

UNIVERSITÀ CATTOLICA DEL SACRO CUORE  
SEDE DI BRESCIA

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali



Tesi di Laurea

Caratterizzazione di un impulso di  
luce supercontinua per misure di  
spettroscopia risolte in tempo

*Relatore:*

Dott. Claudio Giannetti

*Correlatore:*

Dott. Gabriele Ferrini

*Candidato:*

Elia Rampi

*Matricola n.* 3609245

Anno Accademico 2009-2010

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>iii</b>
<b>1 Assorbimento a due fotoni</b>	<b>1</b>
1.1 Assorbimento . . . . .	1
1.2 Assorbimento a due fotoni . . . . .	3
1.2.1 Transition rate di impulsi gaussiani . . . . .	6
<b>2 Caratterizzazione di un impulso supercontinuo</b>	<b>9</b>
2.1 Setup sperimentale . . . . .	10
2.1.1 Fibra e produzione del supercontinuo . . . . .	11
2.1.2 Sorgente laser . . . . .	14
2.2 Caratterizzazione . . . . .	15
<b>3 Misure pump-probe sulla grafite</b>	<b>20</b>
3.1 Tecnica Pump-Probe . . . . .	20
3.2 Grafite HOPG . . . . .	21
3.3 Polarizzazione . . . . .	22
3.4 Fluenza . . . . .	22
3.5 Supercontinuo e risposta del sistema . . . . .	23
3.5.1 Fit del Supercontinuo . . . . .	24
3.5.2 Risposte del sistema . . . . .	25
3.5.3 Misure sulla grafite . . . . .	28
3.6 Analisi dati sperimentali . . . . .	31

# Introduzione

La spettroscopia risolta in tempo é stata utilizzata negli ultimi vent'anni per studiare diverse proprietá dei materiali [2] [3] [4] [5]. E' particolarmente importante il suo utilizzo per lo studio dei sistemi in cui gli elettroni sono fortemente accoppiati al reticolo e quindi in cui la struttura del materiale é fortemente connessa alla distribuzione degli elettroni negli stati vuoti.

Esempi di questi materiali sono i semiconduttori [6], i superconduttori ad alta temperatura critica [7], la grafite [12][8] e il grafene [9]. In questi sistemi é interessante osservare le dinamiche di scambio di energia tra elettroni e fononi e se un cambiamento impulsivo della distribuzione elettronica abbia un'influenza sulla struttura reticolare.

Tra le varie spettroscopie consideriamo la spettroscopia ottica risolta in tempo perché é sensibile non solo al comportamento degli elettroni, ma anche ad eventuali deformazioni strutturali del materiale.

Le misure ad un'unica lunghezza d'onda non permettono di disaccoppiare i due fenomeni perché non danno informazioni sulla variazione della funzione dielettrica del materiale. Con la spettroscopia risolta in tempo e in energia é invece possibile studiare l'andamento della funzione dielettrica per differenziare le dinamiche strutturali ed elettroniche. L'idea di base del nostro esperimento é utilizzare due impulsi di luce ultracorti: il primo (pump) eccita il sistema creando una distribuzione di elettroni fuori equilibrio; il secondo (probe), a ritardo variabile rispetto al pump, misura la dinamica delle proprietá ottiche del sistema. Utilizziamo un sistema sperimentale basato sul probe che é un fascio di luce coerente supercontinua prodotto da una fibra

non lineare avente un ampio spettro distribuito nel tempo. Esso ci permette quindi di misurare il campione in esame a diverse lunghezze d'onda.

In questo lavoro riportiamo la caratterizzazione temporale di questo impulso, necessaria per ottenere informazioni quantitative sulle dinamiche di decadimento in un esperimento di spettroscopia ottica risolta in tempo. Come esempio abbiamo svolto delle misure risolte in energia e in tempo su un campione di grafite. Grazie alla caratterizzazione dell'impulso é possibile disaccoppiare le dinamiche di riscaldamento elettronico dalla deformazione strutturale impulsiva.

# Capitolo 1

## Assorbimento a due fotoni

Con lo scopo di caratterizzare la struttura temporale dell'impulso supercontinuo, in questo primo capitolo introduciamo la trattazione teorica del processo di assorbimento di un singolo fotone. Generalizziamo poi i risultati all'assorbimento a due fotoni; questo é il processo fisico fondamentale su cui si basa la tecnica usata nell'esperimento di caratterizzazione del fascio.

### 1.1 Assorbimento

Consideriamo un sistema a due livelli e assumiamo che una generica funzione d'onda soddisfi l'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1)$$

con

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (1.2)$$

dove  $H_0$  é l'Hamiltoniana di un atomo libero e

$$V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} \quad \text{con} \quad \boldsymbol{\mu} = -e\mathbf{r} \quad (1.3)$$

l'hamiltoniana di interazione in approssimazione di dipolo con  $\mathbf{E}$  un campo monocromatico della forma

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^* e^{i\omega t}. \quad (1.4)$$

Assumiamo di conoscere la soluzione dell'equazione di Schroedinger di un atomo libero e che la funzione d'onda associata agli autostati dell'energia possa essere rappresentata da

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = u_n(\mathbf{r})e^{-i\omega_n t} \quad (1.5)$$

dove  $\omega_n = E_n/\hbar$  e  $u_n(\mathbf{r})$  soddisfa l'equazione agli autovalori

$$\hat{H}_0 u_n(\mathbf{r}) = E_n u_n(\mathbf{r}). \quad (1.6)$$

Al primo ordine perturbativo possiamo assumere che la soluzione dell'equazione di Schroedinger in presenza di un potenziale dipendente dal tempo  $\hat{V}(t)$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t))\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.7)$$

possa essere espressa come combinazione lineare degli autostati di  $\hat{H}_0$  con coefficienti  $a_l(t)$  dipendenti dal tempo

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_l a_l(t) u_l(\mathbf{r}) e^{-i\omega_l t}. \quad (1.8)$$

Sostituiamo l'equazione (1.8) nella (1.7), moltiplichiamo ambo i membri per  $u_m^*(r)$  e integriamo in tutto lo spazio tenendo conto della condizione di ortonormalità

$$\int u_m^*(r) u_l(r) d^3r = \delta_{ml}. \quad (1.9)$$

Otteniamo

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = \sum_l a_l(t) V_{ml} e^{-i\omega_{lm} t} \quad (1.10)$$

dove  $\omega_{lm} = \omega_l - \omega_m$  e

$$V_{ml} = \int u_m^*(r) \hat{V} u_l(r) d^3r \quad (1.11)$$

é la matrice degli elementi dell hamiltoniana di interazione  $\hat{V}$ . Il problema é che l'equazione (1.10) non é risolubile in modo esatto quindi applichiamo la teoria delle perturbazioni. Sostituiamo nell'equazione (1.10)  $V_{ml}$  con  $\lambda V_{ml}$ , dove  $\lambda$  é il parametro di espansione, e espandiamo  $a_m(t)$ :

$$a_m(t) = a_m^{(0)}(t) + \lambda a_m^{(1)}(t) + \lambda^2 a_m^{(2)}(t) + \dots \quad (1.12)$$

Otteniamo quindi il sistema di equazioni

$$\frac{d}{dt}a_m^{(N)}(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_l a_l^{(N-1)} V_{ml} e^{-i\omega_{lm}t}, \quad N = 1, 2, 3... \quad (1.13)$$

Per descrivere l'assorbimento lineare usiamo l'equazione (1.13) con  $N = 1$  che corrisponde al primo ordine. Assumiamo che l'atomo sia nello stato fondamentale  $g$  quindi

$$a_g^{(0)}(t) = 1 \quad a_l^{(0)} = 0 \quad \text{per} \quad l \neq g \quad (1.14)$$

per ogni tempo  $t$ .

Attraverso le equazioni (1.3) e (1.1) scriviamo  $V_{mg}$  come

$$V_{mg} = -\mu_{mg}(Ee^{-i\omega t} + E^*e^{i\omega t}) \quad (1.15)$$

e l'equazione (1.13) diventa

$$\frac{da_m^{(1)}}{dt} = -(i\hbar)^{-1} \mu_{mg} [Ee^{i(\omega_{mg}-\omega)t} + E^*e^{i(\omega_{mg}+\omega)t}] \quad (1.16)$$

che integrata risulta

$$a_m^{(1)} = -(i\hbar)^{-1} \mu_{mg} \int_0^t dt' [Ee^{i(\omega_{mg}-\omega)t'} + E^*e^{i(\omega_{mg}+\omega)t'}] \quad (1.17)$$

$$= \frac{\mu_{mg}E}{\hbar(\omega_{mg}-\omega)} [e^{i(\omega_{mg}-\omega)t} - 1] + \frac{\mu_{mg}E^*}{\hbar(\omega_{mg}+\omega)} [e^{i(\omega_{mg}+\omega)t} - 1]. \quad (1.18)$$

Il primo termine dell'equazione descrive il processo di assorbimento del fotone, il secondo descrive invece il processo di emissione stimolata; consideriamo quindi solo il primo.

Trovata l'ampiezza di probabilità  $a_m^{(1)}(t)$  possiamo facilmente trovare la probabilità dell'atomo di essere nello stato  $m$  al tempo  $t$

$$P_m^{(1)} = |a_m^{(1)}(t)|^2. \quad (1.19)$$

## 1.2 Assorbimento a due fotoni

L'assorbimento a due fotoni é un processo in cui vengono assorbiti simultaneamente due fotoni provocando l'eccitazione dell'elettrone con un aumento di

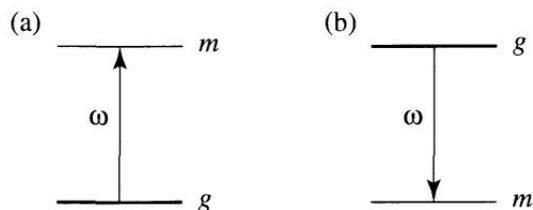


Figura 1.1: Schema dei due termini dell'equazione (1.17) : (a) termine di assorbimento, (b) termine di emissione stimolata

energia uguale alla somma delle energie dei due fotoni. E' un processo non lineare che richiede un'elevata intensità dei campi elettrici incidenti poiché il coefficiente di assorbimento é proporzionale all'intensità.

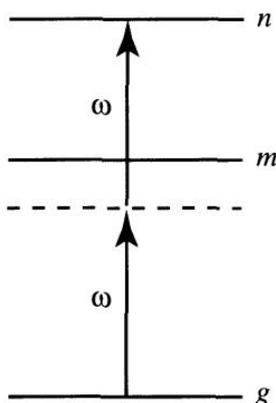


Figura 1.2: Livelli energetici per il calcolo dell'assorbimento a due fotoni

L'eccitazione dell'elettrone schematizzata in figura permette di raggiungere un livello energetico non raggiungibile con l'assorbimento di un solo fotone.

