

# **Dinamiche elettroniche di superficie**

Fausti Daniele

# Introduzione

Sulla superficie di un qualsiasi metallo esistono stati elettronici che non esistono all'interno del cristallo (nel bulk) e possono essere raggruppati in due categorie principali: gli stati intrinseci di superficie e gli stati da potenziale immagine. Gli stati di superficie *intrinseci*, localizzati sui layer atomici di superficie, hanno fondamento teorico nella rottura di simmetria del potenziale periodico alla superficie del metallo. L'esistenza di stati intrinseci di superficie è stata considerata per la prima volta da Schocley nel 1939 [14].

Alla fine degli anni 70 Echenique e Pendry [39] hanno introdotto e sviluppato un modello per lo studio degli stati da potenziale immagine.

Una carica elettrica all'esterno di un metallo induce una redistribuzione delle cariche sulla sua superficie, tale da neutralizzare il campo elettrico al suo interno. E' come se nel corpo metallico fosse presente una carica speculare (ma di segno opposto) rispetto a quella esterna, che ne risulta attratta (potenziale immagine).

In alcuni metalli la presenza di una gap nella densità di stati di bulk tra l'energia di Fermi ed il livello di vuoto impedisce agli elettroni a questa energia di penetrare all'interno del solido (potenziale di superficie).

In questa situazione si creano stati da potenziale immagine, che sono il risultato dell'attrazione coulombiana tra una carica all'esterno del solido e la sua

immagine all'interno. Gli elettroni restano intrappolati tra i due potenziali: quello di superficie e quello immagine.

Gli stati immagine sono dunque individuati come gli autostati di una buca di potenziale unidimensionale tra la superficie del cristallo ed il vuoto.

Il modello elaborato da Echenique e Pendry è basato sullo studio dello sfasamento delle funzioni d'onda nelle riflessioni degli elettroni all'interno di tale buca di potenziale. Le funzioni d'onda degli stati immagine risultano così determinate dalle autofunzioni di una buca di potenziale unidimensionale, mentre, parallelamente alla superficie, gli elettroni non sono soggetti ad alcun potenziale. Gli stati da potenziale immagine si comportano quindi per molti aspetti come un gas di elettroni bidimensionale.

Le funzioni d'onda degli stati da potenziale immagine giacciono quindi prevalentemente all'esterno del cristallo ed i livelli energetici ottenuti seguono una serie di Rydberg tipo  $E_b \propto 1/n^2$ , convergente all'energia di vuoto. La distanza del massimo delle funzioni d'onda dalla superficie cresce proporzionalmente ad  $n^2$  e i tempi di vita crescono in prima approssimazione come  $n^3$  [39].

Gli stati da potenziale immagine  $n = 1$  ed  $n = 2$ , avendo energie comprese tra il livello di Fermi e quello di vuoto, non sono occupati.

La tecnica più utilizzata per lo studio di livelli energetici vuoti è stata per anni la fotoemissione inversa: si popolano gli stati vuoti tramite un fascio di elettroni e si analizza lo spettro fotonico emesso. Sono disponibili alcune misure in fotoemissione inversa di stati immagine sulle superfici di diversi metalli [15, 20].

L'introduzione di laser ad impulsi corti (nel range dei ns) ha permesso negli anni '80 lo sviluppo delle tecniche di fotoemissione a due fotoni (2PPE). Queste

hanno migliorato di circa un ordine di grandezza la risoluzione energetica [9, 11, 12, 16, 21, 32].

Lo sviluppo di sorgenti laser ad impulsi ultracorti (nel range dei fs) ha favorito negli anni '90 lo sviluppo delle tecniche di fotoemissione a due fotoni risolta in tempo (TR2PPE), che tramite esperimenti di “pump & probe” permettono misure dirette delle dinamiche elettroniche. Sono state eseguite molte misure di TR2PPE sugli stati immagine su superfici di diversi metalli [1, 3, 6, 7, 19, 23, 29, 37].

La presente ricerca è il risultato di un lavoro sperimentale nel quale sono state eseguite misure di fotoemissione a due fotoni risolte in angolo con un laser ad impulsi ultracorti. Si sono studiati gli stati immagine  $n = 1$  ed  $n = 2$  sulla faccia (100) di un cristallo d'argento.

In particolare è stata misurata la dispersione in energia degli stati immagine  $n = 1$  ed  $n = 2$  in funzione del momento parallelo alla superficie del cristallo nelle direzioni  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  e  $\bar{\Gamma}\bar{X}$  della prima zona di Brillouin. Gli stati immagine mostrano una dispersione vicina a quella di elettrone libero: il rapporto  $m^*/m$  vale 0,98 per lo stato  $n = 1$  ed 1,03 per  $n = 2$ . La dispersione misurata nelle due direzioni è risultata uguale, con scostamenti minimi, all'interno dell'errore sperimentale.

Le uniche misure presenti in letteratura della dispersione degli stati immagine sull'Ag(100) ottenute con 2PPE sono riferite soltanto allo stato  $n = 1$  [16]. Il valore riportato (cap.4 tab.4.2), e non concorde con quello misurato da noi, è però stato ottenuto con una laser a colorante con impulsi di qualche decina di ns e la risoluzione è bassa. In aggiunta i valori della massa efficace misurati in questo lavoro confermano un calcolo da principi primi sia per  $n = 1$ , che per

$n = 2$  [31].

Sono stati inoltre misurati i tempi di vita degli stati immagine, mediante l'analisi della larghezza di riga. I calcoli eseguiti tramite il modello di precedentemente descritto prevedono che il tempo di vita degli stati immagine  $n = 1$  su Ag(100) siano più corti di quelli su Cu(100), per la presenza di un plasmone di superficie [41]. Gli esperimenti eseguiti in questo lavoro ed in ref. [6] mostrano che in realtà tali tempi sono apprezzabilmente maggiori sull'argento (circa 50fs per l'Ag e 40fs per il rame).

Un lavoro teorico dell'Agosto 2002 [30] conferma i valori ottenuti sperimentalmente a  $k_{\parallel} = 0$ . Mostra che, anche se l'eccitazione di un plasmone di superficie ci si aspetta riduca il tempo di vita dello stato immagine, la combinazione della variazione spaziale della polarizzazione  $s - d$  e la caratteristica non località delle eccitazioni collettive può indurre tempi di vita sufficientemente lunghi.

Per quanto riguarda i tempi di vita a  $k_{\parallel} \neq 0$ , in letteratura sono presenti soltanto misure analoghe su rame (100) [7].

I tempi di vita in funzione del momento parallelo risultano diminuire molto più rapidamente su argento che su rame. Questo suggerisce che il meccanismo indicato come responsabile dell'allungamento dei tempi di vita a  $k_{\parallel} = 0$  sia meno efficace a  $k_{\parallel} \neq 0$ . Non sono ancora disponibili previsioni teoriche che diano ragione di tale fenomeno.

# Capitolo 1

## Introduzione Teorica

### 1.1 Gli stati di superficie

Alla superficie di un qualsiasi metallo esistono stati elettronici che non esistono all'interno del cristallo (nel bulk) e possono essere raggruppati in due categorie principali: gli stati intrinseci di superficie e gli stati da potenziale immagine. Gli stati di superficie *intrinseci* sono localizzati sui layer atomici di superficie, traggono fondamento teorico dalla rottura di simmetria del potenziale periodico alla superficie del metallo e non sono una caratteristica peculiare dei metalli. Gli stati da *potenziale immagine* sono invece il risultato dell'interazione dell'elettrone eccitato con la polarizzazione di carica che lo stesso induce nel campione. Sono, per questo motivo, caratteristica peculiare dei metalli.

#### 1.1.1 Gli stati da potenziale immagine

Da un punto di vista classico il problema si presenta come quello della carica immagine. Una carica elettrica, posizionata all'esterno di un metallo induce

una redistribuzione di carica sulla superficie di esso, in modo da neutralizzare il campo elettrico al suo interno. Ciò si rappresenta in modo semplice attraverso una carica immagine (di segno opposto) all'interno del metallo (fig.1.1).

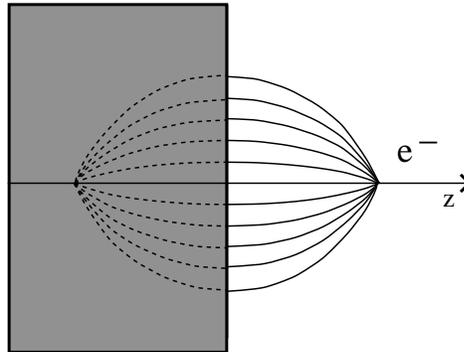


Figura 1.1: La figura mostra il modello della carica immagine: una carica elettrica in prossimità di un metallo provoca una redistribuzione di carica sulla superficie di esso. Il campo elettrico in prossimità della superficie è equivalente a quello che darebbe una carica immagine (di segno opposto) posizionata alla stessa distanza dalla superficie all'interno del metallo.

All'esterno del solido, sufficientemente lontano dalla superficie ( $10 - 20\text{\AA}$ ), il potenziale lungo la direzione ortogonale alla superficie è ben approssimato dal classico potenziale immagine:

$$V \propto -1/z \quad (1.1)$$

essendo  $z$  la distanza della carica dalla superficie. Questo genera una serie di stati disponibili localizzati fuori dal metallo, definiti stati da potenziale immagine (Fig.1.2).

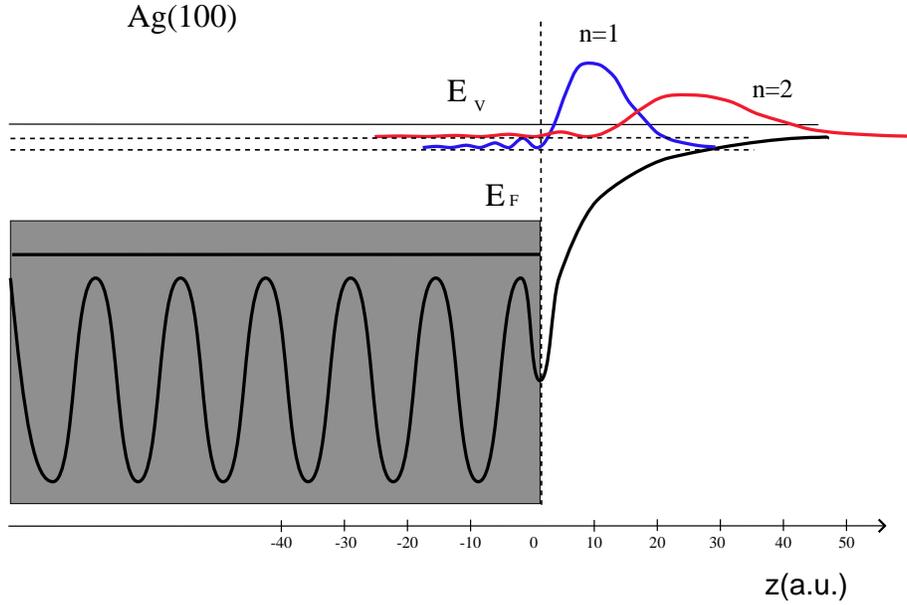


Figura 1.2: La figure mostra le funzioni d'onda degli stati  $n = 1$  ed  $n = 2$ , collocate all'esterno del solido. Il potenziale schematizzato è riferito all'equazione 1.10.

Analizziamo il sistema sfruttando il modello per l'atomo di idrogeno. Le funzioni d'onda e le energie degli stati immagine sono quindi date dalla risoluzione dell'equazione di Schrödinger con il potenziale 1.1:

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} + V(z)\right)\psi(z) = \epsilon\psi(z) \quad (1.2)$$

dove si pongono  $\hbar = m_{e^-} = 1$ .

Introducendo la 1.1 nella 1.2 le autofunzioni soluzione sono:

$$\psi_n(z) \propto z\psi_n^{idrogeno}(z/4) \quad (1.3)$$

dove  $\psi_n^{idrogeno}(z)$  sono le autofunzioni dei livelli  $s$  ( $l = 0$ ) dell'atomo di idrogeno.

I livelli energetici, gli autovalori dell'Hamiltoniano, seguono la serie di Rydberg:

$$E_n = \frac{-0,85\text{eV}}{n^2} \quad (1.4)$$

convergenti ad una energia di vuoto  $E_v = 0$ .

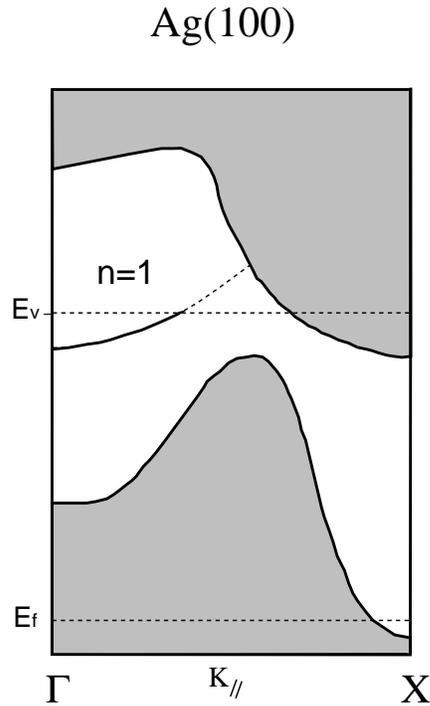


Figura 1.3: La figura mostra la gap nella densità di stati, sopra il livello di fermi, dell'Ag(100). E' inoltre rappresentata la dispersione (di elettrone libero) dello stato immagine  $n=1$  lungo la direzione  $\Gamma - X$ .

Un modello consistente con sistemi metallici reali [39] considera gli elettroni di superficie intrappolati tra due barriere di potenziale: una verso l'esterno del solido definita dal potenziale 1.1 ed una verso l'interno determinata dalla presenza di una gap nella densità di stati di bulk ad energie superiori all'energia di fermi (fig.1.3). Le funzioni d'onda degli stati da potenziale immagine risultano quindi determinate come le funzioni d'onda stazionarie per la buca

di potenziale. Per questo motivo è necessario che il metallo non abbia stati disponibili, attorno all'energia di vuoto (fig.1.3). Se così fosse il continuo di stati del bulk alla stessa energia dello stato immagine smorzerebbe il segnale derivante da esso. La presenza di stati di bulk alla stessa energia dello stato immagine renderebbe molto veloce il processo di diseccitazione dello stato di superficie, venendo a scomparire la barriera di potenziale verso l'interno del solido.

Nel caso di superfici metalliche reali, dove la barriera di potenziale è finita, è necessario quindi correggere la distribuzione dei livelli energetici:

$$E_n = \frac{-0,85eV}{(n+a)^2} \quad (1.5)$$

dove il parametro  $a$ , detto difetto quantico, dipende dalla posizione e dalla larghezza del gap energetico ed anche dalla posizione dello stato all'interno del gap (fig.1.3).

Il raggio caratteristico dello stato immagine ci si aspetta che sia quello caratteristico degli atomi di Rydberg:

$$a_B = \frac{n^2 \hbar^2}{4 m^2} = \frac{n^2}{4} 0,525 \text{Å} \quad (1.6)$$

Come mostra la figura 1.2, gli stati da potenziale immagine giacciono all'esterno della superficie cristallina ed hanno energie convergenti all'energia di vuoto.

**Energia degli stati immagine  $n = 1$  ed  $n = 2$** 

Per il calcolo del difetto quantico  $a$  e quindi dell'energia dei livelli energetici degli stati da potenziale immagine si utilizza un modello, che considera gli elettroni intrappolati in una buca di potenziale tra l'esterno e la superficie del solido [10]. In modo più formale il problema si tratta come la riflessione di un'onda stazionaria tra due barriere di potenziale. Scriviamo la riflessione di un'onda piana verso l'esterno del solido  $\varphi(z) = C(e^{ikz} - e^{i\phi_b}e^{-ikz})$ , dove  $e^{i\phi_b}$  è il coefficiente di riflessione della barriera. Il comportamento della funzione d'onda alla superficie è dato dalla fase introdotta dalla barriera:

$$\phi_b(E) = \pi(\sqrt{(3,4eV)/(E_{vac} - E)} - 1) \quad (1.7)$$

Scrivendo un'equazione simile anche per la riflessione verso l'interno del solido, si ricavano le condizioni per la stazionarietà dell'onda:

$$\phi_b + \phi_c = 2\pi n \quad (1.8)$$

dove  $\phi_c$  è lo sfasamento introdotto dalla riflessione verso l'interno del solido.

Combinando le Eq. 1.7 ed 1.8 otteniamo le espressioni per l'energia  $E(n) = E_{vac} - 0,85eV/(n + a)^2$ , dove il difetto quantico  $a$  è:

$$a = (1 - \phi_c/\pi)/2 \quad (1.9)$$

in cui lo sfasamento della riflessione sul cristallo  $\phi_c$ , varia con continuità da 0 a  $\pi$  andando dal basso verso l'alto del gap energetico. Il difetto quantico  $a$  varia da 0 in cima al gap fino a  $1/2$  se lo stato immagine si trova sul fondo del gap energetico.

### 1.1.2 La dispersione degli stati immagine

Il modello appena proposto considera gli stati immagine vincolati soltanto nella direzione  $z$ . Le funzioni d'onda che si ottengono in questo modo giacciono prevalentemente all'esterno del metallo adiacenti alla superficie. Il modello è quindi autoconsistente: è ragionevole supporre che non ci siano variazioni significative del potenziale parallelamente alla superficie.

Il potenziale unidimensionale, che si utilizza nel calcolo delle funzioni d'onda, tiene conto delle caratteristiche chiave di uno stato immagine di superficie: la posizione e la larghezza del gap dei livelli energetici ed anche l'energia di legame di entrambe gli stati di superficie, intrinseci ed immagine. Un potenziale simile è stato proposto per film periodici [33]:

$$V(z) = \begin{cases} A_{10} + A_1 \cos(2\pi z/a_s) & z < D \\ A_{20} + A_2 \cos[\beta(z - D)] & D < z < z_1 \\ A_3 \exp[-\alpha(z - z_1)] & z_1 < z < z_{im} \\ \frac{\exp[-\lambda(z - z_{im})] - 1}{4(z - z_{im})} & z_{im} < z \end{cases} \quad (1.10)$$

dove  $z$  è l'asse perpendicolare alla superficie,  $2D$  è la larghezza di un film,  $a_s$  è lo spazio tra i layer,  $z_{im}$  rappresenta la posizione del piano immagine, e l'origine è presa nel mezzo di un film. Tale potenziale ha 10 parametri, ma solo alcuni di essi sono indipendenti:  $A_{10}, A_1, A_2$  e  $\beta$ ; gli altri derivano dall'imposizione di continuità. I parametri  $A_1$  e  $A_{10}$  riproducono la larghezza e la posizione

del gap energetico (fig.1.3), mentre  $A_2$  e  $\beta$  riproducono le energie  $E_0$  ed  $E_1$  dello stato di superficie tipo s-p,  $n=0$ , al punto  $\Gamma$  e dello stato immagine  $n=1$ . Questo modello permette delle approssimazioni migliori per il calcolo degli stati immagine di superficie.

Si noti che il potenziale è consistente con quello precedentemente utilizzato (1.1) per l'atomo idrogenoide per distanze dal solido elevate:

$$\frac{\exp[-\lambda(z-z_{im})]-1}{4(z-z_{im})} \approx -1/4z \quad z \gg 0 \quad (1.11)$$

Consideriamo quindi un modello in cui l'elettrone è vincolato solo nella direzione  $z$  perpendicolare alla superficie ed il potenziale parallelo al piano ( $x$ - $y$ ) è approssimato ad una costante. Le funzioni d'onda e le energie di un elettrone in questo stato sono quindi date dalle equazioni per un gas di elettroni vincolato, lungo  $z$ , e con potenziale invariante per traslazioni nel piano ( $x$ - $y$ ):

$$\phi_{k_{\parallel},i}(r) = \frac{1}{\sqrt{A}} \phi_i(z) e^{ik_{\parallel} \cdot r_{\parallel}} \quad (1.12)$$

$$\epsilon_{k_{\parallel},i} = \epsilon_i + \frac{k_{\parallel}^2}{2} \quad (1.13)$$

dove  $z$  è l'asse perpendicolare alla superficie, in modo che la funzione d'onda  $\phi_i(z)$  e l'energia  $\epsilon_i$  descrivono i movimenti perpendicolari alla superficie,  $k_{\parallel}$  è il vettore d'onda parallelo alla superficie ed  $A$  è un fattore di normalizzazione. Dall'equazione 1.13 ci si aspetta che l'energia cresca con il quadrato del  $k_{\parallel}$  e, quindi, che lo stato disperda come elettrone libero per  $k_{\parallel}$ . La figura 1.3 mostra

lo stato  $n = 1$  e la sua dispersione nella direzione  $\Gamma - X$  mostrata in Fig. 1.4. Il limite alla dispersione dello stato è l'intersezione con l'energia di vuoto, oltre la quale questo modello non è più valido, non essendo più l'elettrone legato, ma libero.

