeriche: confrontando l'espressione per  $c_V$  data sopra con quella che si ottiene derivando l'energia dei fononi  $E_{phonon}$  (vedi le espressioni riportate sotto), si trova che dev'essere:  $c' = 3N_A$ .

$$E_{phonon} = c' \int_0^{\infty} d(\hbar\omega) c F(\hbar\omega) \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = [eV \cdot mol^{-1}]$$

$$c_V = \frac{\partial E_{phonon}}{\partial T} = c' k \int_0^{\infty} d(\hbar\omega) c F(\hbar\omega) \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} = [eV \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$$

Per ottenere  $E_{phonon}$ , di cui è noto il valore espresso in  $[J \cdot mol^{-1}]$ , in unità di energia di condensazione, è necessario utilizzare la conversione:

$$E_{phonon} / E_c = \frac{E_{phonon} [eV \cdot mol^{-1}]}{E_c [eV \cdot mol^{-1}]} = \frac{E_{phonon} [eV \cdot mol^{-1}]}{E_c [J \cdot mol^{-1}] \times 6.241 \cdot 10^{18} eV / J}$$

Dove si suppone  $E_{phonon}$  contenga le costanti  $c$  e  $c'$  indicate.

## Capitolo 4

# Simulazioni numeriche dei modelli $T^*$ e $\mu^*$

Questo capitolo contiene i risultati delle simulazioni numeriche effettuate a proposito dei modelli  $T^*$  e  $\mu^*$ , per la stima del numero di eccitazioni fuori equilibrio indotte in un superconduttore dalla interazione con la radiazione elettromagnetica. Le equazioni risolte sono quelle presentate nel capitolo 2.7. Per quanto riguarda le costanti utilizzate, si fa riferimento a quanto detto nel capitolo precedente. Tutte le simulazioni numeriche sono state effettuate in ambiente LabView.

### 4.1 – Gap Equation ed eccesso di quasiparticelle (caso $T^*$ e $\mu^*$ )

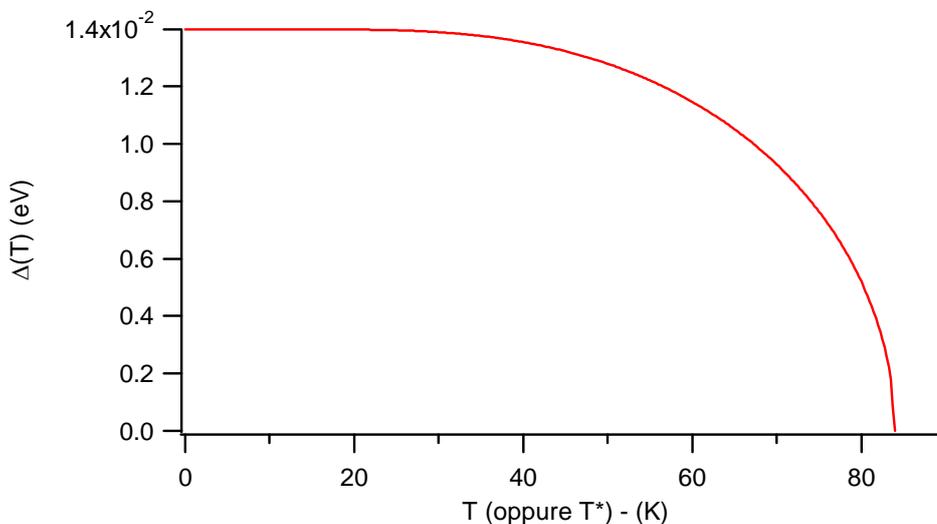
Questa prima sezione mostra i risultati relativi alle simulazioni riguardanti la gap equation (modelli  $T^*$  e  $\mu^*$ ), ed il legame tra il parametro caratterizzante il modello e l'eccesso di quasiparticelle  $n$ . Per effettuare l'integrazione numerica della gap equation, è stato utilizzato un metodo di bisezione relativo al valore della gap  $\Delta$ , dal momento che si tratta di equazioni implicite. La procedura di risoluzione è suggerita dalla forma dell'equazione, che è riportata sotto per i modelli  $T^*$  e  $\mu^*$ .

$$\frac{1}{N_0 V} = \int_0^{\omega_c} d\varepsilon_k \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2(T^*)}} \tanh\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2(T^*)}}{2kT^*}\right) \quad \frac{1}{N_0 V} = \int_0^{\omega_c} d\varepsilon_k \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2(\mu^*)}} \tanh\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2(\mu^*)} - \mu^*}{2kT}\right)$$

Il procedimento può essere descritto in questi termini: innanzitutto, si devono fissare i valori di T\* (oppure, di T e  $\mu^*$ ) per i quali si vuole calcolare il valore di  $\Delta$ ; quindi, si fissano due valori iniziali ragionevoli per  $\Delta$ , uno massimo ed uno minimo (tipicamente 0). A questo punto, si procede bisecando tale intervallo e scegliendo nel processo iterativo, come estremi del nuovo intervallo, i due valori di  $\Delta$  (tra i tre disponibili) per i quali la differenza tra i due membri della gap equation è minima; tale iterazione prosegue fino a quando i due estremi sono vicini con una precisione che è stata fissata in  $10^{-9}$ ; la media di questi due valori costituisce il valore della gap per il valore di T\* (oppure per la coppia T,  $\mu^*$ ) fissato. Questo procedimento iterativo è ripetuto per tutti i valori di T\* (a passi di 0.25 K) compresi tra 0 e T<sub>c</sub> (modello T\*) e per tutti i valori di  $\mu^*$  (a passi di 50  $\mu$ eV) compresi tra 0 e  $\Delta(0)$  ed a varie temperature del bagno termico T (modello  $\mu^*$ ). Infine, l'integrale in energia contenuto nell'espressione della gap è stato calcolato a passi di 10  $\mu$ eV.

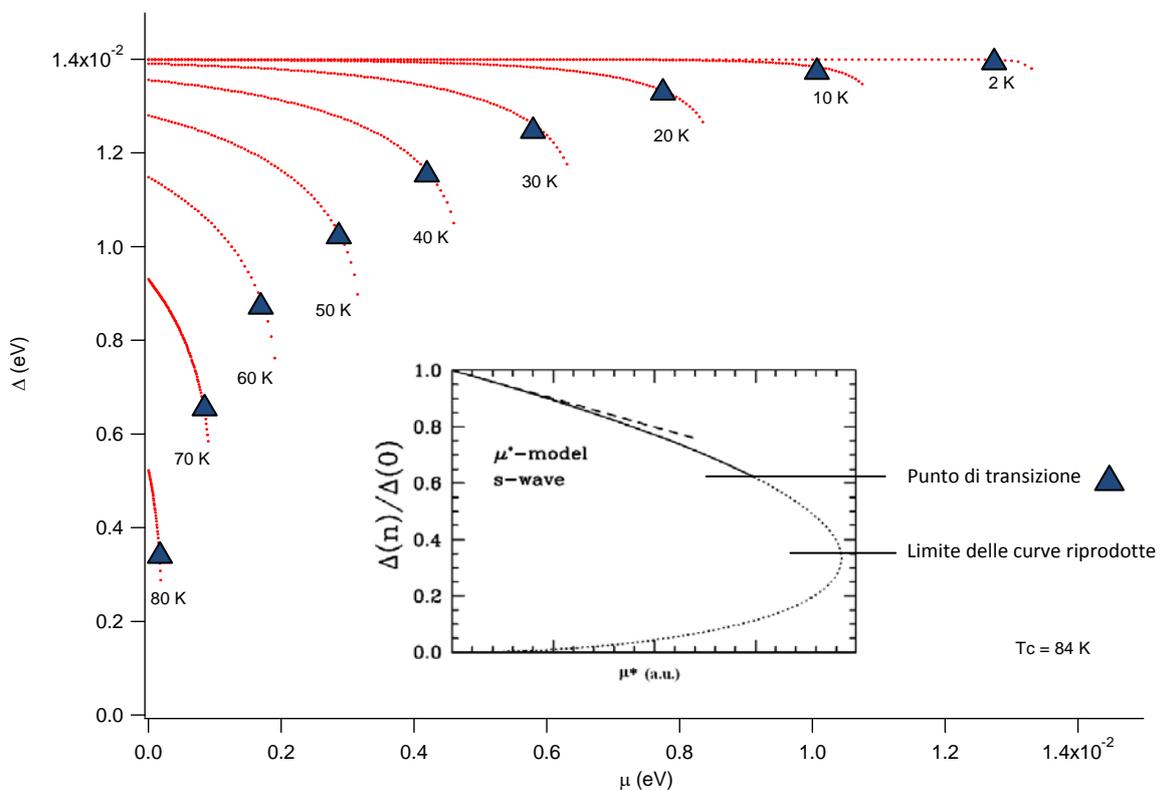
Come valore per il cut-off dei modi fononici (intervallo in cui è attivo il potenziale V di pairing BCS, vedi sezione 2.1.1), è stato scelto 0.013 eV, mentre come valore per  $1/N_0V$  è stato scelto 0.83. La combinazione di questi due valori dà il valore di temperatura critica desiderato, T<sub>c</sub>=84 K, che è stato utilizzato in tutte le simulazioni successive. I valori massimi ottenuti per la gap (a T\*=0 oppure  $\mu^*=0$  e T=0), uguali per i due modelli, sono di 0.014 eV per il caso di simmetria sferica (s-wave), mentre sono di 0.009 eV nel caso d-wave (questo valore si ottiene mediando tra 0 e  $2\pi$  l'espressione  $\Delta_{s-wave} \cos(2\phi)$ ).

Sotto è riportato il risultato dell'integrazione della gap equation nel caso T\* (che come già detto è identica al caso BCS, per il quale basta sostituire T a T\*).



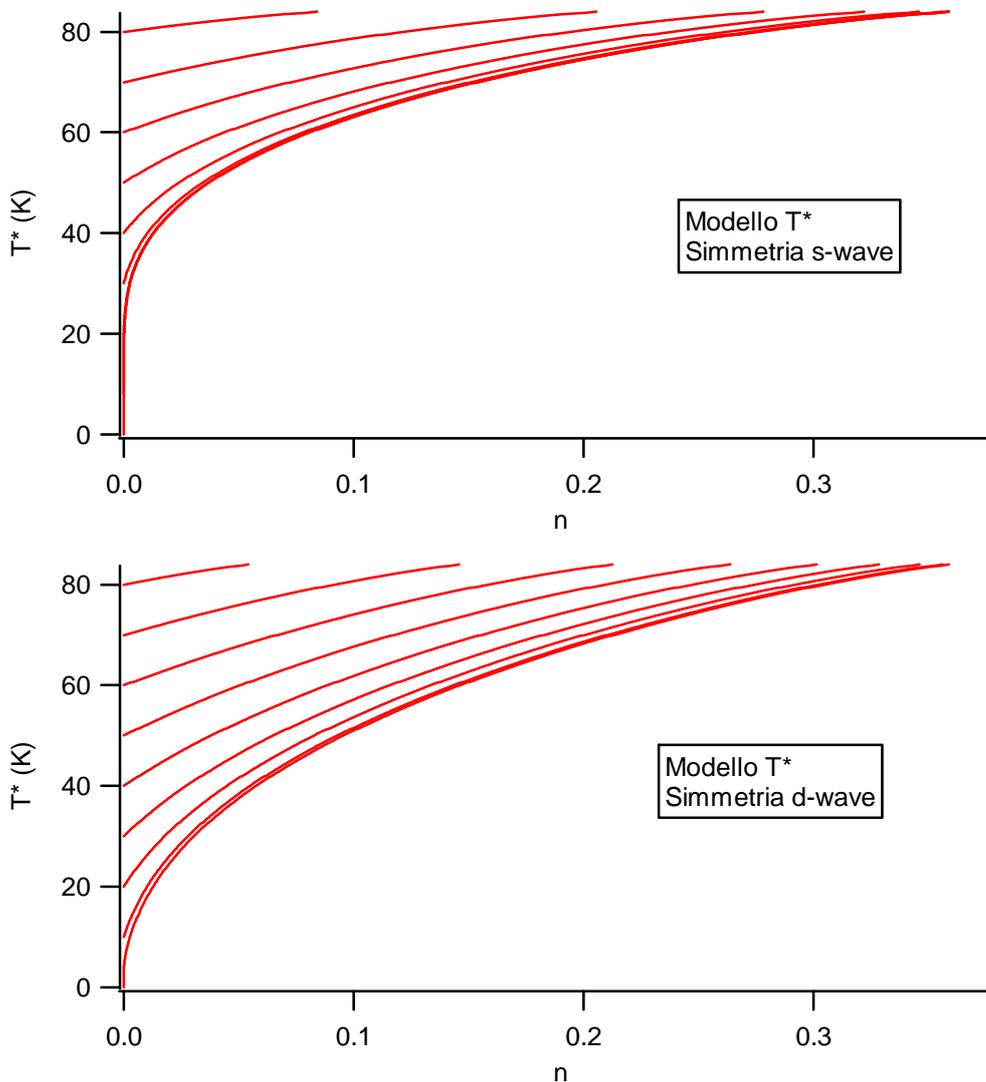
L'andamento è esattamente lo stesso previsto dalla teoria BCS. Come noto, la gap si chiude alla temperatura critica  $T_c$  (pari a 84 K in questo caso). Alla temperatura critica, in assenza di campi magnetici esterni, la teoria BCS prevede una transizione di fase del secondo ordine dallo stato superconduttore allo stato normale. Il modello T\*, essendo una teoria di riscaldamento modificata, prevede lo stesso risultato.

Si passa quindi al risultato ottenuto per il modello  $\mu^*$ : in questo caso, la forma della gap dipende anche dalla temperatura del bagno termico. Sono stati considerati i valori di temperatura 2 K, 10 K, 20 K, 30 K, 40 K, 50 K, 60 K, 70 K, 80 K. T=2 K è il valore più basso che consente di osservare una diminuzione della gap.



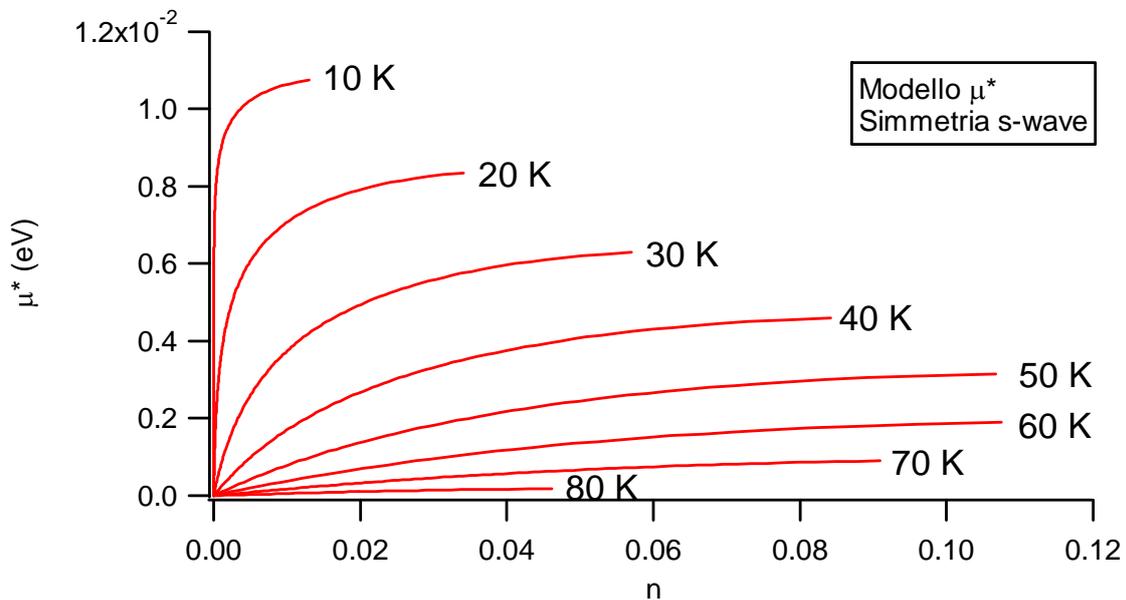
Nel caso  $\mu^*$ , la gap è una funzione a due valori; qui è riportata la parte superiore del grafico (per chiarezza, è presentata la curva teorica, sulla quale è evidenziata la parte riprodotta). È importante notare che in questo caso la transizione di fase dallo stato superconduttore allo stato normale (del primo ordine) avviene quando la gap è ancora aperta, per un valore di  $\mu^*$  minore del massimo al quale terminano le curve trovate, e che è indicato dal simbolo  $\blacktriangle$  riportato sulle curve. Questo simbolo sarà utilizzato per indicare la transizione di fase anche nelle successive curve.

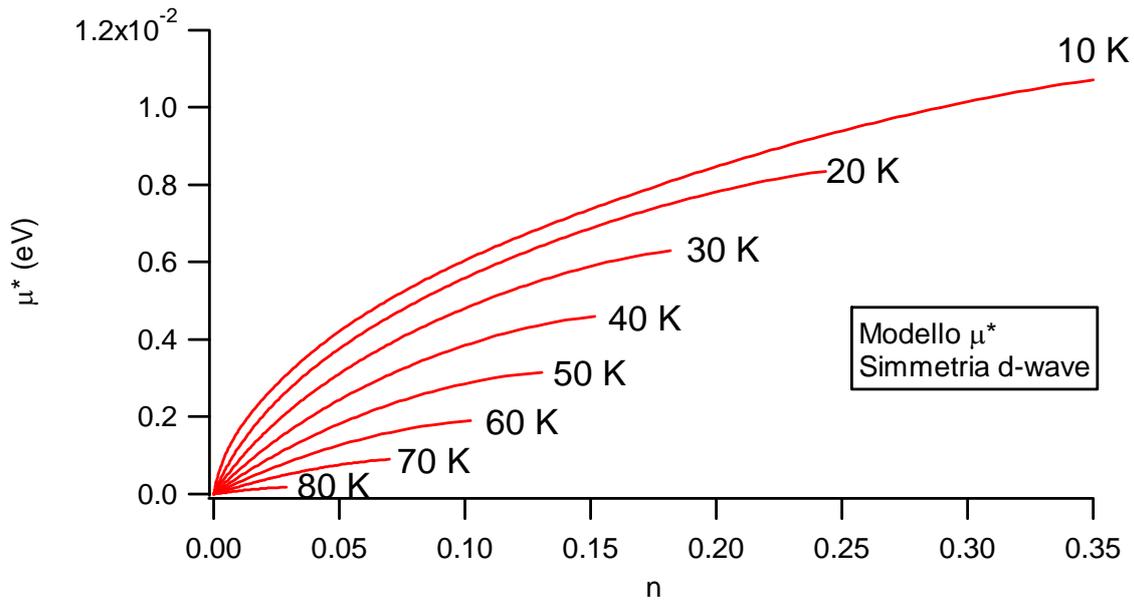
Vengono ora presentati i risultati – relativi al modello  $T^*$  - riguardanti il legame tra il parametro  $T^*$  che caratterizza il modello, e l'eccesso di quasiparticelle (foto indotte)  $n$ . I risultati sono riportati per le simmetrie s-wave e d-wave. È importante notare che il parametro  $T^*$  è definito per  $T^* > T$ , dove  $T$  è la temperatura del bagno termico (temperatura ambiente).  $T^*$  indica la temperatura efficace che deve avere il sistema per accomodare  $n$  quasiparticelle in eccesso, viste come fossero termiche. Le curve sono relative a valori di temperatura compresi tra 0 K e 80 K, a passi di 10 K. La temperatura alla quale sono riferite le varie curve si deduce considerando la temperatura alla quale la curva interseca l'asse delle ordinate.



Nel caso s-wave, le curve relative ai casi  $T=20, 10, 0$  K sono praticamente sovrapposte. È da notare il fatto che nel caso d-wave, la chiusura della gap (per  $T^*=T_c$ ) avviene, a temperatura maggiore di zero, per valori di  $n$  minori rispetto al caso s-wave.

Per quanto riguarda l'equivalente nel modello  $\mu^*$ , è da notare come in questo caso il caso T=0 K non sia facilmente integrabile, per cui le simulazioni partono da 10 K. Ciò ha però un prezzo, nel senso che non si riesce a mostrare una caratteristica nuova peculiare di questo modello. Infatti, nel caso s-wave a T=0, l'andamento di  $\mu^*$  è completamente diverso da quello che si ha a temperature finite, e che è mostrato. Nel limite  $n \rightarrow 0$ , infatti (T=0), il potenziale chimico è uguale a  $\Delta_0$ , e decresce in modo monotono per  $n > 0$ . Infatti, a T=0, gli stati ad energia minima disponibili per le quasiparticelle si trovano proprio all'energia  $\Delta_0$ . A temperature finite (dal momento che l'eccitazione termica rende disponibili stati ad energia zero) oppure nel caso d-wave (caso in cui la gap assume, in determinate direzioni, il valore zero), il potenziale chimico efficace  $\mu^*$  parte da zero per  $n=0$ . Nel caso di basse temperature, comunque,  $\mu^*$  aumenta rapidamente con n, perché gli stati resi disponibili ad energia zero sono molto pochi, nel caso s-wave. Nel caso d-wave, per la simmetria della gap, ciò non avviene. Sotto sono riportati i risultati delle simulazioni per le simmetrie s-wave e d-wave. La temperatura è decrescente (dal basso verso l'alto) per le varie curve.

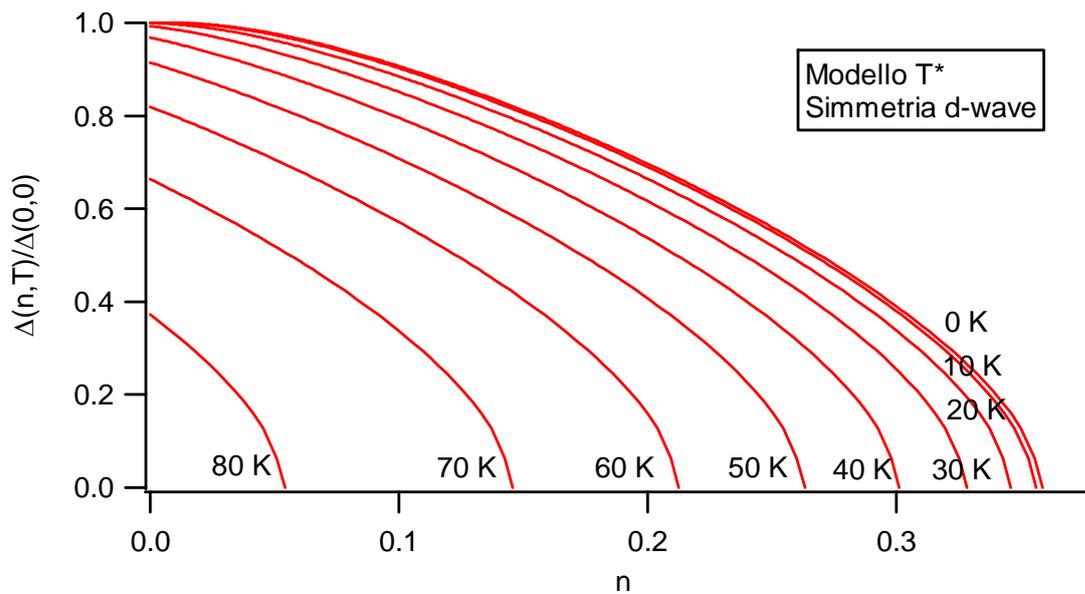
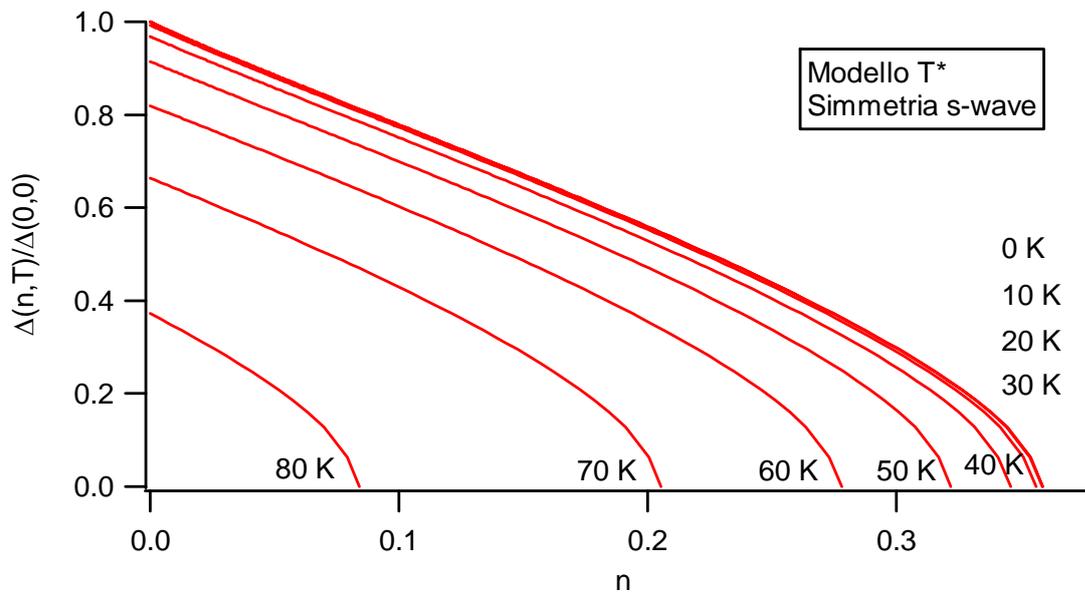


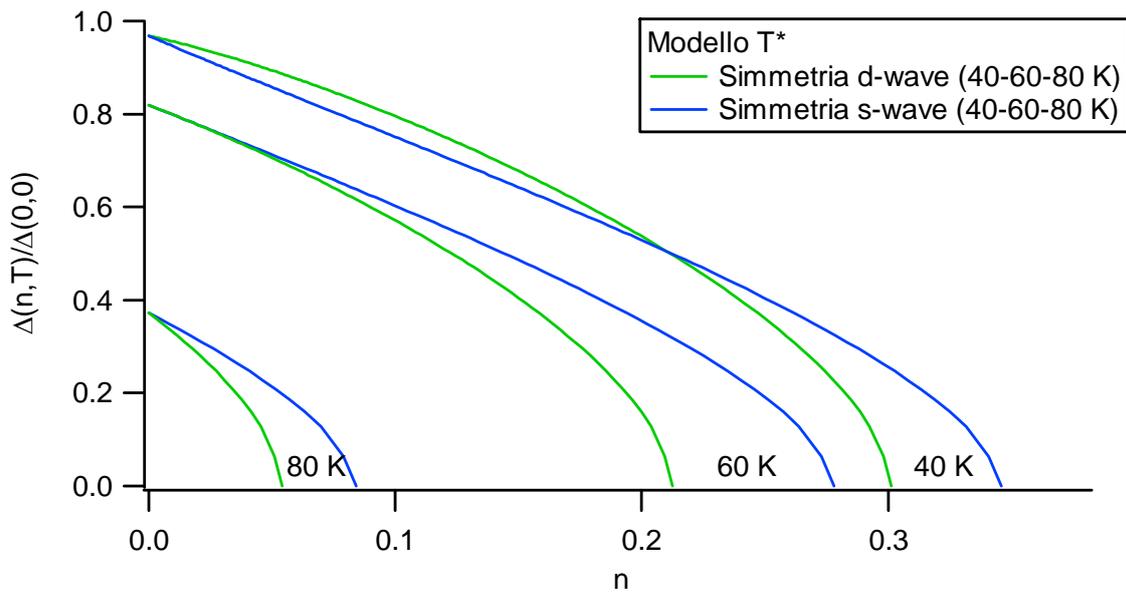


Evidentemente, osservando il grafico relativo al caso s-wave, si evince che sono presenti problemi di integrazione, nel caso delle temperature più basse. Il valore di  $\mu^*$  dovrebbe infatti essere definito fino a valori di  $n$  maggiori rispetto al caso delle temperature più alte. Ciò si spiega ammettendo che il valore di  $\mu^*$  tenderebbe a decrescere all'aumentare di  $n$  nella zona non definita. È corretto invece il fatto che all'aumentare della temperatura, a parità di  $n$ , il potenziale chimico efficace sia minore. I dati relativi alle temperature più alte (80, 70, 60 K, partendo dal basso), permettono però di osservare come la gap termini ad un valore di  $n$  minore al crescere della temperatura. Questo è un risultato generale, che però in queste simulazioni si coglie solo per le temperature maggiori. Come nel caso T\*, poi, la gap nel caso s-wave termina ad un valore maggiore rispetto al caso d-wave (anche questo aspetto si vede solo per le temperature più alte).

Infine, una nota tecnica relativa alle simulazioni. Le curve presentate sono ottenute semplicemente risolvendo le equazioni per  $n$  indicate nella sezione 2.6.1 (T\*) o 2.6.2 ( $\mu^*$ ) in funzione del parametro opportuno, integrando in energia fino a 0.2 eV per 100 punti.

A questo punto, si è pronti ad eliminare il parametro T\* o  $\mu^*$  tra la gap e l'eccesso di quasiparticelle n, per ricavare l'andamento della gap in funzione del numero di quasiparticelle eccitate n. Si comincia dal caso T\*, per le due simmetrie s-wave e d-wave.

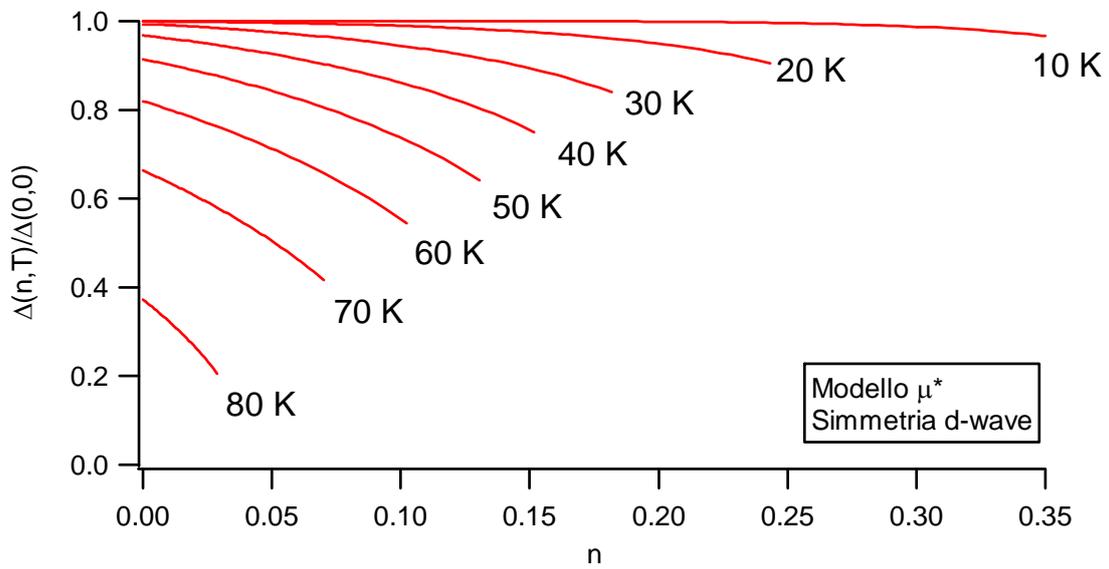
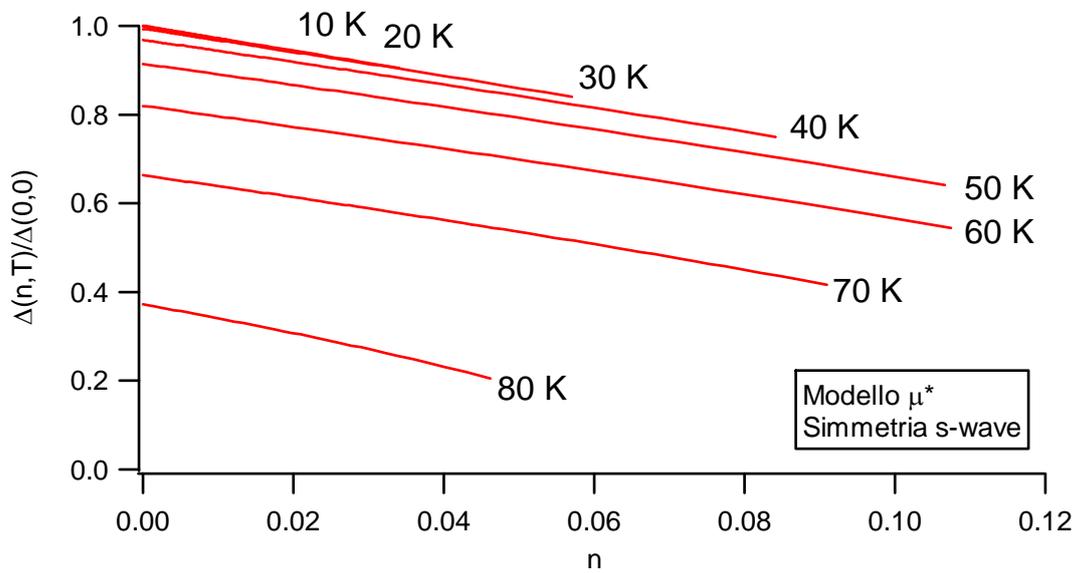


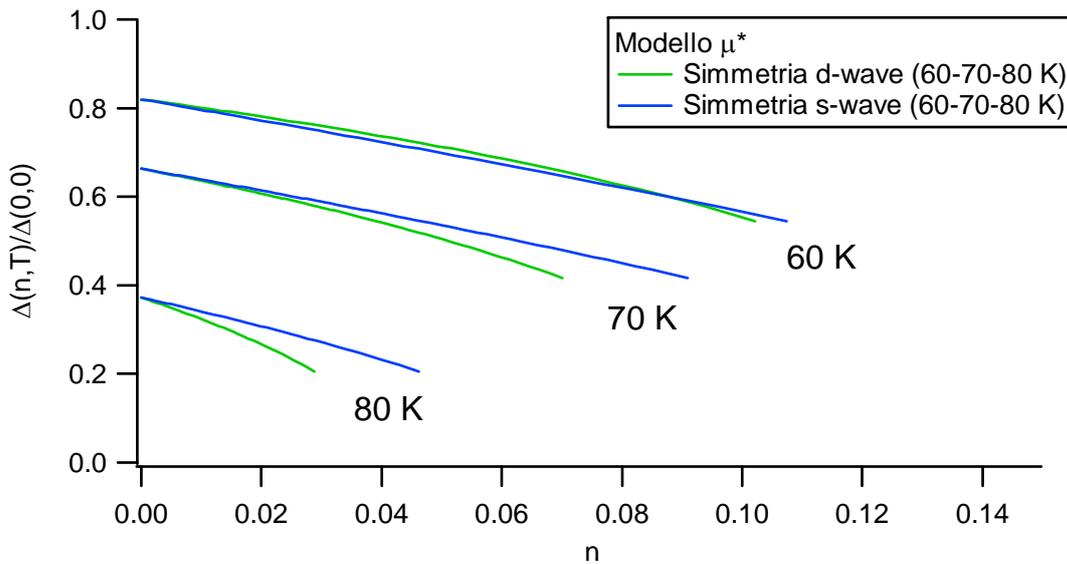


I grafici sono relativi a temperature comprese tra 0 K ed 80 K a passi di 10 K (9 curve). Dall'alto verso il basso, la temperatura è crescente. Nel caso s-wave, le curve a  $T=20, 10, 0$  K sono sovrapposte.