Calcoliamo la probabilità che un elettrone, a seguito dell'assorbimento di due fotoni, raggiunga il livello n nel caso particolare in cui i fotoni abbiano la stessa frequenza.

Per ottenere l'ampiezza di probabilità  $a_n^{(2)}$  dell'atomo di essere nel livello n al tempo t é necessario risolvere l'equazione (1.13) con  $N=2$ . Risolviamo prima

l'equazione con  $N=1$  per ottenere  $a_m^{(1)}$  e inserirlo nella stessa equazione con  $N=2$ .

Esprimiamo poi il termine  $V_{nm} \simeq -\mu_{nm}(Ee^{-i\omega t} + E^*e^{i\omega t})$  in modo da ottenere

$$\frac{d}{dt}a_n^{(2)}(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_m a_m^{(1)}(t)V_{nm}e^{-i\omega_{nm}t} \quad (1.20)$$

$$= -(i\hbar)^{-1} \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar(\omega_{mg} - \omega)} [e^{i(\omega_{ng}-2\omega)t} - e^{i(\omega_{nm}-2\omega)t}]. \quad (1.21)$$

Trascuriamo il secondo termine nelle parentesi quadre che non descrive l'assorbimento a due fotoni. Integrando l'equazione si ottiene

$$a_n^{(2)}(t) = \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar(\omega_{mg} - \omega)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{mg}-2\omega)t} - 1}{\omega_{ng} - 2\omega} \right] \quad (1.22)$$

che é l'ampiezza di probabilità cercata.

La probabilità di essere nel livello  $n$  é data dal modulo quadro dell'ampiezza di probabilità, quindi:

$$P_n^{(2)}(t) = |a_n^{(2)}(t)|^2 = \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{mg}-2\omega)t} - 1}{\omega_{ng} - 2\omega} \right|^2. \quad (1.23)$$

Possiamo definire il transition rate per l'assorbimento a due fotoni come

$$R_{ng}^{(2)} = \frac{P_n^{(2)}(t)}{t}. \quad (1.24)$$

E conveniente per lo studio dell'assorbimento a due fotoni esprimere il transition rate come il quadrato dell'intensità moltiplicato per un coefficiente, quindi:

$$R_{ng}^{(2)} = \sigma_{ng}^{(2)}(\omega)I^2. \quad (1.25)$$

Il coefficiente introdotto  $\sigma_{ng}^{(2)}(\omega)$  é la sezione d'urto del processo di assorbimento dei due fotoni la cui espressione non é rilevante per i nostri studi. Quello che ci interessa é la dipendenza da  $I^2$ .

Generalizziamo l'espressione del transition rate nel caso in cui i fotoni non abbiano la stessa frequenza e non siano necessariamente in coincidenza temporale; al posto di  $I^2$  abbiamo  $I_1(t)I_2(t + \tau)$  quindi, alleggerendo la

notazione, abbiamo

$$R(\omega, t, \tau) = \sigma(\omega)I_1(t)I_2(t - \tau). \quad (1.26)$$

Il processo di misura consiste nel rilevare con un power meter l'intensità del fascio, quindi l'assorbimento  $A$  che è l'integrale nel tempo del rate di transizione  $R$  che quindi esprimiamo come

$$A(\omega, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} R(\omega, t, \tau) dt \quad (1.27)$$

$$= \sigma(\omega) \int_{-\infty}^{\infty} I_1(t)I_2(t - \tau) dt. \quad (1.28)$$

Propriamente questa espressione è una convoluzione delle intensità moltiplicata per la sezione d'urto. Il significato è che il power meter ad ogni  $\tau$  rileva un valore che è il prodotto delle due intensità, integrato poi su tutti i tempi.

### 1.2.1 Transition rate di impulsi gaussiani

Consideriamo due impulsi gaussiani nel tempo con intensità  $I_1(t)$  e  $I_2(t - \tau)$  (Figura (1.3)).

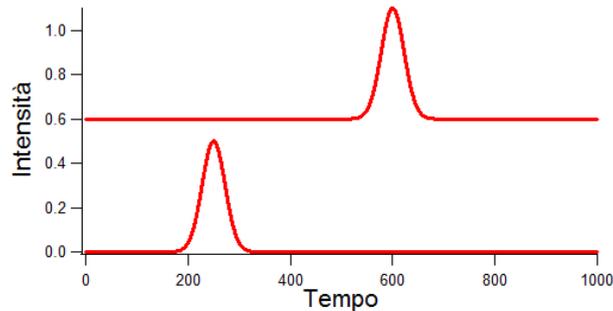


Figura 1.3: Gaussiani nel tempo.

Questi interagiscono nel materiale con un transition rate dato dall'equazione (1.26) quindi proporzionale al prodotto delle due intensità. È evidente che se gli impulsi sono in coincidenza temporale le gaussiane si sovrappongono e  $R$  è massima, aumentando la distanza temporale,  $R$  diminuisce fino ad annullarsi (Figura (1.4)).

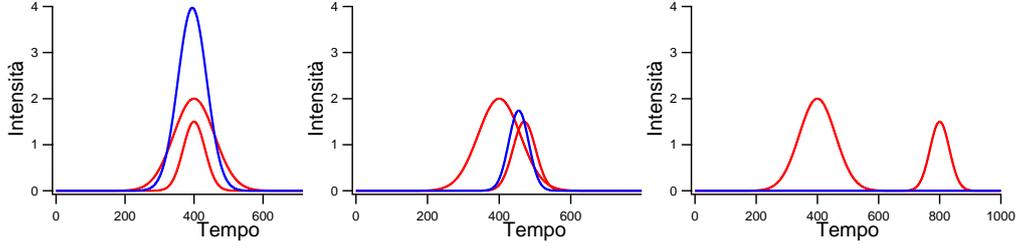


Figura 1.4: Prodotto delle gaussiane con distanze temporali diverse.

L'assorbimento dipende dunque dal ritardo dei due impulsi. Facendo un convoluzione delle due intensità otteniamo l'assorbimento  $A$  in funzione del ritardo  $\tau$ :

$$(I_1 * I_2)(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I_1(t)I_2(\tau - t)dt. \quad (1.29)$$

In particolare se gli impulsi che consideriamo sono gaussiani, la convoluzione è ancora una gaussiana. Dati gli impulsi

$$I_1(t) = I_1 e^{-\frac{(t-t_1)^2}{2\sigma_1^2}} \quad I_2(t) = I_2 e^{-\frac{(t-t_2)^2}{2\sigma_2^2}} \quad (1.30)$$

di larghezza  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ , la convoluzione è

$$(I_1 * I_2)(\tau) = I_1 I_2 \int_{-\infty}^{\infty} I_1(t)I_2(\tau - t)dt \quad (1.31)$$

$$= I_1 I_2 \sqrt{2\pi} e^{-\frac{\tau^2}{2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} \quad (1.32)$$

che è una gaussiana con larghezza  $\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$  (Figura (1.5)).

Se consideriamo due impulsi, di cui uno da caratterizzare, che interagiscono in un materiale non lineare, siccome ciò che misuriamo è la loro convoluzione, riusciamo ad ottenere l'impulso da caratterizzare deconvolvendo quello noto dalla misura.

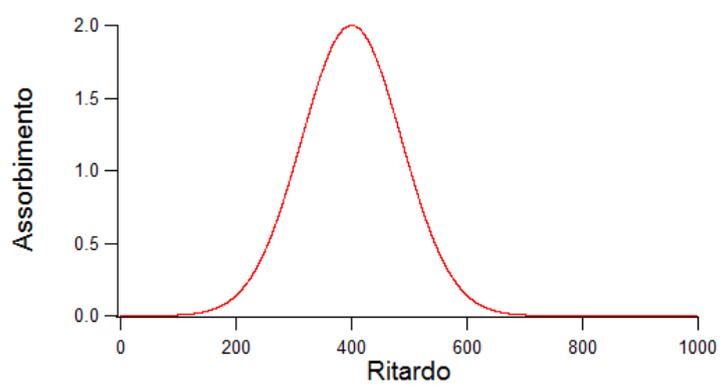


Figura 1.5: Gaussiana. Risultato della convoluzione di due gaussiane.

## Capitolo 2

# Caratterizzazione di un impulso supercontinuo

Sperimentalmente la tecnica di assorbimento a due fotoni permette di caratterizzare il fascio di probe ottenuto focalizzando un impulso di 120 fs a 800 nm nella fibra non lineare. La radiazione coerente all'uscita della fibra ha uno spettro che va dai 400 nm ai 1500 nm. Questo impulso verrà utilizzato in seguito per descrivere in tempo e in lunghezza d'onda la risposta di un campione di grafite.

La causa principale della generazione del supercontinuo nella fibra é l'auto-modulazione di fase (SFM). L'indice di rifrazione di un mezzo non lineare dipende dal profilo temporale dell'intensità dell'impulso in entrata. Se abbiamo un impulso ultracorto, a causa dell'elevata energia di picco, gli effetti non lineari dominano e si ha la formazione di nuove componenti spettrali. All'uscita della fibra si ha ancora luce coerente, ma con un allargamento dello spettro. E' necessario che la fibra abbia dispersione zero alla lunghezza d'onda del fascio in entrata (800 nm) in modo che l'impulso si possa propagare per tutta la lunghezza della fibra senza allargarsi temporalmente.

La misura del contenuto spettrale dello spettro prodotto dalla fibra non é sufficiente a caratterizzarlo completamente. Per poter utilizzare questa sorgente come probe dell'esperimento é necessario conoscere la distribuzione spaziale

e temporale delle diverse componenti dello spettro che si propagano nella fibra con velocità di gruppo diverse.

## 2.1 Setup sperimentale

Riportiamo in Figura (2.1) il setup sperimentale.

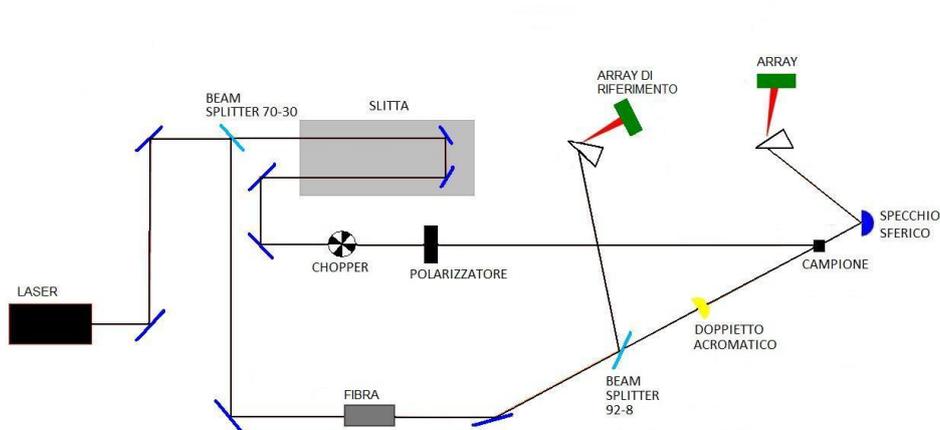


Figura 2.1: Schema dell'apparato sperimentale.