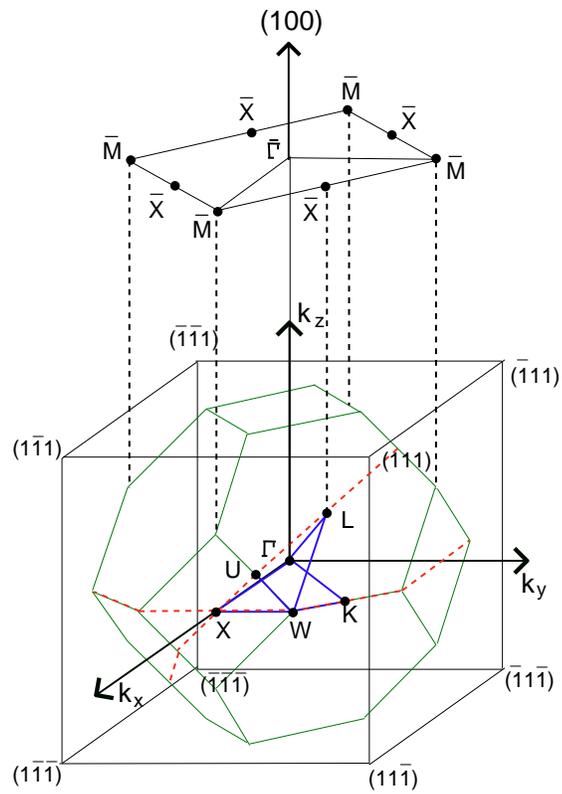


Figura 1.4: La figura mostra la prima zona di Brillouin per un reticolo fcc e la sua proiezione sulla faccia  $(100)$ .

## 1.2 Il tempo di vita degli stati immagine

La determinazione della posizione nello spettro in energia degli stati immagine è, come detto, un problema ben approssimato dal semplice modello dell'atomo idrogenoide, utilizzando il potenziale unidimensionale (Eq.1.10).

Lo studio dei tempi di vita e quindi delle larghezza spettrale e della forma di riga degli stati di potenziale immagine è invece un problema più complesso. Tali larghezze spettrali sono il risultato di interazioni e-e, e-difetti, e-fonone ed e-fotone, sono anche influenzate da scattering fonone-fonone. Per questo motivo necessitano di modelli teorici più complessi nell'ambito delle teorie a multicorpi.

La prima stima dei tempi di vita di uno stato immagine, eseguita tramite il formalismo del self-energy e utilizzando funzioni d'onda idrogenoidi non penetranti nel solido, mostra un andamento crescente con il numero quantico principale [39]:

$$\tau_n \propto n^3 \tag{1.14}$$

In calcoli successivi [6] sono anche introdotti un potenziale a scalino, per calcolare la sovrapposizione delle funzioni d'onda degli stati di superficie con quelle finali del bulk, ed un modello semplificato di gas di elettroni liberi, utilizzato per introdurre l'interazione colombiana di schermo. Sono state successivamente introdotte funzioni d'onda più realistiche parzialmente penetranti il solido. In questi calcoli si mostra che la larghezza di riga è proporzionale alla penetrazione all'interno del solido e conferma la previsione (Eq. 1.14). Il termine di penetrazione:

$$p_n = \int_{bulk} dz \phi_n^*(z) \phi_n(z) \quad (1.15)$$

dà la misura dell'accoppiamento dello stato di superficie con quelli del bulk. Questo termine, mediato dal potenziale di schermo coulombiano, è responsabile della diseccitazione degli  $e^-$  all'interno del bulk, attraverso un accoppiamento elettrone lacuna. Si intuisce che maggiore è la sovrapposizione delle funzioni d'onda, maggiore è l'accoppiamento e minore è il tempo di vita. La larghezza dello stato di superficie risulta quindi determinata da

$$\Gamma(E_n) = p_n \Gamma_b(E_n) \quad (1.16)$$

dove  $\Gamma_b(E_n)$  è la larghezza dello stato del bulk con  $E = E_n$ , che può essere misurata direttamente o calcolata. Esperimenti di fotoemissione risolti in angolo [40] mostrano una dipendenza lineare della larghezza della riga degli stati s-p e d del bulk dall'energia nell'intervallo tra 5-50 eV sopra il livello di Fermi [ $\Gamma_b(E_n) = b(E_n - E_f)$ ], mentre un gas di elettroni liberi mostra una dipendenza quadratica vicino al livello di Fermi  $(E_n - E_f)^2$ . Gli stati immagine su superfici di metalli nobili o di transizione hanno energie dell'ordine dei 4-5 eV sopra il livello di Fermi. Dati sperimentali discordanti con la previsione teorica [35] mostrano che la larghezza degli stati immagine non può essere calcolata semplicemente con l'Eq. 1.16.

Vanno presi in considerazione altri contributi al meccanismo di diseccitazione di uno stato immagine. Il primo è dovuto alle code evanescenti degli stati del bulk che fuoriescono dal cristallo, il secondo all'esistenza di uno eventuale

stato intrinseco di superficie; infine un'accurata descrizione va fatta dell'effetto di schermo della superficie. Diamo qui i risultati di una teoria che prende in considerazione questi fenomeni [5].

Nel modello precedentemente descritto la funzione d'onda dello stato immagine è vista come onda stazionaria della buca di potenziale tra il cristallo ed il vuoto. Consideriamo ora gli effetti di assorbimento per scattering con gli elettroni del cristallo. Tali effetti sono abbastanza piccoli, essendo piccola la sovrapposizione delle funzioni d'onda di superficie con quelle del bulk. Risulta così logico supporre che modifichino poco le funzioni d'onda  $\psi$  dell'equazione di Schrödinger del caso elastico (Eq.1.2); è per questo motivo sufficiente aggiungere una parte immaginaria al potenziale di superficie:

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2\psi}{dz^2} + (V_b(z) + i\Sigma_i(z))\psi = E\psi \quad (1.17)$$

Nel formalismo di Green per un gas di elettroni interagenti la funzione di elettrone libero è corretta da un termine di schermo, detto self-energy. La parte immaginaria della self-energy è legata alla trasformata di Fourier di  $\Sigma_i$ . Tramite il calcolo a multicorpi con il formalismo del self-energy, la larghezza dello stato immagine  $n$  con energia  $\epsilon_{k,n}$  è data da [5]:

$$\tau^{-1} = -2 \int dz \int dz' \int \frac{dq_{\parallel}}{(2\pi)^2} \phi_i^*(z) \times \text{Im} \sum(z, z'; q_{\parallel}, \epsilon_{k_{\parallel},1}) \phi_i(z') \quad (1.18)$$

dove  $\sum(z, z'; q_{\parallel}, \epsilon_{k_{\parallel},1})$  rappresenta la trasformata di Fourier due dimensionale della self-energy dell'elettrone.

Introducendo i termini di correlazione e di scambio nel calcolo, si ottiene [7]:

$$\tau^{-1} = -2 \sum_{E_F < E_f < E_0} \int dz \int dz' \int \frac{dq_{\parallel}}{(2\pi)^2} \phi_i^*(z) \phi_f^*(z') \times ImW(z, z'; q_{\parallel}, E_0 - E_f) \phi_f(z) \phi_i(z') \quad (1.19)$$

Dove  $ImW(z, z'; q_{\parallel}, E_0 - E_f)$  rappresenta la trasformata di Fourier due dimensionale della parte immaginaria dell'interazione coulombiana schermata ;  $E_0 = E_{0z} + k_{\parallel}^2/2m_0$  ed  $E_f = E_{fz} + (k_{\parallel}^2 + q_{\parallel}^2/2m_f)$  sono le energie dello stato rispettivamente iniziale e finale,  $q_{\parallel}$  è il momento scambiato. Le funzioni d'onda  $\phi(z)$ , in direzione normale alla superficie, sono quelle ottenute risolvendo l'equazione di Schrödinger unidimensionale per il potenziale definito in 1.10, che rende conto della struttura elettronica della superficie, tenendo in considerazione la gap tra le bande del bulk, inferiore e superiore. Poichè ognuna delle due bande disperde in modo differente, il gap che vede lo stato immagine è diverso in funzione di  $k_{\parallel}$ ; la funzione d'onda dello stato immagine è quindi stata calcolata per ogni valore di  $k_{\parallel}$ .

I processi di diseccitazione considerati sono due. Il primo, lo scattering *interbanda*, prevede il passaggio diretto dell'elettrone dallo stato immagine nel bulk ed è l'unico processo di diseccitazione per  $k_{\parallel} = 0$ . Da solo, lo scattering interbanda, pur con il calcolo di diverse funzioni d'onda e quindi con diverse sovrapposizioni con le funzioni d'onda del bulk , non può però rendere conto della significativa diminuzione del tempo di vita per  $k_{\parallel} \neq 0$ . Il secondo, scattering *intra-band*, prevede che gli elettroni con  $k_{\parallel} \neq 0$  si riportino al minimo energetico (con  $k_{\parallel} = 0$ ) della banda , per poi decadere nel bulk successivamente. Entrambi i processi sono mediati da elettroni nel bulk, che permettono la conservazione di energia e momento.

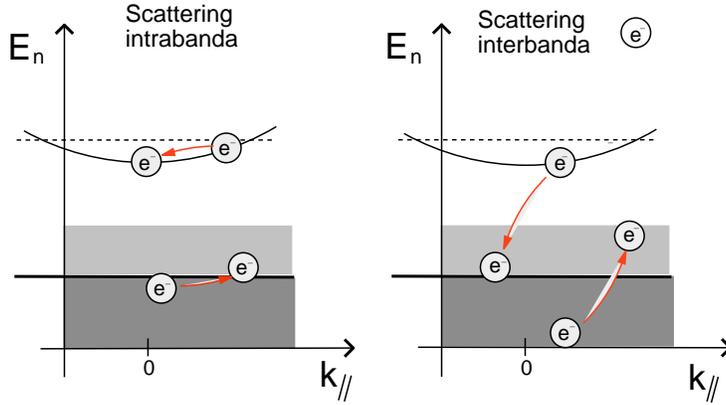


Figura 1.5: Lo schema mostra i due possibili processi di diseccitazione. Lo scattering *intrabanda* riduce il  $k_{\parallel}$  dell'elettrone lasciandolo nello stesso stato. Lo scattering *interbanda* fa decadere l'elettrone in stati di bulk. La conservazione del momento è garantita da elettroni vicini al livello di Fermi.

Una comprensione più profonda della dipendenza dal momento del tempo di vita, può essere ottenuta analizzando i termini che influenzano la 1.19. In primo luogo, per piccole quantità di energia e momento trasferiti nel bulk del metallo, l'interazione coulombiana schermata segue  $Im\omega \propto (E_0 - E_f)/|q_{\parallel}|$ ; sebbene vicino alla superficie la dipendenza dal momento diventi più complicata, dovrebbe crescere con l'aumento dell'energia scambiata e decrescere con l'aumento del momento. In secondo luogo, negando la non località di  $\omega$  (ponendo  $z = z'$ ), si nota che  $\Gamma$  dipende linearmente dalla sovrapposizioni delle funzioni d'onda  $|\int dz \phi_0^*(z) \phi_f(z)|^2$  dello stato iniziale e finale. Infine  $\Gamma$  cresce con la densità degli stati finali, come espresso dalla sommatoria.

Queste osservazioni mostrano l'importanza dello scattering intrabanda. Nel caso di scattering interbanda l'energia scambiata è molta ed  $\omega$  è grande, ma gli stati di superficie sono localizzati all'esterno del cristallo e ciò limita la sovrapposizione delle funzioni d'onda e quindi l'integrale in Eq. 1.19. Al contrario

nel caso di scattering intrabanda, lo scambio di energia è ridotto e quindi  $\omega$  è piccolo, ma gli stati tra cui avviene lo scambio hanno lo stesso numero quantico  $n$  e sono nello stesso luogo, quindi la sovrapposizione tra le funzioni d'onda è elevata.

Abbiamo mostrato così che lo scattering intrabanda può essere un processo competitivo con quello interbanda. Dei calcoli eseguiti per Cu(100) [7] per una banda  $n = 1$  uniformemente popolata da un primo fotone fino al livello di vuoto, il segnale estratto con 2PPE è per il 35 per cento di origine secondaria: gli elettroni eccitati nello stato immagine prima di essere stappati dal metallo tramite un secondo fotone subiscono processi di scattering intrabanda. Per l'Ag(100) non esistono calcoli di questo tipo, ma la situazione è del tutto simile. Di conseguenza, una parte degli elettroni eccitati inizialmente con un momento parallelo finito scendono all'interno della banda fino al punto  $\Gamma$  della prima zona di Brillouin, prima di decadere nel bulk. Poiché i due fenomeni avvengono su scale temporali simili (decine di  $fs$ ), sperimentalmente non vi è una netta separazione tra elettroni primari e secondari.

## Capitolo 2

# Apparato sperimentale

Nello studio delle dinamiche elettroniche di superficie e di interfaccia sono comunemente utilizzate come sorgenti per la fotoemissione: lampade ad elio, sorgenti X ed in ultimo la radiazione di sincrotrone, che fornisce luce accordabile su tutto il range tra gli UV (ultravioletti) e gli X. Il limite di queste sorgenti è che emettono in continuo o comunque impulsi della lunghezza di decine di picosecondi, mentre le dinamiche elettroniche ed i tempi di rilassamento sono su una scala compresa tra i femto ed i picosecondi.

L'introduzione di sorgenti laser ad impulsi corti ha permesso di esplorare direttamente il range dei femtosecondi. Poichè i laser ad impulsi corti emettono radiazioni tra il visibile ed l'infrarosso e gli esperimenti di fotoemissione tipicamente richiedono fotoni nel visibile o ultravioletto, si utilizzano processi non lineari per la produzione di radiazioni a frequenze superiori. Impulsi della durata di un centinaio di femtosecondi rendono così possibili analisi dirette delle dinamiche elettroniche, attraverso misure di "pump and probe", nelle quali con un primo impulso si perturba il sistema e con un secondo, ad un ritardo definito, si va a testarne lo stato di eccitazione.

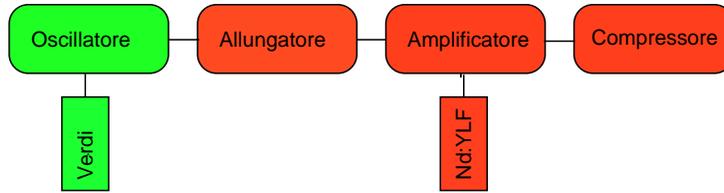


Figura 2.1: Il percorso stilizzato che compie l'impulso: generato dalla cavità dell'oscillatore (pompata dal verdi) viene allungato, amplificato e ricompresso.

Il sistema da noi utilizzato è suddiviso in due blocchi distinti, un banco ottico ed una camera ad ultra alto vuoto. Sul banco ottico sono collocati il laser e tutta la parte necessaria per la caratterizzazione e la trasformazione degli impulsi da esso prodotto: interferometro, autocorrelatore ed amplificatore parametrico. Tutto questo sistema è utilizzato come sorgente della radiazione; questa entra successivamente attraverso una finestra ottica nella camera sperimentale, dove vengono effettuate le misure. La camera è equipaggiata con diversi strumenti: un analizzatore al tempo di volo (Tof), per l'analisi degli elettroni fotoemessi, Leed-Auger e Ion-gun, per la pulizia e l'analisi della qualità del campione, spettrometro di massa e ion gauge, per il controllo dell'ultra alto vuoto.

In questo capitolo descriveremo come è strutturato l'apparato sperimentale, ed in sintesi quali sono i principi che ne regolano il funzionamento.

## 2.1 Il sistema laser

Il sistema laser, costituito da un oscillatore e da un amplificatore rigenerativo, produce impulsi ultra corti con le seguenti caratteristiche: lunghezza d'onda centrale 790nm, durata 150fs ad una frequenza di 1kHz, la potenza media è di 400mW.

La struttura del laser è quella mostrata in figura 2.1.

L'impulso, prodotto dall'oscillatore, viene allungato temporalmente, amplificato ed infine viene ricompreso.

### 2.1.1 L'oscillatore

L'oscillatore ad impulsi ultra corti sfrutta la tecnica del Kerr Lens Modelocking: sono le proprietà del mezzo attivo stesso, tramite caratteristiche geometriche della cavità, che permettono il modelocking dell'impulso. La cavità laser dell'oscillatore (fig.2.16), che sfrutta come mezzo attivo un cristallo di  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  e come pompa un laser continuo a stato solido a 532nm, dà in uscita impulsi accordabili tra i 760 e 850nm con una frequenza di ripetizione di 76Mhz.

### Il Mode-Locking

Per spiegare il Mode Locking utilizzeremo un modello semplificato.

Il campo elettrico all'interno di una cavità laser può essere espresso come la somma di tutti i modi longitudinali supportati da essa: la lunghezza ( $l$ ) della cavità è un multiplo semiintero della lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) ( $\lambda = \frac{2l}{n}$ ). Supponiamo per semplicità che tutti i modi oscillino alla stessa ampiezza e che sia  $\Delta\nu$  la differenza in frequenza di due modi successivi ( $\Delta\nu = \frac{2l}{c}(\frac{1}{n} - \frac{1}{n+1})$ ). Se questi modi non hanno alcuna correlazione di fase la somma di queste onde apparirà come una struttura casuale con la periodicità di  $\tau_p = 1/\Delta\nu$  (fig.2.2 (a)). La potenza media in uscita sarà quindi  $N * E_0^2$ , dove  $N$  è il numero di modi ed  $E_0$  è l'ampiezza del singolo modo.

Consideriamo ora cosa accade se introduciamo delle correlazioni tra le fasi di questi modi: ad esempio supponiamo che le fasi di due modi successivi differiscano di una costante  $\varphi_k - \varphi_{k-1} = \varphi$ . Il campo elettrico è:

$$E(t) = \sum_{k=-n}^n E_0 e^{i[(\omega_0 + k\Delta\omega)t + k\varphi]} \quad (2.1)$$

essendo  $E_0$  l'ampiezza e  $\omega_0 + \Delta\omega$  la frequenza del  $k$ -esimo modo e  $\Delta\omega$  ( $\Delta\omega = 2\pi\Delta\nu$ ) la differenza di frequenza tra due modi successivi.

Definiamo:

$$A(t) = \sum_{k=-n}^n E_0 \exp[ik(\Delta\omega t + \varphi)] \quad (2.2)$$

in modo che il campo elettrico risulti  $E(t) = A(t)\exp(i\omega_0 t)$ . Definiamo  $\Delta\omega t + \varphi = t'$ . Dividendo in due parti la sommatoria e sfruttando la convergenza della serie geometrica si ottiene:

$$A(t') = E_0 e^{-int'} \left( \frac{1 - e^{i(2n+1)t'}}{1 - e^{it'}} \right) \quad (2.3)$$

Questa dà l'espressione per  $A(t')$ :

$$A(t') = E_0 \sin\left[\frac{(2n+1)}{2}t'\right] / \sin(t'/2) \quad (2.4)$$

La figura 2.2 (b) mostra un plot di  $A(t')^2/E_0$ , proporzionale ad  $E(t')$ , sotto queste condizioni di correlazione di fase. È possibile effettuare alcune osservazioni: l'intensità dell'impulso è proporzionale a  $[(2n+1)E_0]^2$ , mentre la sua larghezza (a mezza altezza) è  $\Delta\tau_p = 2\pi/(2n+1)\Delta\omega$ ; inoltre due impulsi successivi sono distanti tra loro  $\tau_p = 2\pi/\Delta\omega$ .

Esistono molti metodi per produrre impulsi in accordo di fase, che possono però essere raggruppati in due categorie principali. I Mode Locking *attivi* tramite il controllo esterno (in frequenza o in ampiezza) di modulatori acusto-ottici o elettro-ottici. Questi, regolando a delle frequenze in accordo con il tempo di percorrenza della cavità l'assorbimento di essa, impacchettano la radiazione in impulsi corti. I Mode Locking *passivi*, che al contrario di quelli attivi non prevedono controlli esterni, possono essere realizzati tramite modulatori assorbenti velocemente saturabili, lentamente saturabili e tramite modulatori Kerr Lens.

Introduciamo qui il Kerr Lens Mode Locking. Materiali come il  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  hanno indici di rifrazione non lineari quando i fasci di luce che li attraversano sono abbastanza intensi :  $n = n_0 + n_2 I$ , dove  $n_2$  è un numero positivo ed  $I$  è l'intensità della luce incidente. Se il fascio di luce ha un profilo di intensità trasversale gaussiano, il materiale ha un indice di rifrazione più alto nel centro, dove l'intensità è maggiore, mentre all'esterno è minore. Il mezzo funge così da lente ed il fascio ne risulta focalizzato. Posizionando una fenditura nella cavità, quando l'intensità non è sufficiente la perdita è grande; quando invece l'intensità è elevata il fascio è ben focalizzato all'interno dell'apertura e la oltrepassa. Tramite la fenditura, è quindi introdotta una perdita inversamente proporzionale all'intensità. Risulta così, considerato anche che l'effetto Kerr lens è quasi istantaneo, energeticamente favorevole per la luce essere compressa in impulsi corti, in modo da aumentare l'intensità e diminuire le perdite in cavità.

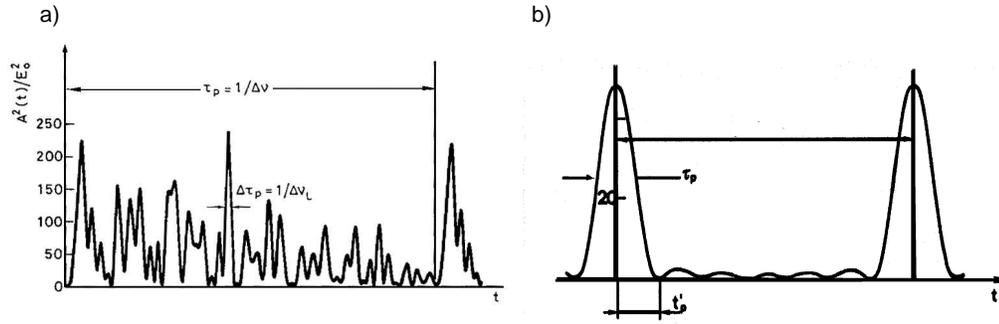


Figura 2.2: Andamento dell'ampiezza al quadrato dell'impulso con fasi casuali (a) e con fasi bloccate (b).