Dai grafici sono evidenti due aspetti: il primo riguarda il fatto che la gap si chiude ad un valore di  $n$  minore all'aumentare della temperatura. A temperature finite infatti è presente anche il contributo termico nell'eccitazione delle quasiparticelle che porta alla chiusura della gap. Anche il valore della gap per  $n=0$  è minore al crescere della temperatura. Ciò perché la gap è già ridotta a causa dell'eccitazione termica. Per ciascuna simmetria, infatti, la normalizzazione della gap è stata effettuata rispetto al valore che la gap assume in quella simmetria per  $T=0$  ed  $n=0$ . Il secondo aspetto, che è evidenziato nell'ultimo grafico, è che la gap si chiude prima (a parità di  $T$ ) nel caso della simmetria d-wave. A  $T=0$ , inoltre, i risultati per le due simmetrie sono molto simili.

Ora i risultati relativi al modello  $\mu^*$ . Come al solito, partendo dall'alto, le curve sono a temperatura crescente. Qui le temperature considerate vanno da 10 K ad 80 K a passi di 10 K.





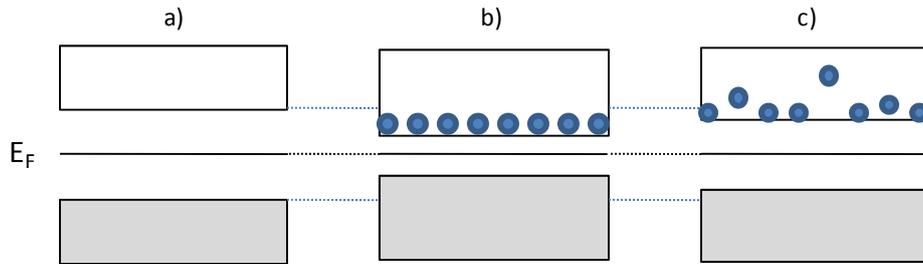
Come già osservato a proposito del modello  $\mu^*$ , ci sono problemi di integrazione alle temperature più basse, nel caso s-wave. Questo non permette di osservare una caratteristica chiave che si ha, nel caso  $\mu^*$  e simmetria s, a  $T=0$  K.

Per quanto riguarda l'andamento in temperatura, continuano a valere le proprietà che la gap diminuisce più rapidamente con  $n$  al crescere della temperatura del bagno termico, e che per  $n=0$  la gap risulta già depressa dall'eccitazione termica delle quasiparticelle. Rispetto alla simmetria, invece, non si riesce ad evidenziare un trend particolare.

A temperatura finita, la gap si chiude prima nel caso d-wave. A  $T=0$  K, però, il comportamento diventa opposto: la gap si chiude prima nel caso di simmetria s-wave. Inoltre, ancora più importante, è il fatto che la curva a  $T=0$  K (s-wave) sta sotto quelle relative a temperature leggermente superiori (fino a 20 K circa). Entrambi questi aspetti non si vedono a causa dei problemi nella simulazione.

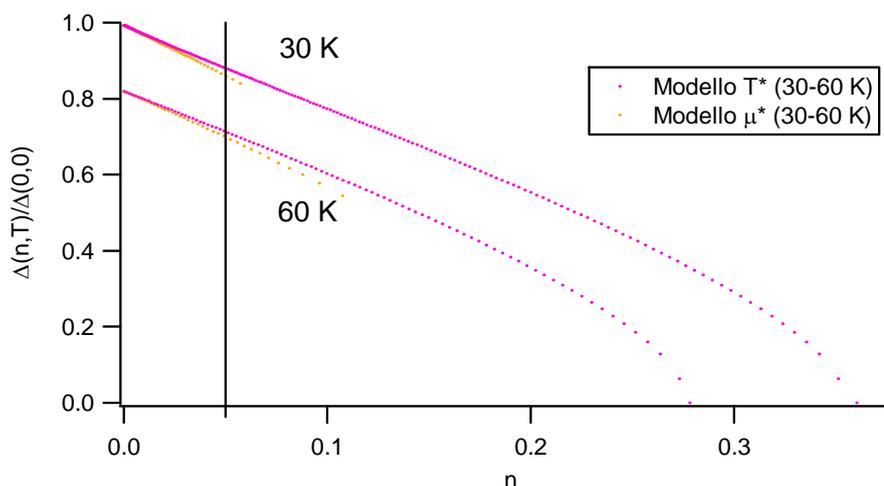
A  $T=0$  K, infatti, la presenza di quasiparticelle foto indotte blocca degli stati che sarebbero utilizzati per formare il condensato, e ciò abbassa il valore della gap all'aumentare di  $n$ . Quindi a  $T=0$  K gli stati a bassa energia, che sono quelli più importanti nella formazione del condensato, sono occupati. A  $T$  leggermente maggiore di zero, invece, questi stati si svuotano in parte a causa dell'eccitazione termica (e risultano disponibili per la formazione del condensato), ed il valore della gap risulta quindi maggiore (se l'eccitazione termica non rompe troppe coppie di Cooper, quindi, solo a bassa temperatura) rispetto al caso  $T=0$ , a parità di  $n$ . A  $T$  leggermente maggiore di zero quindi il blocco degli stati ad opera delle quasiparticelle foto indotte è meno importante nel perturbare il condensato.

L'effetto della temperatura, inizialmente, è quindi quello di distribuire le quasiparticelle foto indotte in stati ad energia maggiore di zero. Nel caso d-wave, il blocco degli stati ad opera delle quasiparticelle foto indotte è meno importante, quindi l'effetto della temperatura non è determinante e le curve si trovano nell'ordine usuale. La stessa cosa accade nel caso del modello T\*: qui la distribuzione delle quasiparticelle foto indotte è già termica, per cui non si pone neppure il problema del liberarsi di stati ad energia zero a causa dell'eccitazione termica.



a) A  $T=0$  e senza fotoeccitazioni, la gap ha il valore massimo,  $\Delta(T=0, \mu^*=0)$ ; b) Le eccitazioni fotoindotte, se  $T=0$ , bloccano gli stati necessari a formare il condensato, e la gap comincia a chiudersi; c) A  $T>0$ , ma bassa, in modo che non vengano rotte coppie, le eccitazioni fotoindotte sono distribuite da  $kT$ , e liberano alcuni stati vicino  $E_F + \Delta(T, \mu^*)$ : la gap aumenta, perché questi stati sono importanti per formare il condensato.

Infine, prima di concludere la sezione relativa alle conseguenze sulla gap derivanti dal diverso modo di modellizzare l'effetto delle quasiparticelle fotoindotte sulla funzione di distribuzione, è presentato un grafico già commentato da Parker [27] nella presentazione del modello T\*. Si tratta del confronto, a parità di temperatura (in simmetria s-wave), dell'andamento della gap in funzione del numero di quasiparticelle fotoindotte, per i due modelli. A parità di  $n$  si nota che le differenze tra i due modelli sono molto piccole, e diventano trascurabili se  $n$  è piccolo ( $<0.05$ ). Ciò che è importante quindi, più che la funzione di distribuzione, è il numero di quasiparticelle fotoindotte. A questo problema sono dedicate le due sezioni successive (rispettivamente per i modelli T\* e  $\mu^*$ ), nelle quali è calcolato il numero delle quasiparticelle fotoindotte in funzione dell'energia depositata dal laser nel sistema. Si vedrà che in questo senso le differenze tra i due modelli sono molto più significative.



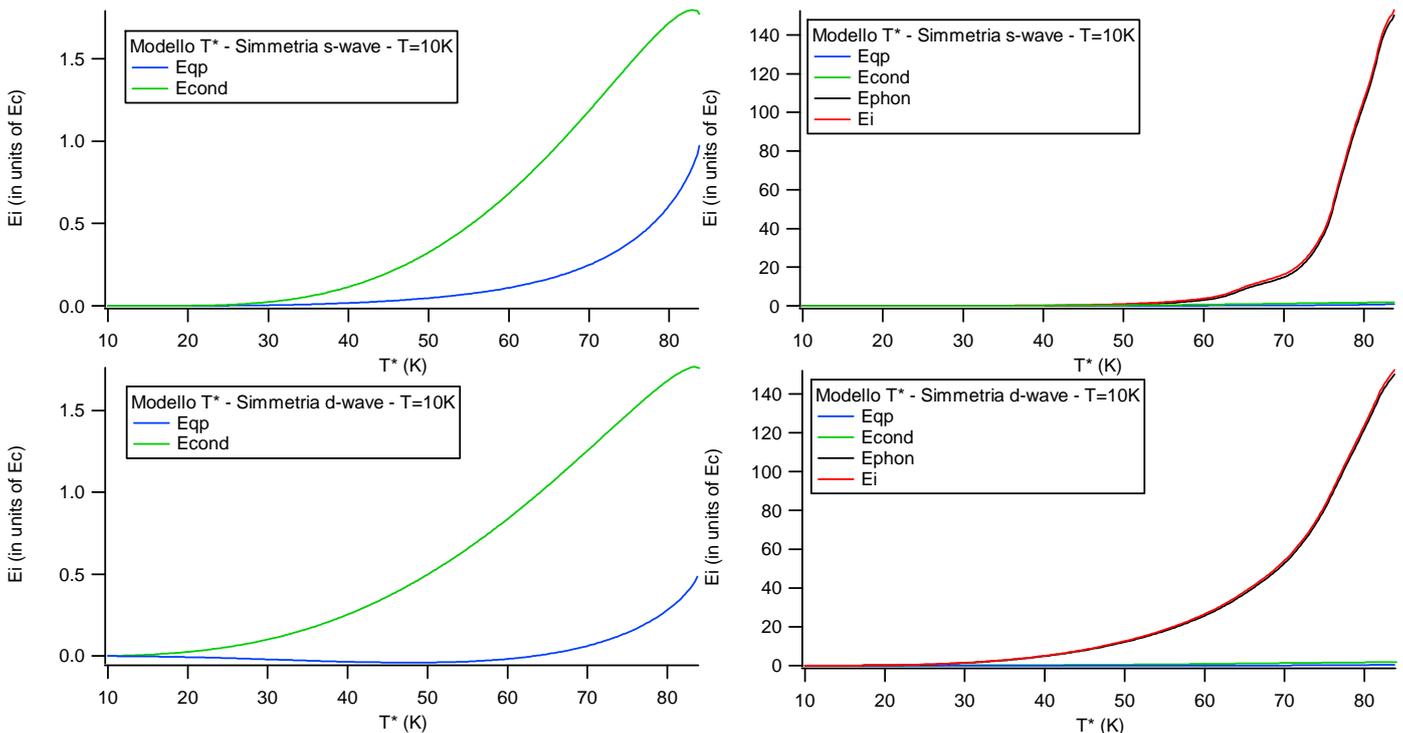
## 4.2 – Energia assorbita nel modello T\*

Questa sezione è dedicata al calcolo del numero di quasiparticelle eccitate in funzione dell'energia deposta dal laser nel sistema, secondo il modello T\*. Per fare questo si passa attraverso la relazione energia assorbita - T\*.

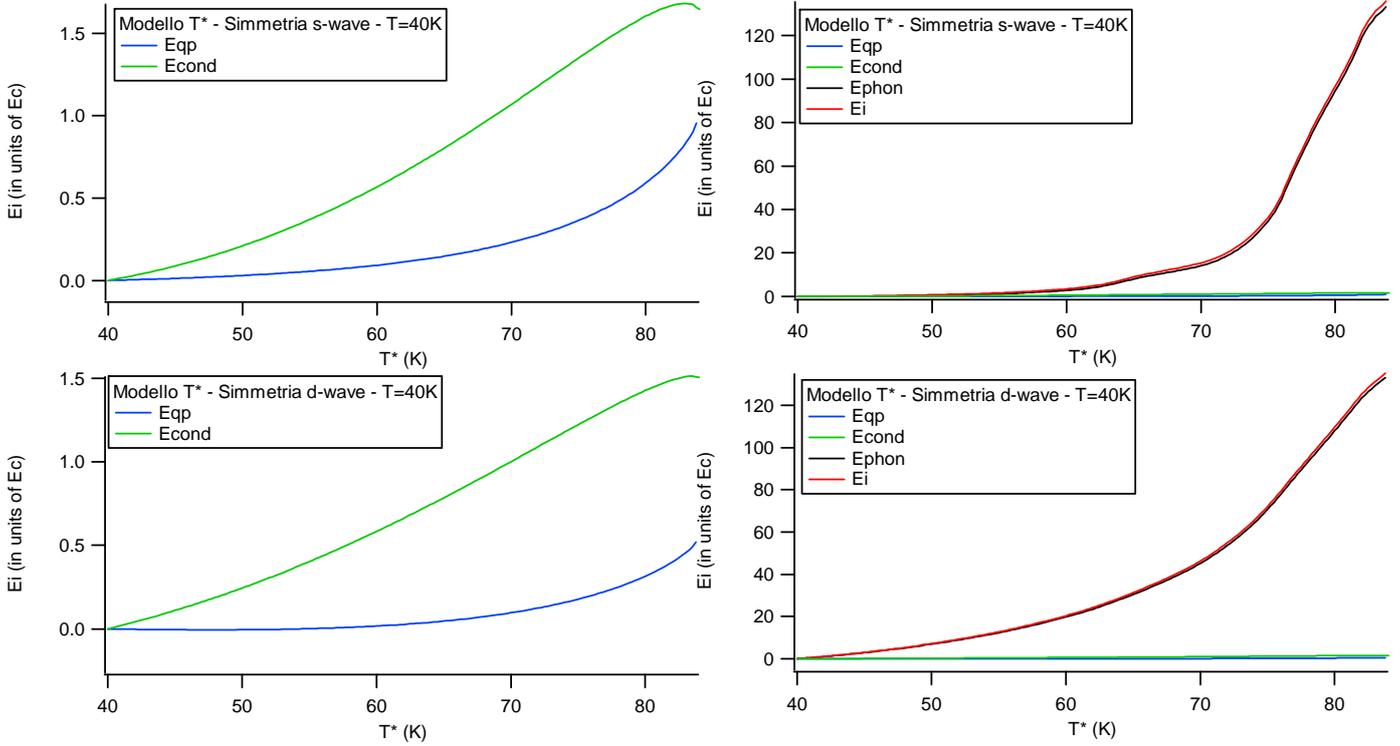
Si riportano per prima cosa i risultati ottenuti calcolando le energie  $\Delta E_{qp}$ ,  $\Delta E_{cond}$ ,  $\Delta E_{phonon}$  in funzione della temperatura efficace T\*. Di queste energie è stata calcolata la somma,  $E_i$ , espressa in unità di energia di condensazione. I calcoli sono stati effettuati per entrambe le simmetrie s-wave e d-wave. I risultati riportati sono relativi alle temperature (del bagno termico) di 10, 40, 70 K. Si ricorda che la temperatura efficace T\* è definita per  $T^* > T$ .

Per quanto riguarda le simulazioni, il procedimento utilizzato è lo stesso già descritto a proposito del calcolo di n: sono stati utilizzati gli stessi range di integrazione per l'energia e soprattutto lo stesso passo per T\*, in modo che possa essere successivamente eliminato punto per punto.

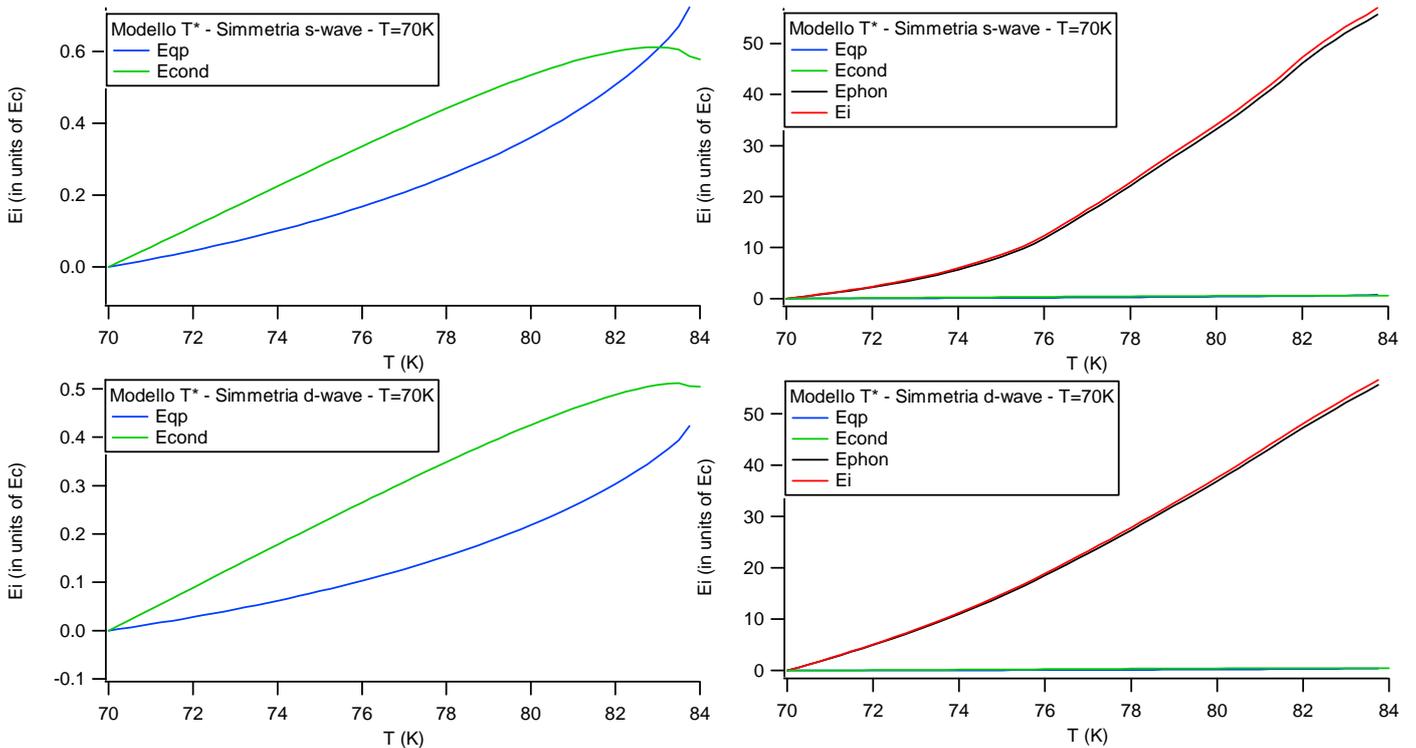
### Risultati a T=10 K



**Risultati a  $T=40$  K**



**Risultati a  $T=70$  K**



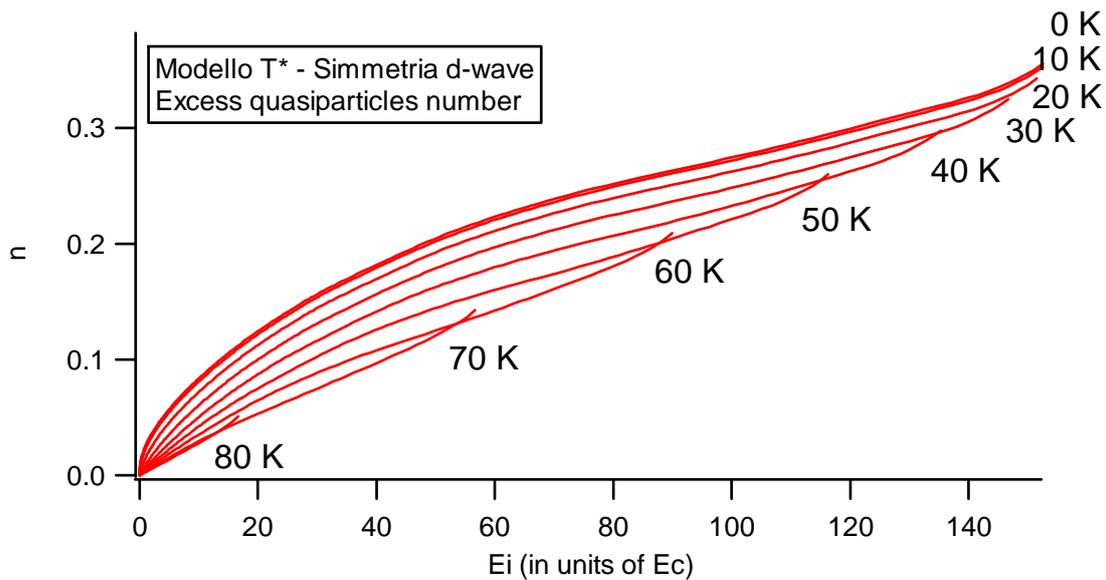
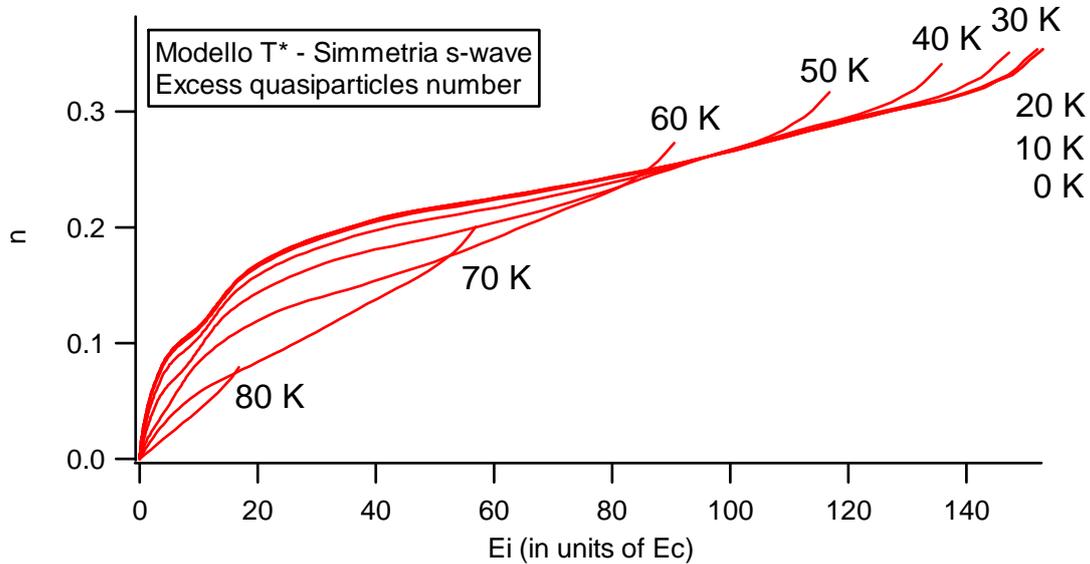
È evidente dai grafici come all'aumentare della temperatura efficace  $T^*$  l'energia assorbita dai fononi diventi due ordini di grandezza maggiore rispetto all'energia assorbita dal sistema elettronico. Per questo motivo l'andamento dei contributi elettronici in funzione di  $T^*$  è stato rappresentato a parte. In particolare, si può osservare come, riguardo al sistema elettronico, sia più importante il contributo di energia assorbita dalle quasiparticelle, rispetto al contributo che tiene conto della variazione di energia di condensazione, che infatti in alcuni lavori viene trascurato [Parker, Kabanov1999].

L'andamento delle energie rispetto alla temperatura del sistema non mostra particolari differenze: considerando che la scala relativa a  $T^*$  inizia da temperature diverse, l'andamento delle curve nelle regioni sovrapponibili si può dire sia identico. Ciò che invece cambia radicalmente tra una temperatura e l'altra è il numero di quasiparticelle eccitate, che diminuisce notevolmente all'aumentare della temperatura  $T$ , a parità di  $T^*$ . Questo comportamento è descritto in dettaglio successivamente.

Per quanto riguarda la simmetria del sistema, le differenze sono concentrate essenzialmente nella regione di temperatura  $T^*$  intermedia (30-75 K). Il con il contributo dei fononi infatti nel caso di simmetria s-wave rimane piatto fino a circa  $T^* \sim 60$  K, mentre nel caso d-wave comincia a diventare importante già da circa  $T^* \sim 30$  K. Da  $T^* \sim 75$  K in poi i risultati sono pressoché identici. Nel caso d-wave l'andamento dell'energia assorbita è più regolare, mentre nel caso s-wave subisce una "impennata" da circa 70 K.

A questo punto è possibile eliminare il parametro  $T^*$  tra i risultati riportati sopra e quelli presentati nella sezione 4.1 relativamente all'eccesso di quasiparticelle  $n$ , per ogni valore di temperatura  $T$  (da 0 K ad 80 K a passi di 10 K). È quindi finalmente ottenuta l'espressione che lega l'eccesso di quasiparticelle all'energia depositata dal laser nel sistema e che ne costituisce la causa di eccitazione. Analogamente, è presentato l'eccesso di fononi ad alta energia,  $p$ , indotti dall'eccitazione del sistema, che è stato calcolato in modo simile ad  $n$ , considerando però la distribuzione di Bose-Einstein e la densità degli stati fononici  $F(\hbar\omega)$ . Le unità nelle quali è rappresentato  $p$  sono fittizie: è stato infatti utilizzato lo stesso fattore di normalizzazione utilizzato per  $n$ , ovvero  $4N_0\Delta_0$ .

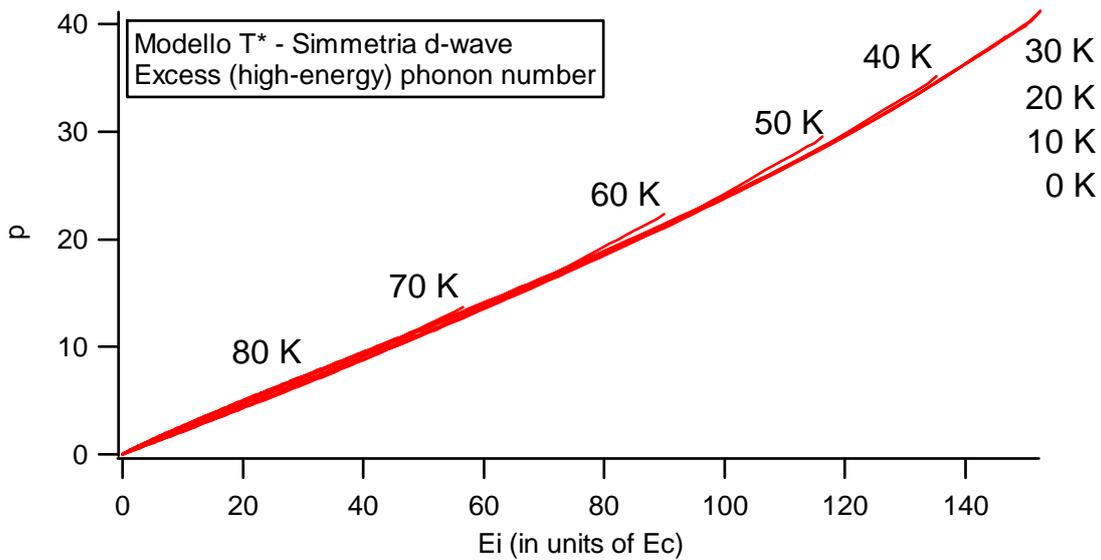
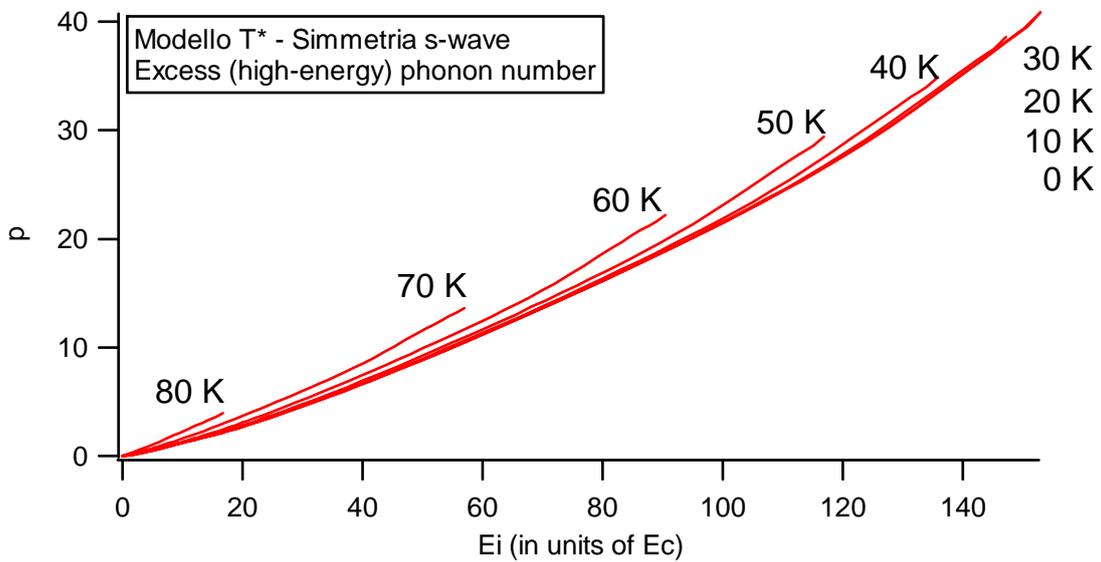
**n, excess quasiparticles, in funzione di  $E_i$ , a varie T (s- e d- wave)**



Questi grafici suggeriscono alcune osservazioni. Innanzitutto, relativamente alla simmetria, si ha che l'andamento di  $n$  nel caso s-wave è molto più ripido a basse energie, quindi segue una regione di saturazione. Questo perché nel caso s-wave i fononi diventano dominanti solo ad alta energia ( $T^*$ ), per cui l'energia assorbita va tutta nel sistema elettronico e nell'eccitazione di quasiparticelle. A parità di temperatura, i valori critici per  $n$  (che determinano la chiusura della gap superconduttiva e la transizione di fase del secondo ordine dallo stato superconduttivo allo stato normale) sono minori, ma senza differenze sostanziali, nel caso d-wave. La differenza scompare nel caso di bassa temperatura (0 e 10 K).

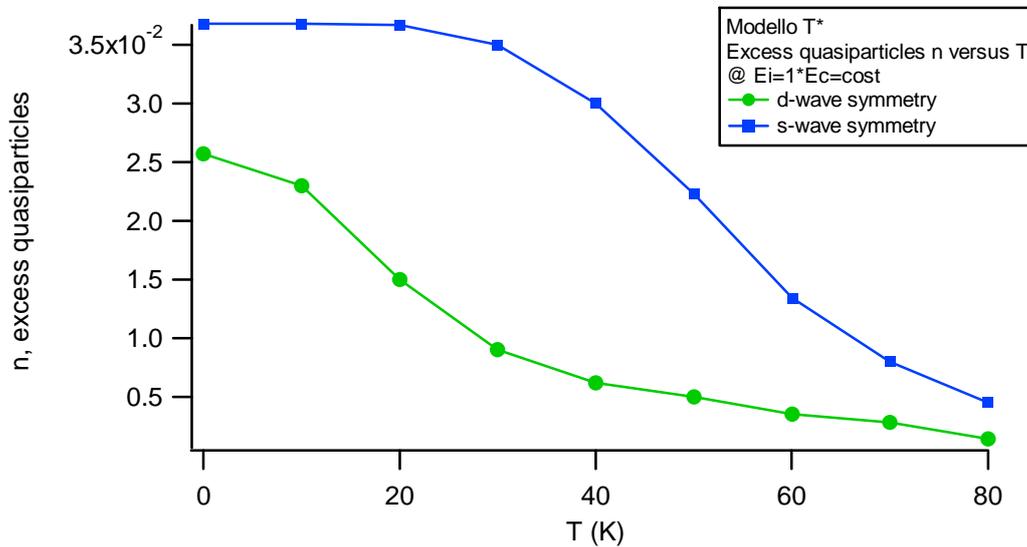
Relativamente alla temperatura del bagno termico, invece, va notato come mentre il valore di  $n$  critico varia in un range ristretto (che da 0 a 70 K va da 0.2 a 0.35 in s-wave e da 0.14 a 0.35 in d-wave, anche se va notata la discontinuità del caso T=80 K, con  $n$  che in questo caso vale rispettivamente 0.08 e 0.05), cambia parecchio (a causa dei fononi, come si vedrà a breve) l'energia necessaria a determinare tali valori di  $n$  critico, passando da  $16 E_c$  per T=80 K a  $152 E_c$  a T=0 K, senza differenze tra le due simmetrie.

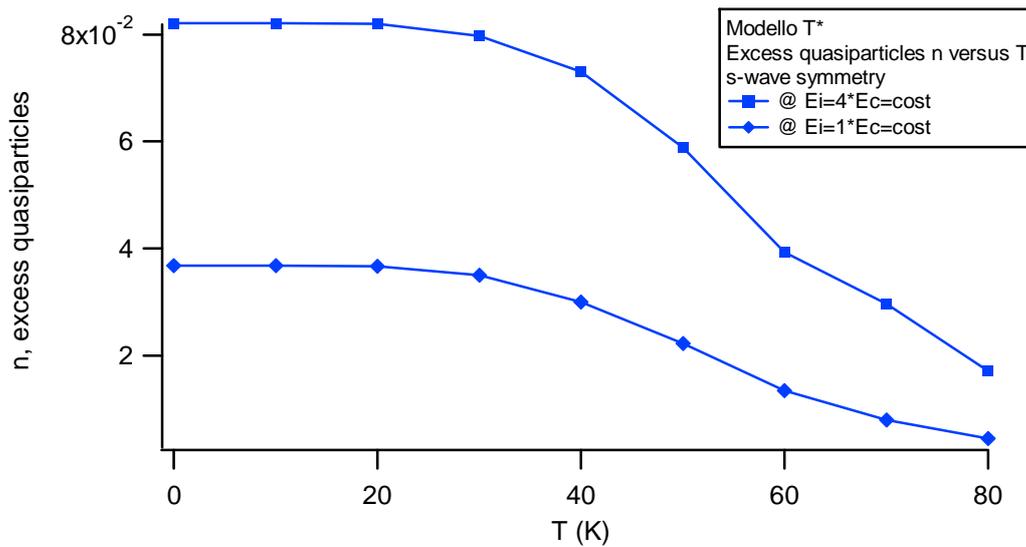
**p, excess high-energy phonons, in funzione di  $E_i$ , a varie T (s- e d- wave)**



Dai grafici si nota come  $p$ , eccesso di fononi di alta energia (cioè, maggiore di  $2\Delta$ ), sia indipendente sia dalla temperatura del sistema, sia dalla simmetria. Dal momento che  $p$  indica esclusivamente i fononi eccitati dal flusso di fotoni che costituisce la perturbazione, la non dipendenza dalla temperatura si può spiegare ammettendo che l'effetto della temperatura sia limitato all'eccitazione dei fononi di bassa energia, senza alcuna influenza sui fononi di alta energia.

