

UNIVERSITÁ CATTOLICA DEL SACRO CUORE
Facoltá di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

**Studio della transizione di fase
metallo-isolante del VO_2
mediante tecniche di riflessione**
Riccardo Sabatini

ANNO ACCADEMICO 2001/2002

Indice

1	Transizione di fase metallo isolante del VO₂	4
1.1	Introduzione teorica	4
1.2	Analisi sperimentale	8
1.2.1	Setup e procedimento	8
1.2.2	Analisi dati	11
1.3	Conclusioni	15
2	Misure di riflettività risolte in tempo	16
2.1	Introduzione teorica	16
2.2	Analisi sperimentale	16
2.2.1	Setup e procedimento	16
2.2.2	Analisi dati	20
2.3	Conclusioni	25

Introduzione

In questo elaborato finale analizzerò le proprietà elettriche del biossido di vanadio attraverso due esperimenti svolti nei laboratori dell'università.

Il primo esperimento che affronterò analizza la variazione della riflettività del VO_2 . È noto da ormai quarant'anni che il biossido di vanadio, come altri ossidi metallici, manifesta due differenti comportamenti in funzione della temperatura : sotto i 340K ha le proprietà di un semiconduttore, mentre oltre quella temperatura di soglia manifesta dei comportamenti metallici. Questo comportamento ha suscitato da sempre molto interesse ed è stato analizzato con differenti tecniche sperimentali. L'analisi che ho condotto si basa sullo studio di un fascio laser riflesso dal campione di VO_2 posto a differenti temperature, sotto e sopra la temperatura di transizione. Nel primo capitolo darò un breve cenno alle teorie che descrivono le dinamiche di questa transizione e citerò alcuni famosi esperimenti che hanno permesso una maggiore comprensione di questo complesso fenomeno.

Nel secondo capitolo illustrerò l'esperimento da me svolto, descrivendo il setup utilizzato e passerò poi ad analizzare i dati che ho ottenuto, confrontandoli con le previsioni teoriche studiate. Nel terzo capitolo darò le mie conclusioni sull'esperimento fatto, alla luce dei dati raccolti e della compatibilità studiata, spiegando poi potenziali sviluppi nell'analisi e nelle applicazioni del VO_2 .

Il secondo esperimento andrà invece ad analizzare l'effetto del rilassamento delle cariche, sempre nel VO_2 .

1 Transizione di fase metallo isolante del VO₂

1.1 Introduzione teorica

Alcuni ossidi metallici, come il NbO₂, il VO₂ o il V₂O₃ manifestano un interessante comportamento alla variazione della temperatura. Sotto una temperatura critica T_c , caratteristica di ogni materiale, mostrano un comportamento isolante. Scaldati oltre T_c questi composti assumono invece un comportamento metallico, cambiando drasticamente la loro conducibilità.

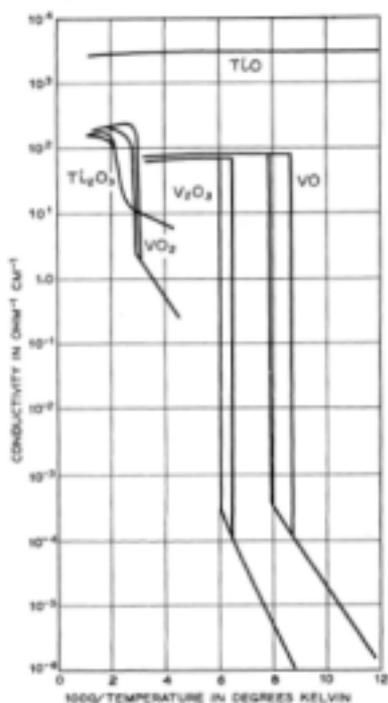
Questa variazione è identificata come una transizione di fase del primo ordine. Questo significa che il potenziale elettrochimico, la derivata prima del potenziale di Gibbs, è una funzione della temperatura che presenta una discontinuità in T_c . Possiamo allora descrivere la funzione del potenziale di Gibbs con μ_1 prima della discontinuità e μ_2 dopo. L'equazione caratteristica per una transizione di fase del primo ordine è quindi

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p \Big|_{T_c} \neq \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p \Big|_{T_c}$$

La variazione del potenziale elettrochimico comporta un cambiamento discontinuo di diverse proprietà fisiche, tra cui la conducibilità e la riflettività, nell'intorno della temperatura critica, e quindi spiega gli effetti discontinui riscontrati in questi materiali.

La mia analisi di concentra ora sugli studi fatti sul biossido di vanadio. Introduurrò brevemente la teoria sviluppata per analizzare la complessa dinamica della sua transizione e darò alcuni cenni sugli ultimi lavori sperimentali che ne hanno chiarito i particolari.