Il fascio uscente dal laser ( $\lambda = 790 \text{ nm}$ ) viene separato da un beam splitter 70%-30%; la componente piú intensa é il fascio di pump, mentre quella meno intensa il fascio di probe. Il pump viene polarizzato e focalizzato sul cristallo; la slitta permette di modificarne il cammino ottico per controllare il ritardo relativo tra i due impulsi (pump e probe). Il probe passa in una fibra fotonica, che attraverso processi non lineari produce un fascio di luce bianca coerente, con lunghezze d'onda comprese tra 400 nm e 1500 nm, disperse temporalmente. Sulla linea di pump sono presenti un chopper che modula il fascio e un polarizzatore preceduto da una  $\lambda/2$  che ruota la polarizzazione. I prismi servono per separare le lunghezze d'onda che compongono lo spettro del fascio di probe, rilevate poi dai due array. Ogni array é composto da 128 fotodiodi, ognuno dei quali rileva una parte dello spettro.

### 2.1.1 Fibra e produzione del supercontinuo

L'interazione di impulsi intensi con un mezzo non lineare può provocare un considerevole allargamento dello spettro dell'impulso, che può arrivare a coprire diverse centinaia di nanometri. Tale spettro è detto supercontinuo (SC). Le proprietà del supercontinuo dipendono dai parametri dell'impulso di partenza e dalle proprietà del mezzo in cui è generato. Quando il SC copre tutto lo spettro del visibile appare come luce bianca. Il continuo viene prodotto in maniera relativamente semplice con sistemi amplificati, focalizzando su un materiale non lineare trasparente, ad esempio una finestra di  $CaF_2$ . Per sistemi non amplificati, invece, è necessario l'utilizzo di fibre fotoniche non lineari.

Gli effetti non lineari coinvolti nella generazione del SC sono legati alla suscettività non lineare del terzo ordine. Nei materiali isotropi come la silice le suscettività di ordine pari sono nulle, mentre quelle di ordine superiore al terzo possono essere trascurate se non si hanno fluenze molto elevate. I meccanismi responsabili della produzione del supercontinuo sono la self-phase modulation (SPM), lo scattering Raman, il four-wave mixing e la fissione solitonica.

L'automodulazione di fase (self-phase modulation) è un effetto che interviene per impulsi o segnali modulati nel dominio del tempo. Un impulso di intensità  $I(t)$  variabile nel tempo che si propaga per una lunghezza  $L$  in un mezzo con coefficiente non lineare  $n_{NL}$  subirà una modulazione della fase prodotta dalla variazione dell'intensità dell'impulso stesso. Il risultato è un cambiamento dello spettro dell'impulso, che diventa sempre maggiore al crescere della distanza percorsa.

Lo scattering Raman spontaneo è il risultato dell'interazione di un fotone e un quanto di vibrazione del mezzo in cui si propaga il fotone. Lo scambio di energia comporta la generazione di un fotone con frequenza diversa. Se il fotone cede la sua energia al mezzo, si genera una componente spettrale a frequenza più bassa, detta componente Stokes. Se invece è il fonone a cedere la sua energia al fotone, si genera una componente a frequenza maggiore,

detta componente anti-Stokes. Se i fotoni emessi per effetto Raman hanno una lunghezza d'onda che si trova all'interno dello spettro dell'impulso di pompa si ha un'amplificazione del segnale Raman. Questo effetto é noto come scattering Raman stimolato (SRS).

Il four-wave mixing (FWM) é un processo di ricombinazione non lineare di fotoni con diverse energie. In questo processo due fotoni con frequenze  $\omega_1$  e  $\omega_2$  sono annichilati, con la simultanea generazione di due nuovi fotoni con frequenze  $\omega_3$  e  $\omega_4$ , tali che

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 + \omega_4. \quad (2.1)$$

La conservazione del momento induce una condizione di phase-matching

$$k = k_1 + k_2 - k_3 - k_4 = \frac{n_3\omega_3 + n_4\omega_4 - n_1\omega_1 - n_2\omega_2}{c} = 0 \quad (2.2)$$

dove  $n_j$  é l'indice di rifrazione del mezzo alla frequenza  $\omega_j$ .

La generazione del supercontinuo é collegata anche all'evoluzione e alla fissione di solitoni. Un solitone fondamentale é un impulso che é in uno stato bilanciato tra la self-phase modulation, che tende ad allargare spettralmente l'impulso e quindi a renderlo piú corto nel tempo, e la dispersione anomala, che tende invece ad allungarlo. Questo bilanciamento permette al solitone di propagarsi lungo la fibra senza essere distorto temporalmente dalla dispersione, cioé mantenendo la lunghezza dell'impulso.

Quando la lunghezza d'onda dell'impulso di pompa é vicina alla lunghezza d'onda di zero dispersione, l'influenza della dispersione del terz'ordine (TOD, third order dispersion) diventa significativa, e la FME perturbata predice il comportamento seguente: un solitone di ordine N-esimo si divide in N solitoni fondamentali con frequenze centrali diverse spostate nel rosso e diverse velocità di gruppo. Dopo la fissione ogni solitone emette una radiazione non solitonica a lunghezza d'onda minore agganciata in fase all'impulso corrispondente e contemporaneamente i solitoni fondamentali si spostano verso l'IR fino a raggiungere la stabilità. Tutte le componenti spettrali di ogni solitone sono agganciate in fase e i solitoni conservano la loro forma e il loro

spettro.

La presenza di molti solitoni con diverse frequenze causa la formazione di uno spettro esteso nel blu. Il processo di four-wave mixing tra i solitoni e il continuo spostato nel blu genera nuove componenti spettrali, che colmano gli spazi nello spettro. La necessità di considerare questo meccanismo solitonico é data dal fatto sperimentale che il comportamento del supercontinuo é qualitativamente diverso dall'allargamento dovuto alla SPM. Infatti, ci sono casi in cui lo spettro del Supercontinuo risulta piú largo per un impulso piú lungo, comportamento che contrasta palesemente con quanto dovrebbe accadere a causa della SPM.

Per la generazione del continuo é stata utilizzata una fibra ottica microstrutturata non lineare lunga 12 cm. La fibra presenta un nucleo solido al centro della struttura, circondato da una disposizione periodica di fori che corrono lungo tutta la lunghezza. In questo modo, la regione centrale presenta un indice di rifrazione efficace maggiore rispetto alla zona circostante, e la luce é guidata all'interno del nucleo mediante riflessione totale interna. La possibilitá di modificare la struttura periodica di fori permette di ingegnerizzare le proprietá della fibra. In particolare, é possibile spostare la lunghezza d'onda di zero dispersione a lunghezze d'onda minori di quella intrinseca della silice ( $1.3\mu m$ ). Per la fibra utilizzata in questo lavoro, la lunghezza d'onda di zero dispersione si trova a 750 nm, e questo permette di utilizzare la fibra in regime di dispersione anomala con una radiazione di pompa alla lunghezza d'onda di 800 nm. Riportiamo in figura (2.2) la dispersione della fibra in funzione della lunghezza d'onda.

In figura (2.3) é riportato lo spettro della fibra a confronto con quello dell'impulso di pompa, che ha un contenuto spettrale di circa 10 nm. Lo spettro del continuo dipende molto dalla lunghezza d'onda dell'impulso di pompa. La fibra utilizzata é ottimizzata per lavorare ad una lunghezza d'onda di pompa di 800 nm.

La fibra é montata su un supporto basculante che permette di modificare l'inclinazione per facilitarne l'accoppiamento. Per la focalizzazione del

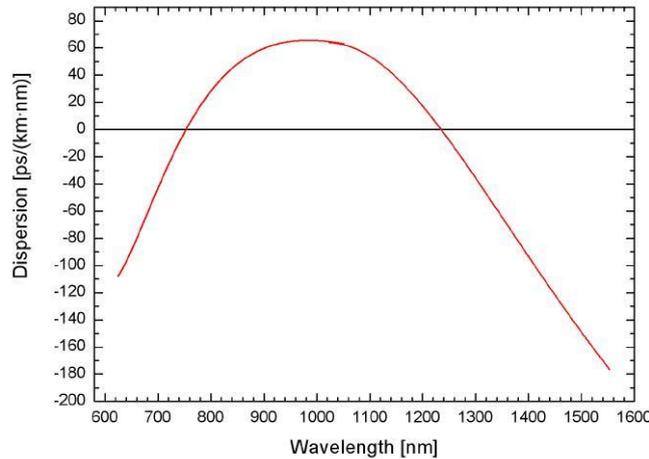


Figura 2.2: Dispersione della fibra non lineare utilizzata.

fascio laser sulla fibra é stata impiegata una lente asferica con focale 4.5 mm, montata su un traslatore per ottimizzare la posizione del fuoco. Questo parametro é fondamentale per un buon accoppiamento della luce nella fibra. Dopo la fibra, é presente un doppietto acromatico con focale di 10 mm e ottimizzato per lavorare nel range di lunghezze d'onda 650-1050 nm. Anche questo é montato su un traslatore micrometrico. In questo modo, é possibile riparallelizzare lo spettro prodotto dalla fibra, che esce con una divergenza di circa 20 gradi.

### 2.1.2 Sorgente laser

La sorgente utilizzata é un oscillatore Ti:Sapphire (Titanio-Zaffiro), Coherent Mira 900, pompato da un laser in continua (532 nm, 10 W max)), Coherent Verdi V10, che é a sua volta pompato da diodi LED IR. Nella cavità ottica dell'oscillatore é inserito un modulo cavity-dumper (APE Pulse Switch) per modificare a piacimento la frequenza di ripetizione degli impulsi, e nel contempo incrementare l'energia media per impulso (necessario per la produzione del supercontinuo). Il fascio laser passa attraverso un cristallo che viene periodicamente attraversato da un'onda acustica che manda fuori ca-

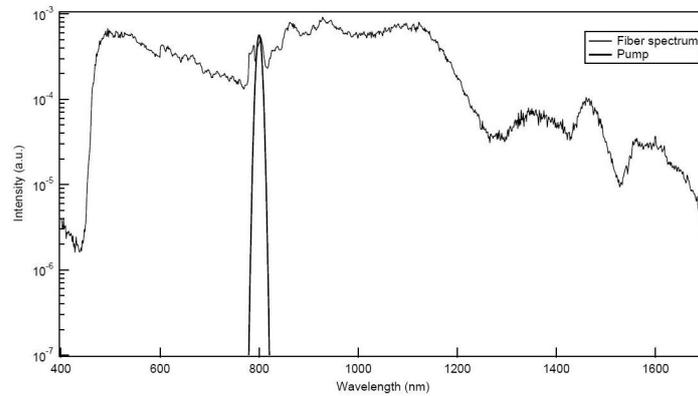


Figura 2.3: Spettro del supercontinuo prodotto dalla fibra non lineare, a confronto con lo spettro dell'impulso di pompa.

vitá un impulso. Questo sistema laser permette di produrre impulsi laser con lunghezza d'onda di 800 nm (comunque regolabile tra 700 e 980 nm), con polarizzazione lineare orizzontale, della durata (fwhm) di circa 120 fs. La frequenza naturale di ripetizione degli impulsi nella cavità ottica é di 54.3 MHz. L'energia per impulso é di 5 nJ che, focalizzata nella fibra che ha un core di  $1.5 \mu\text{m}$ , ci dá un intensitá  $I = 2.06 \text{ TW}/\text{cm}^2$ .