### 2.1.2 L'amplificatore

Il sistema di amplificazione sfrutta l'unica tecnica disponibile per l'amplificazione di impulsi corti in materiali solidi, chiamata chirped-pulse. Essa prevede di allungare gli impulsi di un fattore  $10^3$  sfruttando le proprietà dispersive dei reticoli, prima di amplificarli, in modo da abbassarne l'intensità. Gli impulsi raggiungono intensità elevate ( $\approx 2 - 3\text{GW}$ ) che danneggerebbero il cristallo dell'amplificatore.

L'amplificazione risulta quindi, come mostrato in figura 2.1, suddivisa in tre blocchi differenti: stretcher, amplificatore e compressore.

Lo **stretcher** (allungatore) si basa su uno schema ottico che prevede quattro riflessioni su un reticolo, intervallate da battute su uno specchio invertente; l'impulso ne risulta allungato temporalmente e disperso nelle sue componenti spettrali: le lunghezze d'onda maggiori precedono quelle minori. L'impulso così allungato entra nell'**amplificatore** vero e proprio, costituito da una cavità, che sfrutta come mezzo attivo un cristallo di titanio zaffiro e come pompa un laser Nd:YLF, raddoppiato in cavità (potenza media 10W - impulsi

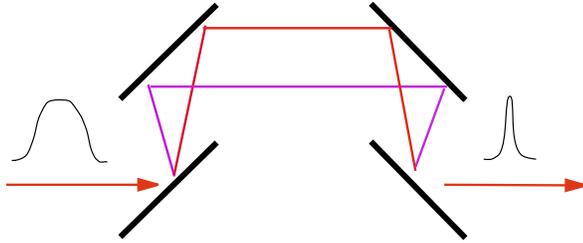


Figura 2.3: Il compressore: le lunghezze d'onda maggiori (rosso) seguono un cammino più lungo di quelle minori (blu); l'impulso, precedentemente allungato con uno schema simile (a meno di uno specchio invertente) risulta così ricompresso alla durata iniziale

di 300ns, con lunghezza d'onda centrale 527nm ed in uscita alla frequenza di 1KHz). Il numero di cicli che l'impulso compie nella cavità dell'amplificatore e quindi il tempo di permanenza in essa è regolato da una *pockels*.

L'effetto Pockels produce una variazione lineare dell'indice di rifrazione in funzione del campo elettrico applicato al cristallo. Utilizzando un materiale birifrangente (nel nostro caso  $\text{LiNbO}_3$ ) è quindi possibile controllare la polarizzazione del fascio incidente. Accoppiando poi la cella pockels con un polarizzatore a film sottile (riflette gli impulsi polarizzati parallelamente alla superficie, mentre è trasparente a quelli ortogonali) è possibile controllare la permanenza dell'impulso nella cavità dell'amplificatore.

Una volta uscito dalla cavità, l'impulso così amplificato viene ricompresso con un cammino ottico inverso rispetto allo stretcher nel **compressore** (fig.2.3), lo schema ottico risulta identico a meno dello specchio invertente.

La radiazione prodotta dal sistema (oscillatore+amplificatore) ha una potenza media di 400mW. Gli impulsi in uscita alla frequenza di 1KHz risultano così tunabili tra i 760 e gli 840 nm.

## 2.2 Caratterizzazione degli impulsi

### 2.2.1 Tecniche di autocorrelazione

Diversi tipi di analisi si rendono necessarie per verificare l'energia e la lunghezza degli impulsi. Uno **spettrometro** è utilizzato per controllare la lunghezza d'onda centrale dell'impulso e la larghezza del suo spettro (tipicamente 10-8nm); questo dà luogo ad impulsi della durata di circa 100-120fs. L'informazione estrapolata dalla larghezza spettrale dell'impulso, da sola, non è sufficiente però a stabilire la sua reale durata temporale; non si può infatti controllare se l'impulso sia 'transformed limited' (al limite della trasformata di Fourier:  $\Delta\omega\Delta t \approx 1$ ). Vengono quindi utilizzati altri due modi per controllare la durata reale dell'impulso: un interferometro Mach-Zehnder ed un autocorrelatore.

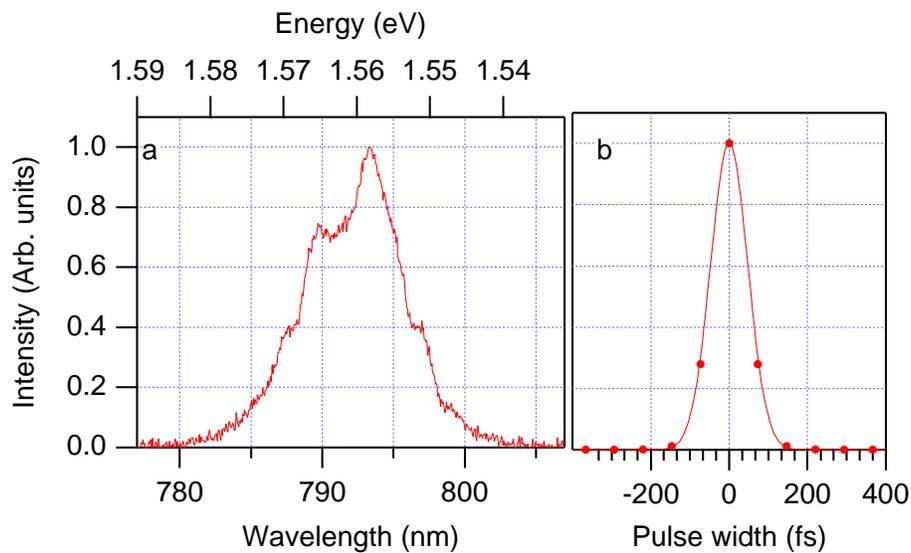


Figura 2.4: (a) Mostra la composizione spettrale dell'impulso centrato attorno ai 790nm, mentre la figura (b) mostra la lunghezza temporale dell'impulso "transformed limited" con quella distribuzione spettrale.

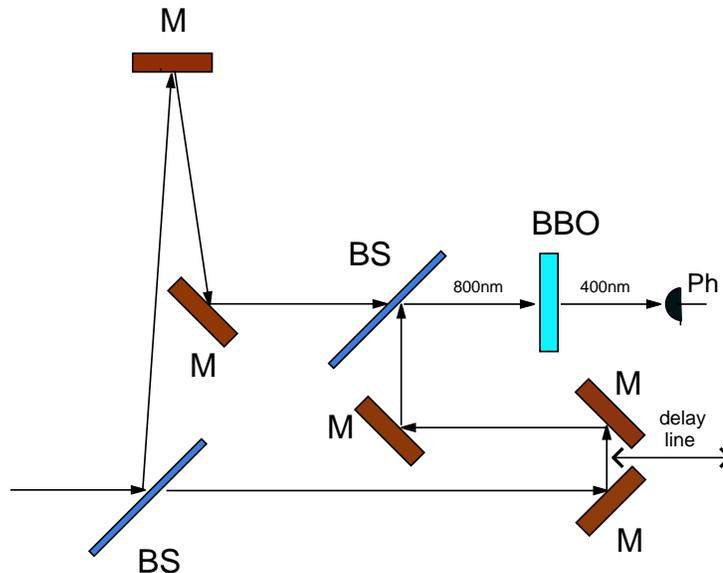


Figura 2.5: Layout dell'interferometro utilizzato per le misure di autocorrelazione interferometrica. Il montaggio dell'interferometro si differenzia da un Mach-Zehnder classico per la presenza di un cristallo di seconda armonica (BBO). Un interferogramma lineare (senza il cristallo di seconda armonica) non dà infatti informazioni sulla reale durata temporale dell'impulso, non distinguendo un impulso transformed-limited da uno che non lo è: l'informazione che se ne trae è dunque il tempo di coerenza.

L'**interferometro** di Mach-Zehnder (fig. 2.5) mediante misure di *autocorrelazione interferometrica* (collineare) consente di calcolare la reale durata dell'impulso (fig. 2.6). La larghezza dell'involuppo esterno è legata alla lunghezza temporale dell'impulso (2.6), mentre le oscillazioni interne sono la figura di interferenza dei singoli cicli ottici. Da notare in fig. 2.6 il rapporto tra l'altezza del picco dell'involuppo esterno ed il fondo che si avvicina a quello caratteristico delle misure di autocorrelazione interferometrica di seconda armonica (8 a 1).

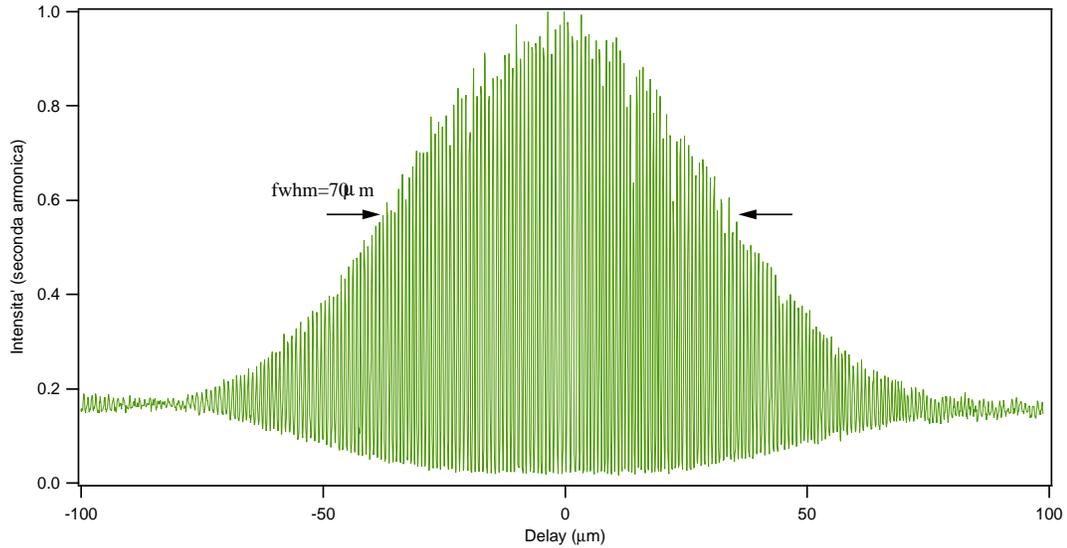


Figura 2.6: Il grafico mostra la figura di autocorrelazione interferometrica tra due impulsi. La larghezza a mezza altezza dell'involucro esterno dà la lunghezza dell'impulso (moltiplicata per un fattore  $\sqrt{2}$ ):  $70\mu m$  corrispondono, alla velocità della luce, a 230fs, che divisi  $\sqrt{2}$  danno circa 160fs, che coincide con la durata del nostro impulso.

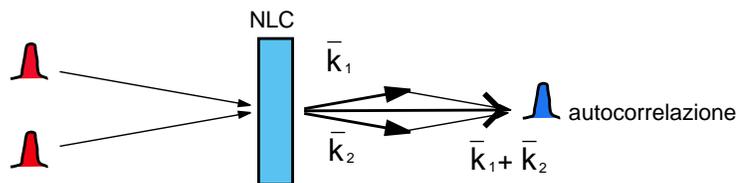


Figura 2.7: Lo schema mostra la generazione di seconda armonica non collineare, l'impulso nel mezzo appare solo se i due impulsi sono contemporanei; è schematizzata anche la somma dei momenti.

Altre misure di autocorrelazione non collineare vengono effettuate mediante un **autocorrelatore**, il cui funzionamento è basato sulla generazione di seconda armonica con due fasci *non collineari* (2.7). Il TFPA è in grado di analizzare, oltre alla durata temporale dell'impulso, anche il tilt del fronte d'onda (Fig.2.8 (c)) [34, 38].

Un cristallo di seconda armonica, illuminato con due fasci laser non collineari e sfasati temporalmente, genera la seconda armonica nella direzione dell'uno e dell'altro fascio. Se i due impulsi sono contemporanei, si ottiene generazione di seconda armonica anche nella direzione mediana dei fasci incidenti: la direzione è determinata dalla conservazione del momento (fig.2.7). Questo fenomeno ci consente di effettuare una misura diretta della durata dell'impulso e, grazie ad una geometria tridimensionale [38], del tilt del fronte d'onda, dato dall'inclinazione dell'ellissoide generato (fig. 2.8 (b)). La larghezza dell'ellissoide (2.8) è proporzionale a quella del fascio, la lunghezza temporale dell'impulso  $\tau$  è proporzionale invece all'altezza  $\delta$  dell' ellissoide:

$$\tau = K * \delta * \frac{2n \sin(\phi/2)}{c} \quad (2.5)$$

dove  $\phi$  è l'angolo di tilt,  $n$  è l'indice di rifrazione del mezzo e  $K$  è un fattore di forma dell'impulso (nel nostro caso, impulso gaussiano  $K = 1.44$  [34]).

### 2.2.2 Generazione di impulsi corti ultravioletti

La radiazione prodotta dal laser prima di entrare in camera, segue percorsi differenti a seconda del tipo di esperimento e quindi della lunghezza d'onda che si vuole produrre.

Gli esperimenti di fotoemissione da noi effettuati richiedono fotoni nell'ultravioletto. Poichè non sono attualmente disponibili sorgenti laser primarie di

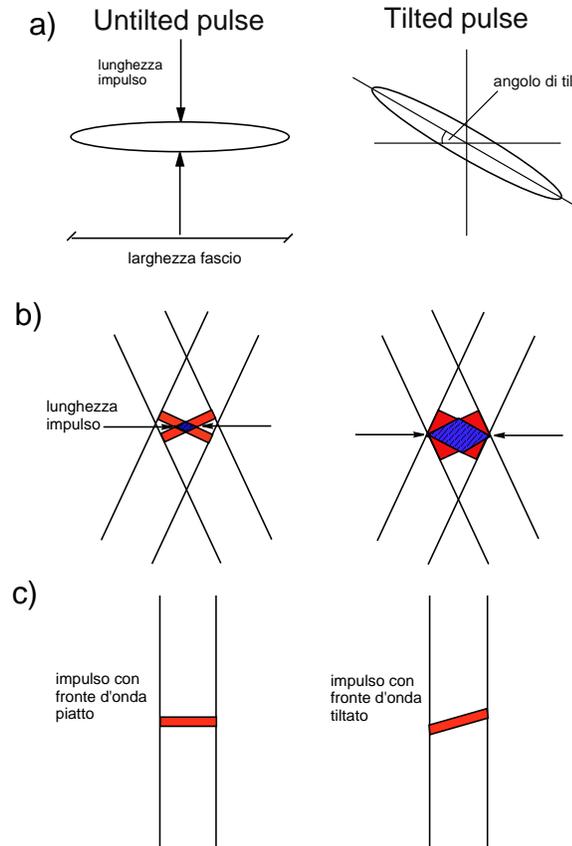


Figura 2.8: La figura in uscita dall'autocorrelatore è un ellissoide, la cui larghezza (lato lungo) è proporzionale alle dimensioni del fascio e la cui altezza è legata alla lunghezza temporale. La figura b mostra in sezione verticale la derivazione della larghezza dell'impulso: impulsi più lunghi originano ellissoidi più larghi. La figura c mostra il tilt del fronte d'onda.

impulsi corti in questo range, risulta di fondamentale importanza il processo di produzione di impulsi UV partendo da una sorgente infrarossa.

### Produzione di impulsi ai femtosecondi ultravioletti

L'interazione tra radiazioni in un mezzo non lineare porta alla generazione di fotoni ad energie diverse, con frequenze uguali alla somma o alle differenze delle frequenze in ingresso, o ad un loro multiplo intero (Fig. 2.9, a).

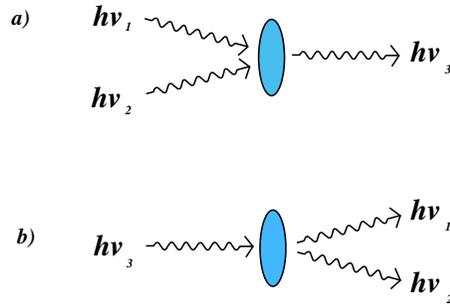


Figura 2.9: Diagramma esemplificativo della generazione di armoniche superiori (a) e dell'interazione parametrica (b).

Diamo qui interpretazione qualitativa del fenomeno. Due fasci laser alla frequenza  $\omega_1$  ed  $\omega_2$  in un cristallo non lineare interagiscono generando una polarizzazione non lineare  $P(\omega_3)$  (con  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ ); questa è sorgente di una radiazione a frequenza  $\omega_3$ . L'emissione risulta fortemente dipendente dalla fase di  $P(\omega_3)$ , e quindi dalle fasi delle due  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . Questo vincolo porta ad una emissione fortemente piccata in una direzione, facilmente controllabile attraverso le condizioni di **phase-matching**. La conservazione dell'energia richiede che

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (2.6)$$

mentre la conservazione del momento vuole:

$$k_3 = k_1 + k_2 \quad (2.7)$$

L'equazione 2.7 mostra che l'emissione della radiazione a frequenza  $\omega_3$  è generata nella direzione di phase-matching, che per due fasci collineari sono dunque:

$$\omega_1[n(\omega_3) - n(\omega_1)] + \omega_2[n(\omega_3) - n(\omega_2)] = 0 \quad (2.8)$$

che nel caso di generazione di seconda armonica, si riduce a  $n(\omega_1)[n(\omega_3) - n(\omega_1)] = 0$  poichè  $\omega_1 = \omega_2$ . Per cristalli isotropi o cubici non è quindi possibile ottenere questa condizione: l'unico indice di rifrazione  $n$  è funzione monotona di  $\omega$ . Per questo motivo si utilizzano cristalli birifrangenti, che, avendo due indici di rifrazione distinti per polarizzazioni parallele ai due assi ottici (ordinario e straordinario), consentono di raggiungere la condizione di phase-matching. Due impulsi con  $k$  diverso, all'interno di un cristallo, vengono separati ed allontanati a causa della diversa velocità di gruppo; il  $\Delta k$  tra i due impulsi deve essere quindi dell'ordine di  $1/l$  dove  $l$  è la lunghezza di interazione. Esistono principalmente due tipi di taglio dei cristalli, e quindi di phase-matching. Un cristallo tipo I esalta una generazione di seconda armonica con gli impulsi in ingresso paralleli all'asse ordinario del cristallo (OOE), mentre il tipo II esalta la produzione di armoniche con i fotoni in ingresso uno parallelo all'asse ordinario e l'altro allo straordinario (EOE); entrambe le configurazioni prevedono emissione con polarizzazione parallela all'asse straordinario.

Il metodo utilizzato per produrre le armoniche superiori, seconda terza e quarta, in modo da ottenere fotoni fino a 6eV (circa 200nm di lunghezza d'onda), è quello della generazione mediante cristalli con una non linearità del secondo ordine. La figura 2.10 mostra il set-up per la produzione delle armoniche superiori.

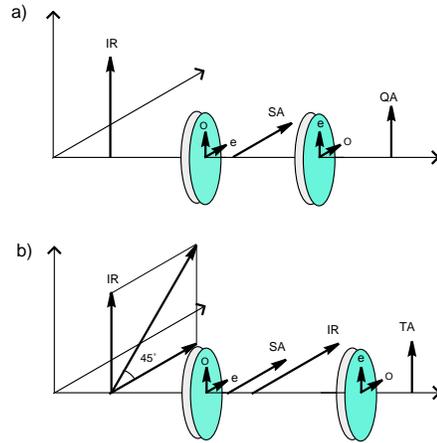


Figura 2.10: Set-up per la produzione della  $3\omega$  (b) e della  $4\omega$  (a). (a) Due cristalli di BBO sono allineati, ma con gli assi ottici ruotati di  $90^\circ$ . Il fascio incide polarizzato parallelamente all'asse ordinario, producendo così la  $2\omega$  (SA) polarizzata parallelamente all'asse straordinario; questa passa a sua volta attraverso il secondo cristallo ( $\parallel$  all'asse ordinario) producendo la  $4\omega$  (QA). (b) Due cristalli di BBO sono allineati, ma con gli assi ottici ruotati di  $90^\circ$ . Il fascio incide con una polarizzazione inclinata di  $45^\circ$  rispetto ai due assi; la componente parallela all'asse ordinario del primo cristallo genera la SA, parallelamente all'asse ordinario del secondo cristallo. Questa, accoppiandosi con la componente della fondamentale parallela all'asse ordinario del secondo cristallo genera la terza armonica (TA).

Il limite intrinseco della produzione di lunghezze d'onda diverse mediante questo processo è la scarsa tunabilità del sistema: le armoniche superiori sono un multiplo intero della fondamentale. Per questo motivo, in alcuni esperimenti, che richiedono energie diverse, utilizziamo un amplificatore parametrico (TOPAS) che consente di esplorare con continuità un altro range di energia ( $\lambda$  1120-1400nm).

### L'amplificatore parametrico

Il funzionamento del TOPAS è basato su un processo ottico non lineare del secondo ordine, un'interazione parametrica a tre fotoni in un cristallo non centrosimmetrico. L'interazione parametrica da un punto di vista teorico si descrive in modo molto simile alla produzione di armoniche nei cristalli, anche se in questo caso il processo è inverso: un fotone in ingresso e due, meno energetici, in uscita (figura 2.9b).