Relativamente al modello T\*, nel quale come più volte sottolineato i fononi giocano un ruolo fondamentale, è fondamentale riportare una osservazione conclusiva che non è evidente dai grafici presentati finora. Si tratta del numero di quasiparticelle eccitate ad energia deposta nel sistema costante, in funzione della temperatura. Questi dati sono stati estratti manualmente da quelli già presentati. Sono ricavati due grafici: nel primo è confrontato l'andamento per le due simmetrie (con  $E_i = E_c$ ), nel secondo invece sono riportati due valori di energia ( $E_i = E_c$ ,  $E_i = 4E_c$ ) in simmetria s-wave.





L'eccesso di quasiparticelle diminuisce con la temperatura perché l'energia assorbita dai fononi va come  $T^4$  (essendo il calore specifico di un solido a bassa temperatura proporzionale a  $T^3$ ) quindi la frazione di energia che va nel sistema elettronico e produce l'eccitazione di quasiparticelle diminuisce con  $T$ . Per quanto riguarda il caso di simmetria d-wave, l'energia assorbita dai fononi è grande anche a bassa temperatura (a causa dell'anisotropia della gap), per cui l'energia a disposizione del sistema elettronico, e di conseguenza  $n$ , decresce già a temperature più basse.

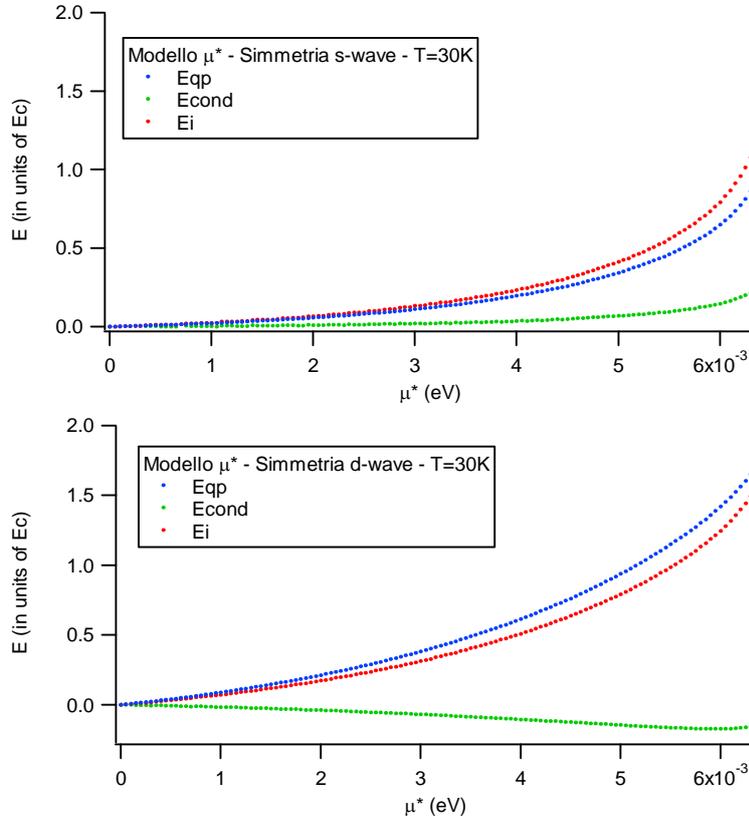
Considerando invece esclusivamente il sistema elettronico, si ha che l'eccesso di quasiparticelle  $n$ , a parte un picco verso  $T_c$ , è costante con la temperatura in simmetria s-wave, mentre in simmetria d-wave decresce a temperature intermedie [28]. Questo andamento si può spiegare considerando la curva di energia per l'energia media delle quasiparticelle in funzione della temperatura (che non è stata finora considerata), che ha un andamento inverso a quello dei grafici riprodotti (cioè, l'energia per quasiparticella è costante a bassa temperatura, mentre diminuisce per  $T$  vicina a  $T_c$ , per cui possono essere prodotte più quasiparticelle; in questo caso la variazione di energia di condensazione è trascurabile). A temperatura zero, l'energia media per quasiparticella è uguale a  $\Delta_0$  nel caso s-wave, mentre è uguale a 0 nel caso d-wave, a causa della forma della gap.

### 4.3 – Energia assorbita nel modello $\mu^*$

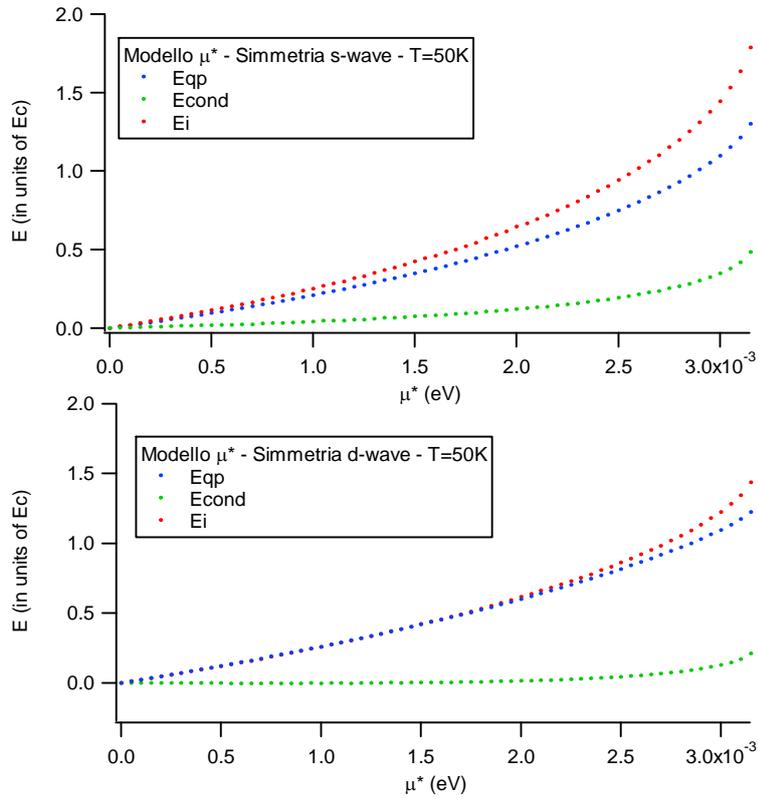
Questa sezione è dedicata al calcolo del numero di quasiparticelle eccitate in funzione dell'energia deposta dal laser nel sistema, secondo il modello  $\mu^*$ . Per fare questo si passa attraverso la relazione energia assorbita -  $\mu^*$ .

In questo modello i fononi non sono previsti, per cui le energie che sono state calcolate (valgono le stesse osservazioni fatte a proposito del caso T\*) sono soltanto  $\Delta E_{qp}$ ,  $\Delta E_{cond}$ , in funzione del potenziale chimico efficace  $\mu^*$ . La somma dei due contributi,  $E_i$ , è considerata uguale all'energia deposta dal laser nel sistema, ed è riportata in unità dell'energia di condensazione  $E_c$ . I calcoli sono stati effettuati per entrambe le simmetrie. Di seguito sono riportati i risultati relativi a temperature di 30, 50, 70 K.

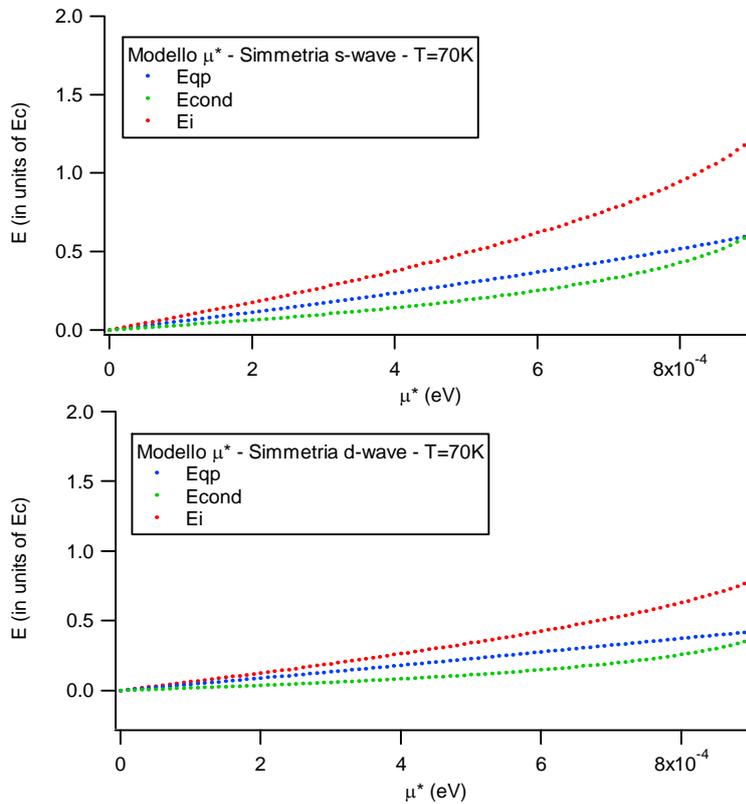
#### Risultati a T=30 K



**Risultati a T=50 K**

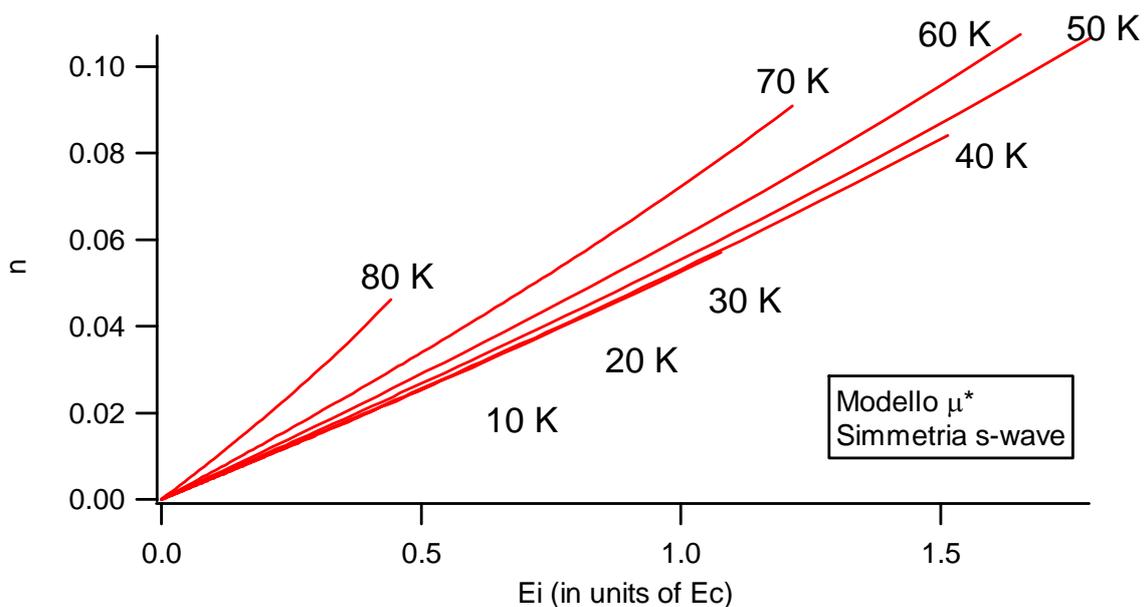


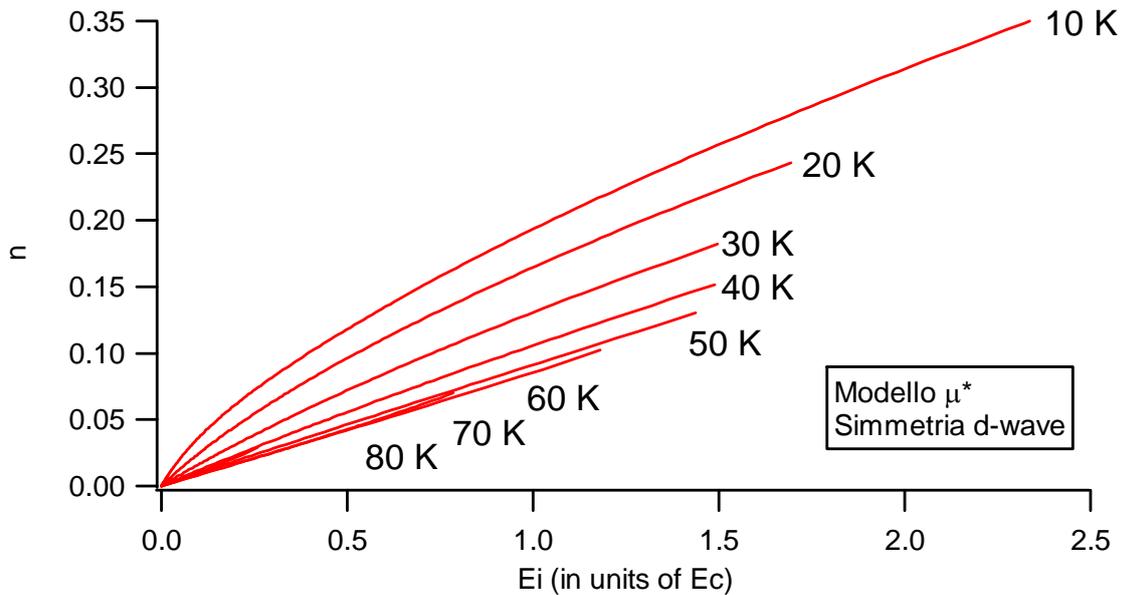
**Risultati a T=70 K**



Questi grafici suggeriscono alcune osservazioni. Al valore di  $\mu^*$  critico (quello per il quale si ha la transizione di fase del primo ordine tra stato superconduttore e stato normale), che diminuisce al crescere della temperatura, l'energia assorbita dal sistema è compresa, in tutti i casi, tra 1 e 2  $E_c$ . Solo nel caso di  $T=70$  K e simmetria d-wave l'energia assorbita è leggermente minore. A basse temperature (fino a  $T=50$  K) la variazione di energia di condensazione è praticamente trascurabile; nei casi  $T < 30$  K e simmetria d-wave tale contributo diventa negativo. A  $T=70$  K invece questo contributo è dello stesso ordine dell'energia delle quasiparticelle. In ogni caso, a parte la diminuzione del valore critico di  $\mu^*$  con la temperatura del bagno termico, non esistono differenze sostanziali derivanti dalla diversa simmetria, ed anche il valore dell'energia assorbita varia di poco, in confronto a quanto avviene nel caso  $T^*$ , dal momento che non sono considerati i fononi. L'andamento di  $E_i$  con  $\mu^*$  vede un aumento con  $\mu^*$ , che è proporzionale al numero di eccitazioni introdotte.

A questo punto, in modo del tutto analogo a quanto fatto nel caso  $T^*$ , si elimina il parametro  $\mu^*$  tra l'energia assorbita dal sistema e l'eccesso di quasiparticelle  $n$ . Si ottengono in questo modo i due grafici riportati, che rappresentano l'eccesso di quasiparticelle  $n$  in funzione dell'energia, relativamente alle due simmetrie, alle diverse  $T$ . (da 10 K ad 80 K a passi di 10 K).



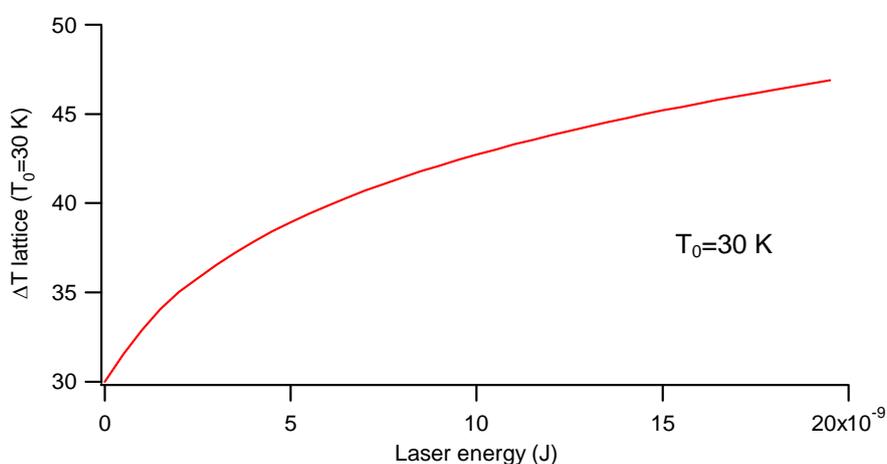


In questo caso, mentre nel caso d-wave si ha una previsione simile alle attese ( $n$  critico è maggiore a temperature inferiori, e, soprattutto, a parità di energia  $n$  è maggiore per temperature minori), nel caso s-wave continua a valere la prima osservazione ( $n$  critico maggiore a  $T$  inferiori, a parte i problemi numerici a bassa temperatura già ampiamente discussi), mentre a parità di energia, sono eccitate più quasiparticelle a temperature alte. Questo comportamento non intuitivo (che deriva da un delicato bilancio energetico tra i due contributi energetici considerati) si può spiegare considerando la curva di energia che indica il numero di quasiparticelle eccitate al variare della temperatura, con energia incidente costante, che, come nel caso del modello  $T^*$  in assenza di fononi, è presumibile sia diversa per le due simmetrie.

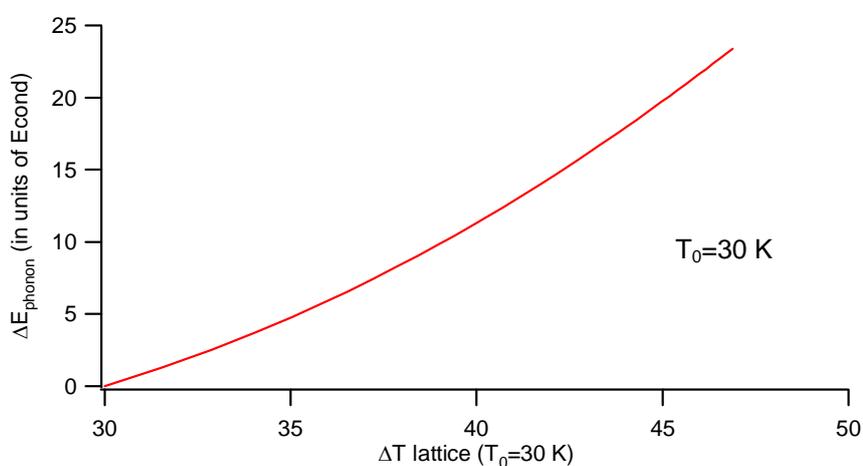
Come accennato nella sezione teorica, è possibile introdurre il contributo dei fononi anche nella trattazione secondo il modello  $\mu^*$ . Il procedimento però è basato su ipotesi diverse, ovvero, in questo caso si calcola l'energia assorbita dal sistema fononico semplicemente a partire dall'incremento di temperatura del sistema in seguito all'eccitazione, stimato attraverso il modello a due temperature (vedi 2.5). Si tratta quindi di una trattazione puramente termica, nella quale l'energia depositata dal laser si suppone produca, oltre agli effetti già visti, un incremento di temperatura, che determina un eccesso di fononi rispetto a quelli termici. Questo si traduce in un assorbimento di energia da parte dei fononi.

Il calcolo dell'energia assorbita dai fononi in funzione dell'incremento della temperatura del reticolo è stato discusso nella sezione 2.7.4. Il ragionamento è quello di considerare, come energia totale assorbita, quella dei fononi più quella del sistema elettronico.

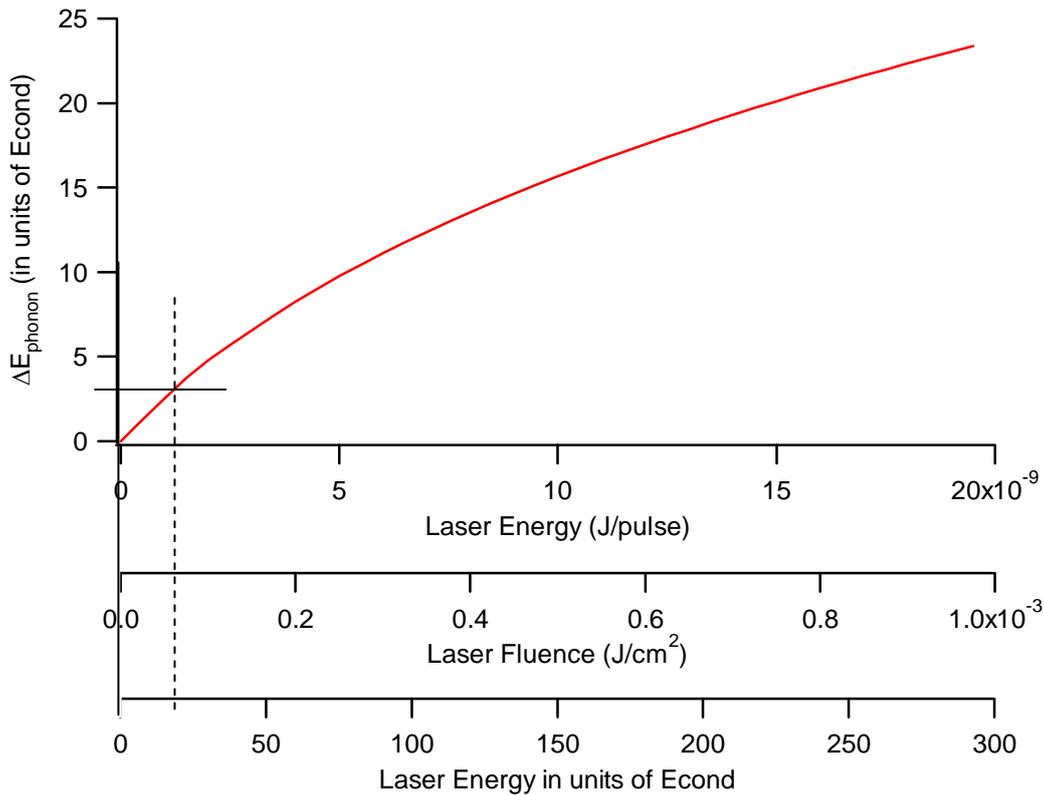
Il grafico seguente mostra l'incremento di temperatura subito dal sistema (dal reticolo), ad un tempo successivo all'eccitazione pari a quello al quale il profilo gaussiano dell'impulso del laser ha raggiunto l'1% del suo massimo, secondo quanto previsto dal modello a due temperature. Si è considerato questo tempo (circa 150 fs dopo l'eccitazione, considerando un impulso con fwhm=120 fs) perché, come è bene ricordare, i modelli trattati valgono negli istanti immediatamente successivi l'eccitazione. La temperatura iniziale del reticolo è stata considerata uguale a 30 K.



Questo grafico indica l'energia assorbita dai fononi in funzione dell'incremento di temperatura subito dal reticolo.



Infine, eliminando l'incremento di temperatura subito dai fononi tra i due grafici precedenti, si ottiene la relazione che lega l'energia assorbita dai fononi (in unità di energia di condensazione) all'energia depositata dal laser nel sistema (sono riportate varie scale: energia per impulso, fluensa (spot fwhm: 50  $\mu\text{m}$ ), ed in unità di energia di condensazione).



Si ha che, ad una fluensa di circa  $60 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , che corrisponde a circa  $20 E_c$  e ad una energia per impulso di circa 1.5 nJ, l'energia assorbita dai fononi è di circa  $3 E_c$ . Questi valori sono quelli ai quali è stata osservata la transizione di fase. Dal momento che l'energia assorbita dal sistema nel modello  $\mu^*$  è molto piccola rispetto al range analizzato, è stata effettuata una simulazione ad energie molto più basse: nel caso di una energia incidente di  $2 E_c$ , si ha che l'energia assorbita dai fononi è pari a  $0.3 E_c$ . Il ragionamento che è stato considerato è stato quello di supporre, con una energia incidente di  $2 E_c$ , una energia disponibile per il sistema elettronico di  $1.7 E_c$ , con la quale è stato calcolato l'eccesso di particelle nel modo usuale, tenendo però conto che l'energia totale ( $2 E_c$ ) ora tiene conto anche dei fononi.

## 4.4 – Considerazioni

Questi modelli, utilizzati per stimare l'effetto di una perturbazione (sotto forma di un flusso di fotoni) applicata ad un sistema superconduttore relativamente al numero di quasiparticelle eccitate (numero di coppie di Cooper rotte), sono importanti per l'interpretazione delle misure sperimentali che sono state effettuate, e che sono riportate nel capitolo 6. In particolare, i risultati delle simulazioni sono utili per discriminare il tipo di transizione di fase osservato nelle misure, anche se vanno utilizzati come indicatori di ciò che può accadere piuttosto che come strumenti predittivi.

In particolare, le differenze tra i modelli sono due. La prima, di tipo esclusivamente teorico, è l'ordine della transizione di fase prevista: del secondo ordine (continua) nel caso del modello T\*, del primo ordine (discontinua, con coesistenza delle due fasi nel punto della transizione) nel caso del modello  $\mu^*$ . Ciò perché nel primo caso la transizione di fase si ha per un valore critico di quasiparticelle in eccesso  $n$  tale da produrre la chiusura della gap superconduttiva (in questo caso l'andamento è simile a quello termico, per cui le due fasi coincidono alla transizione); nel secondo caso invece la transizione si ha per un valore di  $n$  per il quale la gap è ancora aperta, ed essendo le due fasi ancora distinte, si ha una transizione discontinua. La seconda differenza segue come conseguenza della prima, ed in particolare del diverso modo utilizzato per modellizzare il meccanismo di eccitazione. Tale differenza è però chiaramente visibile soltanto all'analisi dei risultati delle simulazioni numeriche. Si tratta del valore di energia (in unità di energia di condensazione) al quale è prevista la transizione di fase. Questo valore è compreso tra 50-150  $E_c$  secondo il modello T\*, mentre è compreso tra 0.5-1.5  $E_c$  circa secondo il modello  $\mu^*$  (in funzione della temperatura del bagno termico). Si tratta evidentemente di una differenza imponente, di due ordini di grandezza. La grandezza discriminante quindi è l'energia alla quale avviene la transizione di fase del sistema, piuttosto che il numero di eccitazioni iniettate nel sistema: ciò che conta quindi è come viene modellizzata la distribuzione energetica delle eccitazioni.

Dei risultati trovati in questa sezione si tornerà a parlare al momento della discussione delle misure sperimentali (sezione 7.4). Queste stesse previsioni risulteranno di fondamentale importanza per giustificare le ipotesi proposte.

## Capitolo 5

# Sistema Sperimentale

Questa sezione è dedicata alla descrizione del setup sperimentale utilizzato per le misure, con particolare riferimento ad alcuni componenti chiave (cavity dumper, fibra non lineare, sistema di acquisizione mediante array di fotodiodi), ed alla caratterizzazione dello stesso. È descritto in dettaglio il sistema di array di fotodiodi appositamente realizzato.

### 5.1 – La Tecnica Pump & Probe

La richiesta di una alta sensibilità/risoluzione di misura e la necessità di studiare dinamiche che si esauriscono in qualche ps (cosa che richiede risoluzioni temporali inferiori), obbliga all'utilizzo di tecniche di indagine ottiche. I tempi di risposta dei dispositivi elettronici infatti sono limitati ai ns, mentre le tecniche ottiche permettono di raggiungere con relativa facilità risoluzioni dell'ordine dei fs.

In particolare, la tecnica di indagine ottica che viene generalmente impiegata è quella del pump & probe. Tale tecnica consiste nel suddividere gli impulsi laser ultracorti (~100 fs) prodotti da un oscillatore (Ti:Sa) in due parti, dette di *pump* (eccitazione) e di *probe* (analisi). La prima, il pump, è utilizzata per indurre una eccitazione di un certo tipo nel sistema in esame, mentre la seconda, il probe, della quale è possibile controllare il ritardo rispetto alla prima, serve ad analizzare la modificazione delle proprietà ottiche del mezzo indotte dall'eccitazione. Si ottiene così – in

generale – un grafico nel quale è riprodotta la risposta del mezzo in funzione del ritardo tra l'eccitazione e l'analisi del sistema. La risposta ottica del sistema infine è intimamente legata alla funzione dielettrica dello stesso, che dipende dalla struttura del materiale e quindi dalle possibili eccitazioni.

In ogni sistema di pump e probe è fondamentale conoscere la durata degli impulsi utilizzati, così come è importante che i due impulsi, che si ricombinano sul campione, siano focalizzati esattamente nello stesso volume. A questo scopo è dedicata una apposita sezione.

Il ritardo tra i due impulsi è controllato semplicemente modificando il cammino ottico dei due percorsi (detti di pump e di probe). Considerando la velocità di propagazione della luce, si ottiene che una differenza di cammino ottico pari ad  $1 \mu\text{m}$  corrisponde ad un ritardo temporale di 3.3 fs. Nel nostro sistema tale differenza di cammino è introdotta mediante una slitta motorizzata.

L'alta sensibilità/risoluzione unita ad un basso rumore si ottiene mediante tecniche di amplificazione lock-in [t3]. In questo modo si ottiene direttamente un segnale che è proporzionale alla variazione di riflettività indotta dall'eccitazione, eliminando tutto ciò che è rumore. In breve, questa tecnica consiste nel modulare l'intensità del fascio di pompa (mediante PEM (Modulatore Fotoelastico) o Chopper) e nell'acquisire il segnale di probe con un fotodiodo collegato all'amplificatore lock-in, al quale è fornito anche un segnale di riferimento relativo alla modulazione introdotta. L'amplificatore, mediante un procedimento basato su analisi di Fourier, restituisce un segnale proporzionale alla componente nel segnale di probe che è modulata alla stessa frequenza della pompa, per cui tale componente sarà legata al risultato della interazione. Il resto del segnale (background non modulato e fluttuazioni dovute a rumore casuale) non contribuisce. In questo caso la risposta del sistema si suppone lineare, ovvero, alla stessa frequenza dell'eccitazione. L'amplificatore lock-in permette comunque di conoscere la fase (ritardo) tra l'eccitazione e la risposta del sistema.

## 5.2 – Il sistema sperimentale utilizzato

Per effettuare le misure che andremo a discutere, è stato sviluppato un tipico sistema per misure di riflettività con tecnica pump – probe. Rispetto al sistema base sono poi state effettuate due modifiche, che consistono essenzialmente nell'implementazione del sistema di acquisizione ad

array e nella introduzione di una fibra non lineare sulla linea di probe per la generazione del supercontinuo. Queste tre configurazioni verranno descritte passo per passo.

La sorgente laser utilizzata è un oscillatore con mezzo attivo Ti:Sapphire (Titanio-Zaffiro), Coherent Mira 900, pompato da un laser in continua (532 nm, 10 W max)), Coherent Verdi V10, che è a sua volta pompato da diodi LED IR. Nel nostro caso, nella cavità ottica dell'oscillatore è inserito un modulo cavity-dumper (APE Pulse Switch) per modificare a piacimento la frequenza di ripetizione degli impulsi, e nel contempo incrementare l'energia media per impulso (ciò è necessario per la produzione del supercontinuo). In questa configurazione la potenza del laser di pompa deve essere limitata ad un valore di 4 W. Questo sistema laser permette di produrre impulsi laser ad 800 nm (comunque tunabile tra 700 e 980 nm), con polarizzazione lineare orizzontale, della durata (fwhm) di circa 120 fs. La frequenza naturale di ripetizione degli impulsi nella cavità ottica è di 54.3 MHz; questo "repetition rate" può essere ottenuto in modalità CW. In modalità cavity-dumper invece la frequenza di ripetizione può essere variata da 27.15 Mhz (1 impulso ogni 2) a 200 Hz (1 impulso ogni 260000). Il fattore di divisione può essere impostato a piacere da 2 a 260000. La potenza media in uscita in modalità CW è di circa 500 mW, mentre l'energia per impulso è di circa 60 nJ per frequenze di ripetizione fino a circa 100 KHz. Una descrizione dettagliata del dispositivo cavity-dumper verrà data in una sezione successiva.

Prima della descrizione particolare del nostro sistema, è necessario evidenziare alcune caratteristiche generali di un sistema pump-probe. In generale, il fascio di pompa colpisce il campione ad incidenza normale (è più semplice determinare la potenza assorbita nota la riflettività ad incidenza normale), mentre il fascio di probe è obliquo per misurare la riflessione. La polarizzazione dei due fasci è bene sia incrociata sul campione, in modo da evitare fenomeni di interferenza nell'area illuminata dagli spot. Infine, la potenza del fascio di probe è di solito mantenuta su valori inferiori rispetto al pump, per limitare fenomeni di riscaldamento medio e fare sì che la perturbazione del sistema possa essere considerata derivante esclusivamente dal fascio di pompa. Infine, in ogni sistema pump-probe, il primo componente significativo che si incontra nel cammino ottico dopo il laser, è un beam-splitter, che genera i fasci di pompa e di probe, che sono opportunamente trattati lungo le due linee e si ricombinano sul campione, spazialmente e temporalmente (a ritardo nullo, condizione detta di coincidenza temporale).

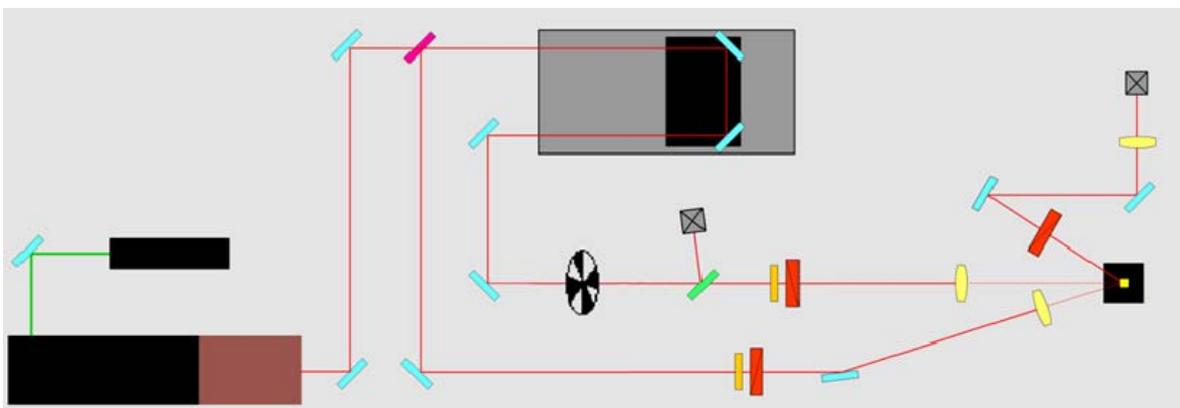
Nel nostro sistema il beam splitter riflette il 30% dell'intensità incidente, utilizzata per la linea di probe, e ne trasmette il rimanente 70%, che è utilizzata per la linea di pump. Il ritardo tra i due impulsi è ottenuto attraverso un traslatore meccanico ad alta precisione, controllato via PC, prodotto

dalla ditta PI (modello M351DG). La corsa massima è di 300 mm, mentre lo spostamento minimo ottenibile è pari a 0.1  $\mu\text{m}$ . Nel nostro caso il cammino ottico effettua un doppio passaggio attraverso la slitta, per cui la differenza di cammino minima sarà pari a 0.4  $\mu\text{m}$  (1.32 fs di delay). La slitta è inserita lungo la linea di pump, per cui è fatta funzionare anticipando l'impulso di pompa rispetto al probe.