## 2.2 Caratterizzazione

La caratterizzazione del supercontinuo consiste nel separare e rilevare tutte le lunghezze d'onda da cui esso é composto, per conoscerne la dispersione temporale. Per fare questo ci serviamo dell'apparato sperimentale descritto sostituendo il campione con un semiconduttore (ZnSe) e acquisendo il fascio trasmesso. La figura (2.4) che descrive la trasmissione del mezzo non lineare ZnSe mostra un ampio range di trasmissione tra 0.6 e  $22 \mu\text{m}$  e quindi una gap di circa 2.1 eV.

La separazione delle varie componenti si ottiene semplicemente incidendo con il probe su un prisma, che manda il segnale cosí ottenuto su un array di 128 fotodiodi, ciascuno dei quali rileva solamente una piccola parte del-

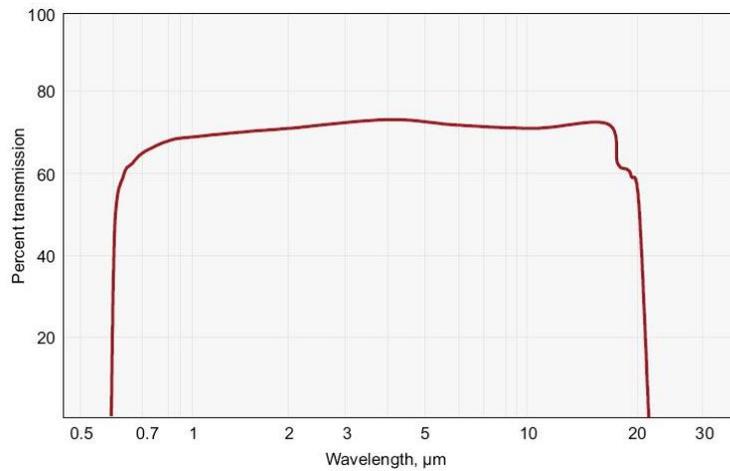


Figura 2.4: Grafico della trasmissione dello ZnSe.

lo spettro. Questa procedura viene effettuata per entrambi i fasci in cui il supercontinuo é diviso (Figura (2.1)): uno viene rilevato dopo essere stato trasmesso dal semiconduttore e sará l'oggetto della misura, mentre l'altro viene utilizzato come riferimento. La differenza tra questi due segnali ci dá l'assorbimento del campione. Piú in dettaglio, il pump e il probe sono focalizzati sul semiconduttore in coincidenza spaziale ma non c'è un'unica coincidenza temporale poiché il probe é disperso nel tempo. La slitta permette di modificare il percorso ottico della pompa in modo da riuscire ad avere la coincidenza temporale con ogni parte dell'impulso. L'energia del fotone dei singoli impulsi non é sufficiente per eccitare l'elettrone del semiconduttore alla banda di conduzione, cosa che é invece possibile tramite l'assorbimento a due fotoni che avviene tra il pump e la parte del probe che é in coincidenza temporale con esso. Il fascio di probe trasmesso ha quindi uno spettro in cui mancano le frequenze che sono state assorbite dal campione, ovvero quelle in coincidenza temporale con la pompa. Facendo la differenza tra questo spettro e lo spettro del fascio di riferimento (che non interagisce con il materiale) abbiamo l'assorbimento del semiconduttore (Figura (2.5)).

La figura (2.5) rappresenta l'assorbimento a ritardo fissato quindi un punto nel grafico in figura (2.6).

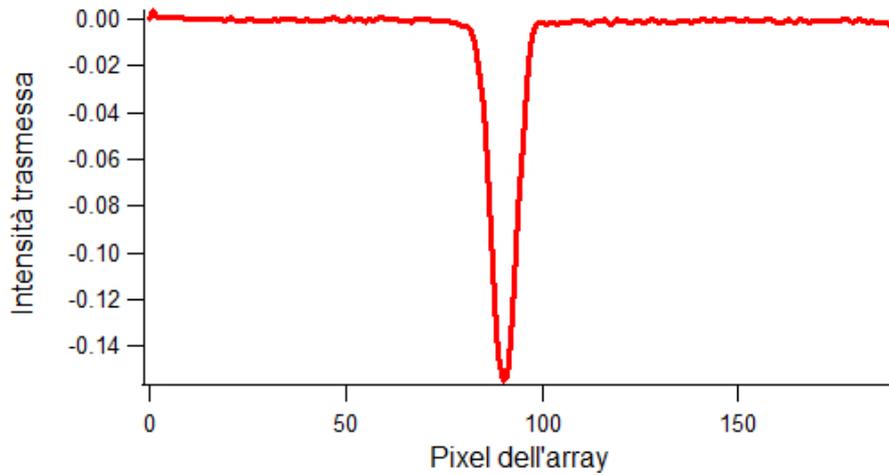


Figura 2.5: Assorbimento a ritardo fissato.

Modificando in ritardo, di fatto, facciamo una convoluzione tra l'impulso (che é a sua volta convoluzione di pump e probe) e la risposta del mezzo che in questo caso é istantanea, ovvero una delta. La convoluzione é quindi ancora una gaussiana (Figura (2.7)):

Muovendo quindi la slitta e misurando l'assorbimento ad ogni ritardo della pompa riusciamo a costruire lo spettro del supercontinuo nel tempo (Figura (2.8)).

Dalle misure in lunghezza d'onda e in energia osserviamo che la forma a ramo di parabola dell'impulso segue il grafico di dispersione della fibra di figura (2.2). La durata totale dell'impulso é di circa 6 ps ma ad energia fissata rimane temporalmente corto anche se notiamo un aumento della durata tra 1.8 e 2.2 eV. Osserviamo nell'infrarosso una struttura piú complessa dovuta alla presenza di solitoni ben visibili a circa 0.4 ps.

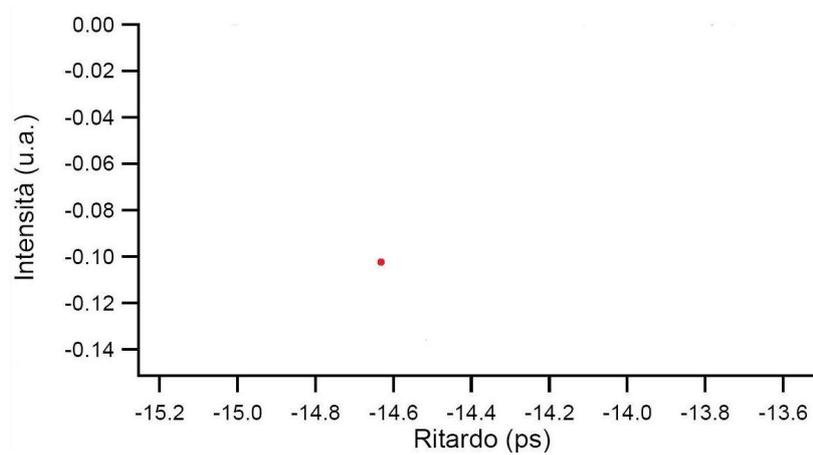


Figura 2.6: Grafico dell'intensità in funzione del ritardo a ritardo fissato.

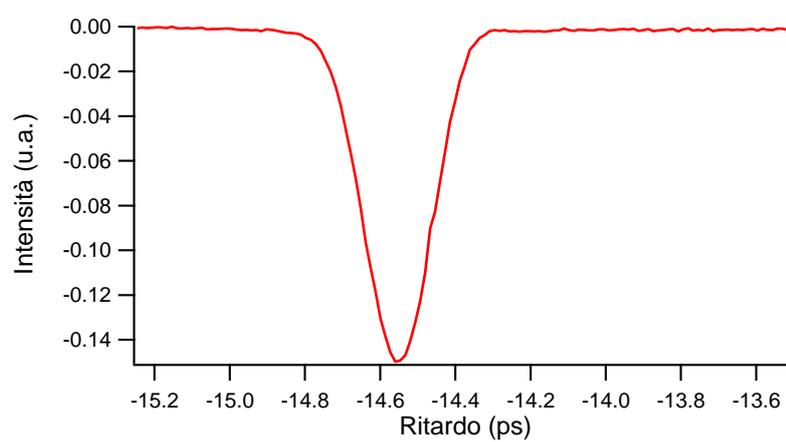


Figura 2.7: Gaussiana risultato della convoluzione a energia fissata.