Una pompa molto intensa di frequenza  $\omega_3$  può generare l'amplificazione simultanea di impulsi alle frequenze  $\omega_2$  ed  $\omega_1$ , che soddisfino le condizioni:

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (2.9)$$

In un oscillatore ottico parametrico il cristallo non lineare è posizionato all'interno di una cavità. Se però la potenza dell'impulso arriva, come nel nostro caso, ad essere dell'ordine di qualche  $\text{GW}/\text{cm}^2$ , la potenza, necessaria per l'interazione parametrica, può essere raggiunta in un singolo passaggio nel cristallo; in questo caso non c'è più bisogno di alcuna cavità risonante. L'amplificazione parametrica risulta quindi essere una soluzione efficiente, nel caso di impulsi corti, per la produzione di lunghezza d'onda tunabili nel vicino infrarosso.

L'amplificatore parametrico può essere accordato su un ampio spettro di frequenze: una coppia (segnale e idler) è amplificata in modo efficiente in condizioni di phase-matching (ricavabili in modo analogo a quelle per la generazione di seconda armonica),

$$n_3 * \omega_3 = n_1 * \omega_1 + n_2 * \omega_2 \quad (2.10)$$

Così le frequenze in uscita possono essere prodotte con continuità, cambiando gli indici di rifrazione  $n_1$ ,  $n_2$  ed  $n_3$  ruotando il cristallo o controllando pressione, temperatura e campo elettrico applicato.

Nel nostro caso, lo strumento prevede un'amplificazione in tre passaggi successivi. Il fascio laser è diviso, da due beam splitter, in tre (fig.2.15): seme, primo e secondo amplificatore. Il seme prodotto da un primo passaggio sul BBO (dopo essere stato isolato tramite un reticolo) viene amplificato in due step successivi, dal primo e dal secondo amplificatore, i quali, mediante delle linee di ritardo, vengono fatti arrivare sul cristallo contemporaneamente al segnale. L'idler è invece ritardato tramite un cristallo con indice di rifrazione diverso per le due lunghezze d'onda (idler e segnale); in questo modo si amplifica soltanto il segnale.

Il TOPAS ci consente così di ottenere impulsi con una lunghezza d'onda tunabile tra i 1120 ed i 1400nm ad una potenza media dell'ordine di qualche decina di mW.

## 2.3 La camera ad ultra alto vuoto

La camera ad ultra alto vuoto è disegnata per lavorare su tre livelli accessibili grazie ad un manipolatore con 5 gradi di libertà, tre traslazionali ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) e due rotazionali. Il primo livello, è disegnato per effettuare misure di UPS (Ultra violet Photoelectron Spectroscopy-spettroscopia elettronica nel range dell'ultravioletto), è equipaggiato con un analizzatore al tempo di volo (TOF). Il secondo ed il terzo livello sono disegnati per la pulizia del campione e per il controllo della qualità delle superfici. Sono equipaggiati con una ion-gun ed un LEED-Augur retrattile. E' inoltre presente un analizzatore di gas residui (RGA200) con la doppia funzione di controllo sulla qualità del vuoto e sulla purezza del gas utilizzato per la pulizia del campione. Il campione può essere scaldato fino a 1000K e, per particolari tipi di misure, il manipolatore è dotato di un capillare, connesso termicamente con il campione, che può essere riempito con un flusso continuo di azoto liquido in modo da scendere in temperatura fino a 150K. La camera è inoltre dotata di una fast-entry lock, separata da una valvola, per l'introduzione del campione in camera.

La camera sperimentale è dotata di un sistema di pompaggio per l'ultra alto vuoto (UHV-ultra high vacuum), composto da una pompa turbo molecolare da 360l/s, da una pompa a sublimazione di titanio (TSP) e da una trappola all'azoto liquido. La turbo ha in coda, per il pre-vuoto, una pompa a membrana, in modo da evitare i rischi delle rotative con lubrificanti oleosi. Il funzionamento della TSP è il seguente: un filamento di titanio viene evaporato (tramite passaggio di corrente) sulle pareti della camera, essendo esso molto reattivo agisce da trappola per i gas in camera. E' stato realizzato un sistema per la sepa-

razione della TSP dalla camera principale durante la sublimazione, in modo da evitare che il titanio sublimando vada a sporcare il campione. La fast-entry è equipaggiata con una sola turbo molecolare, non essendo necessario un vuoto molto spinto (circa  $10^{-7}$  mbar).

Il livello inferiore della camera è dotato di una serie di finestre ottiche di quarzo fuso (suprasil tipo II), che permette la trasmissione della radiazione laser dall'esterno alla camera in un ampio range di frequenze dall'infrarosso all'ultravioletto (fig.2.17). Il TOF, posizionato di lato, punta verso il centro della camera (fig.2.11), dove verrà posizionato il campione durante le misure. L'analizzatore è molto sensibile a distorsioni derivanti dalla presenza di campo magnetico, poichè gli elettroni a bassa energia risentono molto della forza di Lorenz, che ne modifica le traiettorie. Per questo motivo la camera è interamente costruita in  $\mu$ -metal, materiale ad altissima permeabilità magnetica in modo da schermare anche il campo magnetico terrestre. Le misure hanno mostrato che il campo magnetico all'interno della camera non superano mai i 30mG ed in particolare nel tubo del TOF non eccedono i 5mG.

Il set up dell'esperimento è quello mostrato in fig.2.11.

### 2.3.1 Pulizia ed analisi della qualità della superficie

La pulizia del campione si effettua con cicli di bombardamento con degli ioni di gas nobili (*sputtering*) e riscaldamento (*annealing*). L'Argon per lo sputtering (si utilizzano ioni di gas nobili in modo che siano poco reattivi con la superficie) è introdotto in camera tramite una linea esterna connessa alla camera da una valvola dosatrice. La valvola, montata sulla ion gun, è in grado di dosare

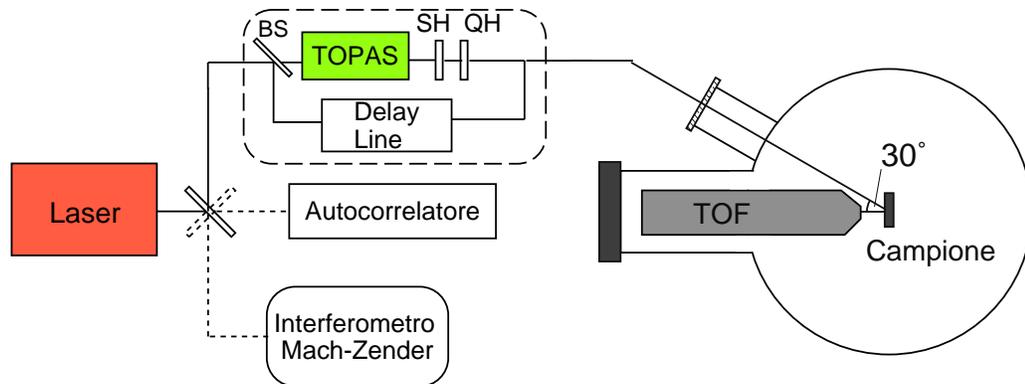


Figura 2.11: Il set up dell'esperimento. Un beam splitter divide il laser in due linee: una linea passa attraverso il Topas, l'altra segue una linea di ritardo. Gli impulsi vengono così fatti incidere sul campione con un ritardo controllabile. Lo schema mostra anche altri due percorsi possibili, il primo per le misure di autocorrelazione dell'impulso, il secondo per le misure interferometriche.

l'ingresso del gas in camera, e quindi la pressione, con un'accuratezza del 10 per cento su un range tra  $10^{-10}$  e  $10^{-3}$  mbar. Lo sputtering viene eseguito alla pressione che consente di ottimizzare il numero di ioni che incidono sul campione (circa  $1 * 10^{-5}$  mbar). La superficie corrugata dallo sputtering viene poi ricostruita con un riscaldamento leggero (circa  $200 - 250^{\circ}\text{C}$ ).

Il controllo sulla qualità delle superfici è eseguito tramite misure di diffrazione di elettroni a bassa energia (LEED). Un fascio di elettroni a bassa energia ( $20 - 200\text{eV}$ ) viene indirizzato sul campione. Gli elettroni diffratti da esso vengono fatti incidere su uno schermo al fosforo luminescente. Analizzando la posizione e l'intensità degli spot luminosi su questo schermo, siamo in grado di stabilire la struttura cristallina del campione e delle sue superfici. Nel nostro caso l'analisi si limita al controllo della qualità della superficie e dell'orientamento del campione.

### 2.3.2 Lo spettrometro a tempo di volo

Negli esperimenti di fotoemissione a bassa energia cinetica e con una sorgente di radiazione impulsata, l'utilizzo di uno spettrometro al tempo di volo per la raccolta degli elettroni presenta una serie di vantaggi. In primo luogo la trasmissione di un Tof è più alta rispetto a quella di un analizzatore emisferico, in secondo luogo i più recenti Tof, grazie ad elettroniche veloci, raggiungono risoluzioni paragonabili a quelle degli emisferici. Il Tof utilizzato in queste serie di esperimenti è ottimizzato per lo studio di elettroni con energia cinetica nel range tra 0, 1 e 6 eV.

Per determinarne le caratteristiche, consideriamone il funzionamento.

Un analizzatore al tempo di volo misura il tempo impiegato dagli elettroni a compiere una distanza fissa; si può quindi convertire in energia cinetica uno spettro ottenuto in tempo:

$$E = \frac{1}{2}m_e v^2 = \frac{1}{2}m_e \left(\frac{L}{t}\right)^2 \quad (2.11)$$

Essendo  $m_e$  una costante, ne segue:

$$\frac{\Delta E}{E} = 2\frac{\Delta t}{t} + 2\frac{\Delta L}{L} \quad (2.12)$$

Il parametro base che governa la risoluzione è la lunghezza, essendo  $\Delta t$  limitato dalla velocità della scheda di acquisizione.

Il tubo del Tof al suo interno è strutturato come una lente elettrostatica, per poter campionare un'apertura angolare maggiore ed aumentare così i conteggi.

Negli esperimenti da noi condotti, disponendo comunque di un numero di conteggi sufficientemente elevato, le lenti elettrostatiche sono però tenute a massa, in modo da aumentare la risoluzione angolare  $\pm 2.5^\circ$ .

Gli elettroni che raggiungono la fine del Tof sono moltiplicati da una coppia di micro channel plate (MCP). La prima faccia del primo MCP è tenuta ad un potenziale di qualche centinaio di eV, la seconda faccia ad un potenziale maggiore in modo da attirare gli  $e^-$ ; così, in sequenza, potenziali più alti sono applicati sulla prima e seconda faccia del secondo MCP, in modo da creare una cascata di elettroni. Il potenziale maggiore, sull'ultima faccia del secondo MCP, è di circa 1700V fig. 2.12. Il segnale passa successivamente attraverso un amplificatore, un discriminatore ed un formatore veloci. Davanti al primo MCP è posizionata una retina metallica in modo da schermare il campo elettrico nel tubo di volo.

Il sistema di acquisizione è basato su una scheda (risoluzione 500ps) montata direttamente su PC. Il segnale di start per il tempo è dato dalla Pokels del laser, quello di stop da ogni singolo conteggio. Questo schema permette una velocità di trasferimento di 300K eventi/sec (1 evento = 1 stop).

### **La calibrazione del Tof**

La risoluzione in energia della misura dipende dalla lunghezza del Tof e dalla risoluzione temporale della scheda.

All'equazione 2.12 va aggiunto un termine per tener conto della larghezza spettrale dell'impulso, e pertanto ne deriva:

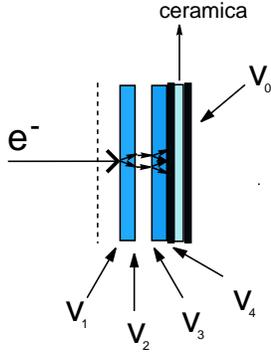


Figura 2.12: Distribuzione dei voltaggi sulle facce dell'MCP:  $V_1 < V_2 < V_3 < V_4$ . La retina antistante è a massa in modo da schermare il campo elettrico all'interno del Tof. L'anodo nel retro del secondo MCP è costituito da due piastre metalliche separate da un materiale ceramico, in modo da disaccoppiare alta tensione e segnale. La seconda piastra è terminata a 50Ohm e va alle elettroniche tramite un cavo coassiale.

$$\frac{\Delta E}{E} = 2\frac{\Delta t}{t} + 2\frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta E_{impulso}}{E} \quad (2.13)$$

dove  $\frac{\Delta t}{t}$  è l'errore relativo sul tempo introdotto dall'MCP e da tutta l'elettronica descritta. Il materiale di cui è costituito l'MCP può essere eccitato dalla radiazione del laser e generare dei conteggi di elettroni. Facendo incidere direttamente il laser sull'MCP è quindi possibile effettuare una stima complessiva degli errori introdotti dall'elettronica. La larghezza dello spettro così ottenuto, essendo trascurabile la durata dell'impulso (circa 150fs), è indice della distorsione introdotta dall'elettronica. La figura 2.13 mostra che l'errore può essere stimato in  $\pm 1ns$ .

La misura della lunghezza del tubo del Tof, per stimare il secondo termine della Eq.2.13 ( $\frac{\Delta L}{L}$ ), è effettuata in maniera indiretta. Si mette il campione a diversi

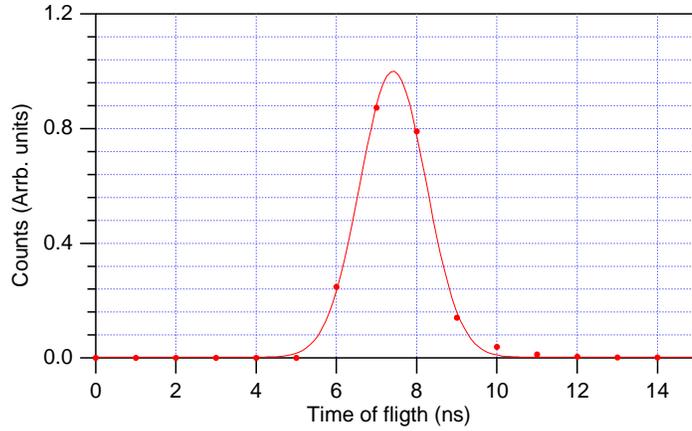


Figura 2.13: Lo spettro in tempo ottenuto facendo incidere direttamente il fascio sull'MCP. La larghezza a mezza altezza del picco così ottenuto, essendo la durata dell'impulso 150fs, è dovuta all'elettronica.

potenziali e si effettua una misura di riferimento (ad esempio del Fermi Edge, Fig.2.14). Tramite un confronto tra lo spostamento atteso e quello misurato del fermi edge, è possibile stimare la lunghezza del Tof.

$$t_1^2 E = C \quad (2.14)$$

$$t_2^2 (E + V) = C \quad (2.15)$$

allora

$$E = \frac{t_2^2 V}{t_1^2 - t_2^2} \quad (2.16)$$

dove  $t_2$  e  $t_1$  sono i tempi misurati (nello spettro in tempo) del Fermi edge con e senza il potenziale applicato al campione. La stima della lunghezza è quindi:

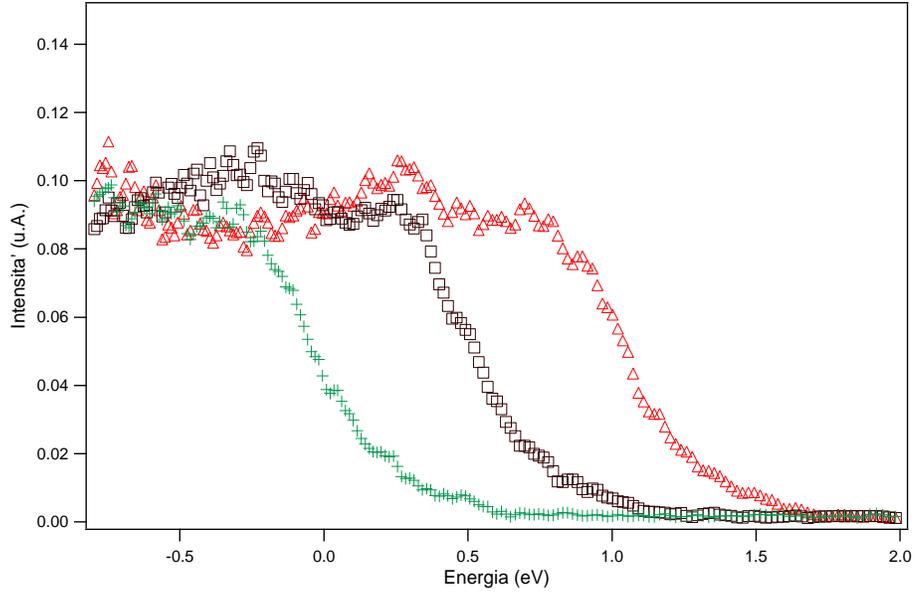


Figura 2.14: Il grafico mostra le misure del fermi edge con potenziali diversi applicati sul campione (a step costanti di 0, 2eV), prima della taratura: si tara la lunghezza del Tof in modo che il fermi edge mostri una dipendenza lineare dal potenziale applicato, sfruttando il fatto che l'energia dipende quadraticamente dalla lunghezza.

$$L = \sqrt{\frac{2V}{m_e} \left[ \frac{t_1^2 t_2^2}{t_2^2 - t_1^2} \right]} \quad (2.17)$$

Tipicamente la lunghezza è circa 43-44cm. Da semplici calcoli di propagazione degli errori si ottiene:

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{2} \frac{\Delta V}{V} + \left( \frac{\alpha^2}{\alpha^2 - 1} \right) \frac{\Delta t}{t} + \left( \frac{1}{\alpha^2 - 1} \right) \frac{\Delta t}{t} \quad (2.18)$$

con  $\alpha = \frac{t_1}{t_2}$ . Ad esempio per tempi  $t_1 = 501ns$  e  $t_2 = 415ns$  con una  $\Delta V = 1V$  si ottengono 44cm e  $\frac{\Delta L}{L} = 0,014$  e quindi:

$$\frac{\Delta E}{E} \approx 0.033 + \frac{\Delta E_{impulso}}{E} \quad (2.19)$$

L'errore assoluto così ottenuto sull'energia è di circa 200meV.

Calcoliamo ora la risoluzione del Tof. Dall'equazione 2.12, trascurando il  $\Delta L$  (non influenza la risoluzione del Tof perchè per variazioni piccole si può approssimare che sposti tutto lo spettro rigidamente), si ottiene:

$$\Delta E = 2E \frac{\Delta t}{t} \quad (2.20)$$

e quindi:

$$\Delta E = m \frac{L^2}{t^3} \Delta t \quad (2.21)$$

dove  $t = \sqrt{\frac{mL^2}{2E}}$  è il tempo di percorrenza del tubo.

La risoluzione che si ottiene per un elettrone a 5eV, considerando la lunghezza del Tof di 40cm e la risoluzione della scheda di 1ns, è di circa 20meV.

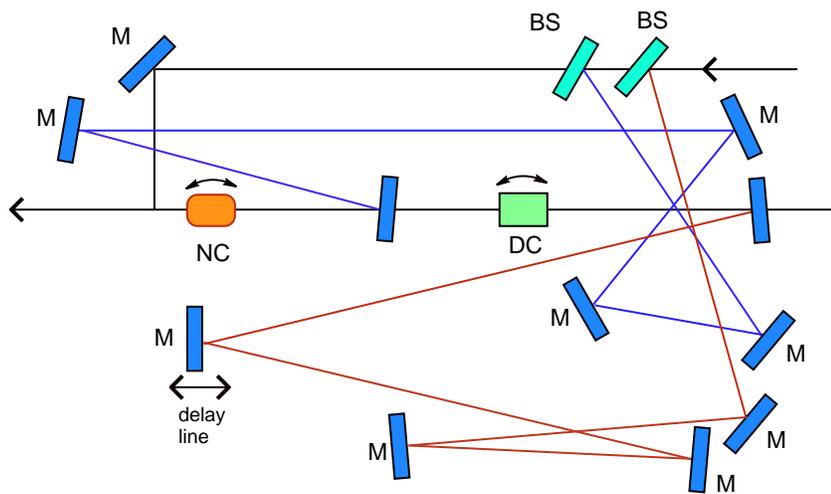


Figura 2.15: La figura mostra lo schema ottico dell'amplificatore parametrico. Il fascio è diviso in tre da due beam splitter: seme (linea nera), primo ( linea blu) e secondo amplificatore (linea rossa). Sono mostrati anche i movimenti motorizzati: il delay del secondo amplificatore e le rotazioni del cristallo e del reticolo.

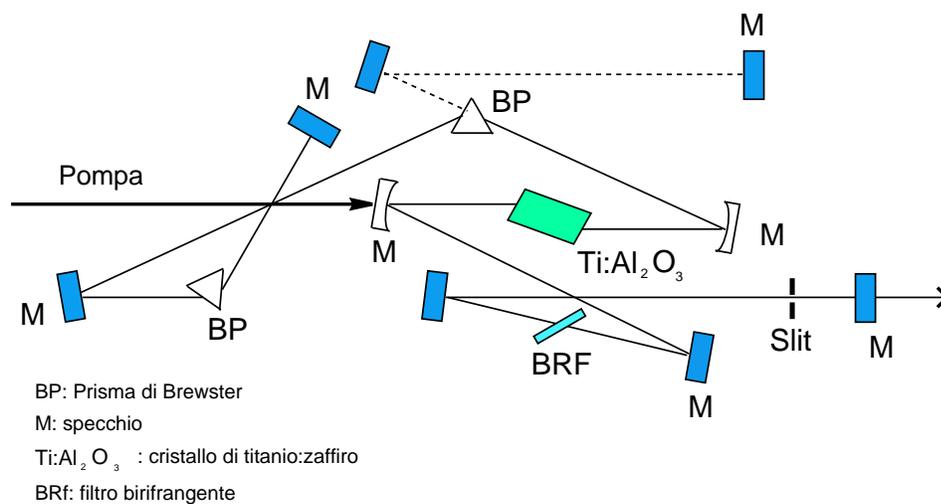


Figura 2.16: Layout della cavità dell'oscillatore.