L'intensità delle due linee è regolata mediante un insieme  $\lambda/2$  (lamina a mezz'onda, che introduce uno sfasamento del campo elettrico uguale a metà periodo dell'onda elettromagnetica ad 800 nm) e polarizzatore [t3]: il polarizzatore è orientato in modo da ottenere la direzione di polarizzazione desiderata (orizzontale per il probe, verticale per il pump), mentre la regolazione vera e propria dell'intensità è ottenuta ruotando la  $\lambda/2$ .

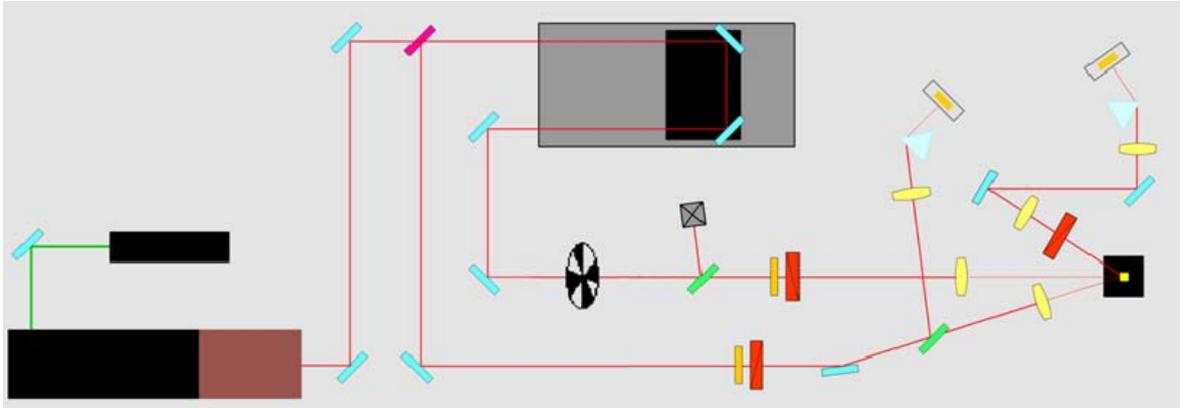
Pump e Probe sono focalizzati sul campione rispettivamente con lenti di focale 30 cm e 20 cm; in questo modo il fascio di probe è maggiormente focalizzato rispetto al pump, per cui l'area illuminata dal probe, oltre ad essere interessata dalla perturbazione indotta dal pump, è omogenea. La coincidenza spaziale (sovrapposizione dei due fasci) si ottiene regolando l'inclinazione di uno specchio attraverso motori piezoelettrici, che permettono piccoli spostamenti della posizione relativa di uno spot rispetto all'altro. Il tutto è monitorato attraverso una telecamera CCD (ThorLabs), la cui dimensione dei pixel è pari a 7  $\mu\text{m}$ . La telecamera è munita di un microscopio con fattore di ingrandimento 10x. In questo modo si può effettuare un imaging degli spot. La dimensione di questi si ricava misurando la fwhm in pixel dell'immagine di intensità, tenendo conto che l'immagine reale è ingrandita 10 volte sul CCD, quando l'immagine stessa appare a fuoco.

### 5.2.1 – Primo schema: acquisizione lock-in e modulazione veloce della slitta



Nel primo sistema sperimentale il fascio di probe riflesso dal campione è fatto passare attraverso un polarizzatore incrociato rispetto alla pompa (in modo da eliminare lo scattering della pompa) e quindi focalizzato su un fotodiodo di silicio (ThorLabs DET210). Nella linea di pump è introdotta una modulazione di intensità on/off mediante un chopper meccanico (300-3000 Hz). Il segnale del fotodiodo e la modulazione di intensità della pompa (acquisita mediante un altro fotodiodo) vengono portati ad un amplificatore lock-in (rispettivamente sui canali A e REF) che da' in uscita un segnale contenente l'effetto della modulazione. Il tempo di integrazione è limitato a 5 ms. In pratica, il segnale in uscita dal lock-in contiene l'informazione relativa alla variazione di riflettività indotta dalla pompa (eccitazione), ed è pari alla differenza tra il segnale quando la pompa è accesa e quando è spenta, alla frequenza pari alla modulazione introdotta. In questa configurazione, oltre alla scansione usuale (acquisizione del segnale lock-in per ogni ritardo tra pump e probe), è possibile utilizzare una tecnica a scansione veloce della slitta, che diventa indispensabile nel caso di misure a bassa temperatura. Infatti il criostato nel quale è contenuto il campione analizzato, quando si scende in temperatura, è soggetto ad oscillazioni periodiche che fanno variare la zona del campione analizzata. La conseguenza di queste oscillazioni è che nella misura si osservano variazioni improvvise della riflettività dovute alla diversa porzione di superficie analizzata. Per questo motivo è bene che ogni scansione completa della slitta (per il range di ritardi cui si è interessati) venga completata nel minor tempo possibile. Per ridurre il rumore inevitabilmente presente in una misura nella quale si utilizza un piccolo tempo di integrazione (relativamente al lock-in), si media il risultato di molte scansioni della slitta. In breve, la tecnica di modulazione veloce della slitta consiste nel far muovere continuamente la slitta "avanti e indietro", e nell'utilizzare un oscilloscopio (nel nostro caso si tratta di un oscilloscopio digitale ad alta velocità prodotto dalla TekTronix), configurato in modalità x-y, per sincronizzare il segnale in uscita dal lock-in con un segnale che indica la posizione della slitta (ritardo temporale), ottenuto mediante una sonda Hall applicata alla slitta stessa. Questo segnale funge anche da trigger per la sincronizzazione. Quindi si acquisisce via PC l'intera schermata dell'oscilloscopio. In questa configurazione ciascuna scansione (con un delay totale di 20 ps) avviene in circa 2 s; essendo il tempo di integrazione del lock-in pari a 5 ms, la risoluzione effettiva rispetto al ritardo è pari a 50 fs circa. Come detto, questo tipo di scansione, concludendosi in un tempo breve, permette di eliminare tutte le fonti di rumore che avvengono su scale di tempo dell'ordine dei minuti (drift di intensità del laser e le oscillazioni del criostato). Per ottenere un buon rapporto segnale/rumore è però necessario mediare un grande numero di scansioni (200-300), per una durata complessiva di acquisizione di circa 6-10 minuti. Nella misura a scansione lenta, invece, si effettua una sola scansione della slitta, ma il tempo di integrazione del lock-in è incrementato a 200-500 ms. Nel metodo a scansione lenta, viceversa, il tempo di integrazione del lock-in deve necessariamente essere breve, per non sacrificare la risoluzione temporale della misura.

### 5.2.2 – Secondo schema: digitalizzazione veloce di un array di fotodiodi



L'evoluzione del sistema precedente, che consiste in una tipica implementazione di un sistema pump-probe, consiste nella sostituzione del fotodiodo analizzatore con un array di fotodiodi. Lo scopo è quello di ripetere le misure precedenti con un probe contenente una porzione di spettro compresa tra i 600 ed i 1000 nm. Questo spettro viene disperso e focalizzato sull'array di fotodiodi utilizzando un prisma, in modo che ad ogni pixel dell'array corrisponda un piccolo intervallo di lunghezze d'onda. In questa prima fase, comunque, sia perché non è nota la distribuzione temporale del supercontinuo utilizzato, sia per testare il nuovo metodo di acquisizione, ci siamo limitati a ripetere le misure con probe IR con il nuovo sistema di acquisizione.

Gli array utilizzati sono composti da 128 pixel (modello Hamamatsu S8380-128Q), la cui scansione avviene a 2 MHz. Si ottiene che il tempo necessario ad effettuare uno scan è pari a 64  $\mu$ s (15.625 kHz). Dato che le frequenze di ripetizione utilizzate nell'esperimento sono comprese solitamente tra 540 kHz e 54 kHz (DR – division rate – rispettivamente di 100 o 1000), non è possibile lavorare in single-shot: il segnale dei fotodiodi sarà quindi integrato, ovvero, la lettura del segnale comprenderà il contributo di più impulsi. Il sistema permette quindi di selezionare ogni quanti impulsi laser effettuare una scansione. Alla descrizione dettagliata del sistema di acquisizione è dedicata una apposita sezione. La scansione dei segnali degli array è effettuata mediante un digitalizzatore veloce, modello NI 5922, che ha una risoluzione massima di 24 bit ed una frequenza massima di acquisizione pari a 15 MS/s (milioni di sample al secondo).

I valori tipicamente utilizzati nell'esperimento sono DR=500 (108 kHz) e 256 impulsi laser per scan, ovvero, le scansioni avvengono a circa 422 Hz.

In questa configurazione non è possibile utilizzare tecniche lock-in per estrarre il risultato dell'interazione pump/probe dal segnale complessivo: si deve quindi effettuare la semplice differenza tra il segnale con e senza interazione. Ciò si ottiene modulando il fascio di pompa con un chopper meccanico, ed acquisendo lo stato della modulazione mediante un fotodiodo digitalizzato da una scheda di acquisizione (NI DAQmx M-series). Per ogni spettro acquisito viene contemporaneamente verificato lo stato di parità della pompa. Con i valori tipici di frequenze di scansione indicate, la modulazione del chopper deve avvenire a frequenze piuttosto basse, per fare in modo di avere più acquisizioni all'interno di ciascun ciclo di modulazione. Il chopper quindi è fatto lavorare tra i 10 ed i 20 Hz (ovvero, rispettivamente, da 20 o 10 scansioni per ogni ciclo). Nonostante gli svantaggi di una modulazione a frequenze così basse (non si riesce ad avere un rapporto segnale/rumore ottimale), si è utilizzata questa configurazione per due motivi: il primo è la difficoltà di sincronizzazione tra il digitalizzatore e la scheda m-series, per cui le serie di spettri e di punti dello stato del chopper possono avere un delay relativo, che diventa trascurabile quando si usano frequenze di acquisizione così basse; il secondo è un lag degli array di fotodiodi, che tengono memoria delle scansioni precedenti e introdurrebbero quindi un errore non trascurabile nel caso la modulazione fosse più rapida.

In questo contesto risulta evidente come sia difficile implementare il metodo di scansione veloce della slitta. Con gli array quindi si è utilizzato il tipico procedimento di scansione a scan lento. Ciascun punto di una misura (a ritardo fissato, cioè), consiste di un numero di acquisizioni (spettri) variabile tra i 5000 ed i 10000, che vengono suddivisi tra pompati e non, quindi sottratti e mediati.

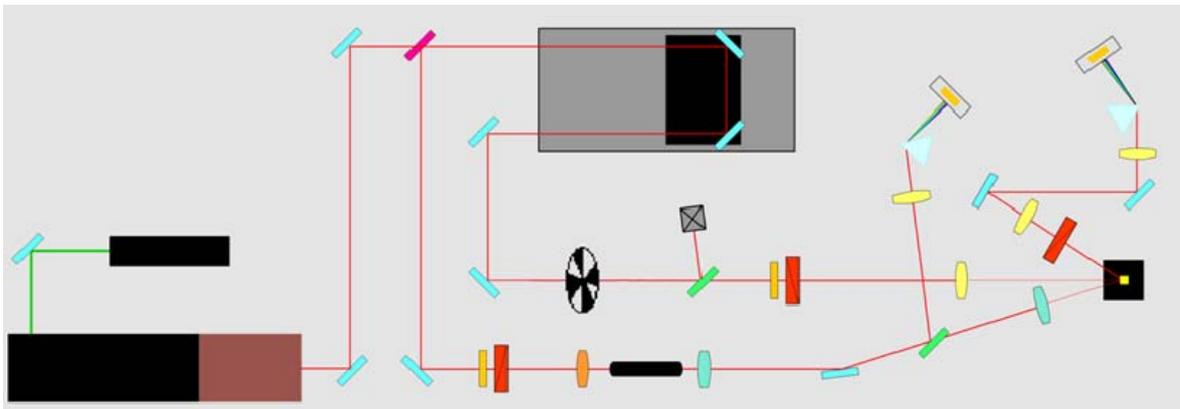
Effettuando una scansione lenta (che può durare fino a 15 minuti circa, in base al numero di punti da acquisire) è stato previsto un array di riferimento, per stabilizzare eventuali fluttuazioni dell'intensità del laser su scale di tempo dei minuti, ed in particolare in previsione dell'implementazione del supercontinuo, che è piuttosto instabile. Per quanto riguarda le misure a bassa temperatura con il criostato, non prese in considerazione in questo lavoro di tesi, sarà necessario bloccare meccanicamente il criostato per smorzare le oscillazioni dello stesso. Nel caso si scelga di utilizzare il segnale di riferimento, gli spettri contemporaneamente acquisiti dai due array vengono immediatamente rapportati subito dopo l'acquisizione, per eliminare le fluttuazioni di intensità.

Per quanto riguarda il setup ottico, l'implementazione degli array implica alcune modifiche: la prima è l'aggiunta di una sezione di riferimento sulla linea di probe (mediante un beam-splitter a pellicola 8%r-92%t); la seconda è quella dell'aggiunta di un sistema di prismi e lenti per disperdere la radiazione sugli array. In particolare, sono state utilizzate lenti di focale 20 cm per focalizzare i segnali

sugli array. Lungo il cammino ottico tra lente ed array è stato inserito un prisma. Determinante è il posizionamento dello stesso (inclinazione e rotazione) per ottenere una buona dispersione della radiazione. Ciascun array è montato su due traslatori per modificarne le posizioni x e z.

Lavorando in questo caso con un probe infrarosso, la dispersione del fascio risulta in un picco che si estende sull'array per 5-6 pixel: di questo picco viene effettuato l'integrale, il cui valore costituisce l'equivalente del segnale della misura precedente.

### 5.2.3 – Utilizzo del supercontinuo come fascio di probe

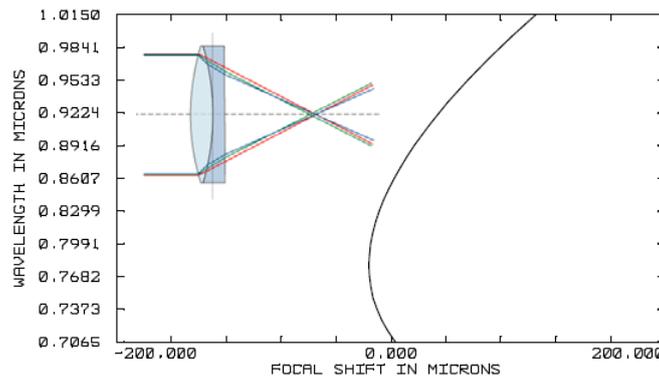


L'ultima evoluzione del setup sperimentale riguarda l'aggiunta di una fibra ottica non lineare microstrutturata (*Crystal Fibre FemtoWhite*) lungo la linea di probe, per la generazione di un supercontinuo (radiazione coerente ad ampio spettro, 400-1600 nm) da utilizzare come probe nelle misure. In questo modo, è possibile determinare la risposta del mezzo all'eccitazione (che dipende dalla funzione dielettrica del mezzo) in un ampio range di frequenze.

La fibra è montata su un supporto basculante che permette di modificarne l'inclinazione per facilitarne l'accoppiamento. Per la focalizzazione del fascio laser sulla fibra è stata impiegata una lente asferica con focale 4.5 mm (Thorlabs C230TM-B), montata su un traslatore per ottimizzare la posizione del fuoco. Questo parametro è fondamentale per un buon accoppiamento della luce nella fibra. Dopo la fibra, è presente un doppietto acromatico con focale di 10 mm e ottimizzato per lavorare nel range di lunghezze d'onda 650-1050 nm (Thorlabs AC080-010-B). Anche questo è montato su un traslatore micrometrico. In questo modo, è possibile riparallelizzare lo spettro prodotto dalla fibra, che esce con una divergenza di circa 20 gradi.

Le modifiche apportate al setup sperimentale consistono semplicemente nella sostituzione delle lenti presenti sulla linea di probe con doppietti acromatici di uguale focale, con coating antiriflesso nel range 650-1050 nm. L'utilizzo dei doppietti (costituiti da due lenti con indici di rifrazione diversi accostate l'una all'altra) fa sì che le varie lunghezze d'onda siano focalizzate tutte nello stesso punto, cosa che non avviene con una normale lente. Il doppietto infatti, grazie all'utilizzo di due materiali, riesce a compensare l'effetto della dispersione dell'indice di rifrazione con la lunghezza d'onda, che produce la focalizzazione di colori diversi in punti diversi (aberrazione cromatica).

Nella figura seguente è mostrata la dispersione cromatica della famiglia di doppietti utilizzati nell'esperimento: si nota l'effetto di compensazione della dispersione ottenuto attraverso l'utilizzo di lenti di materiali diversi. Per uno spettro compreso tra 700 e 1000 nm circa, la profondità del fuoco è estesa in un range di circa 150  $\mu\text{m}$  (nell'inset è schematizzato questo comportamento).



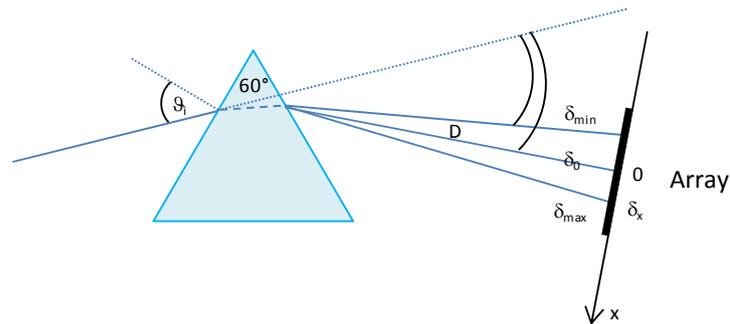
Un discorso a parte merita la dispersione dello spettro supercontinuo per mezzo di un prisma. Nel nostro caso, è stato utilizzato un prisma triangolare equilatero ( $\alpha=60^\circ$ ) in SF11. Dal momento che è fondamentale conoscere l'esatta posizione delle varie lunghezze d'onda sull'array, è stato calcolato numericamente il valore dell'angolo di dispersione per le varie lunghezze d'onda. Per fare questo è stato innanzitutto calcolato l'indice di rifrazione  $n$  del prisma in funzione della lunghezza d'onda  $\lambda$ , servendosi delle relazioni di Sellmeier, quindi è stata determinata la dispersione  $\delta$  in gradi delle varie lunghezze d'onda, sia in modo assoluto, sia relativamente ad una precisa lunghezza d'onda, di 800 nm, che risulta dispersa a  $\delta_0=64^\circ$ . Supponendo di posizionare questa lunghezza d'onda al centro dell'array, e supponendo di distanziare di  $D=10$  cm il prisma dall'array, è stata calcolata la deflessione  $\delta x$  delle varie lunghezze d'onda. L'angolo di incidenza utilizzato ( $\vartheta_i$ ) è di circa  $60^\circ$ . Le relazioni utilizzate per calcolare la dispersione e la deflessione sono, rispettivamente:

$$\delta = \vartheta_i - \alpha + \arcsin\left[(\sin \alpha)(n^2 - \sin^2 \vartheta_i)^{1/2} - \sin \vartheta_i \cos \alpha\right] \quad \delta x = D \tan(\delta - \delta_0)$$

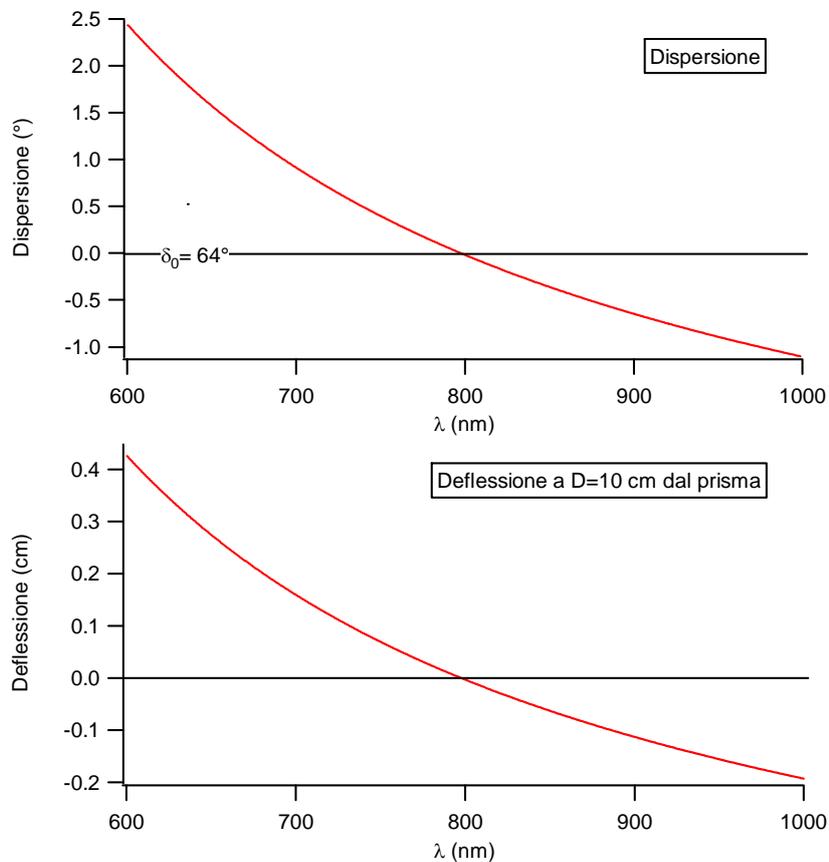
La relazione di Sellmeier per il calcolo dell'indice di rifrazione di un vetro è riportata sotto; la lunghezza d'onda va espressa in  $\mu\text{m}$ , mentre i coefficienti per SF11 sono:  $B_1= 1.7384$ ,  $B_2= 3.1117 \cdot 10^{-1}$ ,  $B_3= 1.1749$ ,  $C_1= 1.3607 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$ ,  $C_2= 6.1596 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$ ,  $C_3= 1.2192 \cdot 10^2 \mu\text{m}^2$ .

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

La geometria dell'esperimento è mostrata in figura:



Quindi, i risultati per la dispersione e la deflessione:

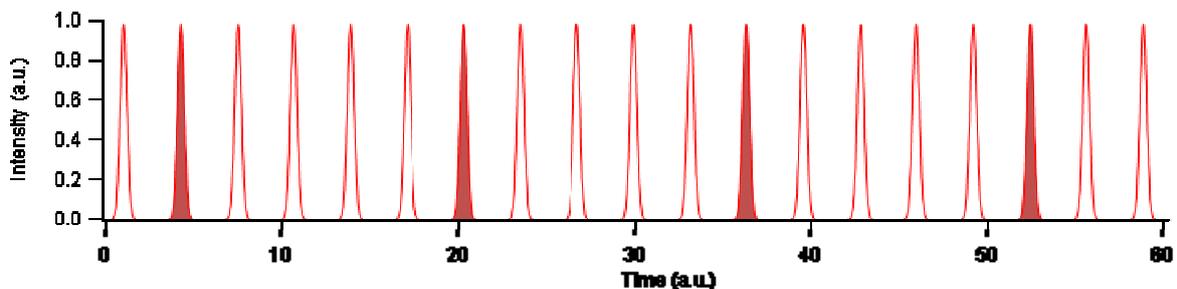


### 5.2.4 – Il criostato

Per effettuare misure nello stato superconduttivo è necessario portare il campione al di sotto della temperatura critica. Per fare questo si utilizza un criostato. Nel nostro caso si tratta del modello LT-3-110 della Helitran, che è un modello funzionante a ciclo aperto. Il raffreddamento si ottiene mediante un flusso di elio liquido (alla temperatura di ebollizione dell'elio, 4.2K) che è convogliato all'interno del portacampioni, realizzato in rame ad alta conducibilità termica. Il trasferimento dell'elio dal *dewar* avviene mediante un condotto coassiale: nella sezione più interna scorre l'elio che giunge all'interno del criostato vero e proprio, mentre nella sezione esterna è presente elio che funge da isolante termico. Con questo sistema si possono ottenere temperature minime di circa 10 K sul campione. La temperatura dello stesso è controllata e mantenuta ad un valore costante che si può preimpostare da un sistema di feedback termico, LakeShore 331, che si appoggia ad un elemento riscaldatore resistivo posto a contatto con il portacampioni. All'interno del criostato, dotato di una finestra ottica per il passaggio dei fasci laser, è mantenuto un vuoto di circa  $10^{-6}$  mbar, per migliorare l'isolamento termico. Questo vuoto non è sufficiente ad evitare che varie impurezze si depositino sulla superficie fredda del campione (fissato al dito freddo di rame mediante pasta d'argento), per cui, è stata prevista una finestra ottica davanti al campione stesso [t1].

### 5.3 – Il cavity-dumper

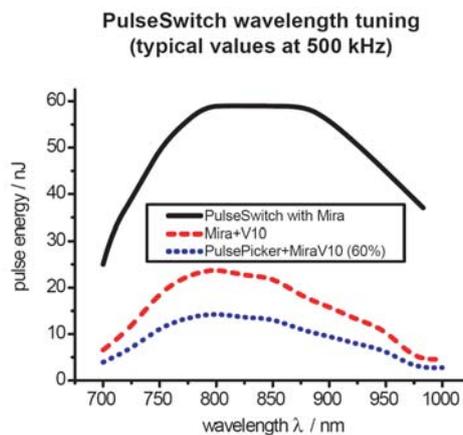
Componente chiave del sistema, permette di variare a piacere la frequenza di ripetizione (repetition rate) degli impulsi prodotti dall'oscillatore, di fatto permettendo lo svolgimento di questo esperimento, dal momento che si riescono a limitare gli effetti di riscaldamento medio che renderebbero altrimenti impossibile la misura.



Principio di funzionamento del cavity dumper. In questa configurazione, è estratto dalla cavità un impulso su 5 (1:5): il division rate sarebbe quindi pari a 5.

L'oscillatore ottico (Coherent Mira 900) è progettato per operare ad una frequenza di ripetizione fissata pari a 76 MHz; questa frequenza tuttavia può essere troppo alta nel caso in cui la dinamica di rilassamento si esaurisca in tempi maggiori (di 13.2 ns in questo caso). Un altro problema potrebbe essere quello già citato legato al riscaldamento medio. Infine, per alcuni esperimenti, è preferibile avere a disposizione una energia per impulso maggiore di quella ottenibile con un semplice oscillatore, come nel caso della generazione di armoniche attraverso effetti ottici non lineari. Per tutti questi motivi è stata considerata l'aggiunta di un cavity dumper al nostro sistema ottico.

Il cavity dumper, che è un dispositivo inserito nella cavità ottica dell'oscillatore, è preferibile ad un pulse picker, che invece è posto all'esterno della cavità, perché permette di incrementare l'energia per impulso disponibile. Entrambi i dispositivi consentono di variare a piacere il repetition rate del sistema, ma, mentre nel caso del pulse picker, che si limita a selezionare gli impulsi, si ha una perdita di circa il 40 % dell'energia per impulso, nel caso del cavity dumper si ha un considerevole guadagno di energia, spiegabile semplicemente con il fatto che gli impulsi rimasti in cavità continuano ad essere amplificati dal mezzo attivo. Con un pulse picker, gli impulsi non necessari vengono semplicemente scartati. Il cavity dumper, che è più complesso e costoso, risulta essere un dispositivo molto versatile. La figura seguente mostra il confronto tra il rendimento di un *cavity dumper* ed un *pulse picker*.

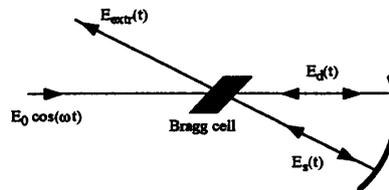


Il suo funzionamento è basato sull'effetto acusto-ottico, che consiste nella modulazione di densità, e quindi dell'indice di rifrazione, all'interno di un opportuno cristallo (*fused silica*), ottenuta grazie alla applicazione di un'onda acustica ad alta frequenza. Questa onda acustica è ottenuta applicando un segnale a radiofrequenza (RF) ad un trasduttore piezoelettrico cementato al cristallo. Un cristallo con tale modulazione delle proprietà ottiche si comporta come un reticolo di diffrazione per il fascio laser che lo attraversa. Utilizzando impulsi RF corti e sincronizzati con il treno di impulsi

dell'oscillatore, è possibile selezionare singoli impulsi laser, che vengono diffratti con efficienza  $\eta$ . Il primo ordine di diffrazione costituisce il segnale in uscita dalla cavità. Questo modo di estrarre gli impulsi è alternativo all'output coupler (OC) dell'oscillatore ( $T \sim 20\%$ ), che viene rimosso e sostituito da uno specchio completamente riflettente. A causa delle minori perdite che si hanno in questa nuova configurazione, l'energia immagazzinata all'interno della cavità è molto maggiore: per questo si ha un aumento dell'energia per impulso rispetto alla configurazione con OC. Per limitare possibili instabilità della cavità, si ha che la configurazione ottimale si ottiene limitando la potenza di pompa ad un valore di 4W.

L'elettronica del dispositivo comanda l'applicazione del segnale RF al cristallo, e per la sincronizzazione richiede in ingresso il segnale del treno di impulsi dell'oscillatore (seed): in questo modo si ha la certezza che la modulazione nel cristallo sia indotta contemporaneamente al passaggio di un impulso (in particolare, all'impulso che deve essere estratto).

Il cavity dumper in questione funziona a doppio passaggio [36], cioè, lo stesso impulso viene diffratto due volte, perché è fatto passare due volte attraverso il cristallo. Lo schema seguente mostra il cammino ottico degli impulsi attraverso la cella di Bragg: parte dell'impulso incidente prosegue (d, depleted pulse), il resto (s, scattered pulse) è diffratto ad un particolare angolo, che dipende dal passo della modulazione, con efficienza  $\eta$ .



La forma dell'impulso incidente è schematizzata come:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t)$$

dove  $E_0$  è l'involuppo dell'impulso dipendente dal tempo, e  $\omega$  la frequenza del laser. Lo scattering della luce a causa dell'onda acustica indotta provoca uno shift nella frequenza dell'impulso, uguale alla frequenza della modulazione RF. Le espressioni per l'impulso scatterato  $E_s$  e l'impulso svuotato  $E_d$  dopo il primo passaggio attraverso il cristallo sono:

$$E_s = \sqrt{\eta} E_0 \cos(\omega t + \Omega t + \phi)$$

$$E_d = \sqrt{1 - \eta} E_0 \cos(\omega t + \Omega t + \phi)$$

dove  $\Omega$  è la frequenza dell'impulso a RF e  $\phi$  la fase.

Dopo che l'impulso attraversa il cristallo per la seconda volta, il campo totale estratto, dato dalla somma dei due contributi di scattering, è dato da:

$$E_{out} = \sqrt{1-\eta}\sqrt{\eta}E_0[\cos(\omega t + \Omega t + \phi) + \cos(\omega t - \Omega t - \phi)]$$

Per cui l'intensità dell'impulso in uscita dal laser è:

$$I_{out} = 4\eta(1-\eta)|E_0|^2 \cos^2(\Omega t + \phi)$$

Si osserva che la fase  $\phi$  ha una importanza fondamentale nel determinare l'efficienza del processo, che aumenta se l'interferenza tra i due impulsi è costruttiva e diminuisce nel caso sia distruttiva. L'efficienza ottimale si ottiene quindi regolando la fase del segnale RF, che modifica la relazione di fase tra i due impulsi che si sovrappongono. Questa regolazione si trova sul pannello frontale del controller del cavity dumper.

## 5.4 – La generazione e l'utilizzo del supercontinuo

Questa sezione non vuole essere intesa come un capitolo teorico sui meccanismi che portano alla generazione del supercontinuo [per questo vedere t4, t4 ref. 13..18], quanto piuttosto un riassunto degli aspetti fondamentali e delle osservazioni effettuate.

### 5.4.1 – Introduzione: Fibre Microstrutturate

La generazione di un supercontinuo significa la produzione di uno spettro esteso in un largo intervallo spettrale, ottenuta mediante la propagazione di impulsi con alta potenza di picco in un mezzo con forti proprietà non-lineari. Questo fenomeno fu osservato per la prima volta nel 1970 da Alfano e Shapiro ([37], [38]). Lo sfruttamento di questi effetti è diventato sempre maggiore man mano che è aumentata la disponibilità di sorgenti laser in grado di produrre impulsi della durata inferiore al ps. La propagazione di impulsi di questo tipo in un mezzo non lineare può produrre un considerevole allargamento dello spettro, che appare come luce bianca nel caso lo spettro si estenda in tutto il visibile. Tale allargamento è fortemente dipendente dalle caratteristiche dell'impulso di partenza e dalla proprietà del mezzo non lineare.

In questo contesto, di fondamentale importanza si sono rivelate le cosiddette fibre fotoniche (PCF, *photonic crystal fiber*). Nelle fibre ottiche tradizionali, la propagazione della luce è ottenuta sfruttando il fenomeno della riflessione totale interna, che si ottiene perché la parte centrale – il *core* – ha indice di rifrazione leggermente maggiore di quella esterna – il *cladding* – a causa del fatto che il materiale che costituisce il core è drogato rispetto allo stesso materiale che forma il cladding. Nelle PCF, al contrario, la propagazione della luce è guidata da una forma modificata della riflessione totale interna, dovuta al fatto che l'indice di rifrazione efficace del cladding è minore rispetto a quello del core grazie ad una disposizione opportuna di fori che corrono nel cladding per tutta la lunghezza della fibra, di fatto abbassandone l'indice di rifrazione.

L'aspetto fondamentale di queste fibre è che, ingegnerizzando in modo opportuno la forma e la geometria di tali fori, è possibile modificare a piacimento le proprietà di dispersione (variazione della velocità di gruppo dell'onda in funzione della lunghezza d'onda della radiazione) del mezzo ottico. In particolare, spostando la lunghezza d'onda di zero dispersione del mezzo vicino alla lunghezza d'onda della radiazione di pompa, si ha che l'impulso rimane corto nel tempo, rendendo quasi costante l'intensità di picco dell'impulso durante la propagazione nella fibra (l'importanza dei fenomeni non lineari è proporzionale proprio all'intensità). In questo modo, è possibile utilizzare come sorgente un semplice oscillatore, senza dover ricorrere a sistemi amplificati. Al giorno d'oggi, le fibre maggiormente utilizzate sono quelle con zero dispersione ad una lunghezza d'onda vicina a quella degli oscillatori Ti:Sapphire (~800 nm).

Ci sono altri due aspetti degni di nota: il primo è il fatto che l'ingegnerizzazione delle proprietà ottiche può riguardare anche la lunghezza d'onda di cut-off per i modi di ordine maggiore o uguale a due, rendendo di fatto la fibra mono-modale a tutte le lunghezze d'onda di interesse, in modo da evitare la deformazione dell'impulso e la perdita di energia derivante dalla dispersione dei modi; il secondo aspetto riguarda il fatto che è possibile produrre fibre con core delle dimensioni di circa 1  $\mu\text{m}$ , aumentando l'importanza dei fenomeni non lineari (proporzionale all'intensità, dunque inversamente proporzionale alla cross-section (area trasversa) della fibra).

Il termine “photonic crystal fibre” deriva dal fatto che la struttura del cladding è simile a quella di alcuni cristalli, pur essendo tali fibre costruite con materiali non cristallini (in genere silice pura). Gli effetti non lineari delle fibre ottiche sono quindi legati alla suscettività non lineare del terzo ordine,  $\chi_3$ , dal momento che nei materiali isotropi come la silice, di cui le fibre sono costruite, la suscettività del secondo ordine  $\chi_2$  è nulla (così come tutte quelle di ordine pari).