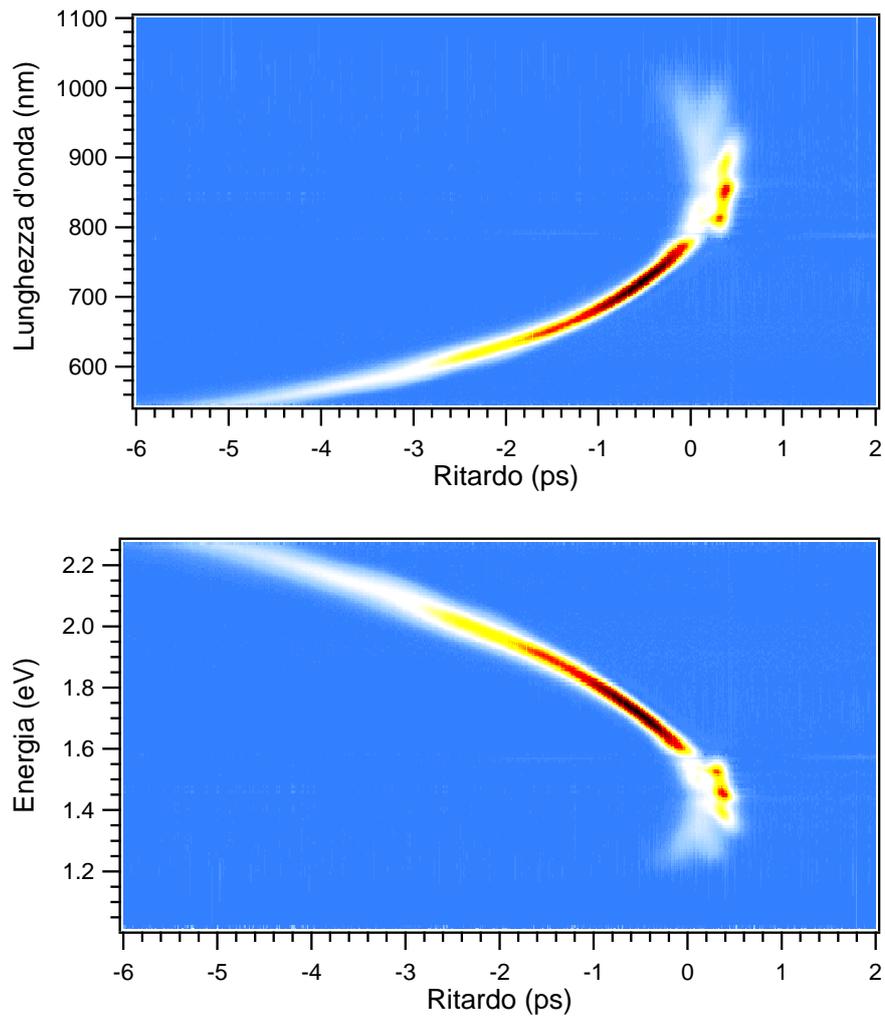


Figura 2.8: Spettro in energia e in lunghezza d'onda del supercontinuo.

# Capitolo 3

## Misure pump-probe sulla grafite

### 3.1 Tecnica Pump-Probe

La spettroscopia ottica risolta in tempo necessita di un'alta sensibilità e risoluzione spettrale e la necessità di studiare dinamiche che si esauriscono in qualche ps (cosa che richiede risoluzioni temporali inferiori). Mentre i tempi di risposta dei dispositivi elettronici sono limitati ai ns, le tecniche ottiche permettono di raggiungere con relativa facilità risoluzioni dell'ordine dei fs. In particolare, la tecnica di indagine ottica che viene generalmente impiegata è quella del pump-probe. Tale tecnica consiste nel suddividere gli impulsi laser ultracorti ( 100 fs) prodotti da un oscillatore (Ti:Sa) in due parti, dette di pump (eccitazione) e di probe (analisi). La prima, il pump, è utilizzata per indurre una eccitazione di un certo tipo nel sistema in esame, mentre la seconda, il probe, della quale è possibile controllare il ritardo rispetto alla prima, serve ad analizzare la variazione delle proprietà ottiche del mezzo indotte dall'eccitazione. Si ottiene così un grafico nel quale è riprodotta la risposta del mezzo in funzione del ritardo tra l'eccitazione e l'analisi del sistema. La risposta ottica del sistema, infine, è intimamente legata alla funzione dielettrica dello stesso, che dipende dalla struttura del

materiale e quindi dalle possibili eccitazioni tra livelli pieni e livelli vuoti. In ogni sistema pump-probe é fondamentale conoscere la durata degli impulsi utilizzati, cosí come é importante che i due impulsi, che si ricombinano sul campione, siano focalizzati esattamente nella stessa regione del campione. Il ritardo tra i due impulsi é controllato semplicemente modificando il cammino ottico dei due percorsi. Considerando la velocità di propagazione della luce, si ottiene che una differenza di cammino ottico pari ad  $1 \mu m$  corrisponde ad un ritardo temporale di 3.3 fs. Nel nostro sistema tale differenza di cammino é introdotta mediante una slitta motorizzata.

## 3.2 Grafite HOPG

Il campione in esame é un campione di grafite HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite). HOPG é caratterizzato da una struttura tridimensionale composta da una successione di piani di grafene identici paralleli tra loro distanti  $0.3354 \text{ nm}$ . Come mostra la figura (3.1) i piani sono sfasati di un

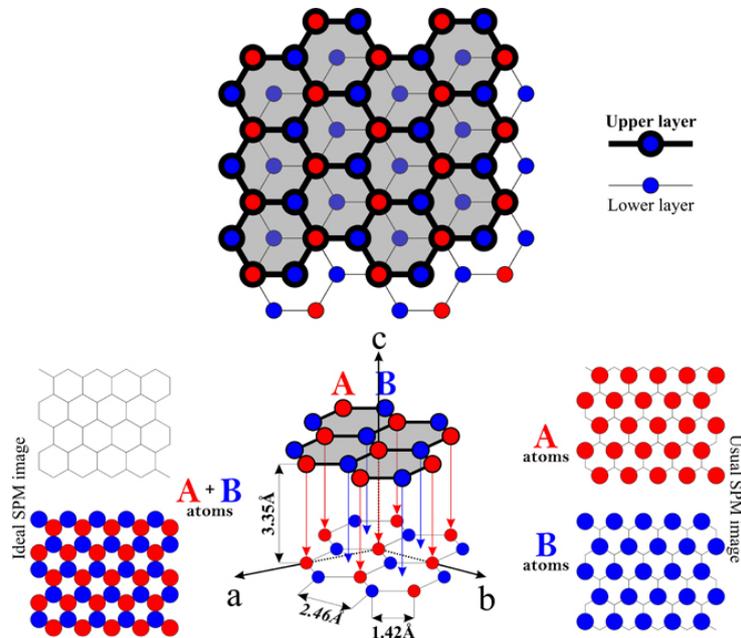


Figura 3.1: Rappresentazione schematica della struttura della grafite HOPG.

atomo, infatti, gli atomi blu dello strato inferiore (Lower layer) sono al centro delle celle dello strato superiore (Upper layer). Il grafene é un materiale costituito da uno strato monoatomico di atomi di carbonio, avente cioé uno spessore equivalente alle dimensioni di un solo atomo. Gli atomi di carbonio sono disposti in modo da formare celle esagonali con lato di 0.142 nm.

La particolaritá di un campione HOPG é quindi la struttura a strati di grafene paralleli; tuttavia, macroscopicamente il campione non garantisce l'orientazione costante su tutta la superficie che puó cambiare a causa della presenza di imperfezioni nella struttura reticolare come, ad esempio, la presenza di pentagoni o ettagoni invece di esagoni.

### 3.3 Polarizzazione

Il fascio di pump e il fascio di probe sono circa perpendicolari alla superficie del campione HOPG; in riflessione dobbiamo considerare solo il fascio di probe che ci dará poi la misura. Per evitare che i riflessi della pompa interagiscano con il fascio di probe é necessario disporre un polarizzatore sulla linea di pump in modo da incrociare la polarizzazione dei due fasci per poi filtrare la pompa nella misura. Possiamo usare questo metodo perché non ci aspettiamo nessuna dipendenza della risposta ottica dalla polarizzazione, in quanto il campione é isotropo nei piani paralleli alla superficie del campione.

### 3.4 Fluenza

La sorgente laser che utilizziamo ha un repetition rate regolabile che fissiamo a 543 KHz, cioé che misuriamo é la potenza media che é 1 mW. In realtà la potenza prodotta é il doppio (2 mW) perché il fascio é modulato da un disco che assorbe la metà della potenza. Dividendo questa potenza media per il numero di impulsi al secondo prodotti dalla sorgente otteniamo l'energia per impulso:

$$E_{pulse} = \frac{2 \text{ mW}}{543 \cdot 10^3 \text{ pulse/s}} = 3.65 \text{ nJ/pulse}. \quad (3.1)$$

L'energia per impulso tuttavia non dá grandi informazioni poiché non contiene l'informazione dell'area della superficie su cui incide il fascio. Introduciamo quindi la fluenza che é definita come energia su superficie ed é particolarmente significativa perché mi permette di calcolare, per esempio, il riscaldamento del campione. Nel nostro caso otteniamo la fluenza ( $F$ ) dividendo l'energia per impulso per l'area del fascio di pump ( $A = 1.26 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$ ), quindi:

$$F = \frac{E_{pulse}}{A} = \frac{3.65 \text{ nJ/pulse}}{1.26 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2} = 290 \mu \text{ J/cm}^2. \quad (3.2)$$

### 3.5 Supercontinuo e risposta del sistema

Caratterizzato l'impulso di probe, con la tecnica pump-probe studiamo un campione di grafite misurando in riflessione la sua risposta. Il setup sperimentale é analogo a quello per la caratterizzazione del supercontinuo con la sola eccezione che ora misuriamo in riflessione e non piú in trasmissione. La misura é ancora una doppia convoluzione, ovvero la convoluzione del fascio di pump con il fascio di probe e il risultato convoluto con risposta del sistema che assumiamo sia una somma di esponenziali moltiplicata per una sigmoide:

$$R_{grafite} = \left( A_1 e^{\frac{-(x+t_0)}{\tau_1}} + A_2 e^{\frac{-(x+t_0)}{\tau_2}} \right) \left( 1 + e^{\frac{-(x+t_0)}{r}} \right)^{-1}. \quad (3.3)$$

Quello che misuriamo nel tempo e in lunghezza d'onda non é propriamente l'intensitá dell'impulso ma una variazione di trasmissione relativa perché é il risultato della differenza tra lo spettro del supercontinuo e lo spettro trasmesso o riflesso dal materiale, normalizzato allo spettro del supercontinuo. C'è inoltre da considerare la sezione d'urto che dipende dalla frequenza, quindi l'intensitá misurata non é propria dell'impulso perché tutto é riscaldato con il termine  $\sigma(\omega)$ .

### 3.5.1 Fit del Supercontinuo

Con lo scopo di ottenere la risposta della grafite e discuterne il decadimento, dobbiamo ora ricostruire la matrice dell'impulso ottenuta dalle precedenti misure (Figura 2.8), fittando ogni sezione orizzontale ad energia costante. Se ricostruiamo infatti l'impulso come somma di gaussiane é semplice ottenere dalle misure della grafite la risposta del sistema deconvolvendo l'impulso noto.