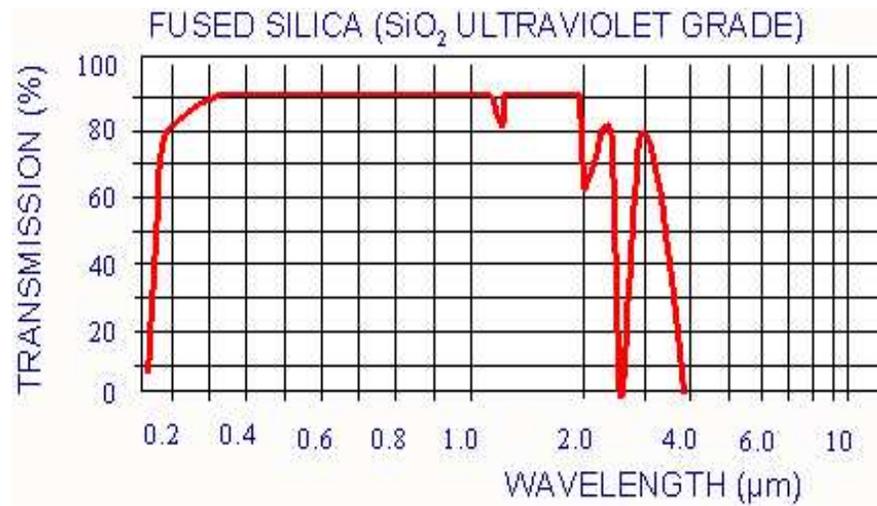


Figura 2.17: Il grafico mostra il coefficiente di trasmissione della finestra ottica di quarzo (Suprasil tipo II); si noti che il coefficiente di trasmissione è molto alto nel range tra il vicino ultravioletto ed il vicino infrarosso.

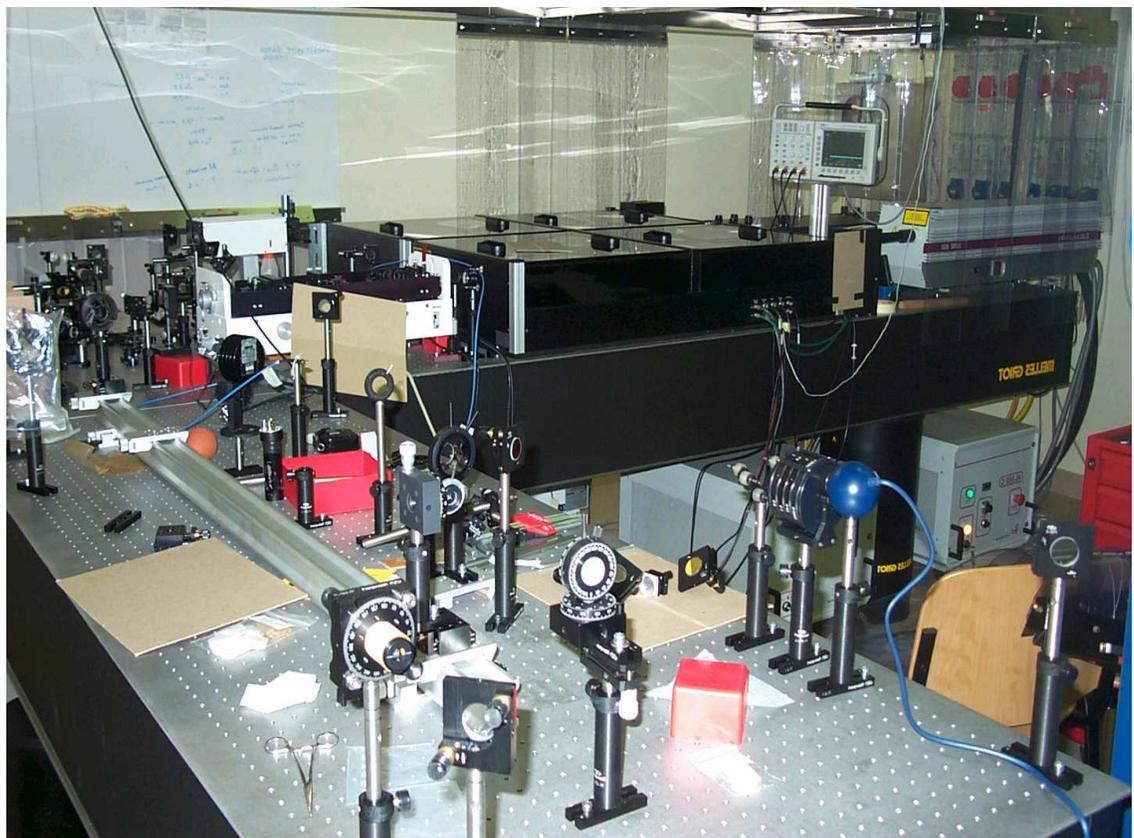


Figura 2.18: La figura mostra la fotografia dei banchi ottici.



Figura 2.19: La figura mostra la fotografia della camera.

# Capitolo 3

## Esperimento e risultati

### 3.1 Il set-up sperimentale

La sorgente utilizzata produce impulsi di 150fs, con la frequenza di 1kHz ed un'energia media per impulso di 0,4mJ. Lo spettro dell'impulso è largo 10nm e la lunghezza d'onda centrale è 790nm. La durata temporale dell'impulso ed il tilt del fronte d'onda sono monitorati tramite un autocorrelatore. Gli impulsi amplificati sono utilizzati per pompare un amplificatore parametrico che in uscita da impulsi tunabili in lunghezza d'onda tra  $1,12 - 1,6\mu\text{m}$  ( $1,1 - 0,78\text{eV}$ ) ad una potenza media superiore ai 10mW. Gli impulsi in uscita dal parametrico vengono quadruplicati tramite due cristalli di  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ . Si ottengono così impulsi ultravioletti tunabili in un range tra  $4,4 - 3,1\text{eV}$ . Il set-up per la produzione della quarta armonica è quello descritto nel capitolo strumentazione (fig.2.10). Il fascio ottenuto è composto da impulsi a diverse lunghezze d'onda: oltre alla quarta armonica sono presenti anche la fondamentale e la seconda armonica. Per ottenere impulsi monocromatici, il fascio è fatto incidere su di un prisma di  $\text{MgF}_2$  accoppiato ad uno specchio (fig.3.1), in modo da dis-

perdere ad angoli diversi gli impulsi di colori diversi. La bassa dispersione del prisma conserva la durata temporale degli impulsi. Il fascio è focalizzato

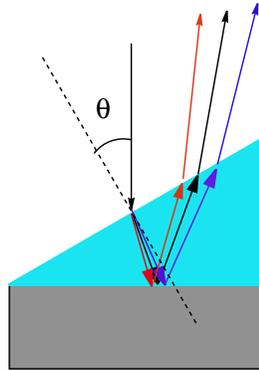


Figura 3.1: Il prisma disperde ad angoli diversi colori diversi.

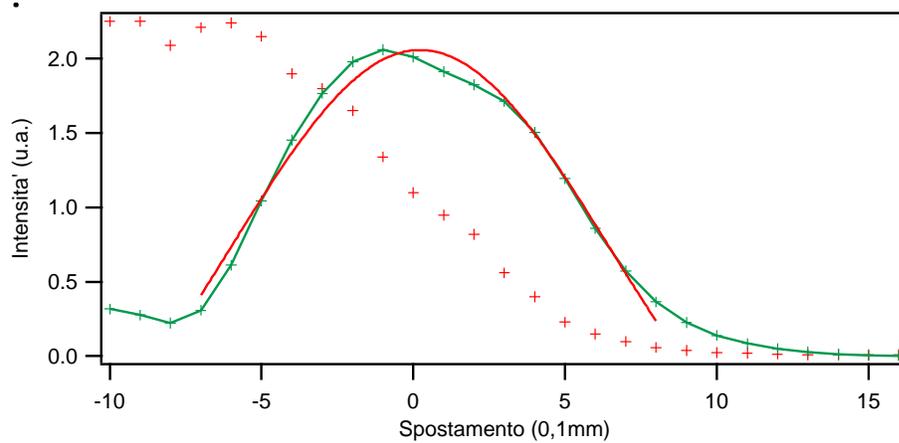


Figura 3.2: La figura mostra il profilo di intensità del fascio laser (punti) raccolto in funzione della posizione della lametta usata per la sezione, la derivata di esso (punti+linea) ed il fit gaussiano con cui la si approssima (linea continua). Si noti che la larghezza del fascio è inferiore al millimetro.

sul campione con una lente con focale a 4m. In questo modo, il fascio laser risulta sufficientemente focalizzato sui cristalli. La scelta di una focale lunga e

permette di ottenere uno spot piccolo sul campione senza bisogno di ulteriori focalizzazioni.

Per analizzare la larghezza del fascio si misura il profilo di intensità sezionando il fascio con una lama metallica. Differenziando il profilo di intensità si trova la larghezza del fascio (fig.3.2).

Il fascio entra infine nella camera ad ultra alto vuoto ( $5 \cdot 10^{-10}$  mbar), attraverso una finestra ottica di quarzo fuso (cap. 2, fig.2.17) e va ad incidere sul campione.

La polarizzazione del fascio con cui si eseguono gli esperimenti è  $p$ , parallela cioè al piano individuato dal fascio laser e dalla normale alla superficie (fig.3.3).

Abbiamo verificato che gli stati immagine  $n = 1$  ed  $n = 2$ , individuati con po-

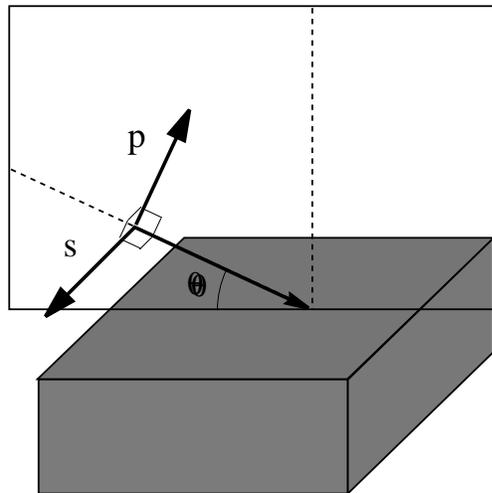


Figura 3.3: La figura mostra la polarizzazione  $p$  parallela al piano individuato dalla normale alla superficie e dalla direzione del vettore  $k$ . La polarizzazione  $s$  è invece perpendicolare a tale piano.

larizzazione  $p$ , scompaiono dallo spettro energetico degli elettroni, incidendo sul campione con polarizzazione  $s$ , parallela alla superficie di esso.

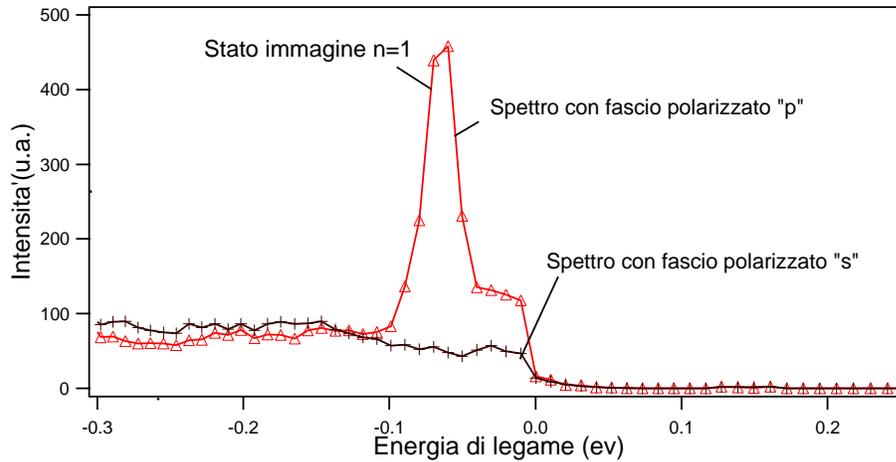


Figura 3.4: La figura mostra lo spettro degli elettroni fotoemessi dal campione irraggiato con impulso a lunghezza d'onda di 300nm (4eV). I punti in nero mostrano lo spettro ottenuto con impulsi polarizzati *s*, mentre quelli rossi con uno spettro polarizzato *p*. Si nota chiaramente che lo stato immagine presente nello spettro polarizzato *p*, scompare girando la polarizzazione del fascio incidente.

### 3.1.1 Pulizia ed analisi della qualità della superficie

Le misure di fotoemissione sono eseguite su un cristallo di argento orientato secondo la faccia (100). La pulizia del campione si effettua con cicli di bombardamento con degli ioni di gas nobili (*sputtering*) e riscaldamento (*annealing*). Lo sputtering viene eseguito alla pressione che consente di ottimizzare il numero di ioni che incidono sul campione (circa  $1 * 10^{-5}$  mbar). La superficie corrugata dallo sputtering viene poi ricostruita con un riscaldamento leggero (circa 200 – 250°C).

Il controllo sulla qualità delle superfici è eseguito tramite misure di diffrazione di elettroni a bassa energia (LEED). Nel nostro caso l'analisi delle immagini Leed si limita al controllo della qualità della superficie e dell'orientamento del campione. La figura 3.5 mostra le immagini Leed del campione nelle due di-

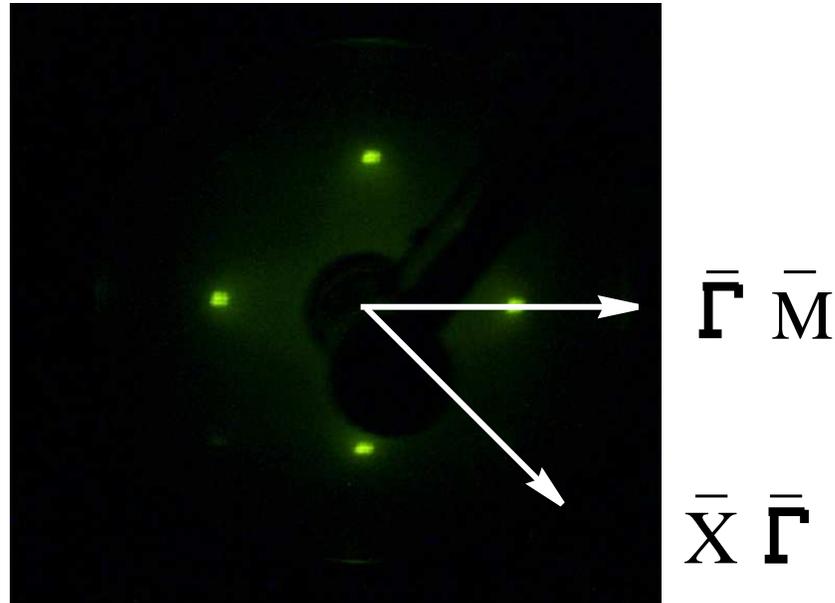


Figura 3.5: La figura mostra la fotografia di un immagine LEED e le direzioni in cui si sono effettuate le dispersioni. La nitidezza dei punti mostra la buona qualità della superficie.

reazioni di superficie  $\bar{\Gamma}\bar{X}$  e  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  nello spazio dei momenti (cap.3, fig. 1.4), scelte per lo studio della dispersione degli stati da potenziale immagine .

### 3.1.2 Raccolta degli elettroni

La misura dell'energia cinetica degli elettroni emessi è eseguita tramite un analizzatore al tempo di volo (TOF-cap.2). I fotoelettroni sono raccolti da due rivelatori (MCP-multi channel plate) ed il tempo di arrivo è misurato da una scheda con risoluzione 0.5ns. La risoluzione complessiva del sistema (MCP+elettronica) è di circa 1ns. Il diametro del MCP è di circa 40mm, che corrisponde ad una risoluzione angolare di circa  $\pm 2,6^\circ$ .

La figura 3.6 mostra uno spettro tipico raccolto in tempo con l'analizzatore.

La lunghezza del Tof è 432mm (per la taratura fig.2.14). Lo start per la

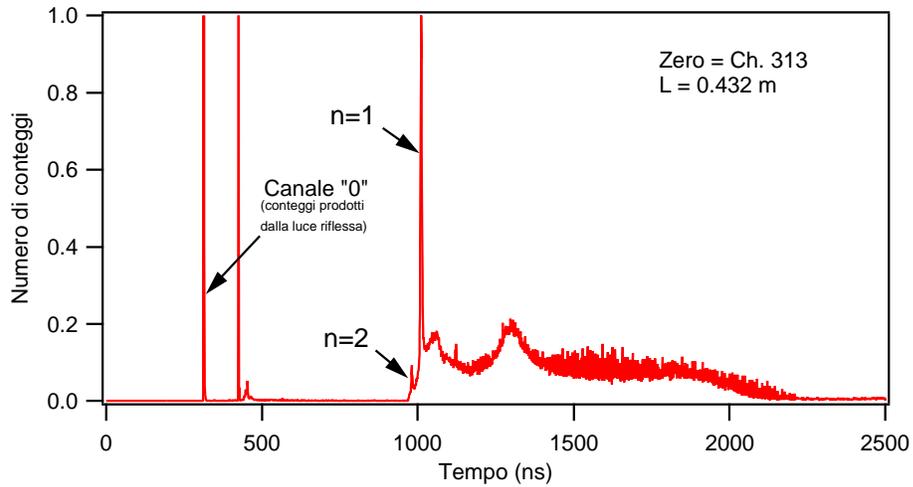


Figura 3.6: La figura mostra un spettro raccolto con il Tof, con il campione illuminato con impulsi a 4,32 eV. La larghezza di ogni canale di questo spettro è di 1 ns. Infatti, nonostante la scheda abbia una risoluzione di 0,5 ns, abbiamo preferito raccogliere con larghezza doppia ( $\text{beam-width}=2$ ), in modo che il numero di conteggi per ogni canale risulti più elevato.

scheda è dato da un segnale in uscita dall'elettronica del laser, sincronizzato con gli impulsi (1 kHz). Lo stop è dato dal segnale, amplificato e formato dall'elettronica del Tof, di ogni conteggio sull'MCP (vedi cap.2).

La luce riflessa dal campione che va ad incidere sull'MCP produce anch'essa dei conteggi, che danno nello spettro la struttura caratteristica mostrata in figura 3.6. Sfruttiamo questa caratteristica per stimare l'effettivo tempo impiegato da ogni elettrone a percorrere il tubo del Tof. Approssimando a zero il tempo impiegato dalla luce a raggiungere l'MCP. Il tempo di volo effettivo si ottiene sottraendo il tempo del canale 0 (fig.3.6) a quello di ogni singolo elettrone. Tenendo conto della lunghezza del Tof e della posizione del canale 0, è possibile convertire lo spettro ottenuto in tempo in energia (cap.2-Eq. 2.11).

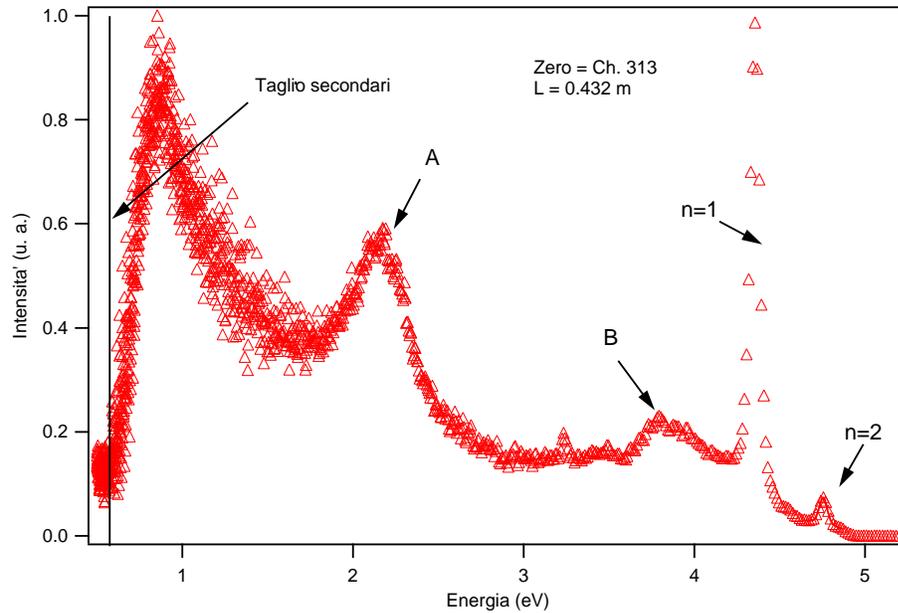


Figura 3.7: Spettro in energia ottenuto con gli impulsi a  $4.32\text{eV}$ , incidenti sul campione con un angolo di  $30^\circ$ . Gli elettroni in uscita sono campionati perpendicolarmente alla superficie. Si possono notare, oltre agli stati immagine ( $n = 1$  ed  $n = 2$ ) ed al taglio dei secondari, le strutture *A* e *B*, che verranno discusse nel capitolo successivo.

### I processi di fotoemissione a due fotoni

Per spiegare in modo adeguato lo spettro in figura 3.7 è necessario introdurre il processo di fotoemissione a due fotoni (2PPE).