### **5.4.2 – I Meccanismi responsabili della generazione del supercontinuo**

I meccanismi che contribuiscono alla generazione del supercontinuo sono essenzialmente quattro: automodulazione di fase (self phase modulation, SPM), scattering Raman, four wave mixing e fissione solitonica [4].

Riassumendo, si può dire che la SPM deriva dal fatto che l'indice di rifrazione non lineare di un mezzo dipende dal profilo temporale dell'intensità dell'impulso, e ciò produce la formazione di nuove componenti spettrali (per il fatto che le varie componenti spettrali dell'impulso di pompa subiscono una modulazione di fase) con il conseguente allargamento dello spettro; in particolare, si può dimostrare che l'allargamento dello spettro è inversamente proporzionale alla durata dell'impulso. Lo scattering Raman consiste nell'interazione di un fotone dell'impulso di pompa con un quanto di vibrazione del reticolo del mezzo, con lo scambio di energia che produce la generazione di due fotoni, uno con frequenza maggiore rispetto l'impulso di pompa (anti-Stokes), uno con frequenza minore (Stokes); se questi fotoni si trovano all'interno dello spettro del segnale di pompa, si ha una amplificazione del segnale (scattering Raman stimolato). Il four-wave-mixing è un processo non lineare (del terzo ordine) di ricombinazione di tre onde, grazie al quale tre fotoni sono annichilati in un terzo che avrà frequenza diversa (deve comunque essere rispettata la condizione di phase matching sui vettori d'onda). Infine, la fissione solitonica è un processo del quale si deve tenere conto a causa del fatto che le proprietà del supercontinuo sono generalmente diverse da quelle previste considerando esclusivamente la SPM come unico meccanismo di generazione. Questo processo produce un allargamento dello spettro a causa della scissione di solitoni di ordine maggiore al primo in solitoni del primo ordine (fondamentali), con la generazione di una radiazione non solitonica spostata nel blu.

### **5.4.3 – Caratteristiche della fibra**

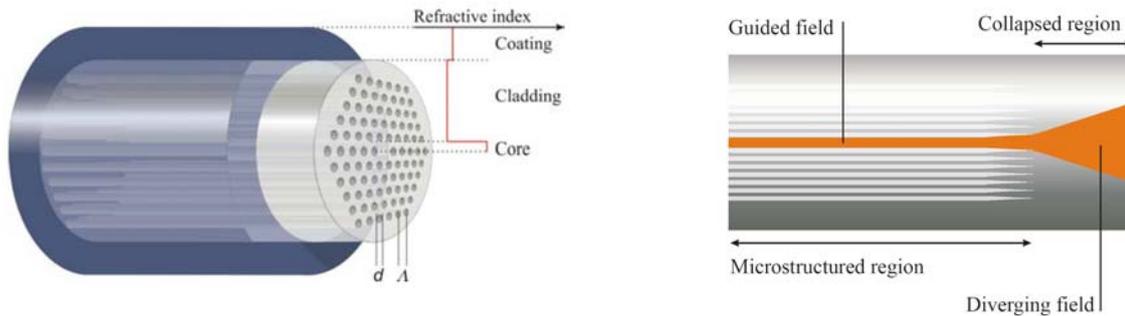
In questa sezione sono riportate le caratteristiche della fibra microstrutturata utilizzata [39].

Si tratta del modello FemtoWhite 800 prodotto dalla Crystal Fibre. Il dispositivo si presenta come un cilindro metallico al cui interno è contenuta la fibra vera e propria. L'housing metallico serve a garantire durata e stabilità al componente. Questa fibra ha un core pieno ed una serie di fori circolari disposti attorno ad esso, che si propagano per tutta la lunghezza della fibra. La lunghezza di cut-off

per la propagazione di modi di ordine superiore al primo è uguale a 650 nm. Questa fibra ha la caratteristica di mantenere inalterato lo stato di polarizzazione (lineare) incidente.

La fibra è lunga 12 cm, ed il core della fibra ha un diametro di 1.8  $\mu\text{m}$ . Le estremità della fibra sono espanse fino ad un diametro di circa 30  $\mu\text{m}$ : ciò assicura un più semplice accoppiamento della fibra con la radiazione incidente, ed innalza la soglia di danneggiamento della stessa (maggiore di 10 nJ/pulse). Si ricorda che l'efficienza degli effetti non lineari è proporzionale all'intensità di picco presente nel nucleo, con l'intensità che è inversamente proporzionale all'area del nucleo stesso. Da ciò si capisce l'importanza del fatto di riuscire a produrre fibre dal core così piccolo. L'apertura numerica della fibra è 0.27, e per un buon accoppiamento il fascio in ingresso deve essere focalizzato in modo da avere una apertura numerica (ampiezza del cono di luce) possibilmente minore, per evitare eccessive perdite di energia. Nel nostro caso, la focalizzazione è stata ottenuta attraverso una lente asferica.

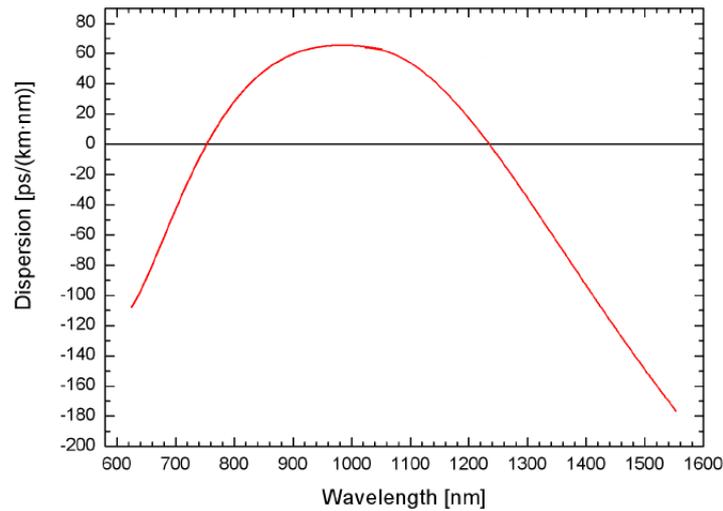
Le immagini seguenti schematizzano, rispettivamente, la struttura della fibra, in sezione (d: diametro dei fori;  $\Lambda$ : passo dei fori), ed il collasso della stessa verso le estremità.



Con i valori tipicamente utilizzati nell'esperimento (repetition rate 543 kHz, potenza in ingresso 5 mW, ovvero 9.2 nJ/pulse), si ha che l'intensità di picco nella fibra (120 fs di fwhm per l'impulso) è uguale a 3 TW/cm<sup>2</sup>.

La lunghezza d'onda di zero dispersione di questa fibra si trova a 750 nm (il grafico sotto indica la dispersione in tutto lo spettro), per cui con un impulso di pompa ad 800 nm la fibra lavora in regime di dispersione anomala. La dispersione è definita come:

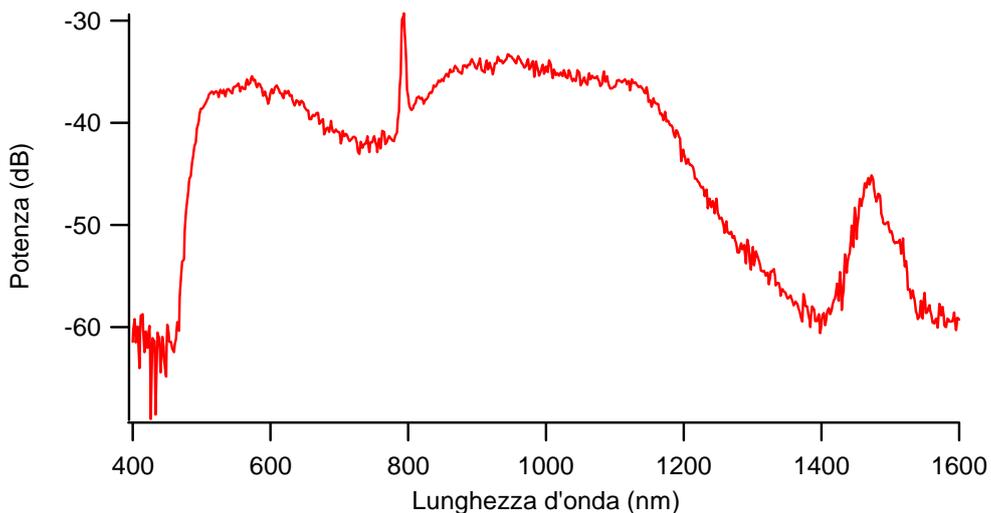
$$D = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \beta_2, \text{ essendo } \beta_2 = \frac{1}{c} \left( 2 \frac{dn}{d\omega} + \omega \frac{d^2n}{d\omega^2} \right)$$



#### 5.4.4 – Utilizzo del SC

In questa sezione sono riportate le proprietà della fibra che sono state misurate, oltre ad alcune precauzioni necessarie per l'utilizzo della stessa.

Il grafico seguente mostra lo spettro ottenuto con repetition rate pari a 543 kHz e potenza in ingresso di 5 mW.



Di questo spettro non è nota la struttura temporale, ovvero, la distribuzione nel tempo delle varie lunghezze d'onda, rispetto al tempo  $t=0$  dell'arrivo dell'impulso di pompa ad 800 nm. La misura riportata infatti è ottenuta attraverso uno spettrometro che lavora integrando molti impulsi laser.

Per determinare la struttura temporale dello spettro è necessario effettuare una misura risolta in tempo. Il metodo comunemente utilizzato per questo scopo è quello che sfrutta l'effetto Kerr nell'acqua. In particolare, questa tecnica consiste nello sfruttare il carattere polare dell'acqua. Due fasci, uno di pompa (infrarosso) ed uno di probe (il supercontinuo, in questo caso), vengono focalizzati nello stesso punto in una provetta contenente acqua. Il fascio di probe è inserito tra due polarizzatori incrociati tra i quali è presente la provetta, in modo che in condizioni normali non ci sia alcun passaggio di luce. Dopo il secondo polarizzatore, la luce è dispersa e focalizzata sull'array di fotodiodi già utilizzato oppure è accoppiata in una fibra ottica ed analizzata con uno spettrometro. L'impulso di pompa ha lo scopo di polarizzare l'acqua, inducendo una rotazione di polarizzazione del fascio di probe. Ciò ovviamente si verifica esclusivamente quando i due impulsi sono presenti nello stesso istante temporale. Supponendo allora che l'impulso di pompa sia più corto di quello SC di probe e variando il ritardo della pompa rispetto quest'ultimo, si possono analizzare le componenti di spettro SC in funzione del loro ritardo rispetto all'impulso di pompa, portandole verso l'analizzatore dal momento che se ne è ruotata la polarizzazione. Così facendo, si è in grado di ricostruire la struttura temporale dell'impulso SC creando una mappa tridimensionale nella quale l'intensità (lungo z) dello spettro è riportata in funzione della lunghezza d'onda e del ritardo pump-probe. Nel nostro caso tuttavia questa tecnica non è implementabile, dal momento che non si ha a disposizione una sufficiente energia per impulso per indurre una polarizzazione dell'acqua tale da consentire il passaggio di una intensità di probe misurabile. Il segnale infatti è coperto da rumore dovuto a scattering della pompa. Per questo, si è scelto di utilizzare una tecnica di generazione di frequenza somma utilizzando un cristallo non lineare (BBO), tra la pompa e la porzione di probe in condizioni di phase-matching, in funzione del ritardo temporale tra pump e probe. I dettagli relativi a questa tecnica ed i risultati della caratterizzazione dell'impulso supercontinuo sono presentati nella sezione 6.3.

Per effettuare questo esperimento, è necessario essere certi della sovrapposizione spaziale e temporale dei due fasci. La prima si ottiene mediante una telecamera sovrapponendo i due spot sulla superficie del cristallo non lineare. La coincidenza temporale della componente a 800 nm che attraversa la fibra è stata trovata (osservando la generazione di seconda armonica su un cristallo non lineare BBO in phase matching per  $\lambda=800$  nm) mediante uno scan lungo della slitta che controlla il delay pump-probe rispetto alla posizione di coincidenza senza la fibra non lineare inserita lungo il percorso ottico. La fibra è lunga 12 cm, e la coincidenza è ritrovata anticipando la pompa di 6.1216 cm (463000 passi della slitta): da un semplice calcolo, si ricava l'indice di rifrazione della fibra, pari a  $n=1.51$ . La caratterizzazione degli impulsi laser è presentata nella sezione 5.6.

## 5.5 – Implementazione del sistema di scansione ad array di fotodiodi

Questa sezione contiene una descrizione dettagliata del sistema di array di fotodiodi che è stato costruito in questo lavoro di tesi. Il paragrafo è diviso in quattro sezioni: la prima è una descrizione del principio di funzionamento del sistema; la seconda comprende i dati tecnici relativi ai fotodiodi utilizzati; la terza è invece una descrizione tecnica della parte elettronica costruita; la quarta infine è relativa alla caratterizzazione del sistema (risoluzione spettrale ottenuta e rapporto s/n del sistema).

### 5.5.1 – Principio di funzionamento

Il sistema che è stato realizzato ha lo scopo di acquisire – con la maggiore velocità di acquisizione possibile ed introducendo la minore quantità possibile di rumore – una porzione di spettro che è stata dispersa in qualche modo sulla superficie dell’array lineare, composto da un numero (128 nel nostro caso) di fotodiodi affiancati l’uno all’altro.

La circuiteria elettronica dei fotodiodi ha lo scopo di scandire singolarmente i pixel dell’array e di convertire in tensione la carica liberata in ogni fotodiodo, sotto forma di carica liberata in ciascuno di essi nell’interazione del mezzo (silicio) con la radiazione elettromagnetica incidente.

Esistono due parametri di tempo fondamentali che caratterizzano questo processo: il rate di scansione ed il tempo di integrazione. Il primo indica la velocità (frequenza) alla quale i singoli pixel sono scanditi, e quindi indica la velocità minima alla quale i dati in uscita devono essere acquisiti (supponendo un punto per ogni pixel). Il secondo indica invece il tempo che intercorre tra due scansioni dei pixel (che provocano lo svuotamento della carica accumulata), ed è quindi uguale al tempo di accumulo della carica nei fotodiodi.

Nel nostro caso, la velocità di scansione è quella massima possibile, 2 MHz, per cui la lettura dei 128 pixel si conclude in 64  $\mu$ s. Il tempo di integrazione deve essere maggiore di questo tempo, per cui la raccolta degli spettri deve necessariamente avvenire a frequenze inferiori ai 15.625 kHz. Il nostro sistema laser è basato su un oscillatore al Ti:Sapphire con cavity dumper, per cui sarebbe in linea di principio possibile abbassare la frequenza di ripetizione degli impulsi ad un valore inferiore di quello indicato. Il problema è che lavorando in “single-shot” non si avrebbe a disposizione un

segnale sufficiente per la lettura. Dunque, è obbligatorio lavorare in modo “integrato”, cioè, fare in modo che ogni spettro acquisito derivi dall’interazione di un numero  $n$  di impulsi – selezionabile – con il campione.

Il tempo di integrazione è quindi l’unità di tempo base dell’esperimento, e dipende dalla frequenza di ripetizione che si è scelta per il laser e dal numero di impulsi che si è deciso di integrare (e deve risultare maggiore di 64  $\mu$ s). La parte di elettronica costruita, oltre a fornire il clock ai fotodiodi necessario alla scansione dei pixel, produce un impulso la cui frequenza è uguale all’inverso del tempo di integrazione. Questi impulsi sono ottenuti contando un numero  $n$  di impulsi prodotti dal laser, e sono inviati sia ai fotodiodi, sia alle schede di acquisizione. Alla descrizione dettagliata dell’elettronica è dedicata una apposita sezione.

L’applicazione di questo sistema ad un esperimento di pump&probe, nel quale è richiesto di conoscere (supponendo di misurare la riflettività  $R$  del sample) la variazione di riflettività del sistema indotta da una perturbazione dello stesso prodotta dall’impulso di pompa, richiede che la lettura del segnale sia effettuata nei due possibili stati (pompa accesa – pompa spenta), e di questi venga calcolata la differenza.

Qui si apre il problema più grande che è stato affrontato. Innanzitutto è esclusa la possibilità di utilizzo di un lock-in allo scopo, perché il segnale letto ora è un treno di 128 impulsi per volta, che il lock-in non è in grado di trattare. Si deve quindi utilizzare una tecnica meno sofisticata, che è poi quella a cui si è già accennato, di sottrarre gli spettri con e senza interazione. Questa tecnica è meno sofisticata perché il lock-in, che pure lavora con questo schema di funzionamento, ha in più la capacità di estrarre dal segnale la sola componente modulata alla frequenza di riferimento. Qui invece non si ha questa possibilità (esempio: se ci fosse un segnale di rumore solo in una delle due condizioni, con il lock-in verrebbe soppresso, mentre con il metodo delle differenze no). Per quanto riguarda la modulazione, si è già detto che questa deve essere – e non si può fare altrimenti – a bassa frequenza, sia per problemi di lag dei fotodiodi [vedi Hamamatsu pag. 21], sia per problemi di sincronizzazione tra la scheda di acquisizione veloce (digitalizzatore) e la scheda normale. A causa di tutto ciò, la modulazione non può avvenire con un PEM inserito tra due polarizzatori (la modulazione in questo caso è fissata a 100 kHz), ma deve essere introdotta con un chopper meccanico, fatto funzionare tra i 10 ed i 20 Hz (questo dipende da quante acquisizioni si riescono a fare in ogni ciclo di modulazione, per cui, in ultima analisi, dipende dal tempo di integrazione).

In particolare, la modulazione introdotta dal chopper nel fascio di pompa è stata “digitalizzata” con un fotodiodo (sul quale è focalizzato un riflesso del fascio di pompa) acquisito mediante una scheda di acquisizione NI 6221 (M-series). Il fatto di non aver acquisito direttamente il riferimento prodotto dal chopper è perché tale segnale ha una fase rispetto al segnale effettivamente modulato (ciò è dovuto al fatto che le posizioni rispetto alla ruota del chopper del fascio laser e del riferimento interno al chopper non sono in generale in punti che si trovano sullo stesso diametro). La digitalizzazione consiste nell’assegnare ai punti nei quali il segnale di pompa è attivo il valore +1, ai punti nei quali il segnale di pompa è spento il valore -1, ed ai punti che si trovano nei passaggi di stato il valore 0. Questi valori sono raccolti in un vettore di “parità”.

Come già accennato, è stato previsto un secondo array per monitorare fluttuazioni di intensità del laser che non è possibile trascurare a causa della lentezza della scansione; il segnale dei due fotodiodi è acquisito contemporaneamente, e subito ne è fatto il rapporto.

Per l’acquisizione via PC degli spettri sono impiegate due schede prodotte da NI: un digitalizzatore veloce (modello 5922, che ha risoluzione di 20 bit ( $\sim 10^6$ ) alla frequenza di acquisizione di 2 MS/s) utilizzato per acquisire i 128 pixel di ciascun array, ed una scheda 6221 utilizzata per acquisire il vettore di stato del chopper (due punti per ciascuno spettro – 128 punti – acquisito dall’altra scheda). L’inizio di ciascun evento di acquisizione (degli spettri dei due array e del contemporaneo stato della modulazione) è comandato dal segnale di start generato dall’elettronica (a frequenza uguale al tempo di integrazione). Tale segnale funge da trigger per entrambe le schede. La NI 5922 è programmata per acquisire 128 punti a 2 MS/s dopo l’arrivo del trigger, la NI 6221 invece è programmata per acquisire due punti (di cui è calcolata la media) dopo l’arrivo del trigger, alla frequenza di clock interna.

Il procedimento di acquisizione consiste nella ripetizione della procedura descritta sopra un numero  $m$  di volte compreso tra 2000 e 10000, ovvero, consiste nell’acquisizione di  $m$  spettri per ciascun canale e di un vettore di  $m$  punti che indica lo stato della modulazione relativo agli spettri acquisiti. Gli spettri sono collezionati in una matrice di dimensione  $128 \times 2m$ . Questa procedura è infine ripetuta per ogni delay pump-probe desiderato, ottenuto movimentando la slitta.

Il trattamento dei dati acquisiti è il seguente: gli spettri acquisiti sono innanzitutto rapportati due a due (sono infatti relativi ai due canali), quindi, dal vettore di stato della modulazione si estrae il numero minimo ( $=a$ ) di spettri tra quelli con pompa e senza pompa (insieme alla posizione nel vettore): si considerano allora  $a$  spettri con pompa ed  $a$  spettri senza pompa; questi ultimi sono

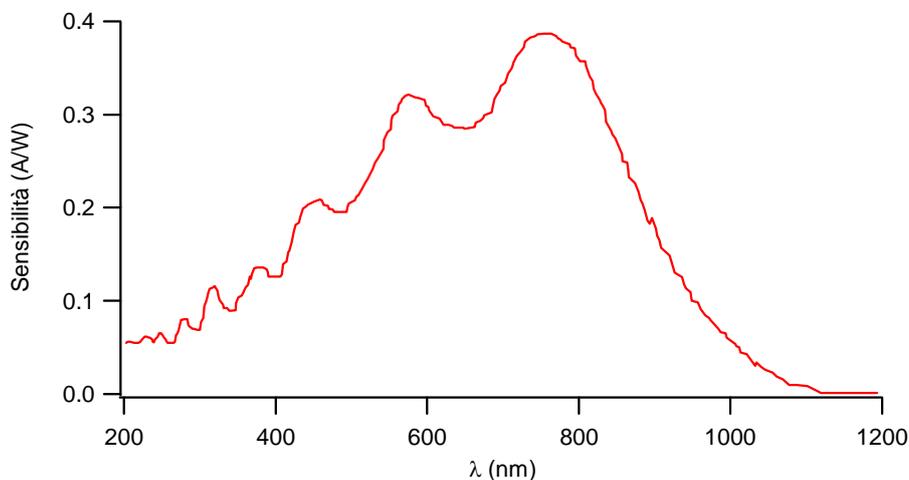
moltiplicati per -1, quindi di tutti si fa la somma algebrica e si divide per  $a$ , ottenendo uno spettro medio che indica la variazione di riflettività indotta dall'interazione, ad un ritardo pump-probe fissato. Ciascuno di questi spettri è ottenuto con un tempo di acquisizione totale variabile dai 2 ai 5 secondi.

L'acquisizione ed il trattamento dei dati è effettuato attraverso un programma sviluppato in ambiente NI LabView (versione 7.1).

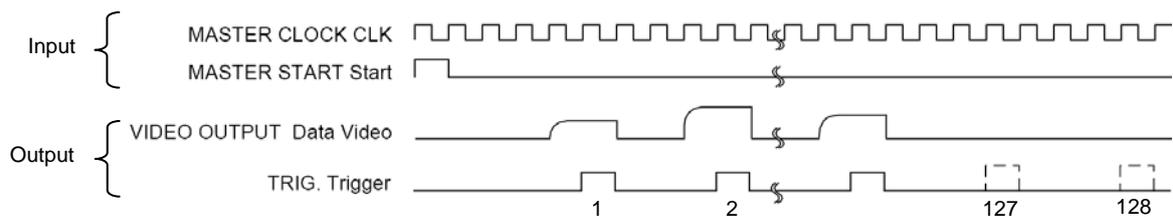
### 5.5.2 – Dati tecnici

Questa sezione contiene un riassunto delle caratteristiche degli array e della loro elettronica di controllo, entrambi prodotti da Hamamatsu [40].

Il modello di array utilizzato è l'S8380-128Q. Si tratta di un array lineare di 128 pixel, ciascuno dei quali è alto 2.5 mm e largo 50  $\mu\text{m}$  (di cui 45  $\mu\text{m}$  di area effettivamente sensibile). La carica di saturazione è pari a 50 pC per ogni elemento, mentre la lunghezza d'onda di massima efficienza è 750 nm. L'area sensibile è protetta da una finestra ottica in quarzo. Questo tipo di array fornisce in output un segnale proporzionale alla carica accumulata in ogni fotodiode (current-output-type), che viene poi trattata dalla scheda di controllo. Sotto è riportata la curva di risposta in funzione della lunghezza d'onda. Come si può notare, la sensibilità arriva fino ai 1000 nm. È comunque opportuno notare che, utilizzando i due array in modalità "rapporto", la curva di risposta degli stessi diventa ininfluente a causa della normalizzazione.



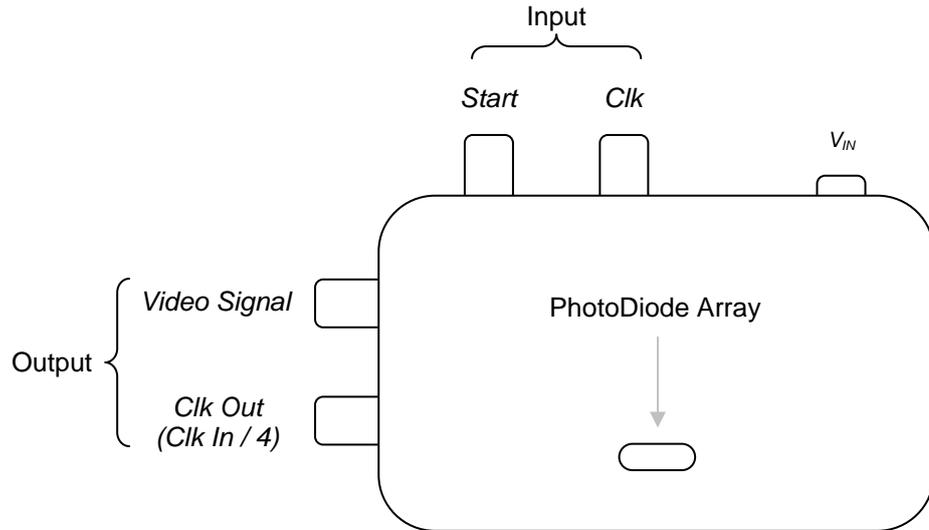
Il circuito di controllo è il C7883. La caratteristica peculiare di questo driver è l'alta velocità di funzionamento (fino a 2 MHz), che è stata preferita alla maggiore precisione di funzionamento che contraddistingue il modello C7884. Entrambi questi controller sono progettati per pilotare gli array con output in corrente; il primo converte tale corrente in un segnale in tensione il cui picco è proporzionale alla corrente; il secondo invece si limita ad integrare il segnale in corrente. Per funzionare, il controller C7883 necessita di una tensione continua stabilizzata a 12 V e di due segnali, il clock e lo start. Questi devono essere tra loro sincronizzati, ovvero, devono avere una relazione di fase fissata. A questo pensa l'elettronica che è stata costruita. Il controller fornisce in uscita il segnale video, che corrisponde alla lettura dei fotodiodi, ed un trigger, che è sincrono alla scansione dei pixel. È importante notare che il circuito deve essere pilotato ad una frequenza che sia il quadruplo della frequenza effettiva di scansione che si vuole utilizzare, per cui nel nostro caso il segnale di clock sarà ad 8 MHz. Sotto è riportato lo schema dei tempi di funzionamento dei controller.



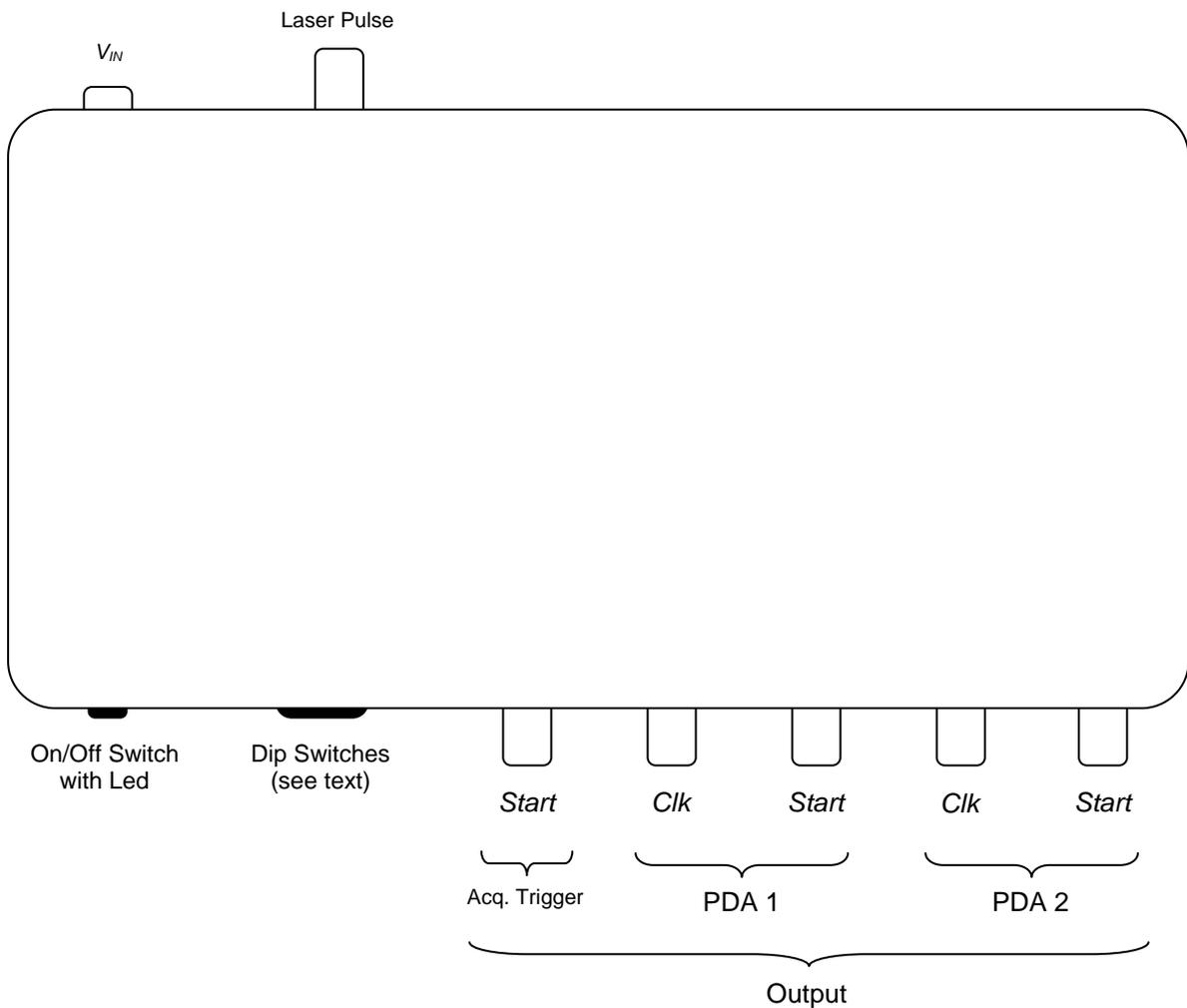
### 5.5.3 – Circuito elettronico

Questa sezione contiene una descrizione dell'elettronica di comando che è stata realizzata, e che serve a fornire ai fotodiodi i timings necessari al funzionamento.

Innanzitutto è riportata la funzione dei vari connettori presenti sul contenitore che racchiude l'array e l'elettronica di controllo: la parte superiore contiene i tre ingressi: i segnali di Start e Clock (BNC) e l'alimentazione. Il lato sinistro contiene invece le uscite: il segnale video ed il trigger sincrono alla scansione dei pixel (BNC). Le masse dei segnali di clock (masse digitali) sono e devono rimanere separate dalla massa del segnale video, per evitare interferenze. Dietro l'apertura frontale è presente l'array, la cui area attiva è di 6.4x2.5 mm.



Quindi è riportata la funzione dei connettori presenti sul box che contiene l'elettronica di generazione dei segnali.

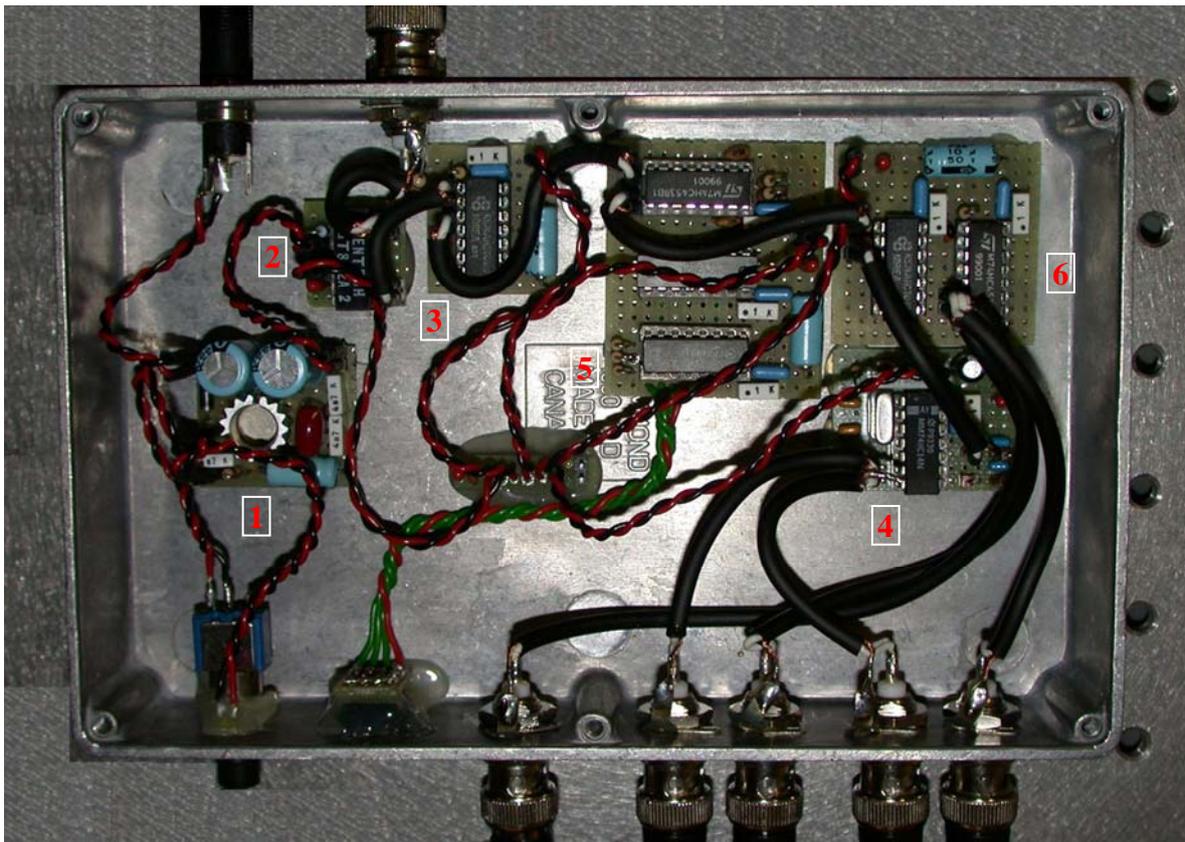


Sul lato anteriore, da sinistra verso destra, sono presenti: l'interruttore di alimentazione e relativo led (giallo) di stato; un blocco di 4 dip-switch (dei quali solo i primi tre sono attivi) che permette di selezionare il numero  $n$  di impulsi laser integrati da ogni fotodiodo (la funzione è indicata nella tabella sotto); un connettore BNC che è il trigger di inizio acquisizione da collegare alle schede di acquisizione; due coppie di BNC (elettricamente identiche) che sono i segnali rispettivamente di Clock e di Start per i due array. Sul lato posteriore, sono presenti invece il connettore di alimentazione (12 V in continua, assorbimento massimo 100 mA) ed un BNC al quale va collegato l'output del cavity dumper, ovvero, un segnale sincrono agli impulsi in uscita dal laser.