Nella caratterizzazione abbiamo visto che il profilo del supercontinuo a lunghezza d'onda fissata é gaussiano perché convoluzione di una gaussiana con la risposta del semiconduttore (ZnSe) che é istantanea, descrivibile quindi con una delta. Riportiamo in figura (3.2) la matrice risultato dell'interpolazione dei dati sperimentali. Per tenere conto dei solitoni abbiamo

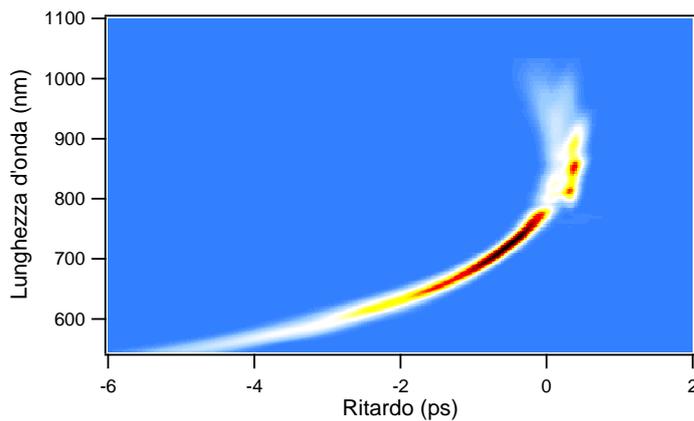


Figura 3.2: Ricostruzione dello spettro in lunghezza d'onda dell'impulso nel tempo.

schematizzato l'impulso come somma di due gaussiane per seguire il profilo dell'impulso tra 800 e 1000 nm che presenta una struttura piú complessa. Vediamo la differenza della struttura a diverse lunghezze d'onda nelle sezioni orizzontali di figura (3.3) che riportano l'intensitá relativa in funzione del ritardo.

Da queste sezioni notiamo la diversa struttura a lunghezze d'onda differenti; a 604 nm c'è solo il contributo di una gaussiana, mentre aumentando

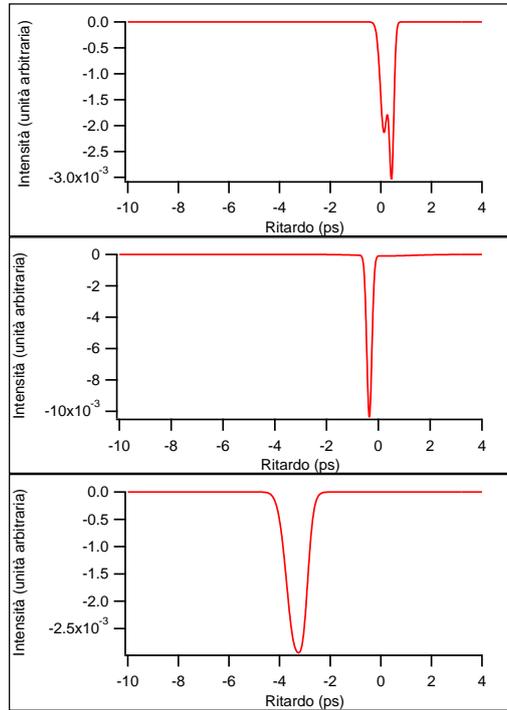


Figura 3.3: Intensit  relative a 918, 751 e 604 nm.

la lunghezza d'onda si osserva che la struttura si complica e aumenta il peso della seconda gaussiana, ben visibile a 918 nm.

### 3.5.2 Risposte del sistema

Una misura ottica con la tecnica pump probe su un materiale rileva la convoluzione tra la risposta del materiale stesso e la convoluzione dei due impulsi. Ora che abbiamo ricostruito l'impulso, lo convolviamo con alcuni esempi di risposte di diversi materiali per simulare delle misure. Se in un materiale la popolazione di elettroni eccitata dall'impulso decade esponenzialmente in pochi picosecondi il suo decadimento   visibile dai dati sperimentali.

Possiamo descrivere la risposta di questo materiale semplicemente moltiplicando una funzione a gradino che   zero quando l'elettrone   nel suo stato fondamentale, con un esponenziale decrescente (Figura (3.4)). Nota la ri-

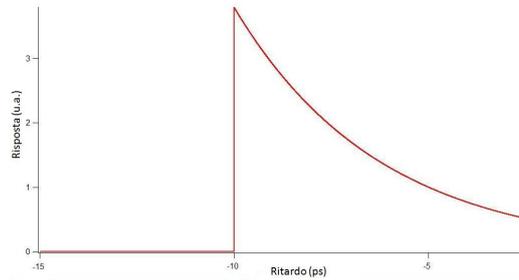


Figura 3.4: Funzione gradino moltiplicata per un esponenziale decrescente in unità arbitrarie.

sposta facciamo la convoluzione con il fit del supercontinuo e otteniamo il grafico in figura (3.5a) con le sezioni orizzontali a 918 nm, 751 nm e 604 nm.

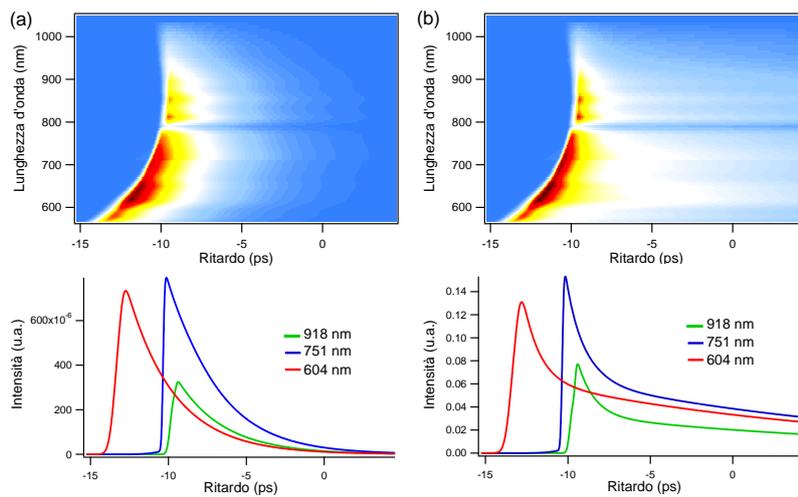


Figura 3.5: (a) Convoluzione di una risposta con decadimento a singolo esponenziale con l'impulso. (b) Convoluzione di una risposta a doppio esponenziale con l'impulso.

In figura é subito visibile la forma a ramo di parabola caratteristica dell'impulso di circa 6 ps. La principale differenza é frutto della convoluzione con la risposta del materiale che presenta una risposta con un breve tempo di salita, intorno a 200 fs, e un singolo decadimento esponenziale con un tempo di decadimento costante al variare della lunghezza d'onda.

Possiamo sezionare il grafico orizzontalmente e verticalmente. Le sezioni verticali, ovvero a ritardo costante, non danno informazioni quantitative. Descrivono infatti l'intensità ad ogni lunghezza d'onda a ritardi diversi. Più interessanti sono le sezioni orizzontali a tre lunghezze d'onda diverse riportate in figura (3.5a) sotto il grafico della convoluzione. Osserviamo la diversa disposizione nel tempo causa della dispersione temporale dell'impulso, le diverse intensità e la struttura a singolo decay esponenziale.

Consideriamo ora una risposta con due decadimenti ovvero una somma di due esponenziali e otteniamo la convoluzione di figura (3.5b) con le sezioni orizzontali alle lunghezze d'onda di 918 nm, 751 nm e 604 nm.

Le osservazioni e considerazioni sul grafico sono analoghe a quelle di figura (3.5a) con l'eccezione delle sezioni a lunghezza d'onda costante in cui è ben visibile la struttura a due decadimenti con tempi di decadimento  $\tau_1$  e  $\tau_2$  visibilmente differenti, cioè con  $\tau_1 \ll \tau_2$ .

Ipotizziamo di studiare un sistema con una risposta molto più lunga della finestra di misura. In questo caso abbiamo la convoluzione di figura (3.6a).

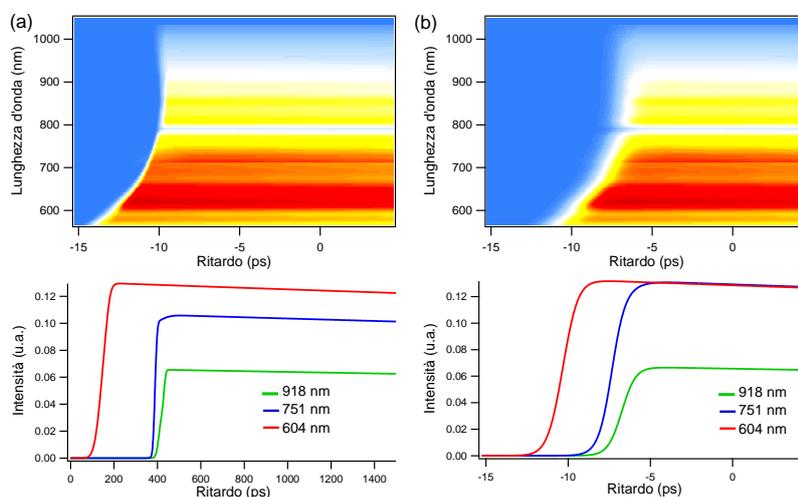


Figura 3.6: (a) Convoluzione di una risposta a decadimento lungo con l'impulso. (b) Convoluzione di una risposta con un tempo di salita con l'impulso.

Nel grafico di convoluzione non si nota il decadimento come nei casi precedenti, infatti, come si vede dal grafico delle sezioni sottostante il tempo di decadimento é molto lungo e non é misurabile con questi dati.

Se la risposta del materiale non é istantanea abbiamo la convoluzione di figura (3.6b). L'unica differenza con la convoluzione precedente (Figura (3.6a)) é che alla risposta del materiale é stato aggiunto un rise time, ovvero un tempo di salita che si descrive bene con una sigmoide e come si osserva dalle sezioni é di circa 4 ps.

### 3.5.3 Misure sulla grafite

Prendiamo ora in considerazione le misure fatte su un campione di grafite. Abbiamo il fit del supercontinuo e abbiamo assunto la risposta del sistema nell'equazione (3.3) che corrisponde al caso dei 2 decadimenti visto negli esempi con l'aggiunta di un rise time. La misura é riportata nel grafico di figura (3.7).

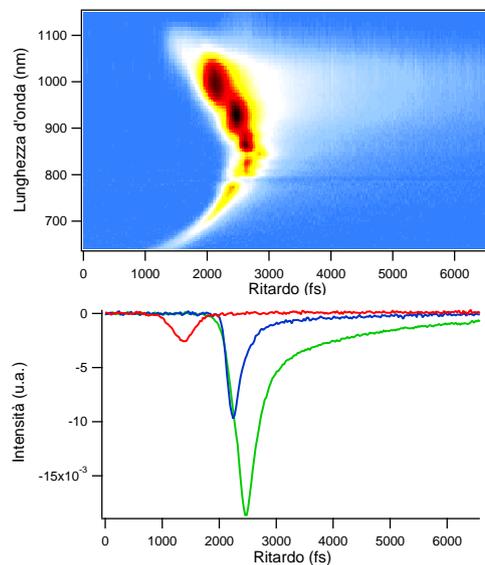


Figura 3.7: Misura pump-probe sul campione di grafite.