Nei processi di fotoemissione a due fotoni, gli elettroni possono essere emessi principalmente attraverso due meccanismi (fig.3.8). Il primo per una transizione a due fotoni istantanea, che prevede un accoppiamento diretto di due fotoni mediato solo da uno stato virtuale (la funzione di correlazione di tale meccanismo è la stessa degli impulsi utilizzati)[37]. Il secondo meccanismo prevede invece che la fotoemissione si appoggi ad uno stato elettronico del cristallo. In questo stato intermedio è quindi possibile che l'elettrone subisca

dei processi di scattering elastici (tra elettroni) o anelastici (con fononi, difetti, etc...) prima di essere strappato dal secondo fotone[36]. I processi di questo tipo risultano statisticamente favoriti, a pari intensità.

Diverse tecniche di fotoemissione con impulsi corti sfruttano i processi di fotoemissione non lineare. La fotoemissione a due fotoni (2PPE) consente di accedere agli stati elettronici non occupati al di sopra dell'energia di Fermi. Gli impulsi corti permettono di arrivare ad intensità altrimenti irraggiungibili e l'intensità di fotoemissione non lineare è fortemente condizionata dall'intensità della luce incidente ( $\propto I^2$ ). L'utilizzo di impulsi corti consente anche di accedere in modo diretto alle dinamiche di questi stati tramite tecniche di "pump and probe" (eccita e analizza): si eccita un elettrone in uno stato con un primo impulso e si analizza il suo stato di eccitazione con un altro impulso ad una distanza temporale prestabilita (fotoemissione a due fotoni risolta in tempo-TR2PPE).

Nelle misure da noi eseguite la fotoemissione si appoggia sugli stati del metallo al di sopra dell'energia di Fermi. Questi elettroni caldi (fig.3.8) termalizzano e vengono solo successivamente fotoemessi (tramite un secondo fotone). Le energie tipiche di questi elettroni secondari sono sotto l'eV e ci si aspetta che la loro intensità cresca al diminuire dell'energia [37].

Nei nostri spettri l'intensità degli elettroni secondari non cresce indefinitamente diminuendo l'energia, ma esiste un taglio ad energia fissa diversa di circa 0,57eV (3.7). La causa di questo fenomeno va ricercata nella differenza tra il potenziale elettrochimico del campione e della retina dell'analizzatore (vedi strumentazione, Tof), che sposta rigidamente tutto lo spettro.

La superficie dell'MCP è posta ad un potenziale di 300 – 400eV. Davanti ad

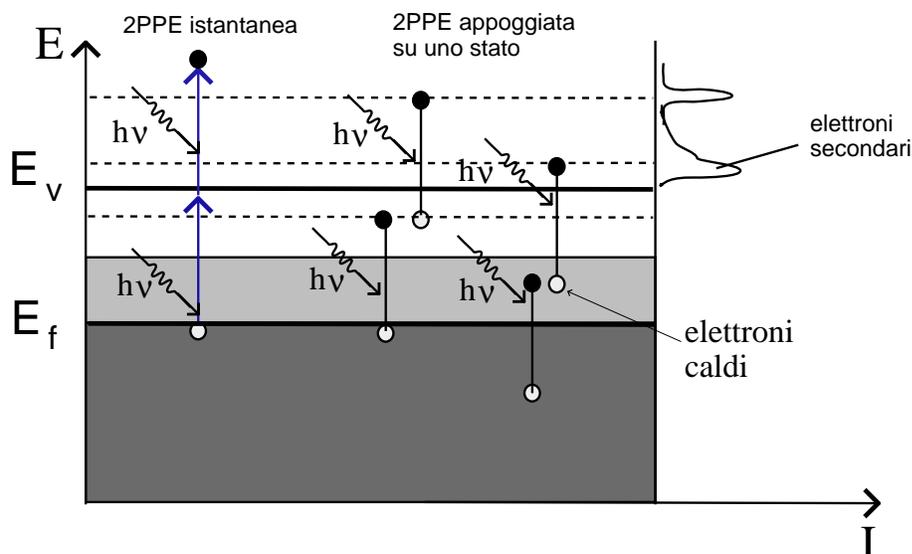


Figura 3.8: La figura mostra in modo schematico i processi di fotoemissione a due fotoni: in blu la 2PPE diretta (non si appoggia su uno stato), in nero 2PPE risonante su stati di superficie o di bulk. In grigio sono rappresentati gli stati elettronici di bulk: più scuri quelli pieni e più chiari quelli vuoti al di sopra dell'energia di Fermi.

essa è posta una retina metallica, a potenziale nullo, in modo da schermare il campo elettrico all'interno del tubo del Tof (vedi cap.2). Il taglio dei secondari è dovuto alla differenza di potenziale elettrochimico dei metalli di cui sono composti campione e retina. Gli elettroni fotoemessi vengono nel nostro caso attratti dalla retina e quindi gli spettri risultano tutti spostati in energia della differenza tra i potenziali elettrochimici di campione e retina. Sfruttiamo il *taglio dei secondari* in figura 3.7 per determinare tale spostamento. Gli elettroni che vengono raccolti ad energia inferiore a quella del taglio dei secondari sono gli elettroni che arrivano all'MCP in tempi lunghi.

## 3.2 Risultati sperimentali

### Misura della work-function

Per misurare la work-function ( $\Phi = E_v - E_F$ ) del metallo si effettuano misure di fotoemissione lineare con fotoni di 6,3 eV. Per produrre impulsi a questa energia si genera la quarta armonica della fondamentale (cap.2, fig.2.10), senza passare per l'amplificatore parametrico. Gli spettri che si ottengono permettono di

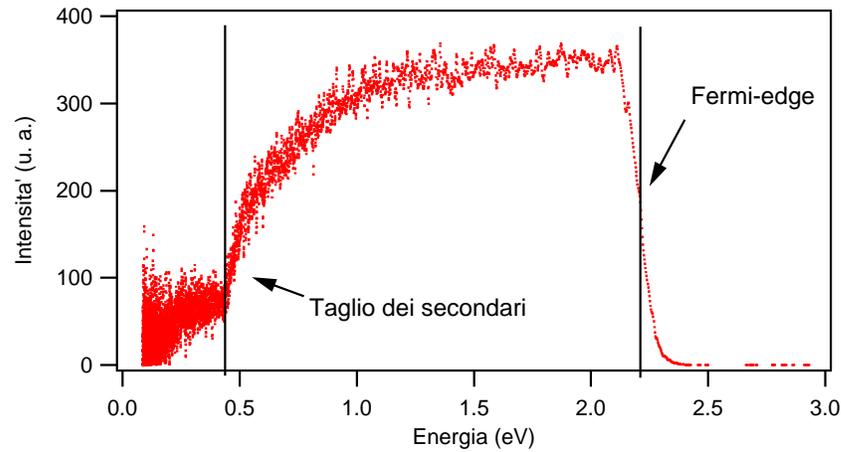


Figura 3.9: Spettro ottenuto con fotoni 6,3 eV.

calcolare la work-function del metallo (3.9), che risulta uguale a:

$$\Phi = h\nu - (E_f - E_s) \quad (3.1)$$

dove  $E_f$  ed  $E_s$  sono rispettivamente l'energia del taglio di Fermi e quella del taglio dei secondari. La work-function così ottenuta è di  $4,3 \pm 0,1$  eV.

### 3.2.1 Gli stati immagine

La figura 3.10 mostra uno spettro ottenuto con impulsi a 4,32 eV ( $\nu \approx 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ ), campionando con il Tof perpendicolare alla superficie. Si notano chiaramente

gli stati immagine ( $n=1$  ed  $n=2$ ), il taglio dei secondari ed il fermi-edge.

L'intensità dello stato  $n=1$  è paragonabile a quella dei secondari, indice questo che il meccanismo di fotoemissione da esso è efficiente, anche se sulla faccia (100) dell'Ag non ci sono stati di superficie pieni, con cui risonare.

La relazione tra l'energia degli elettroni fotoemessi dal Fermi-edge e la funzione lavoro ( $\Phi = E_v - E_F$ ) è quella mostrata in figura, dove  $\nu$  è la frequenza del fotone e  $\mu$  è la differenza di potenziale elettrochimico tra il metallo del campione e della retina del Tof. La figura 3.10 riporta anche i calcoli per la relazione tra energia cinetica degli elettroni campionati ed energia di legame degli stati immagine.

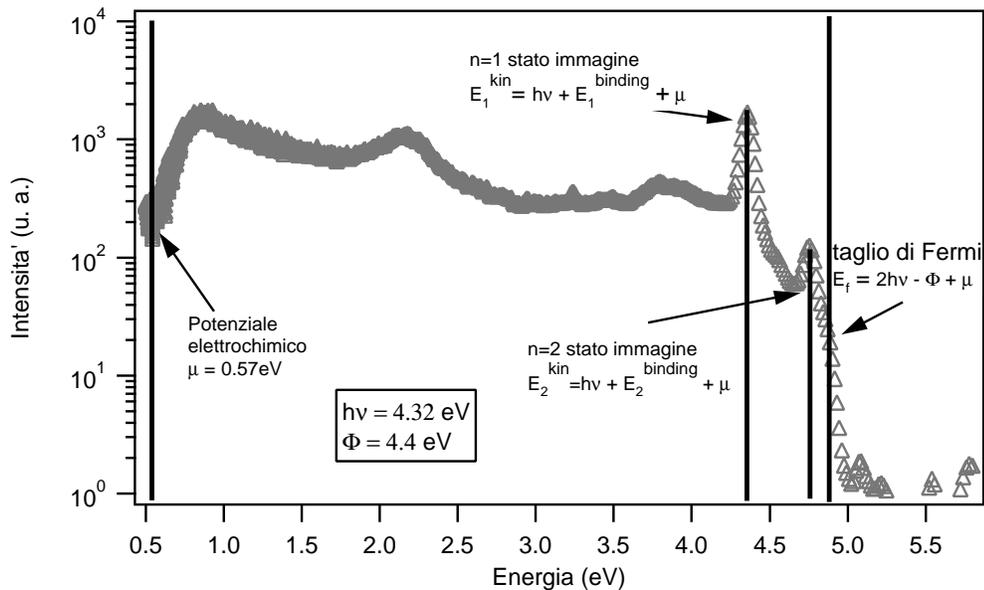


Figura 3.10: Spettro in energia ottenuto con impulsi a 4,32eV. La scala logaritmica sull'asse delle ordinate consente di visualizzare gli stati di superficie,  $n=1$  ed  $n=2$  ed il taglio di Fermi.

### 3.2.2 Le procedure di fit

I fit sullo spettro in energia degli stati immagine è stato eseguito con una convoluzione tra due distribuzioni, una lorenziana ed una gaussiana di uguale area. L'espressione analitica della funzione utilizzata per il fit è:

$$f(x) = A \int \frac{fwhm}{2\pi} \frac{1}{(x - x_0)^2 + (\frac{fwhm}{2})^2} \sqrt{\frac{2,773}{\pi\sigma}} e^{-\frac{2,773(y-x)^2}{\sigma^2}} dy \quad (3.2)$$

dove  $fwhm$  è la larghezza a mezza altezza della lorenziana,  $\sigma$  è la deviazione standard della gaussiana ed  $A$  è un fattore di normalizzazione.

La gaussiana tiene conto della risoluzione dello strumento, la lorenziana invece fitta la larghezza intrinseca dello stato di superficie. L'espressione 3.2 impone un allargamento gaussiano, introdotto dallo strumento, ad ogni punto della lorenziana, dipendente dall'allargamento intrinseco della riga. Agli spettri è stato sottratto un fondo lineare con l'energia.

La figura 3.11 mostra le funzioni che approssimano lo spettro campionato con il Tof perpendicolare alla superficie del campione. Il fit migliore, ottenuto lasciando liberi i parametri di entrambe le larghezze (lorenziana e gaussiana) dà la larghezza della gaussiana ( $\sigma$ ) di 46meV, mentre per la lorenziana la larghezza a mezza altezza (fwhm) è 27meV.

### 3.2.3 Dispersione degli stati immagine

Per misurare la dispersione degli stati immagine, si orienta il campione sfruttando le immagini LEED, come mostrato nella figura 3.5. Le misure sono poi eseguite ruotando il campione nelle direzioni  $\bar{\Gamma} - \bar{X}$  e  $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ , raccogliendo spettri ad angoli diversi (3.12). Si noti che ruotando l'angolo di raccolta degli elettroni si varia anche l'angolo di incidenza del fascio laser sulla superficie

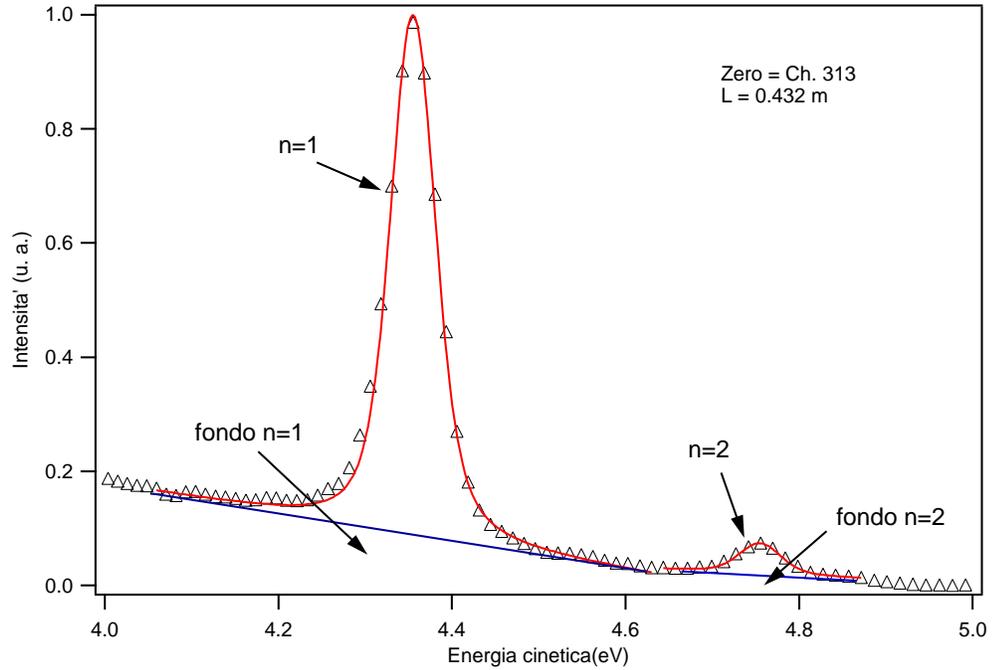


Figura 3.11: I picchi  $n = 1$  ed  $n = 2$  sono stati approssimati con delle lorenziane convolute con delle gaussiane.

dell'argento. Consideriamo trascurabile l'effetto della variazione del momento parallelo alla superficie, portato dal fotone.

### Dispersione in funzione di $k_{\parallel}$

Trasformiamo ora la dispersione in funzione dell'energia, mostrata in figura 3.12, in dispersione in funzione di  $k_{\parallel}$ , momento parallelo alla superficie. Scriviamo l'energia come:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2)}{2m} \quad (3.3)$$

Uscendo dal solido, il  $k_{\parallel}$  dell'elettrone parallelo alla superficie si conserva. Questo ci consente calcolare  $k_{\parallel}$ , all'interno del solido:

$$k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \sin(\theta) \quad (3.4)$$

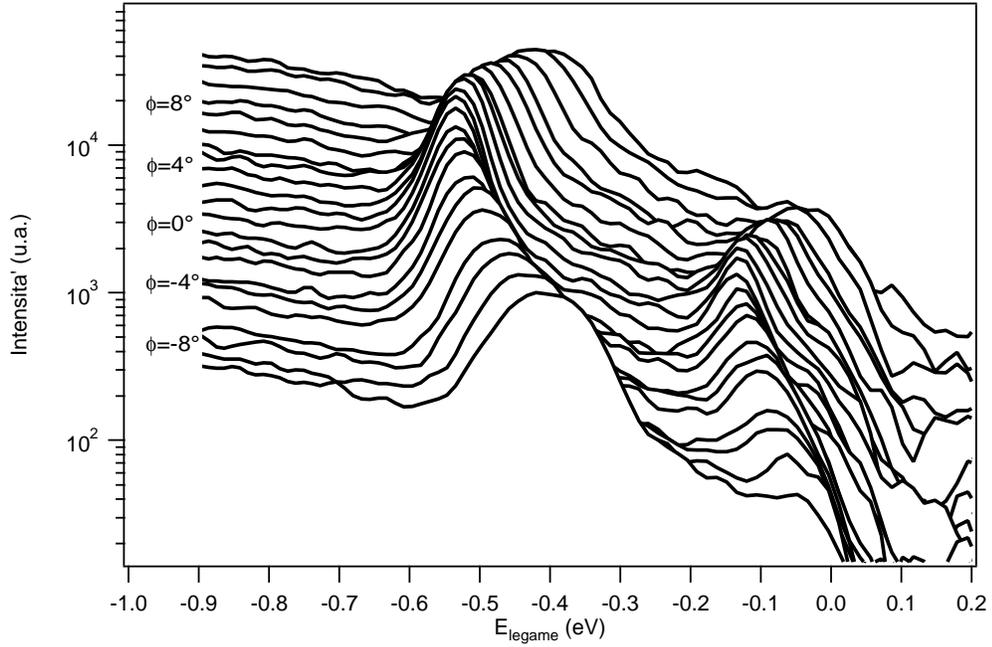


Figura 3.12: La figura mostra spettri presi ad angoli diversi: in ordinate l'intensità è in unità arbitrarie e la scala logaritmica, mentre sull'asse delle ascisse l'energia di legame rispetto all'energia di vuoto è in scala lineare. Gli spettri sono disegnati traslati sull'asse  $y$  a step costanti, in funzione degli angoli. Gli spettri sono raccolti con impulsi a 4,32eV e polarizzazione  $p$ .

dove  $E$  è l'energia dell'elettrone raccolto,  $\theta$  l'angolo di raccolta del Tof ed  $m$  la massa dell'elettrone. Come energia dello stato immagine ( $E$ ), ad ogni angolo, è usato il punto centrale della funzione con cui si sono fittati gli spettri (3.11). Si ottiene così la distribuzione in funzione del momento parallelo alla superficie,  $k_{\parallel}$ , mostrato nelle figure 3.13 e 3.14, per gli stati  $n = 1$  ed  $n = 2$  nelle direzioni  $\bar{\Gamma} - \bar{X}$  e  $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ .

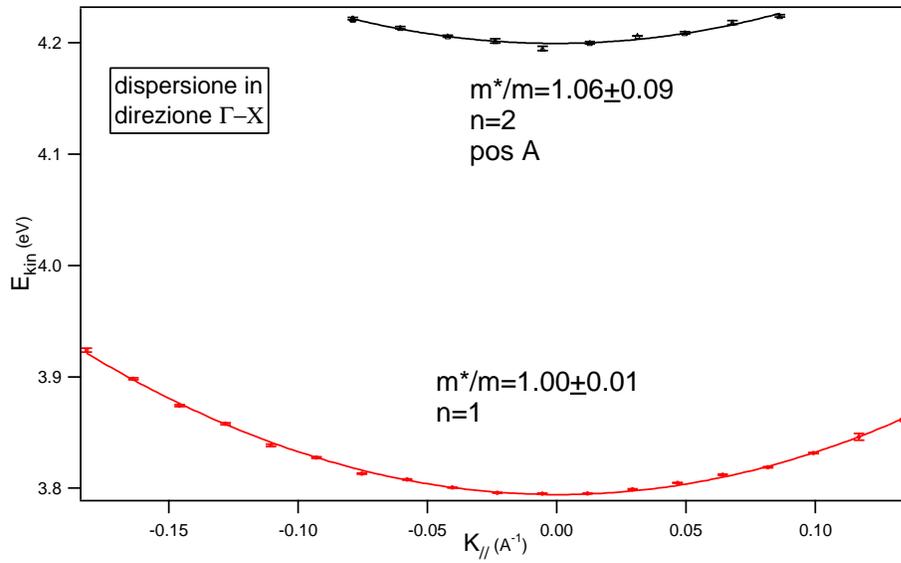


Figura 3.13: Dispersione dello stato immagine nella direzione  $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ .

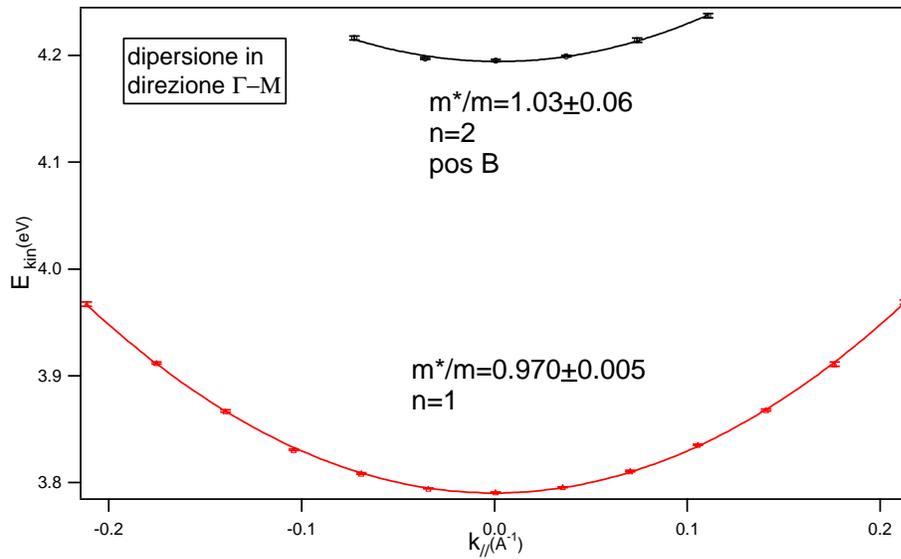


Figura 3.14: Dispersione dello stato immagine nella direzione  $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ .

**La massa efficace**

I valori per le masse efficaci, riportati nelle figure 3.13 e 3.14, sono ottenuti utilizzando il parametro del termine quadratico ( $a$ ) della parabola utilizzata per il fit ( $y = ax^2 + bx + c$ ). Questo è legato alla massa efficace ( $m^*$ ):

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2a} \quad (3.5)$$

L'errore su  $m^*$  è quindi:

$$\Delta m^* = m^* \frac{2\Delta a}{a} = \frac{\hbar^2}{a^2} \Delta a \quad (3.6)$$

### 3.2.4 Tempi di vita in funzione di $k_{\parallel}$

Le figura 3.15 riporta le misure della larghezza di riga dello stato immagine in funzione dell'energia legata alla componente del momento parallela alla superficie  $E_{\parallel}$ , nelle direzioni della prima zona di Brillouin proiettate sulla superficie  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  ed  $\bar{\Gamma}\bar{X}$ .

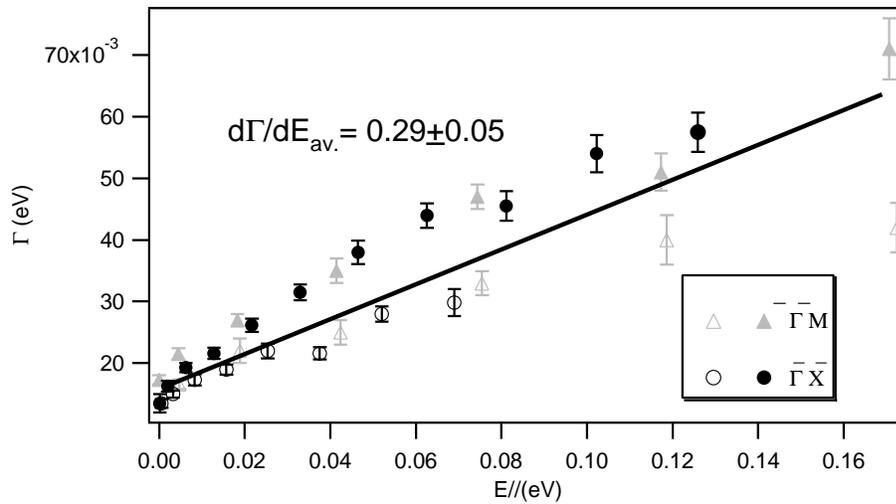


Figura 3.15: La figura mostra la larghezza di riga (della lorenziana) in funzione di  $k_{\parallel}$ . I simboli vuoti sono per  $k_{\parallel} < 0$ , quelli pieni nella direzione  $k_{\parallel} > 0$ .

I fit sugli spettri a  $k_{\parallel} \neq 0$  sono eseguiti con una convoluzione tra una distribuzione lorenziana ed una gaussiana (Eq. 3.2). Il parametro  $\sigma$ , che regola la larghezza della gaussiana, è tenuto fisso. Si utilizza il valore ottenuto a  $k_{\parallel} = 0$  ( $\sigma = 46\text{eV}$ ). Questo corrisponde ad assumere che l'allargamento della riga, introdotto dallo strumento, sia costante nelle misure a diversi  $k_{\parallel}$  e ci consente di calcolare di volta in volta la larghezza a mezza altezza della lorenziana (fig.3.15).

Approssimando l'allargamento della lorenziana in funzione dell'energia ad una retta, si ottiene che la pendenza della retta  $d\Gamma/dE_{\parallel}$  è di circa  $300\text{meV/eV}$ .

### I tempi di vita in funzione di $k_{\parallel}$

Il grafico 3.16 mostra tempi di vita in funzione dell'energia derivata dalla componente del momento parallela alla superficie. Il tempo di vita dello stato ( $\tau$ ) è legato alla larghezza della lorenziana ( $\Delta E$ ) dalla relazione derivata dal principio di indeterminazione:

$$\tau \geq \frac{h}{\Delta E} \quad (3.7)$$

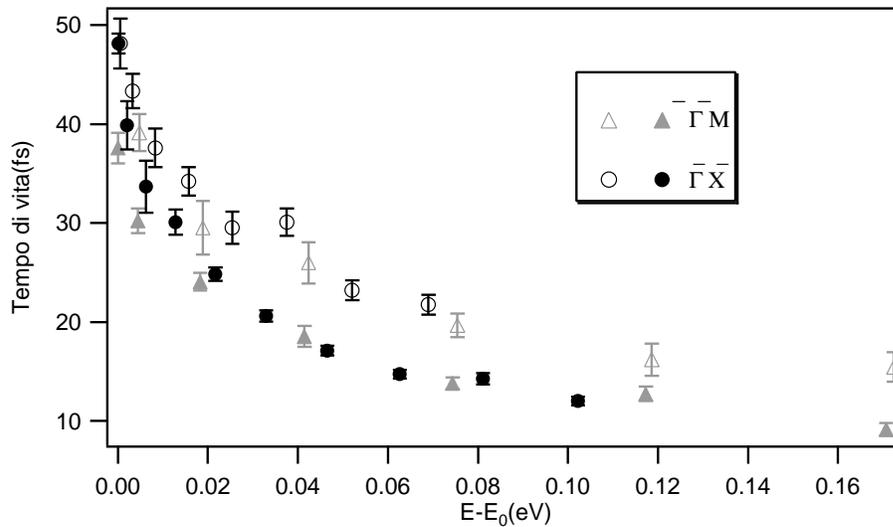


Figura 3.16: Il grafico mostra i tempi di vita dello stato di superficie per  $k_{\parallel}$  diversi. Sull'asse  $x$  è riportata l'energia riferita a quella a  $k_{\parallel}=0$ .

# Capitolo 4

## Discussione

Gli stati da potenziale immagine sono una classe di stati di superficie, che compaiono all'interfaccia tra i reticoli cristallini ed il vuoto. Il potenziale che ne determina la formazione è quello Coulombiano di attrazione tra la carica all'esterno del metallo e la sua immagine all'interno (vedi cap.1). In metalli che presentano una gap nella densità di stati al di sopra dell'energia di Fermi (all'energia degli stati immagine) gli elettroni vengono riflessi dal bulk del cristallo verso l'esterno e dal potenziale coulombiano verso l'interno; risultano così definiti come le autofunzioni per la buca di potenziale che si viene a determinare. Gli elettroni negli stati immagine sono dunque vincolati solo nella direzione perpendicolare alla superficie, mentre non sono soggetti ad alcun potenziale parallelamente alla superficie.

In questo lavoro presentiamo misure della larghezza di riga e della dispersione in funzione di  $k_{\parallel}$  degli stati immagine  $n = 1$  ed  $n = 2$  sulla superficie di Ag(100), utilizzando la tecnica della fotoemissione a due fotoni(2PPE).

## 4.1 Le misure presenti in letteratura

La figura 4.1 (ref.[12]) mostra uno spettro misurato sulla superficie dell'Ag(100) a  $k_{\parallel} = 0$  con un laser a coloranti ed impulsi lunghi 10ns [12], all'energia di 4,1eV e radiazione polarizzata  $p$ .

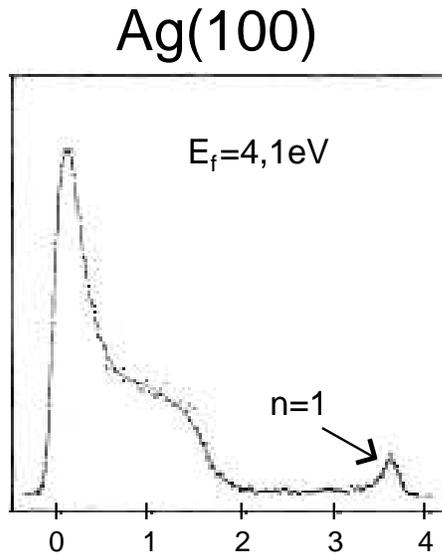


Figura 4.1: La figura mostra uno spettro ottenuto con impulsi di lunghezza 10nm ed energia 4,1eV; la figura è stata presa dalla ref.[12].

Confrontando la figura 4.1 [12] con uno spettro ottenuto con il nostro set up sperimentale (Fig. 4.2) si notano delle differenze. Entrambi gli spettri mostrano un'elevata densità di elettroni secondari. Il rapporto tra l'intensità del picco ed il fondo dello stato immagine ( $n = 1$ ) è però molto diverso: circa 2 a 1 per la figura 4.1, mentre 8 a 1 per le misure di questo lavoro. Questo dimostra che il meccanismo di fotoemissione è dunque più efficace nell'esperimento da noi condotto. Poiché il tempo di vita dello stato immagine  $n = 1$  è dell'ordine delle decine di femtosecondi, l'utilizzo di impulsi ultracorti garantisce un netto vantaggio sul numero di elettroni fotoemessi [17]. Infatti, con impulsi nell'or-

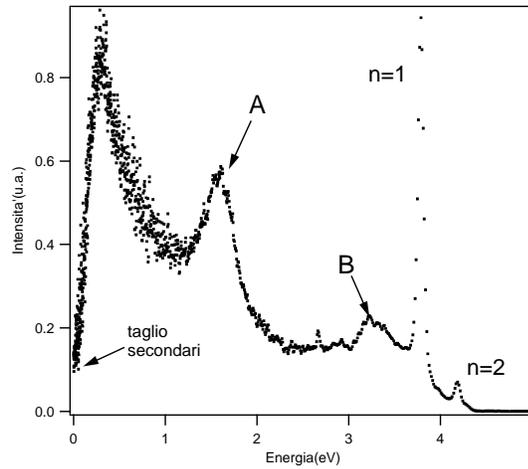


Figura 4.2: Spettro ottenuto a  $k_{\parallel} = 0$ , con impulsi della durata di 150fs (cap.2, fig.2.6) all'energia di 4,32eV . Gli impulsi in ingresso a  $30^{\circ}$  sono polarizzati  $p$ .

dine dei nanosecondi, gli elettroni eccitati da un primo fotone decadono prima di essere fotoemessi tramite un secondo. Inoltre è possibile che impulsi lunghi eccitino una serie di processi di bulk (elettronici, fononici...), che favoriscono il decadimento degli stati di superficie. Anche gli impulsi corti eccitano questi processi, ma la fotoemissione non ne viene influenzata perchè la scala temporale di essi è più lunga della durata dell'impulso.

Lo spettro in figura 4.1 mostra anche una struttura vicina al picco dei secondari per gli elettroni a bassa energia ([12]). Lo spettro da noi ottenuto evidenzia maggiormente questa caratteristica (figura 4.2, picco A) a circa 1,5eV di energia cinetica. In letteratura sono date due interpretazioni diverse di questa caratteristica dello spettro. *i)* Strutture simili sono state trovate, ad intensità molto più basse, in esperimenti di fotoemissione a due fotoni dalla superficie di Ag(111) (ref.[11]). Per questo motivo nel lavoro [12] si attribuisce questa struttura al fatto che il campione può presentare delle ricostruzioni superficiali

in direzioni diverse dalla Ag(100): sulla superficie Ag(110) è stato visto uno stato di superficie a questa energia. *ii*) Nel lavoro [20] è stata individuata in fotoemissione inversa una struttura sull'Ag(100) alla stessa energia ed è stata attribuita ad una risonanza di superficie con uno stato intrinseco di superficie  $n = 0$ . Il calcolo della struttura elettronica della superficie Ag(100) mostra la presenza di uno stato di superficie ad 1,3eV [31], compatibile con l'energia del picco A.

L'analisi LEED ed l'accordo dell'energia della funzione lavoro misurata con quella prevista non lasciano supporre che la superficie del campione possa presentare ricostruzioni diverse dalla Ag(100). Per questo motivo si propende per la seconda ipotesi introdotta per spiegare la caratteristica (A) dello spettro in fig.4.2. In aggiunta a queste motivazioni, la dispersione in funzione di  $k_{\parallel}$  misurata di questo stato dà il valore per la massa efficace di  $\frac{m^*}{m} = 0,36 \pm 20$ , concorde con quello previsto di  $\frac{m^*}{m} = 0,46$  [31] ed abbastanza lontano dalla dispersione prevista per lo stato di superficie sulla faccia Ag(110).

Lo spettro in figura 4.2 evidenzia un ulteriore struttura, denominata B, che non è presente nello spettro 4.1. Tale struttura potrebbe essere dovuta agli elettroni fotoemessi dallo stato immagine  $n = 1$ , che perdono energia per eccitazioni collettive di superficie.

#### 4.1.1 Energia di legame degli stati immagine $n = 1$ ed $n = 2$

Il calcolo dei livelli energetici degli stati da potenziale immagine si esegue tramite un semplice modello che considera gli elettroni intrappolati in una buca di potenziale tra l'esterno e la superficie del solido (vedi introduzione

teorica). Le energie sono date dalla serie di Rydberg corretta con un difetto quantico  $a$ :

$$E(n) = \frac{-0,85eV}{(n+a)^2} \quad (4.1)$$

Il difetto quantico varia a seconda della posizione dello stato immagine all'interno della gap, da 0 in cima alla gap a 1/2 sul fondo.

Nel caso dell'Ag(100) lo stato immagine  $n = 1$  ed  $n = 2$  si trovano circa nel mezzo della gap (fig.1.3, cap.1). Il valore ottenuto per il difetto quantico dell'argento è  $a = 0,26$ [6]. La tabella 4.1 mostra i valori teorici ottenuti con questo modello e misure sperimentali effettuate da diversi gruppi.

Tabella 4.1: La tabella mostra le energie di legame (in eV) degli stati da potenziale immagine  $n = 1$  ed  $n = 2$  misurati a confronto con quelli presenti in letteratura.

Dati sperimentali		Valori teorici	
$n = 1$	$n = 2$	$n = 1$	$n = 2$
$0,53 \pm 0,03^c$	$0,16 \pm 0,03^c$	$0,533^d$	$0,162^d$
$0,53 \pm 0,02^a$	$0,16 \pm 0,02^a$	$0,548^e$	$0,171^e$
$0,533 \pm 0,015^b$	$0,162 \pm 0,015^b$		

<sup>a</sup> ref.[12]

<sup>b</sup> ref.[32]

<sup>c</sup> riferite a questo lavoro

<sup>d</sup> ref.[10]

<sup>e</sup> ref.[31]

Le energie di legame degli stati immagine  $n = 1$  ed  $n = 2$  sono rispettivamente  $E_1 = 0,53 \pm 0,03eV$  e  $E_2 = 0,16 \pm 0,03eV$ . La corrispondenza tra i valori ottenuti in letteratura e quelli misurati (vedi tab. 4.1) è indice che i cicli di pulizia eseguiti sul campione (sputtering ed annealing) si sono dimostrati

efficaci. La funzione lavoro è stata misurata in  $\phi = 4,3 \pm 0.1\text{eV}$ . La superficie sporca avrebbe come primo effetto quello di aumentare la funzione lavoro e quindi di spostare l'energia cinetica degli elettroni emessi dagli stati immagine. L'informazione ottenuta analizzando l'immagine LEED, è inerente alla superficie del campione: la nitidezza degli spot del LEED, ci consente di dedurre che la superficie del campione non presenta grosse imperfezioni o ricostruzioni superficiali secondo altre direzioni cristallografiche oltre la Ag(100) (*faceting*). In conclusione, sebbene le informazioni ricavate dall'immagine LEED, dalla posizione energetica degli stati immagine e dalla funzione lavoro non ci consentano di fare affermazioni di carattere locale sulla perfezione del campione, è possibile affermare che la superficie del campione è ricostruita secondo la direzione (100) e non è ricoperta da impurità.

## 4.2 La massa efficace

La dispersione degli stati da potenziale immagine è determinata misurando gli spettri di fotoemissione ad angoli diversi. Nel modello proposto per il calcolo dell'energia degli stati immagine si è utilizzato un potenziale unidimensionale, considerando cioè gli elettroni liberi parallelamente alla superficie. Ci si aspetta quindi che l'energia misurata a  $k_{\parallel} \neq 0$  segua la legge:

$$E_{k_{\parallel} \neq 0} = -\frac{0,85}{(n+a)^2} + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m} \quad (4.2)$$

dove il primo termine tiene conto dell'energia di legame dello stato a  $k_{\parallel} = 0$ , mentre il secondo dell'energia associata al momento parallelo alla superficie ( $k_{\parallel}$ ).

L'energia associata al momento parallelo alla superficie  $k_{\parallel}$  è:

$$E_{\parallel} = \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m \quad (4.3)$$

Ci si aspetta quindi che gli stati da potenziale immagine mostrino una dispersione parabolica in funzione di  $k_{\parallel}$ .

I dati sperimentali ottenuti sono approssimati sostituendo alla massa di elettrone libero ( $m$ ) una massa efficace  $m^*$ .

Nel modello precedentemente introdotto per il calcolo dell'energia degli stati immagine e del difetto quantico  $a$  si tiene conto della posizione dello stato immagine all'interno del gap degli stati di bulk (cap.1, Eq.1.9). Disperdendo in funzione di  $k_{\parallel}$  gli stati immagine cambiano di energia. La sostituzione della

Tabella 4.2: La tabella mostra un confronto tra i valori teorici e sperimentali ottenuti per la massa efficace.

Dati sperimentali		Valori teorici	
$n = 1$	$n = 2$	$n = 1$	$n = 2$
$1,6 \pm 0,3^a$	$1,06 \pm 0,09^d$	$0,95^c$	$1,03^f$
$1,2 \pm 0,2^b$	$1,03 \pm 0,06^e$	$1,03^f$	
$1,15 \pm 0,1^c$		$1,0^g$	
$0,99 \pm 0,01^d$			
$0,97 \pm 0,01^e$			

<sup>a</sup> ref.[15]

<sup>b</sup> ref.[13]

<sup>c</sup> ref.[16]

<sup>d</sup> Riferite a questo lavoro (direzione  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ )

<sup>e</sup> Riferite a questo lavoro (direzione  $\bar{\Gamma}\bar{X}$ )

<sup>f</sup> ref.[31]

<sup>g</sup> ref.[28]

massa di elettrone libero con la massa efficace tiene conto anche dello spostamento dello stato all'interno del gap. Il termine  $m^*/m$  consente di valutare quanto la dispersione sia vicina a quella di elettrone libero.

L'unica misura disponibile, eseguita in fotoemissione a due fotoni, per la massa efficace dello stato immagine  $n = 1$  sull'Ag(100) è quella discussa in [9]. Due lavori precedenti [15] e [13] riportano misure di massa efficace eseguite in fotoemissione inversa. La tabella 4.2 le misure da noi ottenute (nelle le direzioni  $\bar{\Gamma}\bar{X}$  e  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ ) degli stati immagine  $n = 1$  e  $n = 2$  a confronto con i dati presenti in letteratura. Le previsioni teoriche non specificano la dipendenza della massa efficace dalla direzione nella zona di Brillouin in cui si misura la dispersione. I valori da noi ottenuti nelle direzioni  $\bar{\Gamma}\bar{X}$  e  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  per lo stato  $n = 1$  sono rispettivamente  $0,99 \pm 0,01$  e  $0,97 \pm 0,01$ , che considerando gli errori sperimentali sono coincidenti.

Per l' $n = 2$ , non sono disponibili dati sperimentali di confronto. I valori ot-

tenuti in entrambe le direzioni sono però in accordo con i valori previsti dal calcolo numerico in ref.[31].

Il risultato ottenuto mostra che gli elettroni negli stati immagine si comportano in modo simile ad elettroni liberi parallelamente alla superficie del metallo. Ciò dimostra che non vi sono variazioni significative di potenziale parallelamente alla superficie e quindi legittima il modello con un potenziale unidimensionale precedentemente descritto.

## 4.3 I tempi di vita

### 4.3.1 Interpretazione degli spettri ottenuti con fotoemissione a due fotoni

In misure di spettroscopia di fotoemissione con impulsi corti, la risoluzione in energia degli stati elettronici può essere combinata con la risoluzione temporale legata alla durata degli impulsi (Cap.3). I tempi di vita degli stati da potenziale immagine sulla superficie di un metallo, sebbene più lunghi di quelli degli stati elettronici di bulk, sono ancora nel range dei femtosecondi. Per questo motivo, utilizzando impulsi laser della durata di decine di femtosecondi, la popolazione dello stato immagine non resta costante per tutta la durata dell'impulso, ma varia nel tempo. Particolarmente sensibili a ciò sono gli stati immagine con  $n$  piccolo, che hanno tempi di vita più brevi. Il numero di conteggi degli elettroni fotoemessi è proporzionale alla popolazione dello stato intermedio, incrementata dall'eccitazione mediante fotoni e diminuita da scattering anelastici che ne causano il decadimento in stati di bulk [36].

In aggiunta a scattering anelastici gli elettroni in stati eccitati sono soggetti a scattering quasi-elastici. Questi non cambiano il tempo di vita degli stati, ma distruggono le relazioni di fase tra gli stati iniziale, intermedio e finale ( $\Gamma^*$ ). Esistono due tecniche che si utilizzano per la misura del defasamento: fotoemissione interferometrica con due impulsi [24] e spettroscopia dei battimenti quantici [3].

In misure di fotoemissione con sorgenti di radiazione continue, dove i processi di scattering quasielastico possono essere trascurati (gli stati sono popolati da elettroni senza correlazioni di fase), la larghezza di riga  $\Gamma$  è legata al tempo di vita  $\tau$  dalla relazione di indeterminazione:  $\Gamma = \hbar/\tau$ . Le tecniche di fo-

toemissione a due fotoni (2PPE) con impulsi corti consentono di accedere alla dinamica complessiva di questi fenomeni, dove la larghezza di riga è il risultato delle due componenti  $\Gamma + 2\Gamma^*$ . Il tempo di vita così misurato indirettamente è il tempo dopo il quale statisticamente gli elettroni che popolano lo stato immagine subiscono un processo di scattering, sia esso elastico o anelastico.