Lo schema dei collegamenti è semplice: attraverso cavi BNC (per i segnali Clk è bene che il cavo sia il più corto possibile, comunque, non più lungo di 1 metro) si collegano le due coppie di BNC ai corrispondenti ingressi degli array; il trigger del laser si collega all'ingresso sul lato posteriore; infine, alla scheda digitalizzatrice si collega il trigger di acquisizione al trigger digitale (DIN) ed il segnale video degli array ai due canali Ch0, Ch1.

Il segnale di trigger in uscita dagli array rimane inutilizzato in quanto la scheda NI5922 non permette di essere sincronizzata dall'esterno. L'unica precauzione nell'uso degli array raccomandata da Hamamatsu è quella di non applicare segnali di clock in ingresso agli array se questi non sono alimentati, per prevenire danni all'elettronica. I segnali di clock forniti agli array devono avere una ampiezza massima di 5 V (TTL).

A questo punto si dà una breve descrizione del funzionamento (a blocchi) del generatore di segnali costruito, in modo che possa essere eventualmente modificato. Per questa descrizione si fa riferimento alla foto sotto, con i vari componenti numerati.



1. Questo circuito è il modulo di alimentazione: fornisce in uscita 5 V stabilizzati che servono ad alimentare tutti gli altri moduli. È protetto contro le inversioni di polarità.
2. Si tratta di un reed che, quando il dispositivo è spento, isola il segnale di trigger proveniente dal laser, in modo da non danneggiare l'elettronica.
3. Questo modulo serve ad amplificare l'impulso di trigger proveniente dal laser, la cui intensità è debole e la cui durata (circa 4 ns) è troppo breve perché tale segnale possa essere trattato dai moduli successivi. È basato sulla porta logica AND SN74AHCT08.
4. Si tratta del generatore di clock ad 8 MHz (tarato ai 100 Hz) che viene inviato agli array. L'oscillatore è basato su un cristallo di quarzo, la cui risonanza è amplificata dalla porta NOT (con Trigger di Schmitt) MM74HC14N. Parte del segnale ad 8 MHz è inviato al modulo 6 per la sincronizzazione con l'impulso di start.
5. Questo circuito è quello che serve a contare gli impulsi prodotti dal laser. Riceve in input il segnale del laser amplificato dal modulo 3. Contiene tre circuiti integrati: un multivibratore M74HC4538B; il contatore binario a 12 stage MM74HC4040 (può dividere la frequenza in ingresso per  $n=2^k$ ,  $k=1..12$ , cioè, da 2 a 4096 su 12 diverse uscite); lo switch elettronico MC14051B, che collega 8 terminali ad uno solo in ingresso oppure in uscita; è utilizzato per selezionare quale divisore  $n$  utilizzare. Sono stati scelti  $n$  uguali a: 1 (=single shot), 2, 4, 16, 64,

256, 1024, 4096. La corrispondenza tra impostazione dei dip-switch e divisore selezionato è illustrata nella tabella sotto. Il funzionamento di questo modulo è il seguente: il segnale entra in una delle due porte del multivibratore, che produce in uscita un impulso della durata di circa 200 ns. Ciò serve a produrre un impulso di durata ben definita e compatibile con i componenti successivi, e, soprattutto, a sopprimere un doppio impulso che entra nell'elettronica a causa di riflessioni del segnale nel cavo. Il multivibratore infatti tiene conto solo del primo impulso e trascura tutto quanto gli è fornito in input in questo caso per i successivi 200 ns (nei quali è compresa la riflessione). Questo impulso entra nell'ingresso del contatore, che sulle 12 uscite produce 12 frequenze divise per l'n indicato. Queste hanno duty cycle del 50 %. Agli 8 ingressi dello switch sono collegate la frequenza base e le altre indicate sopra; infine, l'uscita dello switch rientra nella seconda porta del multivibratore che riduce la durata dell'impulso ad un valore costante di circa 200 ns. Questo segnale costituisce il segnale di start per l'acquisizione delle schede e per l'inizio della scansione dei fotodiodi; avendo una frequenza divisa per  $n=2^k$  rispetto alla frequenza di ripetizione degli impulsi del laser, fa in modo che ogni scansione sia l'acquisizione integrata dell'effetto di n impulsi.

6. Questo modulo effettua la sincronizzazione di fase tra il segnale di clock ed il segnale di inizio scansione. Riceve in ingresso il clock ad 8 Mhz ed il segnale di start, mentre le uscite sono collegate ai BNC frontali da collegare agli array ed alle schede di acquisizione. Il circuito è basato sulla porta logica AND SN74AHCT08 e sul multivibratore M74HC4538B. Il principio di funzionamento può essere spiegato come segue: nei due ingressi della porta AND entrano i segnali di clock e start; l'uscita è attiva quando entrambi sono contemporaneamente presenti. Questo output è formato da diversi impulsi, dato che il periodo del clock ad 8 MHz (62.5 ns) è minore dei 200 ns dell'impulso di start. Il primo impulso però si ha quando i due segnali sono entrambi presenti. Questo segnale è inviato ad una porta del multivibratore, stavolta programmato per formare impulsi della durata di 250 ns: si ottiene così un singolo impulso della durata di 250 ns che inizia con relazione di fase fissata rispetto al segnale di clock ad 8 MHz, che costituisce il segnale di start sincronizzato come richiesto.

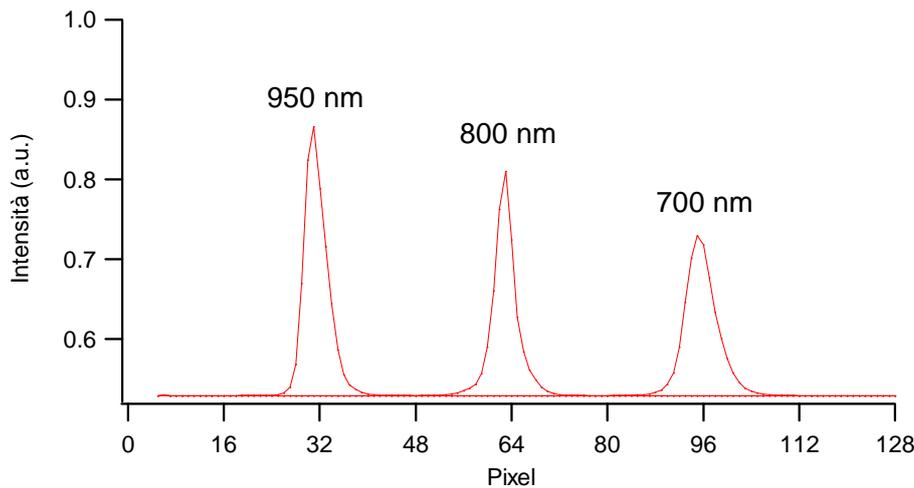
Stato Switch (0=Off, 1=On)	Divisore (n)
000	1
001	2
010	4
011	16
100	64
101	256
110	1024
111	4096

Schema per l'impostazione dei vari divisori

### 5.5.4 – Caratterizzazione del sistema

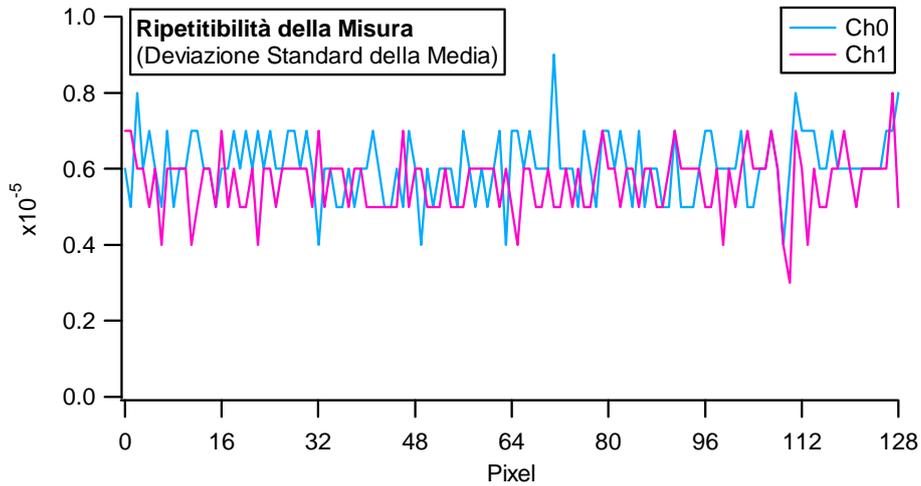
Questa sezione contiene una serie di misure volte a caratterizzare il sistema, sia dal punto di vista della risoluzione spettrale, sia dal punto di vista del rapporto s/n. È presentato inoltre il risultato dell'acquisizione dello spettro supercontinuo prodotto dalla fibra non lineare mediante l'array.

Il grafico seguente mostra il risultato della dispersione dello spettro supercontinuo sull'array di fotodiodi. Per evidenziare le singole lunghezze d'onda, sono stati impiegati, in modo successivo, tre filtri interferenziali, rispettivamente con lunghezza d'onda centrale di 700, 800, 950 nm. La fwhm dichiarata dal costruttore (ThorLabs) per lo spettro trasmesso è pari a 10 nm. La tolleranza su questi valori (sia quelli centrali, sia le risoluzioni) è pari a  $\pm 2$  nm. La lunghezza d'onda di 800 nm è dispersa al centro dell'array.



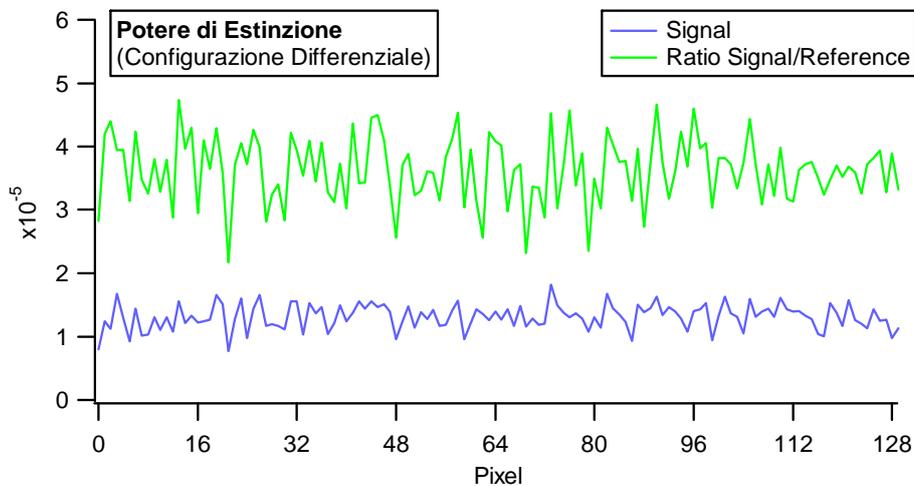
La stima della risoluzione spettrale è stata effettuata a partire dalla distanza in pixel tra le posizioni dei massimi dello spettro, ed è divisa in due regioni. Infatti, in perfetto accordo con le simulazioni in 5.2.3, la zona di spettro a lunghezza d'onda minore di 800 nm risulta maggiormente dispersa rispetto alla zona a lunghezze d'onda maggiori. In particolare, sia la regione di spettro larga 100 nm tra 700 ed 800 nm, sia la regione di spettro larga 150 nm tra 800 e 950 nm, sono disperse in 32 pixel: ciò vuol dire che nella prima zona la risoluzione sarà di circa 3.3 nm/pixel, mentre nella seconda di circa 5 nm/pixel. Ovviamente la transizione è graduale. Dalle simulazioni, risulta infatti che entrambe le regioni di spettro sono disperse in modo da coprire la stessa distanza sull'array, di circa 2 mm ciascuna. Per quanto riguarda i tre picchi, ciascuno dei quali ha un contenuto spettrale di 10 nm, si ha il seguente risultato: 700 nm: 5.7 pixel; 800 nm: 3.8 pixel; 950 nm: 4.18 pixel.

Per quanto riguarda la risoluzione di misura, sono state svolte due prove che analizzano due aspetti complementari. Il primo riguarda la ripetibilità di una stessa misura, ed è stata realizzata ripetendo 10 volte una acquisizione, che consiste a sua volta di 1000 spettri mediati; del risultato delle 10 acquisizioni è stata calcolata la deviazione standard, per entrambi i canali, che è riportata sotto:



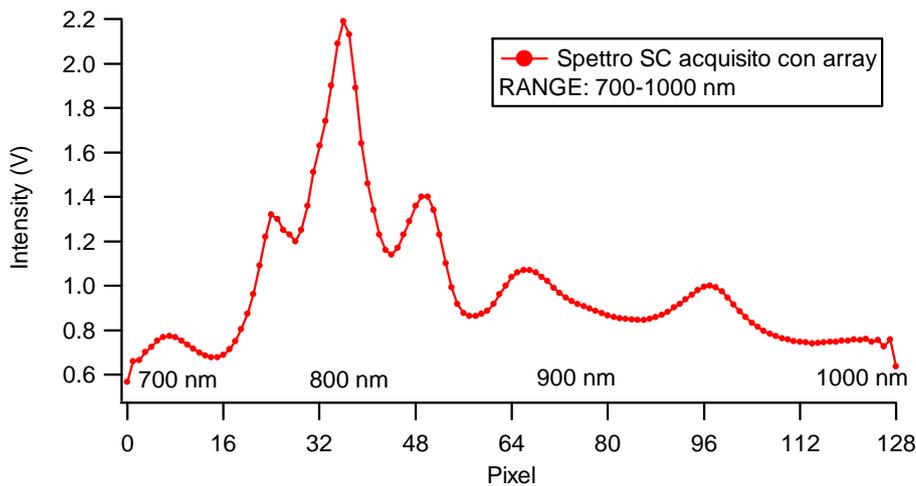
Come si può osservare, l'errore, per entrambi i canali, è pari a circa  $6 \cdot 10^{-6}$ , con una fluttuazione di circa  $2 \cdot 10^{-6}$ .

La seconda prova invece è volta a dimostrare la capacità di estinzione del meccanismo differenziale. In questa prova non esiste interazione tra pump e probe, per cui il risultato che ci si attende è zero, per tutti i pixel. In questo caso, sono riportati i risultati relativi all'array di segnale ed al rapporto tra i due array.



Come si può notare, sia il valore di estinzione, sia la fluttuazione dello stesso, sono diversi nei due casi. In questo caso l'errore si può stimare come la differenza del valore misurato rispetto allo zero, che è il valore atteso: nel caso di un singolo array, il potere di estinzione è circa  $1 \cdot 10^{-5}$ ; nel caso di rapporto tra due array, il potere di estinzione scende a circa  $4 \cdot 10^{-5}$ , con le fluttuazioni attorno a tali valori che scalano di conseguenza. Questo comportamento suggerisce una riflessione: utilizzare un array di riferimento, che inevitabilmente comporta l'introduzione di rumori dovuti all'elettronica ed alla acquisizione, ha senso soltanto se il segnale che si sta monitorando ha grandi fluttuazioni di intensità; viceversa, se il segnale è piuttosto stabile, si rischia soltanto di peggiorare le cose.

Infine, è presentato lo spettro supercontinuo prodotto dalla fibra, come è acquisito dagli array di fotodiodi. In questo caso, si è analizzata la porzione di spettro compresa tra i 700 ed i 1000 nm, che è la stessa utilizzata nelle misure sul superconduttore con spettro supercontinuo.

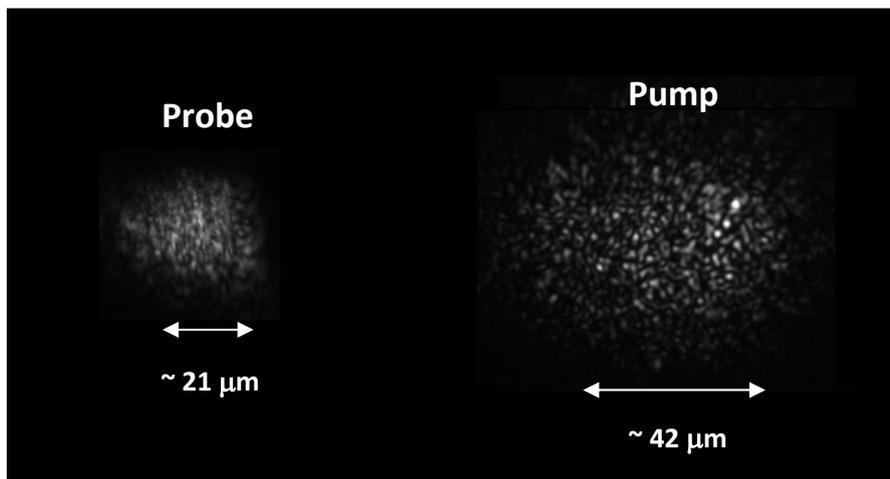


Questa figura richiede alcune precisazioni: innanzitutto, la scala delle lunghezze d'onda non è lineare, dal momento che la dispersione della radiazione è stata ottenuta utilizzando un prisma. Per legare in modo univoco ogni pixel dell'array ad un intervallo di lunghezze d'onda, è necessario considerare le relazioni di dispersione presentate nella sezione 5.2.3. Inoltre, lo spettro acquisito appare piuttosto diverso da quello ottenuto con lo spettrometro. A questo proposito, oltre alla scala diversa (logaritmica nel caso dello spettrometro), per le misure effettuate con l'array si deve tenere conto della curva di risposta dello stesso (presentata in 5.5.2), mentre lo spettrometro è calibrato in modo da fornire una risposta lineare alle varie lunghezze d'onda.

## 5.6 – Dimensione e durata degli impulsi

Questa sezione è dedicata alla caratterizzazione spaziale e temporale degli impulsi laser utilizzati nelle misure. Innanzitutto è data una stima delle dimensioni degli spot di pump e probe, quindi la fwhm temporale dell'impulso, ottenuta attraverso una cross-correlazione con generazione di seconda armonica mediante un cristallo non lineare posizionato al posto del campione. Questa misura è stata effettuata sia nella configurazione normale, sia in quella con la fibra non lineare inserita lungo la linea di probe (si è considerata la componente ad 800 nm).

### *Dimensione degli impulsi*

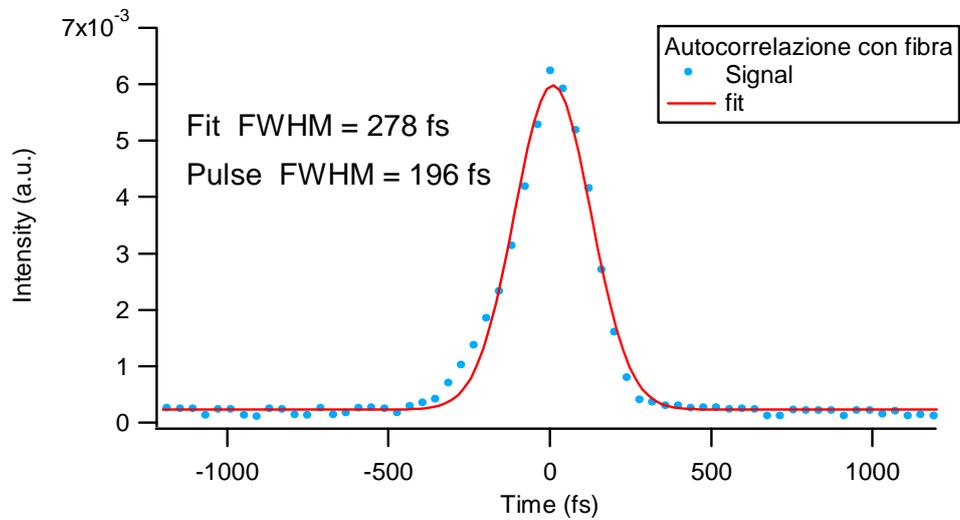
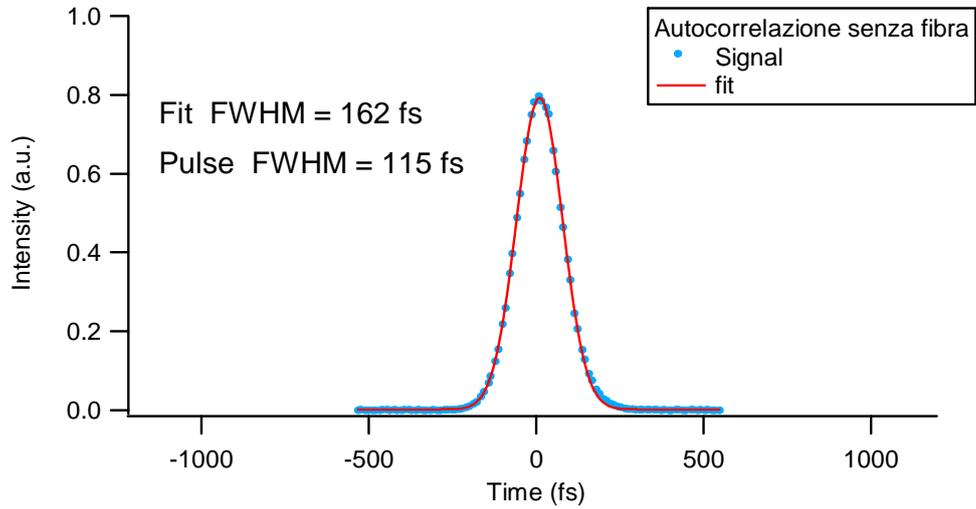


Gli spot hanno rispettivamente fwhm di circa 21 e 42  $\mu\text{m}$ . In questo caso il probe è supercontinuo.

### *Durata degli impulsi*

Prima della stima della durata degli impulsi, si è proceduto ad una nuova calibrazione della slitta: imponendo al controller di far compiere un milione ( $10^6$ ) “counts” al motore, è stato misurato uno spostamento del carrello pari a 3.25 cm: ciò significa che ogni micron di spostamento reale della slitta corrisponde a 30.69 “counts”. Utilizzando come in questo caso un cammino ottico a quadruplo passaggio, la differenza di cammino ottica ottenuta è pari a 4  $\mu\text{m}$  ogni 30.69 counts.

I grafici sotto riportano i dati originali dai quali è stimata la durata temporale degli impulsi sul campione, senza fibra non lineare (115 fs) e con fibra (196 fs). L'allungamento dell'impulso causato dall'inserimento della fibra, come si può notare, è notevole.



## Capitolo 6

# Risultati Sperimentali

Questo capitolo contiene i risultati delle misure sperimentali effettuate sul campione di Bi2212 *underdoped*. I dati sono suddivisi in base alla tecnica sperimentale attraverso la quale sono stati ottenuti. Nel primo paragrafo sono presentati i risultati ottenuti con il metodo di acquisizione lock-in e scan veloce della slitta (vedi 5.2.1); nel secondo paragrafo sono invece presentati i risultati ottenuti utilizzando gli array di fotodiodi, sia con probe infrarosso (vedi 5.2.2), sia con probe supercontinuo (vedi 5.2.3). Si inizia con le misure sul superconduttore in stato normale (a temperatura ambiente), quindi si passa alle misure in stato superconduttore, nelle quali è evidenziata una possibile transizione di fase fotoindotta. Le misure in stato superconduttore sono state effettuate esclusivamente con il metodo di scansione veloce della slitta, per risolvere alcuni ostacoli sperimentali. Per quanto riguarda le misure svolte con probe supercontinuo, è stata dapprima effettuata la caratterizzazione dello spettro prodotto dalla fibra non lineare, quindi è stata effettuata una misura preliminare sul superconduttore in stato normale.

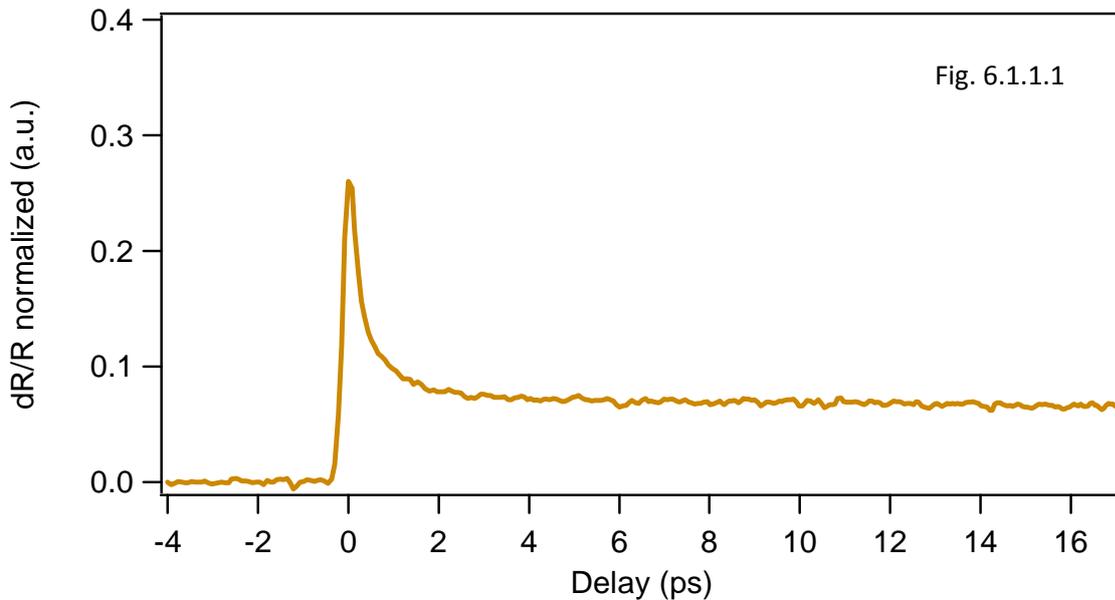
### 6.1 – Misure con acquisizione lock-in e modulazione veloce della slitta

Per i dettagli relativi a questa tecnica di misura, si rimanda alla sezione 5.2.1. Nel primo paragrafo sono presentate le misure in stato normale, nel secondo quelle in stato superconduttore.

### 6.1.1 – Misure in Stato Normale

In questa sezione sono riportate le misure di riflettività risolta in tempo (in funzione del ritardo pump-probe), effettuate con il metodo di scansione veloce della slitta. Come impulso di probe, è stato utilizzato il probe monocromatico nell'infrarosso (1.5 eV, 800 nm). Questa misura è riferita al campione Bi2212 in stato normale (a temperatura ambiente, ~300 K), ed evidenziano la variazione di riflettività del campione indotta dalla fotoeccitazione del sistema attraverso l'impulso di pompa.

La misura presentata (in figura 6.1.1.1) è stata ottenuta con una frequenza di ripetizione degli impulsi pari a 108 kHz (DR=500), ed una fluenza di pompa di circa  $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  (avendo considerato uno *spot size* di circa  $50 \mu\text{m}$ ).

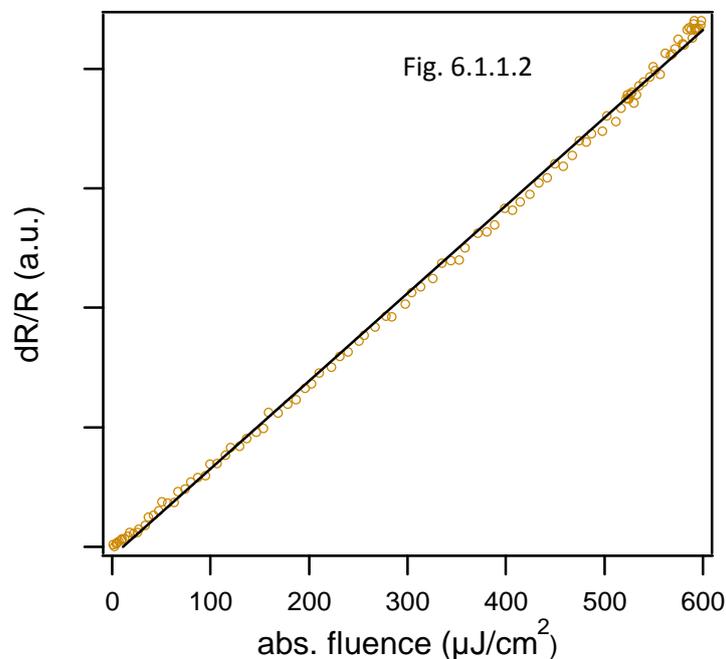


La dinamica di rilassamento, che ricalca quella di un metallo, è interpretabile utilizzando il modello a due temperature, supponendo che la variazione di riflettività sia proporzionale alla variazione della temperatura elettronica indotta dall'eccitazione. Il risultato di questa misura è quindi compatibile con il modello descritto nella sezione 2.5.

Il *rise time* della misura è pari a circa 120 fs, mentre il tempo di rilassamento (*decay*), ottenuto attraverso un fit dei dati sperimentali (non riportato) utilizzando una funzione esponenziale, è pari a  $\tau \sim 350$  fs circa. La dinamica di ricombinazione è determinata dal tempo di scattering elettrone-fonone, ed è praticamente indipendente dall'intensità dell'eccitazione. Il risultato ottenuto è

compatibile con i risultati presenti in letteratura [Anisimov], [Brorson]. Per quanto riguarda il fondo costante – diverso da zero – che si ottiene a ritardi negativi, si ha che questo è legato al riscaldamento medio del campione, dovuto all'energia depositata sul campione stesso dagli impulsi di pump e di probe. In condizioni stazionarie, infatti, il campione raggiunge una temperatura maggiore della temperatura ambiente  $T$  di un certo  $\Delta T$ . Dalla misura è evidente che la dinamica di rilassamento veloce del sistema (dominata da fenomeni di scattering elettrone/elettrone ed elettrone/fonone) si conclude prima dell'arrivo dell'impulso successivo; ciò non è vero invece per la componente termica del reticolo, con il  $\Delta T$  indotto che non riesce ad essere dissipato prima dell'arrivo dell'impulso successivo, e si manifesta nel fondo a ritardi negativi; questo può influenzare in parte gli impulsi successivi.

A questo punto, è stata effettuata una cosiddetta misura di *linearità*. Questo tipo di misure servono per analizzare come varia la risposta del sistema in funzione dell'intensità dell'eccitazione. Il ritardo di tempo tra pump e probe, in questo tipo di misure, è costante, e generalmente (come in questo caso), è pari a zero (condizione di coincidenza temporale). Questa misura dunque non fornisce alcuna informazione circa la dinamica di rilassamento del sistema, ma serve solo per analizzare l'effetto dell'eccitazione. La misura, ottenuta a DR=500, è presentata in figura 6.1.1.2:

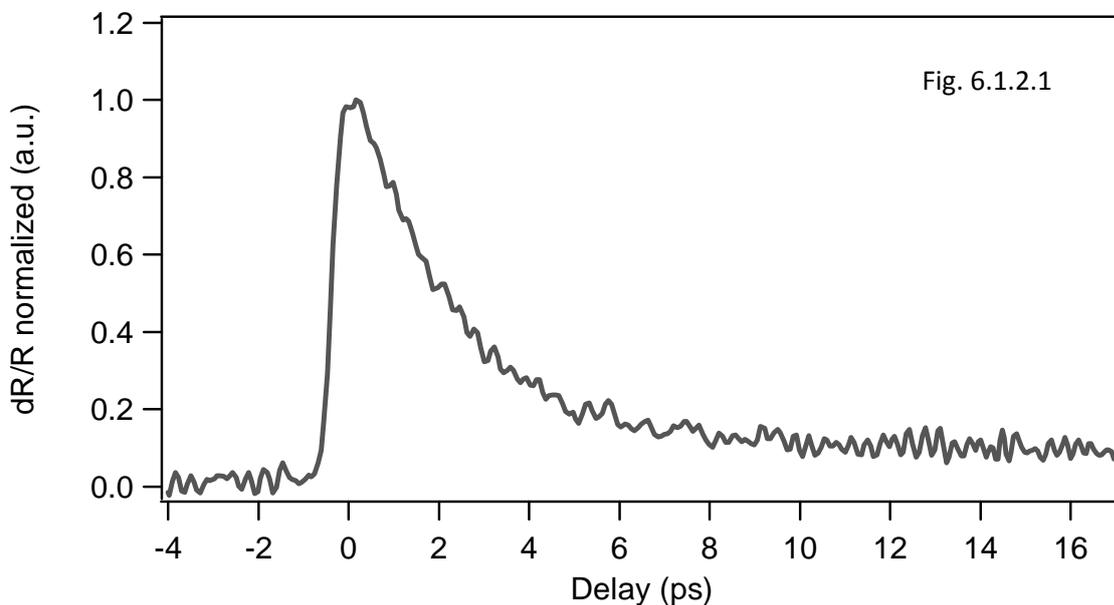


È evidente la perfetta linearità di risposta del sistema. Questo fatto è compatibile con le previsioni riportate nella sezione 2.5.3 a proposito della variazione della temperatura elettronica.

### 6.2.2 – Misure in Stato Superconduttore

A questo punto, sono riportate le misure effettuate in stato superconduttore sul campione Bi2212. Rispetto alle misure precedenti, l'unica differenza è che si è proceduto al raffreddamento del sample utilizzando il criostato.

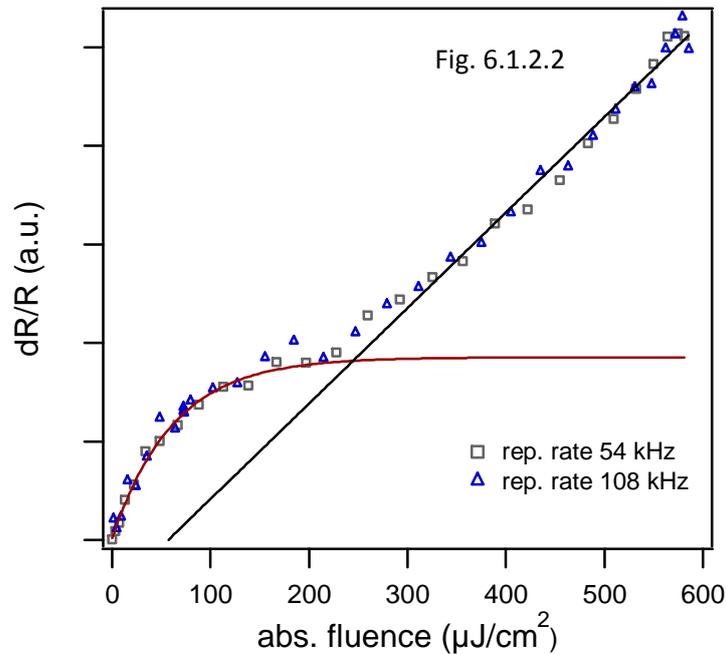
Le prima misura (riportata in figura 6.1.2.1) è relativa ad una temperatura di circa 70 K, mentre il *division rate* utilizzato è DR=500, ovvero 108 kHz di *repetition rate*. La fluenza della pompa è pari a  $23 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  circa, per cui si tratta di una misura effettuata a bassa intensità di eccitazione.