Dalla figura si nota la forma a ramo di parabola che richiama la forma dell'impulso (Figura(2.8)) dato che é la sua convoluzione con la risposta del materiale. L'intensitá misurata diminuisce fino ad azzerarsi all'aumentare della lunghezza d'onda a partire da 1000 nm perché gli array in silicio non rilevano piú nulla essendo l'energia dei fotoni inferiore alla gap del silicio. Una visibile differenza dagli esempi della sezione precedente é l'intensitá che non si comporta nello stesso modo al variare della lunghezza d'onda; infatti si ha un aumento di segnale al di sopra di 900 nm, non presenti nei grafici di figura (3.5) e figura (3.6) in cui le intensitá diminuiscono all'aumentare della lunghezza d'onda. La causa di questo fatto é che l'intensitá rilevata non é l'intensitá propria dell'impulso. Nelle misure infatti c'è la variazione di riflettivitá relativa  $(\Delta R/R)$  ovvero  $(R_{pompato} - R_{non-pompato})/R_{non-pompato}$  che ci svincola dall'intensitá dell'impulso. Si vede molto bene anche il decadimento, maggiore nella parte infrarossa della misura.

Dalle sezioni orizzontali del grafico osserviamo le diverse intensitá alle varie lunghezze d'onda e la diversa disposizione temporale delle sezioni dovuta alla dispersione temporale dell'impulso. Piú interessanti sono le osservazioni dei decadimenti; sono infatti ben visibili due dinamiche di decadimenti a 918 nm una piú veloce e una piú lenta che é meno visibile a 751 nm e praticamente inesistente a 604 nm dove sembra esserci un solo decadimento veloce.

Ora fittiamo le misure con la convoluzione dell'impulso e il doppio decadimento dell'equazione (3.3) lasciando i parametri liberi. Tracciamo poi un grafico con la sola risposta della grafite togliendo le gaussiane, quindi l'impulso, dal fit (Figura (3.8)).

Le intensitá ad ogni lunghezza d'onda, per comoditá, le poniamo costanti perché a noi interessa la dinamica di decadimento. Osserviamo subito dal grafico che il tempo di decadimento non é costante e che sono presenti due dinamiche di decadimento con tempi  $\tau_1$  e  $\tau_2$  con  $\tau_1 < \tau_2$ .

Tracciamo un grafico in figura (3.9) con i due decadimenti in funzione della lunghezza d'onda.

Notiamo che il decadimento piú veloce ( $\tau_1$ ) fluttua intorno a un valore

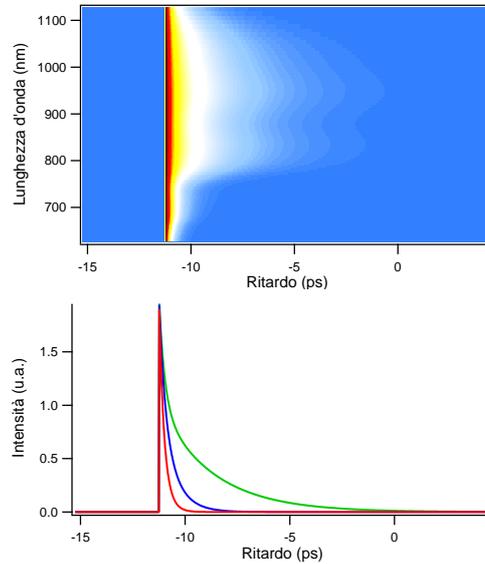


Figura 3.8: Risposta della grafite all'eccitazione del pump-probe.

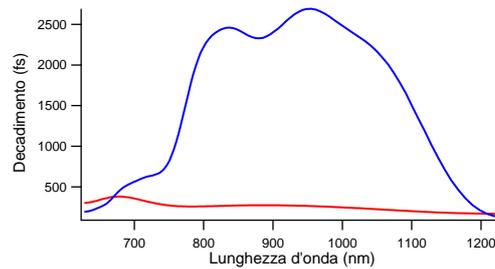


Figura 3.9: Grafico dei due decadimenti in funzione della lunghezza d'onda.

costante, circa 200 fs, mentre il decadimento piú lento ( $\tau_2$ ) é visibilmente non costante e aumenta linearmente con la lunghezza d'onda. Non consideriamo la prima parte del grafico cioé i primi 30 array in cui si ha una rapida crescita di ( $\tau_2$ ) per la scarsa sensibilità degli array di silicio nell'infrarosso.

### 3.6 Analisi dati sperimentali

Per discutere la fisica del sistema in esame assumiamo che la variazione di riflettività misurata sia proporzionale alla variazione di temperatura del

sistema quindi:

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \frac{\Delta T}{T}. \quad (3.4)$$

Nel processo di eccitazione del campione avviene che i fotoni del fascio che incidono sulla superficie vengono assorbiti dagli elettroni che, eccitandosi, istantaneamente aumentano la loro temperatura. Il calore specifico dell'elettrone a temperatura ambiente (300 K) é  $c_e = 0.006 \frac{mJ}{mol \cdot K}$  mentre il calore specifico del reticolo (fononi) alla stessa temperatura é tre ordini di grandezza superiore :  $c_p = 8.6 \frac{mJ}{mol \cdot K}$  [13]. Ci aspettiamo quindi una variazione della temperatura del reticolo di tre ordini di grandezza inferiore all'elettrone. In figura (3.10) riportiamo uno schema della dinamica di eccitazione degli elettroni e del reticolo. Gli elettroni sono soggetti a una variazione istantanea di temperatura di circa 4200 K [12] grazie alla quale trasferiscono energia a tutto il reticolo ma non in modo omogeneo; termalizzano prima con i fononi fortemente accoppiati, ovvero con solo alcuni modi di vibrazione del reticolo che sono circa il 10% dei fononi totali e che quindi hanno un calore specifico che é 10 volte minore del calore specifico totale dei fononi. Elettroni e fononi fortemente accoppiati raggiungono una temperatura di equilibrio circa 42 K maggiore alla temperatura iniziale. Successivamente per processi anelastici anche gli altri fononi con calore specifico maggiore assorbono energia e il reticolo raggiunge una variazione di temperatura omogenea di circa 4.2K.

All'interno del reticolo quindi si hanno due dinamiche che rappresentano due scambi di energia; una molto veloce (elettroni-fononi fortemente accoppiati) e una piú lenta che coinvolge tutto il reticolo, cioè il resto dei fononi. Nei primi 500 fs gli elettroni perdono circa il 90% dell'energia acquisita dopo di che il raffreddamento é rallentato dal fatto che i fononi fortemente accoppiati termalizzano con il resto del reticolo in tempi piú lunghi.

In letteratura l'interazione tra impulso ultra corto ed elettroni e tra elettroni e i fononi, é stata trattata sotto molteplici aspetti. Noi facendo misure esclusivamente ottiche studiamo cosa succede impulsivamente, cioè la variazione delle proprietà ottiche del materiale all'impulso.

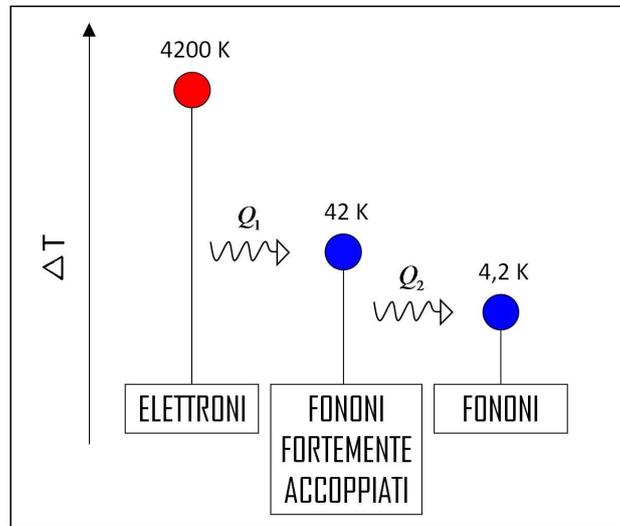


Figura 3.10: In figura é riportato uno schema qualitativo delle dinamiche di eccitazione e di trasferimento di calore in risposta all'impulso.

Studi della grafite con la tecnica di cristallografia elettronica risolta in tempo [10] osservano direttamente le dinamiche strutturali del materiale. La diffrazione degli elettroni risolta in tempo mostra che all'eccitazione il materiale risponde con una contrazione dei piani di grafene la cui velocità dipende dalla fluensa di eccitazione e alla quale segue una larga espansione degli stessi che a fluensa sufficientemente elevata provoca l'ablazione dello strato di grafene. In figura (3.11) mostriamo la variazione della distanza tra i piani di grafene studiata nell'articolo [10].

Quindi il fatto di cambiare la distribuzione elettronica prima della variazione di temperatura del reticolo genera cambiamenti strutturali del sistema che non sono gli stessi che avrei facendo delle misure con una temperatura del campione più elevata. Visto che la misura ottica é una misura indiretta della struttura del materiale vogliamo capire se é possibile disaccoppiarla dai processi energetici del sistema. Dai nostri dati sulla grafite consideriamo una misura a un colore, quindi a lunghezza d'onda fissata (Figura (3.12))

Da questa non riusciamo a distinguere se la risposta é descritta solo da processi energetici che coinvolgono elettroni e solitoni oppure se sono pre-

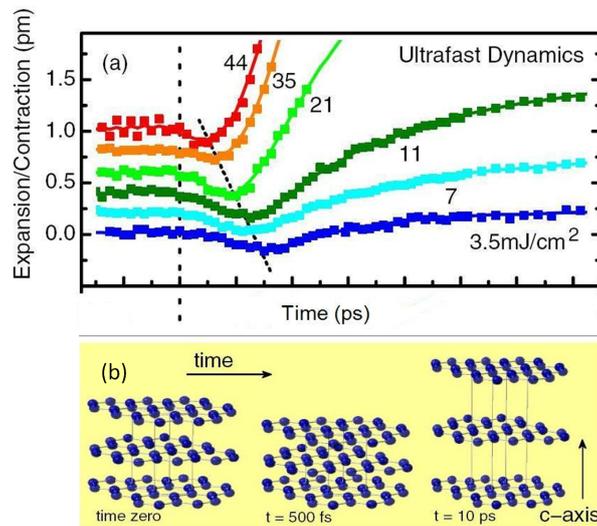


Figura 3.11: (a) Nel grafico sono riportati i dati tratti da [10] che mostrano la contrazione e l'espansione dei piani di grafene nel tempo a fluenze diverse. (b) Mostra qualitativamente la struttura dei cristalli di grafite a diversi tempi.