Misure dirette di tempi di vita di stati elettronici sono eseguite tramite tecniche di fotoemissione a due fotoni risolte in tempo (TR2PPE-time resolved two photon photoemission) effettuate con tecniche di “pump and probe” (pompa e analizza)(cap.3). Il sistema viene eccitato con un impulso (“pump”) e analizzato con un altro al ritardo temporale stabilito (“probe”) [6]. Il tempo di vita dello stato immagine ottenuto con TR2PPE dovrebbe risultare dunque più lungo di quello ricavato dall’analisi della larghezza di riga in 2PPE. Gli elettroni che subiscono scattering anelastici, restano nello stato di partenza e quindi possono essere fotoemessi comunque dal secondo impulso.

### 4.3.2 Confronto con i dati in letteratura

La larghezza di riga ottenuta a  $k_{\parallel} = 0$  da 2PPE per gli stati  $n = 1$  ed  $n = 2$  è rispettivamente  $\Gamma_1 = 14 \pm 2\text{meV}$  e  $\Gamma_2 = 6 \pm 6\text{meV}$ . L’accuratezza della misura sull’ $n = 1$  corrisponde a quelle ottenuta con TR2PPE; per l’ $n = 2$  invece sono decisamente più accurate misure in TR2PPE, essendo il tempo di vita più lungo e quindi la larghezza di riga molto piccola. Il fit effettuato per l’ $n = 2$  infatti mostra una netta preponderanza della componente gaussiana (cap.3, fig.3.11).

Tabella 4.3: La tabella mostra i tempi di vita degli stati immagine  $n = 1$  ed  $n = 2$ .

Dati sperimentali		Valori teorici	
$n = 1$	$n = 2$	$n = 1$	$n = 2$
$55 \pm 5^a$	$160 \pm 10^a$	$26, 5^e$	$132^e$
$25 \pm 10^b$	$180 \pm 20^b$	$55^f$	
$31 \pm 6^c$	$\geq 66^c$		
$47 \pm 7^d$	$\geq 55^d$		

<sup>a</sup> ref.[6]

<sup>b</sup> ref.[19]

<sup>c</sup> ref.[32]

<sup>d</sup> riferite a questo lavoro

<sup>e</sup> ref.[41]

<sup>f</sup> ref.[30]

La tabella 4.3 mostra i tempi di vita ricavati dall'analisi della larghezza di riga degli spettri e quelli presenti in letteratura. Le misure  $55 \pm 5$ fs e  $25 \pm 10$ fs sono state ottenute direttamente con fotoemissione a 2 fotoni risolta in tempo (TR2PPE), mentre il valore  $31 \pm 6$ fs analizzando la larghezza di riga ottenuta con 2PPE utilizzando un laser a colorante con impulsi lunghi circa 10ns [6, 19, 32]. La stima più recente del tempo di vita dello stato  $n = 1$  effettuata in referenza [30] dà il valore di  $\tau = 55$ fs. La misura ricavata in questo lavoro ( $47 \pm 7$ fs) è sostanzialmente concorde con questa stima. La leggera differenza potrebbe essere dovuta ai tempi di defasamento degli elettroni nello stato per  $n = 1$  a causa di scattering quasi-elastici. La misura del lifetimes tramite la larghezza di linea vede anche questo come un canale di decadimento (vedi paragrafo precedente).

Per quanto riguarda il tempo di vita dello stato immagine  $n = 2$ , preferiamo dare soltanto una sottostima. La larghezza della lorenziana è  $6 \pm 6$ meV. L'unico dato ragionevole è che  $\Gamma < 12$ meV e quindi il lifetime  $\tau > 55$ fs.

## 4.4 Tempi di vita a $k_{\parallel} \neq 0$

Lo studio dei tempi di vita in funzione del momento parallelo alla superficie è eseguito sfruttando gli spettri ottenuti in fotoemissione a due fotoni risolti in angolo. La larghezza di riga a  $k_{\parallel} \neq 0$  è calcolata secondo le procedure descritte nel cap.3. Si fissa la larghezza della distribuzione gaussiana calcolata a  $k_{\parallel} = 0$  e si lascia come parametro per il fit la larghezza della lorenziana.

La larghezza di riga ( $\Gamma$ ) cresce proporzionalmente al momento parallelo alla superficie. Il grafico in fig.3.15 mostra l'allargamento della lorenziana dello stato immagine in funzione dell'energia associata al momento parallelo alla superficie  $\frac{d\gamma}{dE_{\parallel}} = 290\text{meV}$  per eV.

Il tempo di vita dello stato immagine è inversamente proporzionale alla larghezza di riga e risulta essere:

$$\tau = \frac{\hbar}{\gamma(k_{\parallel} = 0) + \frac{d\gamma}{dE_{\parallel}} * E_{\parallel}} \quad (4.4)$$

dove la larghezza a  $k_{\parallel} = 0$  è  $\gamma_{k_{\parallel}=0} = 14 \pm 2\text{eV}$  e  $\gamma_{k_{\parallel}=0} = 6 \pm 6\text{eV}$  rispettivamente per gli stati  $n = 1$  ed  $n = 2$ . La figura 4.3 mostra l'andamento dei tempi di vita in funzione di  $E_{\parallel}$ .

Alcuni modelli sono stati proposti nell'ambito delle teorie a multiorbitale per il calcolo dei tempi di vita degli stati immagine su diversi metalli, considerando anche gli effetti di schermo ed interazione con le bande del bulk [8]. Questi modelli, che funzionano sul rame (100) [41], falliscono però nella previsione dei tempi di vita degli stati immagine sull'Ag(100) determinando valori per  $k_{\parallel} = 0$  decisamente sottostimati (26fs).

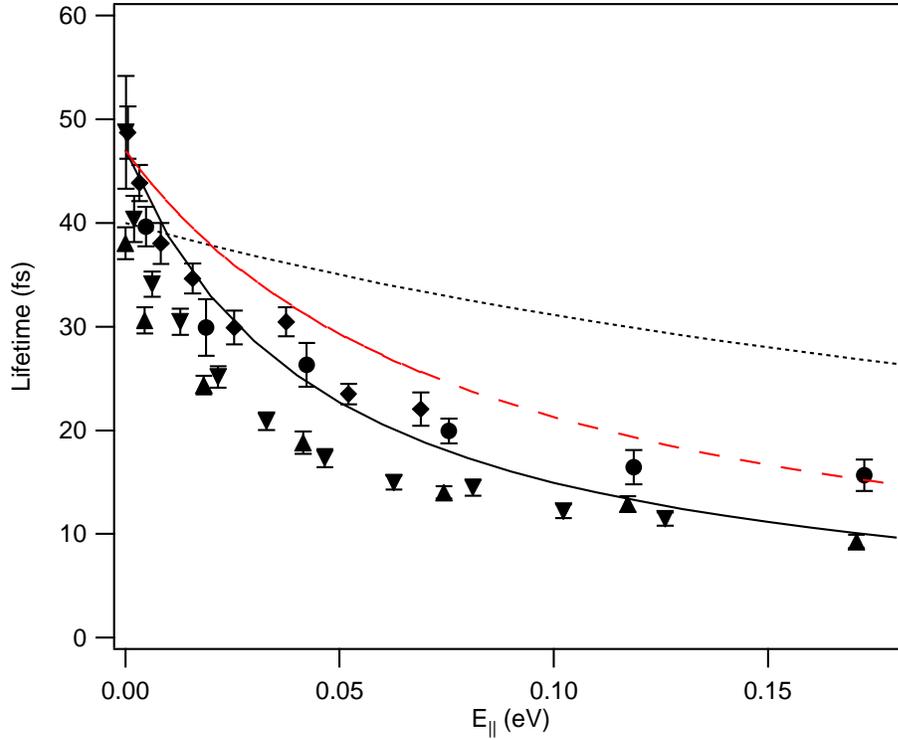


Figura 4.3: La figura mostra i tempi di vita in funzione di  $E_{\parallel}$ . La linea solida sono i tempi di vita supponendo che l'allargamento  $\frac{d\gamma}{dE_{\parallel}} = 300\text{meV/eV}$ . La linea tratteggiata mostra i lifetimes dello stato  $n = 1$  sulla superficie Cu(100), ricavati con  $\frac{d\gamma}{E_{\parallel}} = 46\text{meV/eV}$  (ref.[7]). La linea rossa mostra l'andamento dei lifetimes ottenuti con la nuova procedura di fit.

Un modello per l'analisi a  $k_{\parallel} = 0$  dei tempi di vita dello stato immagine  $n = 1$  sulla superficie (100) dell'argento è proposto in Ref.[30]. In questo modello si prende in considerazione l'effetto combinato di singola particella e di eccitazioni superficiali sul decadimento dello stato da potenziale immagine. Ci si aspetta che l'eccitazione di un plasmon di superficie sull'Ag(100) costituisca un canale aggiuntivo di decadimento dello stato  $n = 1$  e che quindi ne diminuisca il tempo di vita. La referenza [30] dimostra che invece la combinazione della variazione spaziale della polarizzazione s-d con la non-località delle interazioni a molti

elettroni vicino alla superficie può giustificare tempi di vita anche lunghi.

Le misure raccolte ci consentono di effettuare un confronto con quelle eseguite per il rame in ref.[7]. A  $k_{\parallel} = 0$  il tempo di vita dello stato  $n = 1$  sulla superficie Cu(100) è 40fs, mentre su Ag(100) è  $47 \pm 7$ fs nelle nostre misure e 55fs nella ref.[6]; valori concordi con la previsione teorica.

L'allargamento della larghezza di riga dello stato  $n = 1$  a  $k_{\parallel} \neq 0$  sulla superficie Cu(100) è molto inferiore a quello Ag(100): 46meV/eV per il rame (ref.[6]) e 290meV/eV sull'argento. I tempi di vita degli stati immagine del rame sono dunque molto meno influenzati dal momento parallelo alla superficie, rispetto a quelli dell'argento. Anche se al punto  $\Gamma$  della zona di Brillouin il tempo di vita dello stato immagine  $n = 1$  sull'Ag(100) è maggiore di quello del rame. Risulta chiaro che in meccanismi di decadimento a  $k_{\parallel} \neq 0$  sono diversi tra il rame e l'argento.

### **Proposta di una procedura di fit diversa**

La risoluzione angolare dell'analizzatore utilizzato nelle misure di fotoemissione è di  $\pm 2,5^{\circ}$ . Per questo motivo è stato proposto un altro tipo di analisi per la larghezza di linea degli stati immagine a  $k_{\parallel} \neq 0$ .

Si considera che lo spettro raccolto dall'analizzatore sia composto dagli elettroni fotoemessi in un angolo solido di  $\pm 2,5^{\circ}$ . Una distribuzione lorentziana singola non è più sufficiente per le procedure di fit, ma si utilizza una funzione definita come l'integrale delle distribuzioni lorentziane tra le due energie agli estremi del cono di fotoemissione. L'espressione della funzione è quindi:

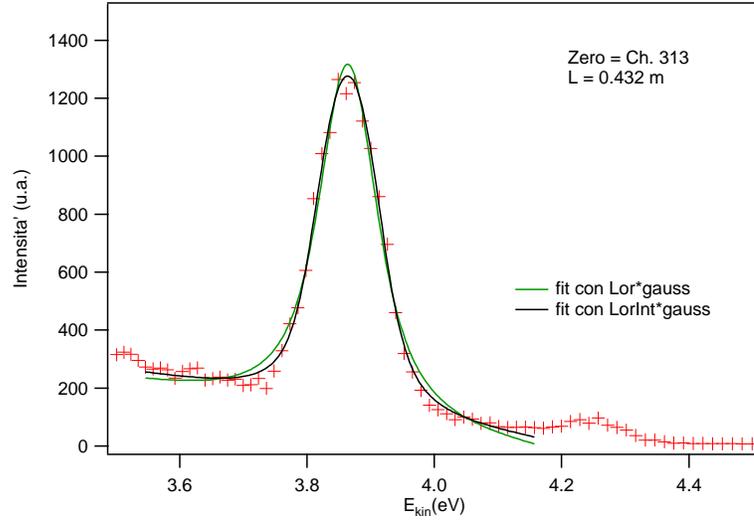


Figura 4.4: La figura mostra la riga spettrale dello stato immagine  $n = 1$  fittata con le due procedure: la prima con la lorenziana convoluta con la gaussiana (verde) e la seconda con l'integrale delle lorenziane convoluto con una gaussiana (nera).

$$f(E) = \frac{1}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} \frac{1}{(E - \epsilon)^2 + \Gamma^2} d\epsilon = -\frac{1}{\Gamma(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \left[ \arctan\left(\frac{E - \epsilon_2}{\Gamma}\right) - \arctan\left(\frac{E - \epsilon_1}{\Gamma}\right) \right] \quad (4.5)$$

dove  $\epsilon_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m}$ ,  $\epsilon_2 = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m}$  e  $\Gamma$  la larghezza della lorenziana ad ogni  $k_{\parallel}$ . Utilizzando questa espressione, si approssima la larghezza delle distribuzioni lorenziane  $\Gamma$  ad un singolo angolo all'interno dell'intervallo sia costante.

Questa espressione viene poi convoluta con una distribuzione gaussiana che tiene conto dell'errore sperimentale.

Abbiamo eseguito dei fit di prova con questa procedura e la larghezza di linea dello stato  $n = 1$  a  $k_{\parallel} \neq 0$  così ottenuta diminuisce tra il 40 ed il 50%. Anche l'allargamento in funzione di  $E_{\parallel}$  diminuisce così circa del 40% (170meV per eV).

In conclusione i risultati di questo lavoro, anche con la nuova procedura di fit, mostra che i tempi di vita degli stati immagine  $n = 1$  a  $k_{\parallel} \neq 0$  sull'argento decrescono molto più rapidamente di quelli sul rame. Questo suggerisce che i meccanismi che allungano i tempi di vita dello stato immagine  $n = 1$  sull'Ag(100) a  $k_{\parallel} = 0$  (proposti in ref.[30]), siano meno efficaci con  $k_{\parallel} \neq 0$ . Non sono però disponibili modelli teorici in grado di descrivere questo fenomeno.

# Bibliografia

- [1] H.Petek, S. Ogawa  
-Femtosecond time-resolved two-photon photoemission of electron dynamics in metals
  
- [2] Richard Haight  
-Electron dynamics at surfaces
  
- [3] 3]U. Höfer, I. L. Shumay, Ch. Reub, U. Thomann, W. Wallauer, Th. Fauster (Science, 1997, vol.277-1480)  
-Time-resolved coherent photoelectron spectroscopy of quantized electronic states on metal surfaces
  
- [4] R. W. Schoenlain J. G. Fujimoto  
-Femtosecond relaxation dynamics of image-potential states
  
- [5] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, A. Rubio (Chem. Phys. 251,1-35, 1999)  
-Theory of inelastic lifetimes of low-energy electrons in metals
  
- [6] U. Höfer, I. L. Shumay, Ch. Reub, U. Thomann, W. Wallauer, Th. Fauster (PRB, 1998, vol. 58-13974)

- Lifetimes of image-potential states on Cu(100) and Ag(100) measured by femtosecond time-resolved two-photon photoemission
- [7] W. Berthold, U. Höfer, P. Feulner, E. V. Chulkov, V.M. Silkin, P. M. Echenique (PRL, 2002, vol.88-056805)
- Momentum-resolved lifetimes of image-potential states on Cu(100)
- [8] I. Sarrìa, j.M. Pitarke, E. V. Chulkov, V.M. Silkin, P. M. Echenique (PRL, 1998, vol.80-4947)
- Lifetimes of image-potential states on copper surfaces
- [9] K.Giesen, F.Hage, F.J.Himpsel, H.J.Riess, W. Steinmann, N.V.Smith (PRB, 1987, vol.35-975)
- Effective mass of image-potential states
- [10] Thomas Fauster, Wulf Steinamnn (Photonic Probes of Surfaces, 1995, Elsevier, Cap.8)
- Two-photon photoemission spectroscopy of image potential states
- [11] K.Giesen, F.Hage, F.J.Himpsel, H.J.Riess, W. Steinmann, N.V.Smith (PRB, 1986, vol.33-5241)
- Hydrogenic image-potential states: a critical examination
- [12] K.Giesen, F.Hage, F.J.Himpsel, H.J.Riess, W. Steinmann, N.V.Smith (PRB, 1987, vol.35-971)
- Binding energy of image potential states: dependence on cristal structure and material
- [13] B. Reihl, K. H. Frank, and R. R. Schlitter (PRB, 1984 vol.30-7328)
- Image-potential and intrinsic surfaces states on Ag(100)

- [14] Shockley (PRL, 1939, vol.56-317)  
-On the surface states associated with a periodic potential
- [15] A.Goldmann, V.Dose, G.Borstel (PRB, 1985, vol.32-1971)  
-Empty electronic states at the (100), (110), (111) surface of nickel, copper and silver
- [16] K.Giesen, F.Hage, F.J.Himpsel, H.J.Riess, W.Steinmann (PRB, 1985, vol.55-300)  
-Two-Photon photoemission via image potential states
- [17] D.F.Padowitz, W.R.Merry, R.E.Jordan, C.B.Harris (Surface Science, 1993, 295, 393-401)  
-Electrons at metal-insulator interfaces
- [18] D.F.Padowitz, W.R.Merry, R.E.Jordan, C.B.Harris (PRL, 1992, vol.69-3583)  
-Two photon photoemission as a probe of electron interaction with atomically thin Dielectric films on metal surface
- [19] R.W.Schoenlein, J.G. Fujimoto, G.L.Eesley, T.W.Caphart (PRB, 1990, vol. 41-5436)  
-Femtosecond dynamics of  $n=2$  image potential states on Ag(100)
- [20] F.J.Himpsel, J.E.Ortega (PRB, 1992, vol.46-9719)  
-Electronic structure of Cu(100), Ag(100), Au(100), and Cu<sub>3</sub>Au(100) from inverse photoemission

- [21] S.Schuppler, N.Fisher, Th.Fauster, W.Steinmann (PRB, 1992, vol.46-13539)  
-Lifetimes of image potential states on metal surfaces
- [22] R.W.Schoenlein, J.G.Fujimoto, G.L. Eesley, T.W.Capehart  
-Femtosecond studies of image potential dynamics states
- [23] R.W.Schoenlein, J.G.Fujimoto, G.L. Eesley, T.W.Capehart (PRL, 1988, vol.61-2596)  
-Femtosecond studies of image potential dynamics in metals
- [24] S. Ogawa, H. Nagano, H. Petek (PRL, 1996, vol.78-1339)  
-Optical dephasing in Cu(111) measured by interferometric Two-Photon Time-Resolved Photoemission
- [25] W. Berthold, J. Gdde, P. Feulner, U. Hfer  
-Resonant interband scattering of image-potential states
- [26] W. Ekardt, W.D. Schne, R. Keyling (Appl. Phys. A 71, 529-535)  
-The determination of the lifetimes of hot electron in metals by time-resolved photoemission: the role of transport effect, virtual states, and transient excitons
- [27] R.W.Schoenlein, J.G.Fujimoto, G.L. Eeseley, T.W. Capehart (PRB, 1990, vol. 43-4688)  
-Femtosecond relaxation dynamics of image potential states
- [28] T. Fauster and W. Steinmann  
-Electromagnetic waves: recent development in reserch (cap. 8, pag. 347)

- [29] C.Lopez-Bastidas, J.A. Maytorena, A. Liebsch (PRB, 1990, vol.41-5436)  
-Hot-electron dynamics at noble metal surfaces
- [30] A. Garcia-Leuche, J.M. Pitarke, E.V. Chulkov, A. Liebsh, and P.M. Echenique (PRL, 2002, vol. 89-96401)  
-Rule of surface plasmons in the decay of image potential states on silver surfaces
- [31] Zhongwen Li and Shiwu Gao (PRB, 1994, vol.50-15349)  
-Band-theory calculation of image states on metal surface
- [32] S. Schuppler, N. Fisher, Th. Fauster, W. Steinmann (Applied Physics, 1990, A-51, pag.322-326)  
-Bichromatic two photon photoemission spectroscopy of image potential states on Ag(100)
- [33] P.M. Echenique, J.M. Pitarke, E.V. Chulkov, V.M. Silkin  
-Image potential induced states at metal surfaces
- [34] R. Danielius, G. Valiulis and A. Varanavičius (Optics Comm. 1994, vol.105-67)  
-Characterization of phase modulated ultrashort pulses using single-shot autocorrelator
- [35] D. Li, P.A. Dowben, J.E. Ortega, F.J. Himpsel (PRB, 1993,vol. 47-12895)
- [36] Klaus Boger, Manfred Roth, Martin Weinelt and Thomas Fauster (PRB, 2002, vol. 65-075104) -Linewidths in energy-resolved two-photon photoemission spectroscopy

- [37] E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf (PRB, 1998, vol.57-12812) -Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects
  
- [38] Z. Sacks and G. Mourou R. Danielius (Optics Letters, 2001, vol.26-462) -Adjusting pulse-front tilt and pulse duration by use of a single-shot autocorrelator
  
- [39] P.M. EChenique and J.B. Pendry (Solid State Phys. Vol.11, 1978) -The existence and detection of Ridberg states at surfaces
  
- [40] Dongqi Li P.A. Dowben j.E. Ortega F.J. Himpsel -Experimental determination of the unoccupied bands of W(110)
  
- [41] E.V. Chulkov, V.M. Silkin, and P.M. Echenique (Surf. Sci., 1997, vol.391) -Image potential states on lithium, copper and silver surfaces