Assumendo che la variazione di riflettività indotta dall'eccitazione, in stato superconduttore, sia proporzionale al numero di eccitazioni prodotte (eccesso di quasiparticelle  $n$ ), si ha che la dinamica di rilassamento del sistema è compatibile con le previsioni delle equazioni accoppiate di Rothwarf e Taylor (vedi sezione 2.6). Ciò significa che l'ipotesi dell'esistenza di una interazione tra fononi di alta energia e coppie di Cooper è adatta a descrivere le osservazioni sperimentali.

Rispetto alla misura effettuata in stato normale, si osservano alcune differenze circa i tempi caratteristici della dinamica. Innanzitutto, il rise-time del segnale è più lento, pari a circa 300 fs; inoltre, il decay del segnale è considerevolmente aumentato, raggiungendo il valore di circa 2.3 ps. Questo fatto è la manifestazione dell'accoppiamento tra la popolazione di fononi del sistema e le coppie di Cooper, come descritto dalle equazioni accoppiate di Rothwarf e Taylor.

Per indagare la risposta del sistema in funzione dell'intensità dell'eccitazione in stato superconduttore, è stata ripetuta la misura di linearità, a due differenti frequenze di ripetizione degli impulsi laser (54 e 108 kHz, cioè, rispettivamente, DR=1000 e DR=500). Il risultato è presentato nel grafico seguente (figura 6.1.2.2):

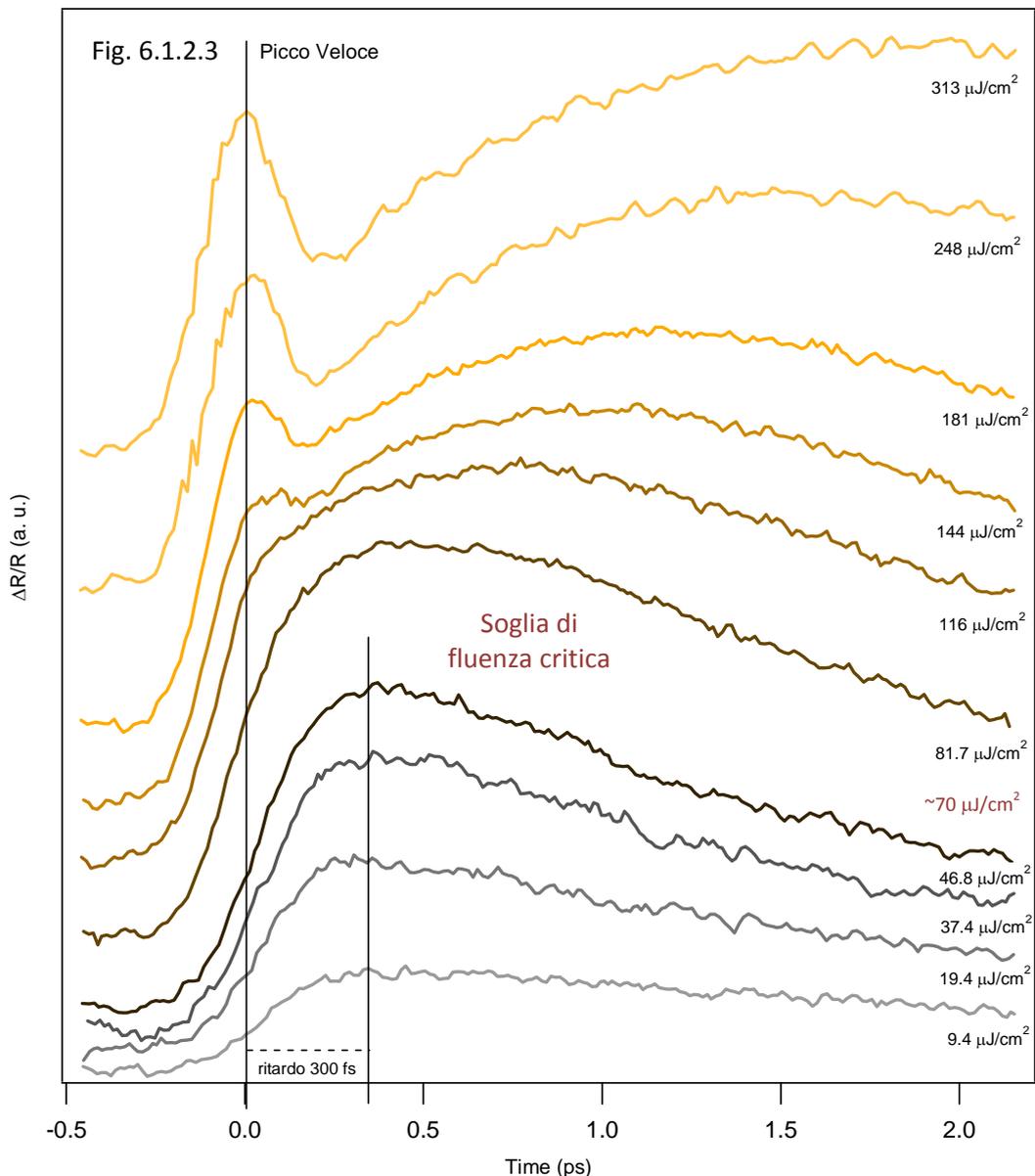


È evidente come in questo caso la risposta del sistema sia più complicata rispetto a quella manifestata dal sistema in stato normale. La non linearità nella risposta suggerisce infatti che, in funzione dell'intensità dell'eccitazione, entrino in gioco dinamiche di eccitazione diverse. In particolare, si osserva che a basse fluenze di eccitazione il sistema risponde in modo lineare. Quindi, segue una regione nella quale la risposta è ben descritta da una funzione di saturazione (ciò indica il possibile esaurirsi del primo meccanismo di eccitazione). Infine, la risposta torna ad essere di tipo lineare, con un andamento in fluenza che ha una pendenza diversa dal primo andamento.

Le misure effettuate a frequenze di ripetizione diverse sono perfettamente sovrapponibili: questo fatto indica che non entrano in gioco in alcun modo effetti di riscaldamento medio, che produrrebbero una alterazione della risposta. Si ricorda che modificando il repetition rate del laser, non cambia l'energia per impulso, mentre cambia l'energia media depositata nel sistema nell'unità di tempo, che è responsabile dei fenomeni di riscaldamento medio. È inoltre opportuno notare che, proprio per problemi legati al riscaldamento medio del campione, le misure in stato superconduttore in letteratura sono limitate al regime di bassa eccitazione, dal momento che, senza utilizzare un

cavity dumper che permette di ridurre il numero di impulsi laser prodotti nell'unità di tempo, l'utilizzo di una alta fluensa di eccitazione (regime di forte perturbazione, ovvero, di grande energia per impulso) comporta inevitabilmente la transizione (termica) del sistema in stato normale, a causa di effetti di riscaldamento medio.

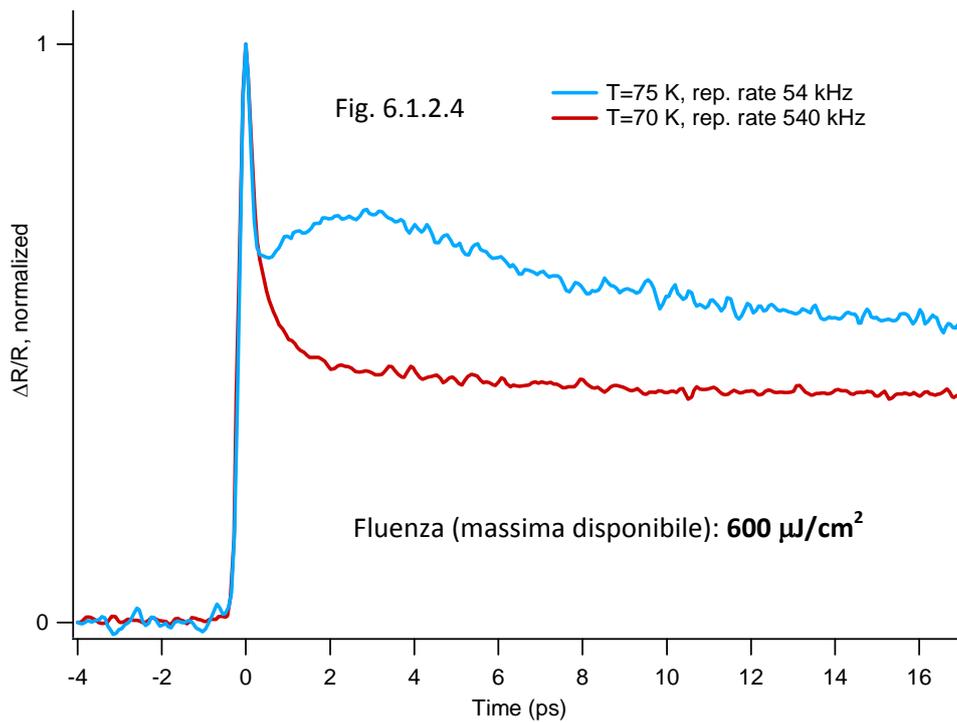
Per analizzare con maggior attenzione gli effetti che ha sul sistema la variazione dell'intensità di eccitazione, è stata effettuata una serie di misure (presentate in figura 6.1.2.3) nelle quali è analizzata in dettaglio l'evoluzione della dinamica di rilassamento del sistema in funzione dell'intensità dell'eccitazione. Le misure sono relative ad una temperatura del sample di circa 20 K, mentre il *division rate* utilizzato è DR=500, ovvero 108 kHz di *repetition rate*.



Si osserva la comparsa di un picco veloce, simile a quello che si osserva in stato normale, al di sopra di una ben precisa soglia di fotoeccitazione, che verrà definita soglia critica, che è pari a circa  $70 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Questo comportamento è stato interpretato con l'ipotesi di una transizione di fase impulsiva, fotoindotta, dallo stato superconduttore allo stato normale (per maggiori dettagli, vedere la sezione 7.4). Questo fatto non era mai stato osservato, perché l'utilizzo di una grande energia per impulso senza di contro limitare la frequenza di ripetizione di tali impulsi produce, come accennato, una transizione di fase di tipo termico. I regimi sperimentali esplorati in precedenza quindi erano limitati o ad una condizione di bassa eccitazione, oppure ad una condizione di alta eccitazione, che però conduce il sistema in stato normale. Qui, pur avendo una forte eccitazione, il sistema rimane superconduttore.

A proposito della dinamica di rilassamento del sistema (si ricorda che il segnale di variazione di riflettività è proporzionale al numero di eccitazioni prodotte nel sistema), è importante osservare che, mentre per le quattro misure relative a valori di energia di eccitazione minori della soglia critica, la dinamica del rilassamento è perfettamente compatibile con le previsioni delle equazioni di Rothwarf e Taylor (come è stato peraltro evidenziato in figura 6.1.2.1), così non è per le altre misure, nelle quali si ha la graduale comparsa del contributo veloce. In queste misure, comunque, anche la parte lenta della dinamica è diversa rispetto alle prime. All'interpretazione di questo comportamento è dedicata la sezione 7.5.

In ogni caso, per indagare la natura del picco veloce, ed in modo particolare per escludere che la comparsa di tale picco veloce possa indicare una transizione termica del sistema verso lo stato normale, è stata effettuata una misura (supportata da simulazioni numeriche, vedi sezione 7.3) volta a dimostrare che, grazie all'utilizzo del cavity dumper, anche alle fluenze più alte a disposizione (circa  $600 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ), il sistema non passa allo stato normale, ovvero, la zona interessata dall'eccitazione ha una temperatura che resta minore della temperatura critica del campione, a patto di utilizzare una bassa frequenza di ripetizione degli impulsi (54 o 108 kHz). Questa misura è riportata in figura 6.1.2.4.



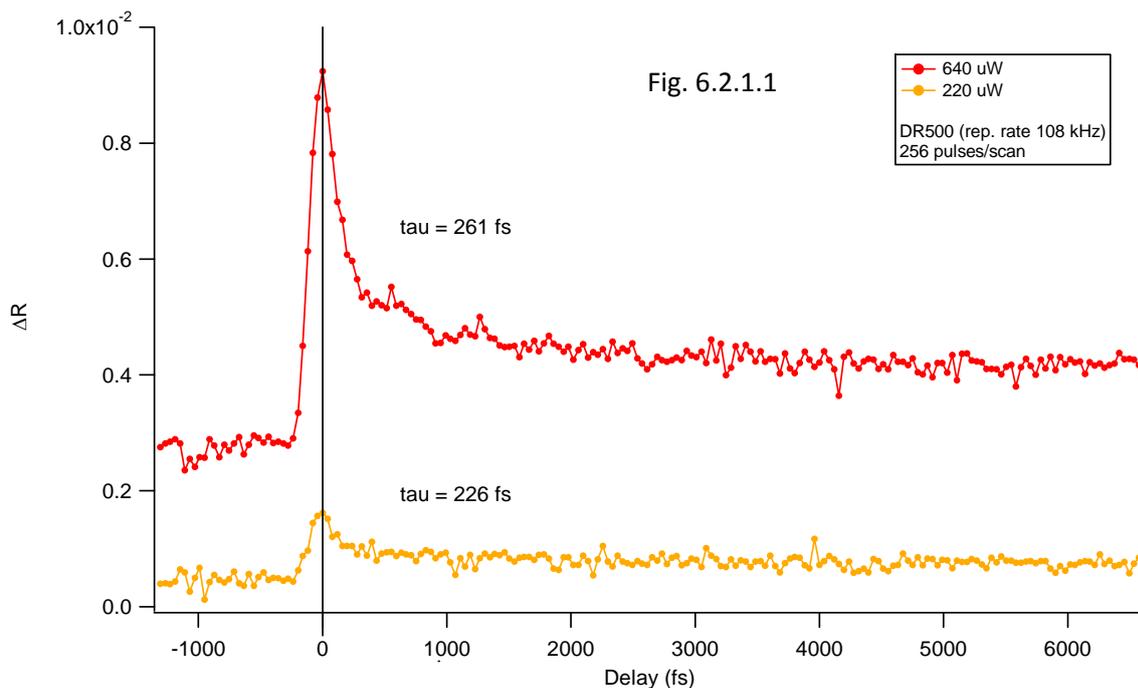
L'affermazione che a basso repetition rate (ad esempio, 54 kHz, ie, DR=1000) il sistema rimane nello stato superconduttore è basata sull'osservazione che in queste condizioni permane il contributo lento nella dinamica di rilassamento, che è stato spiegato come la manifestazione della presenza dello stato superconduttore (apertura di una gap che giustifica le assunzioni delle equazioni di RT, compatibili con i risultati in fig. 6.1.2.1). Viceversa, a repetition rate maggiori (in questo caso, 540 kHz, ie, DR=100), il risultato della misura è del tutto identico a quello che si osserva in stato normale (a temperatura ambiente), suggerendo una transizione di fase termica del sistema verso lo stato normale, indotta dal riscaldamento medio della porzione di campione illuminata dal laser, la cui temperatura supera la temperatura critica del campione. Lavorando ad un division rate maggiore o uguale a 500, dunque, si è certi che, qualsiasi sia la fluensa di eccitazione utilizzata (fino alla massima disponibile,  $600 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , cui la misura è riferita), il sistema permane nello stato superconduttivo. Per questo, tutte le misure successive saranno svolte a repetition rate di 54 oppure 108 kHz.

## 6.2 – Misure con scansione veloce degli array di fotodiodi

Per i dettagli relativi a questa tecnica di misura, si rimanda alle sezioni 5.2.2 e 5.2.3. Nel primo paragrafo sono presentate le misure in stato normale effettuate con il nuovo metodo di misura; nel secondo è presentata la caratterizzazione dello spettro supercontinuo; nel terzo la prima misura in stato normale sul superconduttore, con spettro supercontinuo.

### 6.2.1 – Misure in Stato Normale con Probe Infrarosso

In questa sezione sono riportate le misure di riflettività risolta in tempo (in funzione del ritardo pump-probe), effettuate con il nuovo sistema di acquisizione ad array, utilizzando però il probe monocromatico nell'infrarosso (1.5 eV, 800 nm). In questo caso, i pixel della regione dell'array colpita dal riflesso sono sommati e rappresentano il segnale che compare, ad ogni ritardo, nella misura. Queste misure sono riferite al campione Bi2212 in stato normale (a temperatura ambiente, ~300 K), ed evidenziano la variazione di riflettività del campione indotta dalla fotoeccitazione del sistema attraverso l'impulso di pompa. Lo scopo del ripetere questo tipo di misure, già presentate in 6.1.1, con il nuovo metodo, serve come test del sistema sperimentale costruito, per testarne il rumore e la risoluzione in una misura reale.



Le due misure (presentate nella figura 6.2.1.1) sono state effettuate a DR=500, cioè con una frequenza di ripetizione degli impulsi uguale a 108 kHz; si differenziano per l'intensità dell'eccitazione, pari rispettivamente a 220  $\mu\text{W}$  e 640  $\mu\text{W}$ , ovvero, 2 e 6 nJ/pulse. Considerando uno *spot size* di circa 50  $\mu\text{m}$ , le fluenze utilizzate sono rispettivamente di 100 e 300  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Ogni punto della misura è ottenuto acquisendo 5000 spettri, che sono opportunamente sottratti in funzione della modulazione; ciascuno di questi spettri è relativo a 256 impulsi laser integrati dall'array.

Come si può osservare, i risultati ottenuti sono del tutto compatibili con quelli presentati in 6.1.1; anche il rumore della misura risulta essere contenuto. Essendo certi del buon funzionamento del sistema sperimentale costruito, in grado di riprodurre i risultati sperimentali associati, andiamo quindi oltre, procedendo all'introduzione del probe supercontinuo.

## 6.2.2 – Caratterizzazione del Supercontinuo

In questa sezione è presentata la caratterizzazione dello spettro supercontinuo prodotto dalla fibra non lineare microstrutturata. È infatti particolarmente importante conoscere come sono distribuite temporalmente, all'interno dell'impulso (che si ricorda verrà utilizzato come probe), le varie componenti di spettro, per potere interpretare in modo corretto i risultati delle misure sperimentali. Ci si aspetta che l'impulso supercontinuo risulti considerevolmente più largo dell'impulso di seme che lo genera, a causa dei molteplici meccanismi che entrano in gioco nell'allargamento (spettrale) dell'impulso (vedi sezione 5.2.4). Come anticipato nella sezione 5.4.4, per effettuare la caratterizzazione dell'impulso non è possibile utilizzare il metodo basato sull'effetto Kerr nell'acqua, dal momento che l'intensità di picco prodotta dalla sorgente laser disponibile non è sufficientemente alta, ed il segnale è coperto dagli effetti di scattering prodotti dall'acqua. Si è utilizzato quindi un metodo diverso, basato sull'utilizzo di un cristallo non lineare (BBO type I, 1 mm thick) utilizzato come elemento per produrre la frequenza somma tra i segnali di pump (800 nm) e di probe (una porzione di spettro, all'interno del range 600-1000 nm, in base alle condizioni di phase matching del cristallo) in condizione di coincidenza temporale tra il pump e la porzione dello spettro di probe in phase matching.

La misura effettuata si può descrivere come segue: si manda in phase matching il cristallo non lineare, tra la pompa (800 nm) ed una lunghezza d'onda dello spettro di probe; in realtà, siccome lo

spettro è largo ed il cristallo ha una bandwidth in phase matching finita (detta phase matching bandwidth), la frequenza somma consisterà in una porzione di spettro larga qualche nm, centrata attorno alla lunghezza d'onda di phase matching centrale. Fissata la condizione di phase matching del cristallo, con l'array si acquisisce lo spettro di frequenza somma prodotto, in funzione del ritardo pump-probe. In questo modo, in funzione del ritardo, si analizza, all'interno dell'impulso di probe, dove si trovano temporalmente le componenti spettrali compatibili con la condizione di phase matching impostata. Questo procedimento comporta la creazione di una matrice di punti nella quale l'intensità del segnale della frequenza somma è riprodotto in funzione del ritardo temporale e della lunghezza d'onda di somma, per una condizione di phase matching fissata. Questo stesso procedimento è stato ripetuto per diverse condizioni di phase matching, e le matrici di punti ottenute (essendo i range temporali e spettrali identici) sono state sommate "una sull'altra": in questo modo è stata ottenuta una mappa nella quale è riportata l'intensità del segnale somma in funzione del ritardo pump-probe e della lunghezza d'onda somma, che è univocamente legata alla lunghezza d'onda dello spettro di probe che è di volta in volta in phase matching. Questa relazione deriva dalla conservazione dell'energia nel processo di somma di frequenze:

$$\hbar\omega_{pump} + \hbar\omega_{probe} = \hbar\omega_{sum}$$

Servendosi delle note relazioni tra  $\omega$  e  $\lambda$ ,  $\hbar\omega = \hbar ck = \hbar c 2\pi/\lambda = hc/\lambda$ , si ottiene:

$$\frac{1}{\lambda_{pump}} + \frac{1}{\lambda_{probe}} = \frac{1}{\lambda_{sum}}$$

Misurando attraverso uno spettrometro la lunghezza d'onda di picco del segnale somma, si trova la lunghezza d'onda di probe che è in phase matching, che è incognita, attraverso la relazione:

$$\lambda_{probe} = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_{sum}} - \frac{1}{\lambda_{pump}}}$$

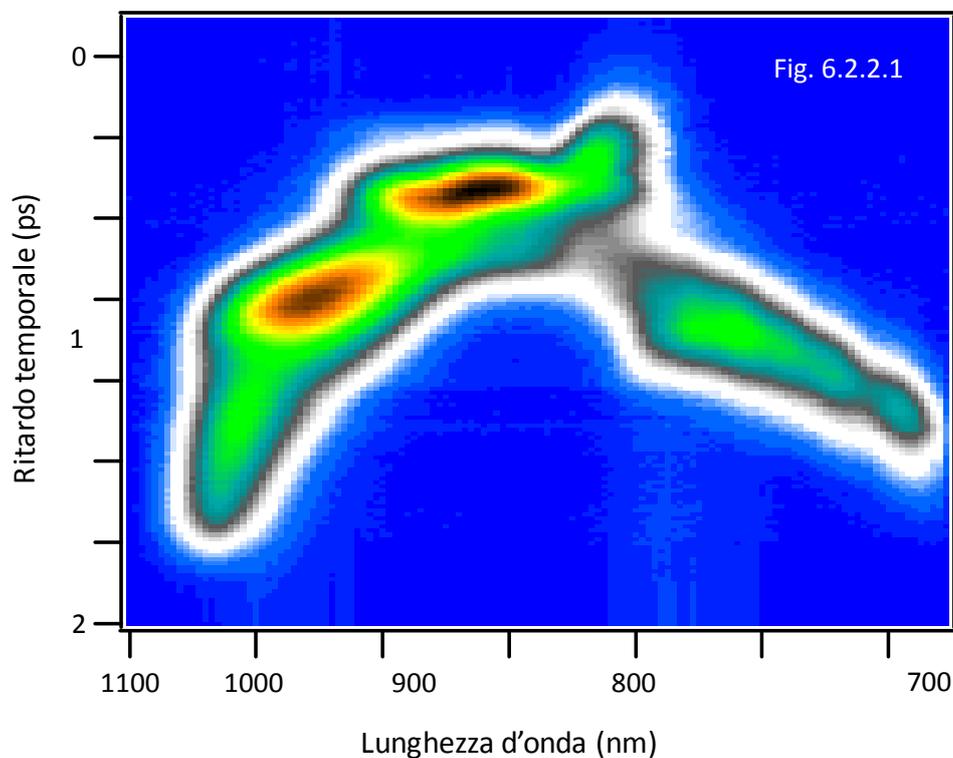
Ovviamente, lo stesso risultato si può ottenere considerando l'angolo del cristallo BBO, e da questo la lunghezza d'onda in phase matching e la bandwidth di frequenze in phase matching, ma per evitare errori dovuti ad approssimazioni, si è preferito utilizzare un metodo più diretto.

Per completezza, sono riportate in una tabella le lunghezze d'onda di picco misurate con lo spettrometro, la corrispondente lunghezza d'onda di picco della radiazione di probe che è in phase matching (ricavata applicando la conservazione dell'energia), e l'angolo del cristallo BBO al quale tali lunghezze d'onda sono in condizioni di phase matching con la radiazione di pompa ad 800 nm. Sapendo che il cristallo utilizzato è tagliato ad un angolo  $\vartheta=30^\circ$  (mentre  $\phi=0^\circ$ ), sono stati ricavati gli angoli di inclinazione relativa del cristallo rispetto alla verticale ai quali si ha la condizione di phase matching; questi valori calcolati sono compatibili con quelli che effettivamente sono stati di volta in volta impostati. La rotazione del cristallo BBO, dal punto di vista sperimentale, è stata regolata utilizzando un rotatore piezoelettrico. Infine, è stata riportata, in base all'angolo del cristallo BBO, la bandwidth di lunghezze d'onda che si trova in condizioni di quasi phase matching, ed è quindi convertita. Questi valori sono espressi in  $\text{cm}^{-1}\cdot\text{cm}$  (cioè, per ogni cm di cristallo BBO, che nel nostro caso è spesso 1 mm), e sono quindi stati convertiti in nm. I valori dell'angolo di phase matching e la bandwidth in frequenza sono stati ricavati utilizzando il noto software SNLO. Si ricorda che i singoli spettri di autocorrelazione, uno per ciascuno degli angoli di phase matching indicati (19 in tutto), sono sommati l'uno sull'altro per ottenere la misura riportata. Ciascuno spettro contiene 128 punti per le lunghezze d'onda (da 700 a 1100 nm) e 600  $\mu\text{m}$  di ritardo (2 ps circa) divisi in 100 punti, per una risoluzione temporale di ciascun punto pari a circa 20 fs.

$\lambda$ sum (nm)	$\lambda$ probe (nm)	angolo $\vartheta$ abs ( $^\circ$ )	angolo $\vartheta$ rel ( $^\circ$ )	bw ( $\text{cm}^{-1}\cdot\text{cm}$ )	bw (nm)
455	1055.1	25.7	-4.3	21.77	3.35
452	1039.1	25.8	-4.2	21.49	3.30
447	1013.0	26.1	-3.9	21.04	3.23
442	987.7	26.4	-3.6	20.60	3.17
435	953.4	26.9	-3.1	20.00	3.08
430	929.7	27.2	-2.8	19.58	3.01
425	906.7	27.5	-2.5	19.17	2.95
420	884.2	27.8	-2.2	18.77	2.89
415	862.3	28.2	-1.8	18.38	2.83
410	841.0	28.5	-1.5	18.00	2.77
405	820.3	28.9	-1.1	17.62	2.71
<b>400</b>	<b>800.0</b>	<b>29.2</b>	<b>-0.8</b>	<b>17.24</b>	<b>2.65</b>
395	780.2	29.6	-0.4	16.88	2.60
392	768.6	29.8	-0.2	16.66	2.56
390	761.0	30.0	0.0	16.51	2.54
385	742.2	30.4	0.4	16.15	2.48
383	734.8	30.5	0.5	16.01	2.46
380	723.8	30.8	0.8	15.80	2.43
375	705.9	31.2	1.2	15.45	2.38

Parametri relativi al cristallo BBO utilizzati nelle varie misure

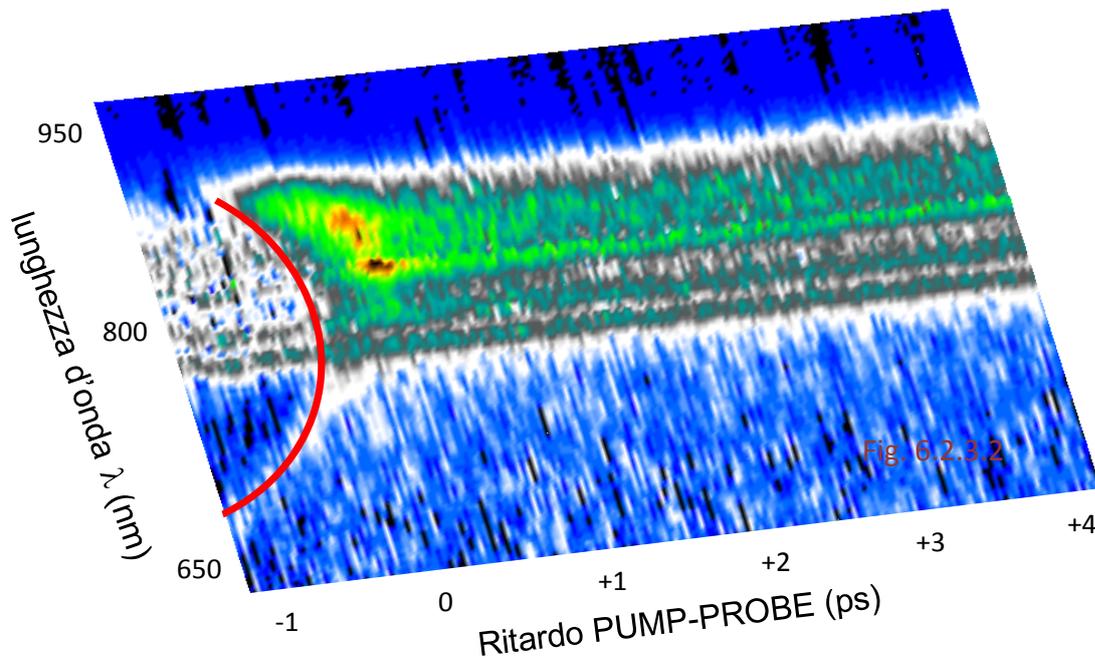
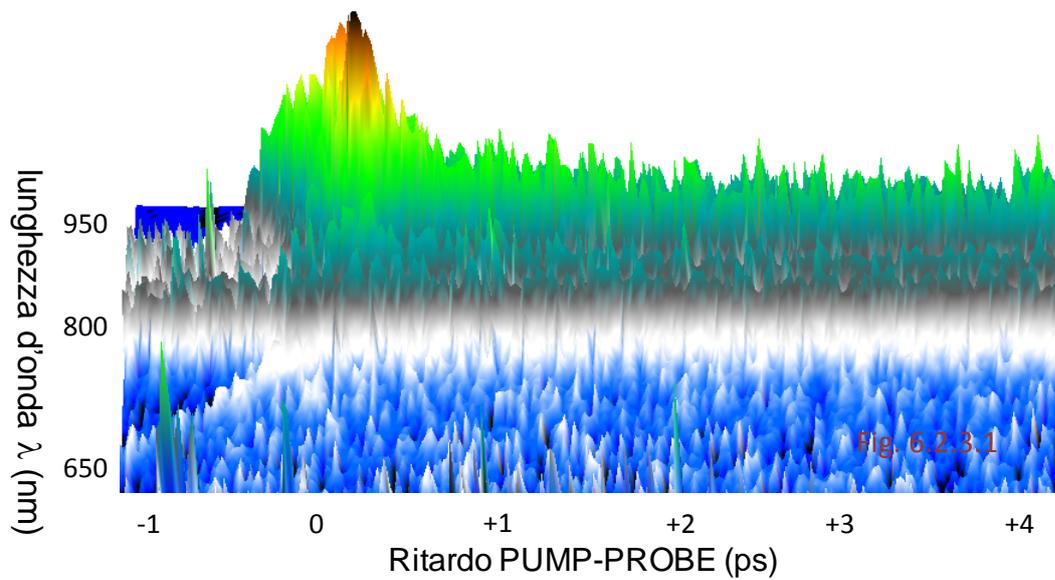
Il risultato ottenuto è il seguente (lungo x sono indicate le lunghezze d'onda dello spettro, lungo y il ritardo temporale tra le varie componenti di spettro, mentre il colore indica l'intensità; si deve notare che, avendo utilizzato un prisma per la dispersione, la scala lungo x non è lineare):



Come si può osservare, lo spettro è esteso in un intervallo temporale totale di circa 1.5 ps, che è in assoluto un tempo piuttosto grande. D'altra parte, però, le singole porzioni di spettro sono distribuite in un tempo più piccolo, e ciò consente di utilizzare ugualmente questo spettro come probe per misure di spettroscopia risolta in tempo.

### 6.2.3 – Misura in Stato Normale con Probe Supercontinuo

In questa sezione è presentato il risultato della prima misura sperimentale effettuata sul campione di Bi2212 utilizzando il probe supercontinuo, a temperatura ambiente. I parametri sperimentali sono i seguenti:  $T \sim 300$  K,  $I_{pump} \sim 1$  mW, acquisizione, sottrazione e media di 2000 spettri per ogni delay pump-probe, 256 impulsi laser per ogni spettro. Il segnale di variazione di riflettività indotto dall'eccitazione, in funzione del ritardo pump-probe e dell'energia di probe, è riportato in un grafico 3D:



Come è possibile osservare, è evidente la zona in cui è presente la coincidenza temporale tra gli impulsi di pump e probe; la forma di questa autocorrelazione ricalca la forma dell'impulso supercontinuo descritta in 6.2.2. La misura appare ancora piuttosto rumorosa: come successivo sviluppo, l'intento è quello di riuscire ad ottenere una misura più definita. È comunque evidente come la variazione di riflettività indotta dall'eccitazione sia concentrata nella regione infrarossa dello spettro; in questa regione, la dinamica di rilassamento è descritta dal modello a due temperature.

## Capitolo 7

# Discussione

In questo capitolo è contenuta una breve discussione volta all'interpretazione dei risultati sperimentali ottenuti. I punti salienti trattati sono: la discussione della dinamica di rilassamento in stato superconduttore, rispetto alla dinamica osservata in stato normale; la dimostrazione che la transizione di fase osservata non può essere di origine termica; il fatto che la transizione di fase osservata, basandosi sui risultati delle simulazioni numeriche del capitolo 4, deve essere del primo ordine; il fatto che la dinamica di rilassamento del sistema che tende a recuperare la superconduttività è compatibile con un processo di coalescenza, a sua volta compatibile con una transizione di fase del primo ordine.

### 7.1 – Dinamica di Rilassamento in Stato Superconduttore

La dinamica di rilassamento del sistema in stato superconduttore è diversa da quella che si ha in stato normale. Il rilassamento veloce è determinato in entrambi i casi da effetti di scattering elettrone-elettrone ( $\tau \sim 10$  fs) ed elettrone-fonone ( $\tau \sim 300$  fs), con la differenza che, in stato superconduttore, la popolazione di fononi è accoppiata alla popolazione di eccitazioni, e questo fatto ritarda la dinamica di rilassamento dal momento che si stabilisce una interazione tra fononi di alta energia ( $\hbar\omega > 2\Delta$ ) e coppie di Cooper, che sono eccitate da un fonone oppure si formano

emettendo un fonone. Questo processo evidentemente non si ha in stato normale, dal momento che non esistono coppie di Cooper che possono in qualche modo accoppiarsi ai fononi. Determinante è, in questo contesto, la apertura della gap in stato superconduttivo. È questa gap che determina il rallentamento della dinamica di ricombinazione; questo effetto è il “*phonon bottleneck*”. Quantitativamente, se in stato normale il processo di rilassamento è concluso in circa 300 fs, in stato superconduttivo il processo di ricombinazione si conclude in un tempo di molto superiore, pari a circa 2.3 ps (vedi i dati riportati in 6.1.2).