senti anche altre dinamiche. Quindi non riesco a trarre informazioni sulla struttura reticolare per studiarne eventuali deformazioni o variazioni. Aggiungendo alla risoluzione temporale la risoluzione spettrale, grazie al fascio di probe supercontinuo é possibile disaccoppiare il contributo elettronico da una deformazione strutturale del reticolo. Sappiamo infatti che la variazione di temperatura elettronica e la deformazione strutturale danno modifiche diverse alla funzione dielettrica che riusciamo ad osservare dalla variazione di riflettività misurata su un ampio spettro. Se la variazione di riflettività é quindi di temperatura che misuriamo fosse dovuta solo all'eccitazione degli elettroni e allo scambio di energia con i fononi avremmo un comportamento omogeneo ad ogni lunghezza d'onda. Invece, come abbiamo già notato dal fit della risposta del sistema di figura (3.8) osserviamo due dinamiche con tempi di decadimento diversi;  $\tau_1$  costante e  $\tau_2$  che aumenta con la lunghezza d'onda. Ciò che determina le proprietà ottiche di un materiale é la sua struttura a bande che é a sua volta determinata dalla struttura reticolare e dal modo in cui gli elettroni occupano le bande. Il punto é vedere che cosa succede

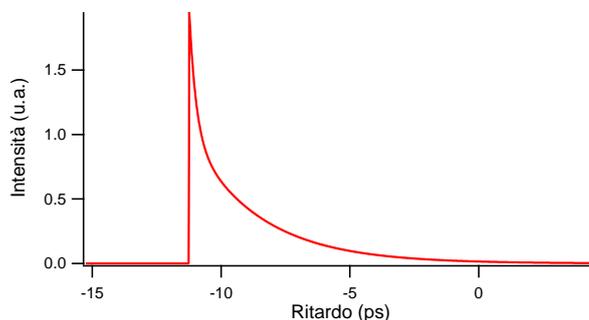


Figura 3.12: Il grafico é il fit della risposta del materiale a un solo colore.

con l'eccitazione del campione, quindi con l'aumento della sua temperatura. L'impulso laser cambia impulsivamente la distribuzione degli elettroni. Poiché la struttura reticolare dipende dalla distribuzione elettronica, allora, con l'eccitazione del campione si possono verificare anche deformazioni non termiche della struttura stessa.

Studi delle proprietà ottiche della grafite a differenti distanze tra i piani di grafene rivelano che la funzione dielettrica risente della distanza tra i piani [11]. In figura (3.13), tratta dall'articolo [11], si osserva come varia la trasmissività in funzione dell'energia applicando un'espansione (blu) o una compressione (rosso) ai piani.

E' ben visibile un picco di minimo di trasmissività a circa 1.2 eV che indica una deformazione delle proprietà ottiche nella regione spettrale intorno a 1000 nm che é la zona in cui nelle nostre misure si osserva il tempo di decadimento  $\tau_2$  massimo.

Gli studi trattati ci permettono di interpretare il fenomeno osservato nelle nostre misure ovvero la dipendenza del tempo di decadimento  $\tau_2$  dalla lunghezza d'onda dell'impulso. L'eccitazione degli elettroni, quindi l'aumento di temperatura, provocano una deformazione del reticolo dovuta alla compressione ed espansione dei piani di grafene [10]; questa fa variare la trasmissività [11] quindi la struttura a bande del materiale responsabile delle diverse dinamiche osservate delle strutture dello spettro.

Abbiamo dimostrato che da una misura esclusivamente ottica risolta in

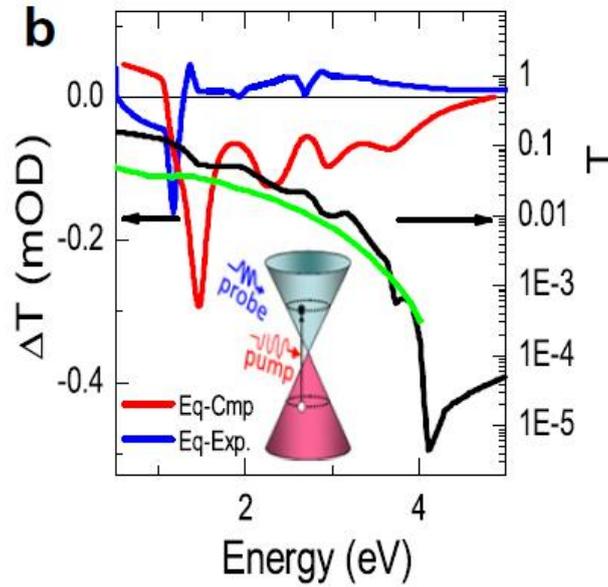


Figura 3.13: La figura 3.13 mostra la trasmittività statica (nero) e la variazione di trasmittività calcolata applicando un'espansione al piano di grafene (blu) e una compressione (rosso)

energia e in tempo è possibile studiare le proprietà strutturali del reticolo insieme ai processi di eccitazione e rilassamento degli elettroni. Questo perché la risposta del materiale all'impulso dipende sia dal comportamento degli elettroni e dei fononi, sia dalle variazioni strutturali del reticolo indotte dall'eccitazione del sistema.

# Conclusioni

In questo lavoro di tesi é stato studiato e caratterizzato un impulso di luce coerente supercontinua prodotto da una fibra non lineare utilizzato poi per misure ottiche su un campione di grafite HOPG. La caratterizzazione del supercontinuo consiste nel separare e rilevare tutte le lunghezze d'onda da cui esso é composto, per caratterizzarne la dispersione temporale. Per fare questo abbiamo utilizzato l'assorbimento a due fotoni in una finestra di ZnSe con una gap di 2 eV con la tecnica pump-probe con pompa a 790 nm e probe supercontinuo con lunghezze d'onda da 400 nm a 1500 nm.

La misura per la caratterizzazione é fatta in trasmissione e grazie alla risposta istantanea del cristallo nel processo di assorbimento della porzione di spettro in coincidenza temporale con il fascio di pump. Facendo la differenza tra lo spettro trasmesso e lo spettro di riferimento del supercontinuo, abbiamo misurato la variazione di intensitá relativa della parte di spettro assorbita. Grazie ad una slitta montata sulla linea di pump é stato possibile misurare questa variazione di intensitá a diverse coincidenze temporali tra i fasci caratterizzando tutto l'impulso in lunghezza d'onda, quindi in energia, e nel tempo.

Caratterizzato l'impulso supercontinuo lo abbiamo usato per studiare con una spettroscopia ottica risolta in tempo la dinamica di un campione di grafite HOPG eccitato da un impulso di luce ultracorta. Abbiamo misurato la convoluzione tra l'impulso, convoluzione di pump e probe, e la risposta del materiale che puó essere descritta da una somma di due esponenziali moltiplicati per una sigmoide che descrive il tempo di salita (rise time).

Dal fit della risposta del materiale si é osservato che sono presenti due dinamiche di rilassamento una piú veloce e una piú lenta; la prima dovuta all'eccitazione degli elettroni e al trasferimento di energia ai fononi fortemente accoppiati, la seconda invece dovuta ad un secondo trasferimento di energia ai fononi rimanenti, oppure a una deformazione della struttura reticolare. Dalla risoluzione in frequenza e in tempo abbiamo notato che la dinamica veloce é costante ad ogni lunghezza d'onda mentre la dinamica piú lenta aumenta con essa. Riferendoci anche a precedenti studi sulla grafite le nostre misure suggeriscono che l'assorbimento di un impulso ultracorto provoca una deformazione impulsiva della risposta della grafite.

Abbiamo dimostrato, quindi, che da una misura esclusivamente ottica risolta in energia e in tempo é possibile studiare non solo le proprietá ottiche dovute alla distribuzione degli elettroni nelle bande energetiche ma anche le proprietá strutturali del reticolo.

La prospettiva di questi studi é quella di applicare la spettroscopia ai sistemi in cui la variazione della popolazione elettronica provoca deformazioni della struttura del materiale.

# Bibliografia

## Libri di Testo

- [1] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 2003, Academic Press.

## Articoli

- [2] P. Baum, D. S. Yang, A. H. Zewail, *4D Visualization of Transitional Structures in Phase Transformations by Electron Diffraction*, 2008, Science.
- [3] N. Gedik, D. S. Yang, G. Logvenov, I. Bozovic, A. H. Zewail, *Nonequilibrium Phase Transitions in Cuprates Observed by Ultrafast Electron Crystallography*, 2008, Science.
- [4] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, H. Eisaki, M. Wolf, *Ultrafast Electron Relaxation in Superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy*, 2007, Physical Review.
- [5] R. P. Saichu, I. Mahns, A. Goos, S. Binder, P. May, S. G. Singer, B. Schulz, A. Rusydi, J. Unterhinninghofen, D. Manske, P. Guptasarma, M. S. Williamsen, M. Rubhausen, *Two-Component Dynamics of the Order Parameter of High Temperature  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  Superconductors Revealed by Time-Resolved Raman Scattering*, 2009, Physical Review.

- [6] P. Saeta, J. K. Wang, Y. Siegal, N. Bloembergen, E. Mazur, *Ultrafast Electronic Disorder during Femtosecond Laser Melting of GaAs*, 1991, Physycal Review.
- [7] F. Carbone, D. S. Yang, E. Giannini, A. H. Zewail, *Direct role of structural dynamics in electron-lattice coupling of superconducting cuprates*, 2008, Pnas.
- [8] M. Breusing, C. Ropers, T. Elsaesser, *Ultrafast Carrier Dynamics in Graphite*, 2009, Physycal Review.
- [9] D. Sun, Z. K. Wu, C. Divin, X. Li, C. Berger, W. A. de Heer, P. N. First, T. B. Norris *Ultrafast Relaxation of Excited Dirac Fermions in Epitaxial Graphene Using Optical Differential Transmission Spectroscopy*, 2008, Physycal Review.
- [10] F. Carbone, P. Baum, P. Rudolf, A. H. Zewail, *Structural Preablation Dynamics of Graphite Observed by Ultrafast Electron Crystallography*, 2008, Physycal Review.
- [11] F. Carbone, *The interplay between structure and orbitals in the chemical bonding of graphite*, 2010, Chemical Physics Letters.
- [12] T. Kampfrath, L. Perfetti, F. Schapper, C. Frischkorn, M. Wolf *Strongly Coupled Optical Phonons in the Ultrafast Dynamics of the Electronic Energy and Current Relaxation in Graphite*, 2005, Physycal Review.
- [13] T. Nihira, T. Iwata, *Temperature dependence of lattice vibrations and analysis of the specific heat of graphite*, 2003, Physycal Review.

## Tesi

- [14] F. Cilento *Dinamiche Elettroniche Fotoindotte in Superconduttori ad Alta Temperatura Critica*, Brescia, 2007.

- 
- [15] L. De Carlo *Spettroscopia con onda evanescente mediante spettro continuo prodotto da una fibra non lineare*, Brescia, 2006.