I due differenti meccanismi di ricombinazione sono schematizzati sotto (Fig. 7.1.1):

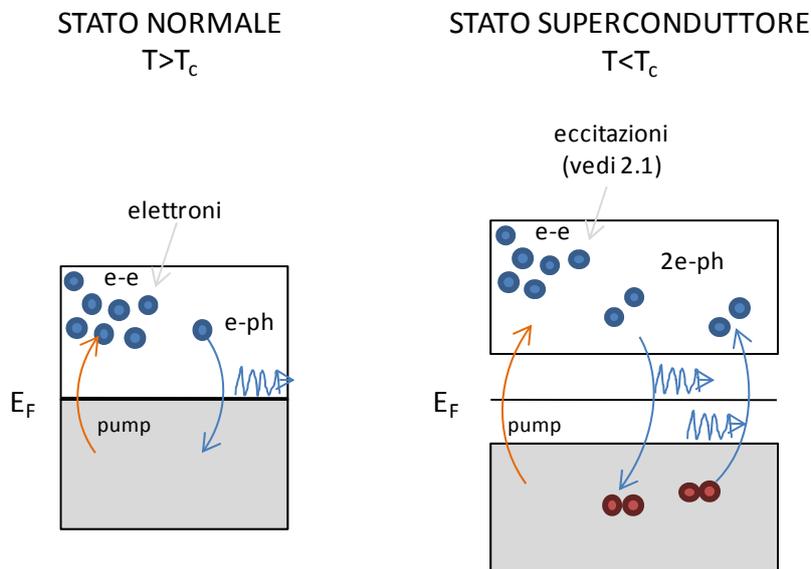


Fig. 7.1.1: Meccanismi di rilassamento/ricombinazione per il sistema nello stato normale e nello stato superconduttore

## 7.2 – Risposta del sistema in funzione dell'intensità di eccitazione

Oltre che per il tipo di dinamica di rilassamento, i due stati del sistema differiscono anche nel tipo di risposta che si osserva in funzione dell'intensità di eccitazione. Queste informazioni sono dedotte dalle cosiddette misure di linearità (presentate nelle figure 6.1.1.2 e 6.1.2.2), che consistono nella misura della risposta del sistema in funzione dell'intensità dell'eccitazione ad un ritardo  $t=0$

dall'eccitazione, ovvero, in condizioni di coincidenza temporale. In stato normale la variazione di riflettività del campione (che si assume proporzionale alla variazione della temperatura elettronica indotta dall'eccitazione) presenta un andamento lineare rispetto alla fluenza dell'impulso di pompa. In stato superconduttore, invece, la risposta del sistema – che è proporzionale al numero di eccitazioni prodotte – evidenzia un comportamento diverso. In regime di bassa perturbazione, il sistema risponde in modo lineare all'eccitazione. A questa prima fase segue una regione in cui è evidente una saturazione del segnale. Infine, aumentando ancora l'intensità di eccitazione, la risposta del sistema torna ad essere lineare, con una pendenza che è diversa da quella evidenziata nella prima regione. È proprio l'osservazione di queste non linearità nella risposta che ha suggerito di indagare il regime di forte eccitazione. Si anticipa che questa analisi, cui è dedicata la sezione 7.4, ha evidenziato una possibile transizione di fase impulsiva del sistema verso lo stato normale, in condizioni di forte eccitazione. Si anticipa inoltre (a questo aspetto è dedicata la sezione 7.3) che il fatto che il sistema non subisca una transizione di fase di origine termica in condizioni di così forte eccitazione è dovuto alla possibilità di ridurre la frequenza di ripetizione degli impulsi laser grazie al cavity dumper. Misure in stato superconduttore in questo regime di eccitazione non erano infatti mai state effettuate prima d'ora.

### **7.3 – Effetti di Riscaldamento Medio (Regime Stazionario)**

È stata già più volte sottolineata, all'interno di questo lavoro di tesi, l'importanza del cavity dumper quale elemento chiave del set-up sperimentale. Questo strumento permette di esplorare un regime di forte perturbazione del sistema (alta energia per impulso), pur permettendo di limitare gli effetti dovuti al riscaldamento medio del campione analizzato, aumentando il ritardo di tempo che intercorre tra un impulso ed il successivo (si ricorda che in un comune oscillatore la distanza temporale tra gli impulsi laser è fissata e dipende dalla lunghezza della cavità ottica). Grazie a questo strumento, è stata infatti dimostrata la possibilità di indurre una transizione di fase fotoindotta. In questa sezione sono riportati i risultati di una simulazione numerica [t1], effettuata con il programma ad elementi finiti *Comsol MultiPhysics*, attraverso la quale è stato stimato il riscaldamento medio subito dal sample, in condizioni di forte perturbazione.

La simulazione numerica consiste nell'integrare, sulla geometria del sample e con le costanti di diffusione termica opportune, l'equazione di diffusione del calore in stato stazionario (ovvero, con la condizione che  $\partial T/\partial t = 0$ , cioè, con la temperatura a regime, che non varia nel tempo). La forma generale dell'equazione di diffusione del calore utilizzata è la seguente:

$$C_{latt}(T) \frac{\partial T}{\partial t} = P_{laser} + \kappa(T) \nabla^2 T$$

Dove  $C_{latt}(T)$  e  $\kappa(T)$  sono rispettivamente il calore specifico del reticolo e la conducibilità termica del campione, entrambi dipendenti dalla temperatura, ed entrambi anisotropi;  $P_{laser}$  è invece la potenza media (per unità di volume, tenendo conto della lunghezza di penetrazione della radiazione nel mezzo, vedi sezione 3.2) deposta dal laser nel sistema.

Nella simulazione, si è tenuto conto dell'anisotropia delle proprietà termiche tipica di Bi2212 (vedi sezione 3.3), e si è considerato il fascio laser (con un profilo gaussiano) incidente in modo parallelo all'asse c del campione (si ricorda che la superficie dello stesso è ortogonale all'asse c, vedi sezione 3.1). Nel valore di potenza media utilizzato, è stato tenuto conto anche del contributo dell'impulso di probe. La faccia inferiore del campione è supposta a contatto di un bagno termico a temperatura fissata di 70 oppure 75 K, uguale a quella del criostato. Sulle altre facce sono state imposte le condizioni di isolamento termico. La simulazione è effettuata su uno *slab* spesso 1 mm. I risultati della simulazione numerica sono riportati nella figura 7.3.1:

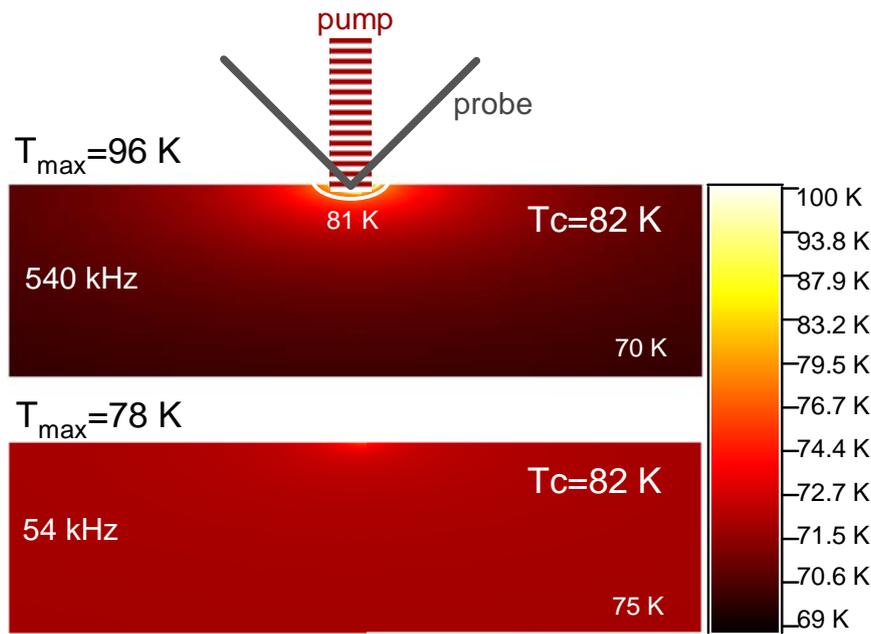


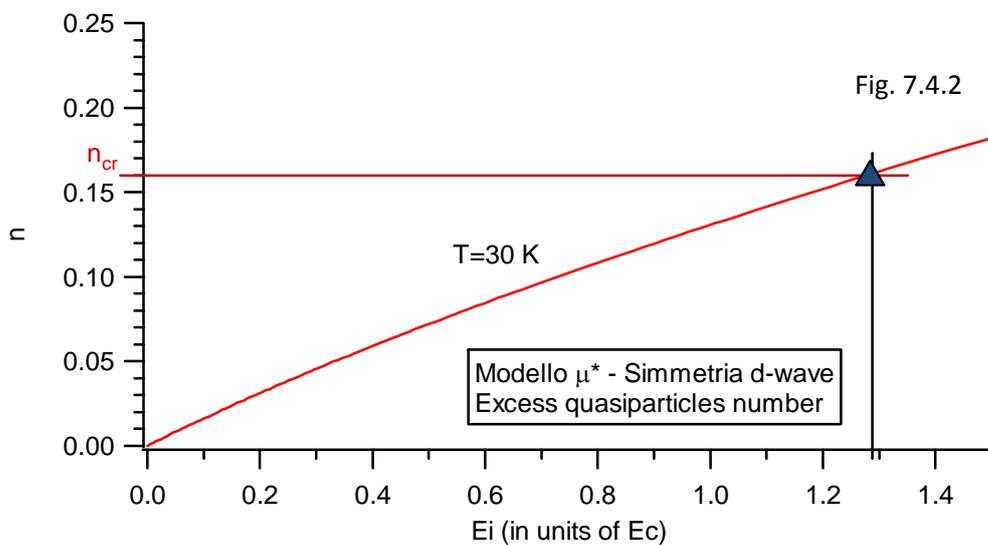
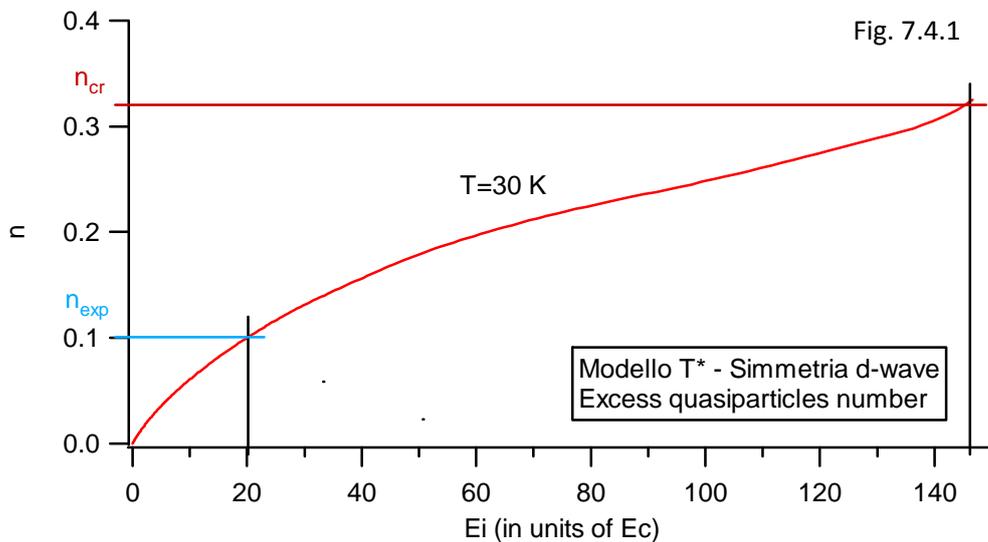
Fig. 7.3.1: Simulazione numerica dell'equazione di diffusione del calore su uno slab di Bi2212 con spessore di 1 mm.

Le osservazioni sono le seguenti: per un repetition rate di 540 kHz, con una temperatura del bagno termico pari a 70 K, si ottiene una temperatura massima di 96 K sulla superficie del campione, ben oltre la temperatura critica del campione, di 82 K. Viceversa, con una frequenza di ripetizione degli impulsi di 54 kHz, pur ponendo il campione ad una temperatura del bagno termico di 75 K, si ha che la temperatura massima raggiunta in superficie è di 78 K, al di sotto della temperatura critica.

Il risultato della simulazione conferma le osservazioni sperimentali riportate nella sezione 6.1.2. In particolare, utilizzando una bassa frequenza di ripetizione degli impulsi (54 oppure 108 kHz), si è certi che il sistema, nella regione illuminata dal laser, non sia soggetto ad una transizione di fase termica dallo stato superconduttivo allo stato normale. Ciò significa che, lavorando a bassi repetition rate, la potenza media depositata dal laser nel sistema non è sufficiente ad innalzare la temperatura del sample oltre la temperatura critica. Concludendo, il verificarsi di una transizione di fase termica è escluso lavorando a DR=500 o 1000 e con le fluenze più alte disponibili, anche dal punto di vista sperimentale: infatti, nel caso in cui tale transizione di fase si verificasse, la dinamica di rilassamento osservata diventa del tutto simile a quella che si ha in stato normale [t1].

## 7.4 – Ordine della transizione di fase fotoindotta

Confrontando i risultati delle simulazioni numeriche della sezione 4.3 con i risultati sperimentali riportati nella figura 6.1.2.3, è possibile discriminare l'ordine della transizione di fase fotoindotta. La fluensa critica sperimentale alla quale è osservata la transizione di fase è di circa  $70 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , che, tradotto in unità di energia di condensazione, corrisponde a circa  $20 \cdot E_c$ . Le simulazioni riportate sono riferite ad una temperatura del bagno termico di 30K, considerando che la temperatura del dito freddo del criostato durante la misura era di 20 K, e che, a causa del riscaldamento medio del campione, si ha un  $\Delta T \approx 10$  K (rispetto alle simulazioni, nelle misure il rep. rate è 108 kHz). Il risultato delle simulazioni è riportato sotto (figure 7.4.1, 7.4.2), rispettivamente per i modelli  $T^*$  e  $\mu^*$ .



È importante una precisazione circa il valore scelto per l'energia di condensazione del superconduttore. Il valore utilizzato è quello riportato nella sezione 3.1, ovvero, 29.88 J/mol. Questo valore è relativo al sistema Bi2212 optimally-doped. In realtà, il nostro sample è di tipo underdoped. Una caratteristica manifestata da Bi2212 di tipo underdoped (come spiegato in 3.1) è la presenza di uno stato di pseudogap a temperatura leggermente superiore alla temperatura critica  $T_c$ . Per questo motivo, l'energia di condensazione di un generico sample che manifesti la presenza di uno stato di pseudogap è minore (per Bi2212 di circa un ordine di grandezza) rispetto al caso di un sample che non manifesti la presenza di una pseudogap (come nel caso optimally-doped), proprio per il fatto che lo stato di pseudogap è uno stato intermedio (in cui esiste una gap) tra lo stato superconduttore e lo stato normale e l'energia di condensazione in questo caso va intesa come la differenza di energia tra stato normale e stato di pseudogap. L'aver scelto comunque di considerare una energia di condensazione relativa al caso di assenza di pseudogap non modifica la validità delle previsioni effettuate sul comportamento del sistema. Infatti, nel caso si scegliesse una energia di condensazione più bassa, è vero che la soglia sperimentale corrisponderebbe ad un valore maggiore in unità di  $E_c$ , ma è anche vero che l'energia assorbita dai fononi (nel modello  $T^*$ ), che nel regime di forte eccitazione domina sugli altri contributi, aumenta anch'essa in modo proporzionale, spostando ad energia maggiore (in unità di  $E_c$ ) la soglia alla quale è prevista la transizione. Quindi, il fatto che la soglia di energia per avere la transizione di fase non sia raggiunta dal sistema alla fluensa critica sperimentale osservata continua a valere. Il ragionamento che segue, non perdendo di generalità, è quindi basato sul valore di energia di condensazione indicato.

Secondo le previsioni del modello  $T^*$ , la transizione di fase, che si ha soltanto quando la gap superconduttiva è completamente chiusa, si ha per una fluensa del laser pari a circa  $146 \cdot E_c$ , alla quale corrisponde un numero di quasiparticelle in eccesso pari a  $n_{cr} \approx 0.33$ . Le osservazioni sperimentali mostrano invece che la soglia per la transizione di fase si ha a circa  $20 \cdot E_c$ , cui corrisponde, secondo il modello  $T^*$ , un valore di  $n$  pari a circa 0.1. L'energia prevista per avere la transizione di fase è quindi circa 7 volte maggiore, secondo il modello  $T^*$ , rispetto alla soglia osservata sperimentalmente. Ciò porta ad escludere che la transizione di fase possa essere del secondo ordine, come appunto prevede il modello  $T^*$ . Il modello  $\mu^*$ , d'altra parte, prevede una transizione di fase del primo ordine per un valore di  $n_{cr} \approx 0.16$ , cui corrisponde una energia di circa  $1.3 \cdot E_c$ , quando la gap superconduttiva è ancora aperta. La differenza di energia rispetto al modello  $T^*$  è così grande perché in questo modello non è naturale calcolare l'energia che pure è assorbita dal sistema fononico. In ogni caso, il valore di  $n_{cr}$  previsto dal modello  $\mu^*$  è più piccolo di quello

sperimentale (di circa un ordine di grandezza): considerando che parte dell'energia del laser è sicuramente assorbita dal sistema fononico, si ha che la transizione di fase osservata è compatibile con le previsioni di questo modello.

Ciò porta ad ipotizzare che la transizione di fase osservata sia del primo ordine. Una giustificazione fisica a questa ipotesi è la seguente: il modello  $T^*$  non descrive correttamente l'effetto di una eccitazione impulsiva di quasiparticelle, dal momento che la distribuzione termica alla base del modello prevede una distribuzione delle quasiparticelle che è una coda di una distribuzione alla Fermi-Dirac. Questo non è compatibile con l'accumulo di quasiparticelle con energia della gap che si ha a causa del collo di bottiglia nel processo di ricombinazione, dovuto alla presenza della gap stessa. D'altra parte, questo accumulo di quasiparticelle è previsto dal modello  $\mu^*$  (vedi la sezione 2.7.3), e proprio questo fatto è responsabile della transizione di fase del primo ordine del sistema verso lo stato normale, prima che la gap superconduttiva sia completamente chiusa.

## **7.5 – Dinamica di recupero della superconduttività: Coalescenza**

La serie di dati 6.1.2.3 contiene, in funzione della fluensa di eccitazione, l'evoluzione della dinamica del processo di ricombinazione delle eccitazioni (quasiparticelle) dopo la fotoeccitazione. Al di sotto della soglia legata alla transizione di fase fotoindotta, la dinamica di ricombinazione è perfettamente descritta dalle equazioni accoppiate di Rothwarf e Taylor, mentre al di sopra di questa soglia (con il sistema che passa impulsivamente nello stato normale), la dinamica di recupero della superconduttività non è più compatibile (anche se si trascurasse il picco veloce) con il modello presentato nella sezione 2.6.

Innanzitutto, conviene osservare che la dinamica di rilassamento osservata sopra soglia non è compatibile con quella che ci si aspetterebbe se la transizione di fase fosse del secondo ordine. Questo risultato è un ulteriore punto a favore dell'ipotesi che la transizione di fase sia del primo ordine, come si è dedotto dalla analisi delle scale di energia coinvolte nel processo vista nella sezione precedente. L'argomento è il seguente (per maggiori dettagli, vedi Landau, [115], §101): in una transizione di fase del secondo ordine, la dinamica del parametro d'ordine  $\eta$  (che si ricorda è

proporzionale alla frazione di elettroni che si trovano nello stato superconduttivo) è descritta dall'equazione:

$$\frac{d\eta}{dt} = -2\gamma[(T - T_c)\alpha\eta + 2b\eta^3]$$

nella quale  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $b$  sono coefficienti positivi. Con  $T < T_c$  (condizione che rende più stabile lo stato superconduttivo), se il parametro d'ordine (proporzionale al numero di coppie di Cooper) è diminuito impulsivamente (nel nostro caso a causa della eccitazione esterna), si ha che il parametro d'ordine si riporta in modo monotono verso il valore di equilibrio dato da:

$$\eta_{eq} = \sqrt{(T - T_c) \frac{\alpha}{2b}}$$

Questo andamento – che riflette il fatto che la ricostruzione della gap superconduttiva implica una diminuzione delle eccitazioni presenti nel sistema – non è compatibile con l'andamento osservato nelle misure, nelle quali il segnale (che è proporzionale al numero di eccitazioni prodotte), terminato il contributo veloce, cresce, raggiunge un massimo, quindi decresce in un tempo di circa 2-3 ps. Se la transizione di fase fosse realmente del secondo ordine, il segnale (numero di eccitazioni) dovrebbe decrescere in modo monotono in seguito all'eccitazione, a causa del fatto che nel sistema le eccitazioni si ricombinano in coppie di Cooper fino a che il numero di queste (cioè il parametro d'ordine) raggiunge il valore di equilibrio, determinato unicamente dalla temperatura  $T$  del bagno termico. Evidentemente, il fatto che il segnale aumenti e poi diminuisca, non è compatibile con una transizione di fase del secondo ordine.

Viceversa, la dinamica osservata è compatibile con l'innescarsi di un processo di coalescenza del sistema verso lo stato superconduttore (che è quello più stabile), che a sua volta è possibile nel caso in cui la transizione di fase sia del primo ordine: nel “punto” di transizione, infatti, si ha uno stato misto (*mixed state*) con la coesistenza di entrambe le fasi.

La dinamica di ricombinazione dunque si può spiegare con l'innescarsi di un processo di coalescenza tra le due fasi del sistema, normale e superconduttiva. La teoria riguardante le cinetiche di nucleazione e coalescenza in una generica transizione di fase del primo ordine è stata studiata da Landau ([115], §99 e §100). Nel caso specifico di un superconduttore, ciò che avviene si può spiegare come segue: la dinamica di rilassamento della parte superconduttiva,  $n(t)$ , continua ad

essere descritta dalle equazioni accoppiate di Rothwarf e Taylor; nel tempo, però, varia anche la frazione  $q(t)$  di materiale che si trova nello stato superconduttivo, e per la quale vale l'andamento tipico. Per quanto riguarda la frazione di materiale che si trova in stato normale, che è complementare alla parte superconduttiva ( $1 - q(t)$ ), la dinamica di rilassamento è invece descritta, come avviene in stato normale, dal modello a due temperature. La variazione di riflettività misurata quindi, detta  $f(t)$  la funzione che descrive il rilassamento della parte normale, sarà proporzionale a:

$$\frac{\Delta R}{R} \propto q(t)n(t) + [1 - q(t)]f(t)$$

La forma di  $q(t)$  è ricavata dalla teoria di Landau cui si è fatto riferimento, ed ha la stessa forma dell'espressione che descrive la precipitazione del soluto in una soluzione satura:

$$q(t) = 1 - \sqrt[3]{\frac{c}{t - t_0 + c}}$$

In questa espressione,  $c$  e  $t_0$  sono coefficienti legati alle proprietà fisiche del sistema, oltre che alla distribuzione delle dimensioni che hanno i grani quando ha inizio, a  $t = 0$ , il processo di coalescenza. All'inizio del processo di coalescenza, nel segnale domina la crescita della frazione superconduttiva  $q(t)$ , che produce un aumento del segnale stesso, mentre a tempi maggiori – quando ormai  $q(t) \approx 1$  – la dinamica di rilassamento è dominata dalle equazioni di Rothwarf e Taylor. A  $t \approx 0$ , inoltre, si ha il contributo veloce dominato dai processi (rapidi) di scattering elettrone-fonone, che si hanno in stato normale, e che si concludono in circa 300 fs. L'intensità di questo contributo dipende dalla frazione di materiale che è portata dall'eccitazione in stato normale.

I risultati (non riportati) di una procedura di fitting dei dati sperimentali sopra la soglia di fluenza critica con le funzioni descritte hanno riprodotto un ottimo accordo con i dati stessi, per cui si ha una ulteriore conferma – questa volta derivante dalla dinamica di rilassamento – che la transizione di fase fotoindotta sia del primo ordine.

## Capitolo 8

# Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata analizzata in dettaglio la dinamica di rilassamento delle eccitazioni di un superconduttore ad alta temperatura critica (Bi2212), in seguito alla eccitazione fotoindotta dello stesso mediante impulsi laser ultracorti (120 fs). Attraverso una tecnica di spettroscopia ottica pump-probe, è stato possibile evidenziare, con una risoluzione dell'ordine dei fs, la dinamica di rilassamento del sistema, che consiste nella ricombinazione delle eccitazioni in coppie di Cooper. Nella dinamica di rilassamento del superconduttore a  $T < T_c$ , è stato evidenziato il verificarsi di una transizione di fase dallo stato superconduttore allo stato normale. Ciò perché si osserva la comparsa di un "picco veloce" – al di sopra di una fluensa critica di eccitazione – che ricalca quello che si osserva in stato normale. Sia da evidenze sperimentali, sia da simulazioni numeriche [t1] relative al riscaldamento medio subito dal campione in seguito all'eccitazione, è stato evidenziato che questa transizione non può essere di tipo termico.

Per interpretare la natura della transizione, sono state risolte equazioni numeriche relative ai modelli  $T^*$  e  $\mu^*$ , che sono modelli per il calcolo del numero di eccitazioni prodotte dall'interazione del sistema con un flusso di fotoni. I due modelli poggiano su ipotesi fisiche diverse: il primo è una teoria di riscaldamento modificata per il superconduttore; il secondo invece presuppone uno shift del potenziale chimico delle quasiparticelle. La differenza fondamentale tra i due modelli sta nell'ordine della transizione di fase fotoindotta prevista, per un numero critico di eccitazioni

fotoindotte. Le evidenze sperimentali sembrano compatibili con una transizione di fase del primo ordine, compatibile con il modello  $\mu^*$ .

Le prospettive che si aprono con la possibilità di eccitare in modo ottico una transizione di fase in un superconduttore sono di evidente ed indubbio interesse: infatti, grazie alla risoluzione ed alla sensibilità tipiche delle tecniche ottiche, è possibile seguire la dinamica di recupero della superconduttività distrutta nel sistema da una eccitazione fotoindotta della durata di circa 100 fs. Dallo studio di questa dinamica si pensa sia possibile dedurre i meccanismi che governano la superconduttività in superconduttori ad alta temperatura critica, in particolare per quanto riguarda il meccanismo di accoppiamento. In ogni caso, infatti, dai tempi di distruzione della superconduttività (tempi di risposta del sistema) è possibile almeno dedurre quali “particelle” sono coinvolte nel meccanismo di pairing. In particolare, per comprendere più a fondo questo meccanismo, è stato costruito un sistema che permette di ripetere le misure presentate in questo lavoro di tesi (effettuate con un probe monocromatico nell’infrarosso, ad 800 nm) utilizzando un probe supercontinuo, ovvero, uno spettro con una ampia estensione spettrale, compresa tra 600 e 1000 nm. Tale sistema consiste in una elettronica che permette di pilotare ed acquisire un array lineare di fotodiodi sul quale è disperso il segnale che ha subito interazione. L’importanza di questa nuova possibilità sperimentale sta nel fatto che, avendo a disposizione la dinamica di recupero della superconduttività (ricombinazione delle eccitazioni) a varie energie, è possibile ricostruire i trasferimenti di peso spettrale – legato al numero di elettroni che partecipano all’interazione – ai quali è soggetto il sistema nelle varie condizioni. Con questo sistema sperimentale, di cui è stata svolta una accurata caratterizzazione e calibrazione, sono state effettuate alcune misure preliminari. Per testarne il funzionamento, sono state ripetute le misure sperimentali sul superconduttore in stato normale, con probe infrarosso, che hanno fornito risultati consistenti con quelli esistenti. Quindi, è stato caratterizzato, dal punto di vista della distribuzione delle varie lunghezze d’onda nel tempo, l’impulso supercontinuo. Tale caratterizzazione ha evidenziato che, complessivamente, tale spettro si estende per circa 1.5 ps. Infine, è stata svolta una prima misura sul superconduttore utilizzando lo spettro supercontinuo, che ha evidenziato come la variazione di riflettività del campione sia particolarmente evidente nella regione infrarossa dello spettro (900-1000 nm). La continuazione ideale di questo lavoro di tesi consiste nell’effettuare le misure su Bi2212 in stato superconduttore, utilizzando il probe supercontinuo. Dall’interpretazione del risultato di questa misura, si confida di ottenere ulteriori informazioni sui meccanismi che guidano la superconduttività nei superconduttori ad alta temperatura critica.

# Bibliografia

## Libri di Testo

- [11] Ashcroft / Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers
- [12] Bassani-Grassano, *Fisica dello Stato Solido*, Bollati Boringhieri
- [13] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley
- [14] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge
- [15] Pastori-Parravicini, *Solid State Physics*, Academic Press
- [16] Tinkham, *Intoduction to Superconductivity*, McGraw-Hill
- [17] J. R. Scrieffer, *Theory of Superconductivity*, Perseus Books
- [18] Ketterson & Song, *Supercondutivity*, Cambridge
- [19] Poole, Farach, Creswick, *Superconductivity*, Academic Press
- [110] Eugene Hecht, *Optics*, Addison-Wesley
- [111] Hans Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy*, Springer
- [112] Frederick Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press
- [113] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Butterworth Heinemann
- [114] Landau - Lifschitz, *Statistical Physic (Part 1, Vol. 5)*, Pergamon Press
- [115] Landau - Lifschitz, *Statistical Physic (Part 2, Vol. 9)*, Pergamon Press

## Tesi di Laurea

- [t1] Giacomo Coslovich, *Dinamiche di non-equilibrio fotoindotte e possibili effetti di transizioni di fase in superconduttori ad alta temperatura critica*, Trieste, Maggio 2007

- [t2] Marco Cesaretti, *Caratterizzazione strutturale e suscettività magnetica di monocristalli superconduttori di Bi2212*, Brescia, Aprile 2006
- [t3] Federico Cilento, *Dinamiche strutturali di nanosistemi ordinati eccitati da impulsi laser ultracorti*, Brescia, Dicembre 2005
- [t4] Laura Decarlo, *Spettroscopia con onda evanescente mediante spettro continuo prodotto da una fibra non lineare*, Brescia, Aprile 2006
- [t5] Damiano Nardi, *Time-resolved optical spectroscopy of CuGeO<sub>3</sub>*, Brescia, Luglio 2006

## Articoli

- [1] Andrea Damascelli, Z. Hussain, and Z. Shen, *Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors*, Rev. Mod. Phys. 75, 473 (2003)
- [2] D. Basov, T. Timusk, Electrodynamics of high- $T_c$  superconductors, Rev. Mod. Phys. 77, 721 (2005)
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Phys. Rev. 108, 1175 (1957)
- [4] L. N. Cooper, *Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas*, Phys. Rev. 104, 1189 (1956)
- [5] K. McElroy, Nature 422, 592 (2003)
- [6] Monthoux, P., Pines, D. & Lonzarich, G.G., Nature 450, 1177–1183 (2007)
- [7] Demsar, J., Podobnik, B., Kabanov, V.V., Wolf, T. & Mihailovic, D., Phys. Rev. Lett. 82, 4918 (1999)
- [8] Kabanov, V.V., Demsar, J., Podobnik, B. & Mihailovic, D., *Phys. Rev. B* **59**, 1497 (1999)
- [9] Gedik, N. et al., Phys. Rev. Lett. 95, 117005 (2005)
- [10] N. F. Mott, *Metal Insulator Transitions* (Taylor and Francis, London, 1990)
- [11] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London A 276, 238 (1963)
- [12] L. R. Testardi, *Destruction of Superconductivity by Laser Light*, Phys. Rev. B 4, 2189 (1971)
- [13] G. A. Sai-Halasz et al., Phys. Rev. Lett. 33, 215 (1974)
- [14] R. Sobolewski et al., Phys. Rev. B, 33, 4604 (1986)
- [15] V. I. Kudinov et al., Phys. Rev. B, 47, 9017 (1993)
- [16] H. Molegraaf, C. Presura, D. van der Marel, P. Kes, and M.Li, Science 295, 2239 (2002)
- [17] A. Kuzmenko, H. Molegraaf, F. Carbone, and D. van der Marel, Phys. Rev. B 72, 144503 (2005)
- [18] S. Anisimov et al., Sov. Phys. JETP 39, 375 (1975)
- [19] P. B. Allen, Phys. Rev. Lett. 59, 1460 (1987)
- [20] R. Rosei et al., Phys. Rev. B 5, 3883 (1972)
- [21] S. Brorson et al., Phys. Rev. Lett. 64, 2172 (1990)
- [22] S. Brorson et al., Solid State Comm. 74, 1305, (1990)
- [23] A. Rothwarf and B. Taylor, Phys. Rev. Lett. 19, 27 (1967)
- [24] Kabanov, V.V., Demsar, J. & Mihailovic, D., Phys. Rev. Lett. 95, 147002 (2005)
- [25] Perfetti, L. et al., Phys. Rev. Lett. 99, 197001 (2007)
- [26] C. Owen and D. Scalapino, Phys. Rev. Lett. 28, 1559 (1972)

- [27] W. Parker, Phys. Rev. B 12, 3667 (1975)
- [28] Nicol, E. J. & Carbotte, J. P., Phys. Rev. B 67, 214506 (2003)
- [29] C. Ye et al., Chin Phys Lett 8, 521 (1991)
- [30] M. Crommie and A. Zettl, Phys. Rev. B 43, 408 (1991)
- [31] G. Deutscher, *Coherence in High Temperature Superconductors*, World Scientific, 1995
- [32] A. Junod et al., Physica C 229, 209 (1994)
- [33] J. W. Loram et al., J. Phys. & Chem. 62, 59 (2001)
- [34] J. Hwang et al., Phys. Rev. B 69, 094520 (2004)
- [35] D. Shimada et al., Physica C 298, 195 (1998)
- [36] APE, Online Material ([www.ape-berlin.de](http://www.ape-berlin.de))
- [37] R. R. Alfano and S. L. Shapiro, Physical Review Letters **24**, 584 (1970)
- [38] R. R. Alfano and S. L. Shapiro, Physical Review Letters **24**, 592 (1970)
- [39] Crystal Fibre, Online Material ([www.crystal-fibre.com](http://www.crystal-fibre.com))
- [40] Hamamatsu Photonics, Online Material ([www.hamamatsu.com](http://www.hamamatsu.com))

# Ringraziamenti

Mi sento di ringraziare profondamente alcune persone, che mi hanno fornito un aiuto insostituibile nell'organizzazione e nello svolgimento di questo lavoro di tesi. Il ringraziamento più grande va a Claudio, sia per il supporto scientifico, sia per l'aiuto in laboratorio, ma anche per gli incoraggiamenti ed i consigli fondamentali per continuare il lavoro. Un grazie anche a Giacomo, che mi è stato di grande aiuto nello svolgimento delle misure. Devo ringraziare anche il Prof. Ferrini, che ha supportato questa tesi, così come tanti altri professori, da Parmigiani a tutti gli altri membri della facoltà. Infine, un grazie a tutti i compagni rimasti, con un augurio di un buon proseguimento.