Il primo lavoro che troviamo in letteratura riguardante la dinamica di transizione del VO₂ risale al 1959, una pubblicazione sul Physical Review Letters di F.J.Morin. In questo articolo si analizza la variazione di conduttività di alcuni di questi ossidi a differenti temperature.

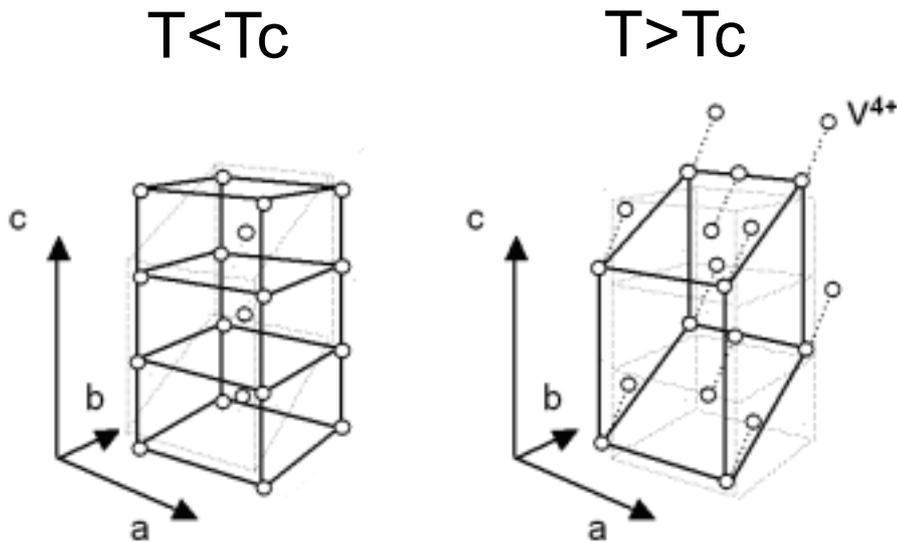


Nel grafico costruito da Morn (Figura 1) viene mostrata la conduttività di 5 composti in funzione della loro temperatura. Come si può notare in tutti gli ossidi analizzati, a parte il TiO, l'innalzamento della temperatura comporta una piccola variazione nella conduttività fino a una certa temperatura, che chiameremo T_c , oltrepassata la quale assistiamo a un immediato collasso di diversi ordini di grandezza (nel VO₂ due ordini, nel V₂O₃ addirittura di 6). In questi sistemi abbiamo quindi la possibilità di modificare una proprietà fisica di diversi ordini di grandezza variandone di poco un'altra.

Proprio per questa forte differenza di conduttività possiamo identificare un comportamento isolante prima della temperatura T_c e invece un comportamento metallico subito dopo. Esiste dunque una transizione fra una fase isolante a una fase metallica caratterizzata da una temperatura di soglia T_c .

Le possibili applicazioni nelle tecnologie ottiche, come switch o transistor, e l'interesse nell'approfondimento della comprensione teorica di queste dinamiche hanno portato a studi più accurati con tecniche sempre più avanzate, mostrando un altro peculiare effetto. Nel VO₂, oltre a una modificazione delle proprietà elettriche avviene anche una modificazione della struttura reticolare: sotto la temperatura T_c risulta essere monoclinica e oltre la transizione rutilica. Il collegamento fra i cambiamenti strutturali e le modificazioni delle proprietà elettriche sono una parte fondamentale per una spiegazione teorica.

La temperatura di transizione metallo-isolante del biossido di vanadio è di 340K. In questa transizione, come abbiamo già detto, oltre alla variazione delle proprietà elettroniche assistiamo anche a una modificazione della struttura reticolare che sotto la temperatura T_c è rutilica e oltre è monoclinica.



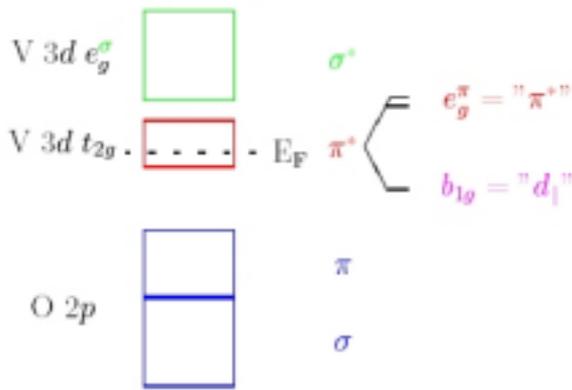
Di seguito cercherò di riassumere brevemente l'interpretazione a cui si è arrivati fino ad ora e illustrerò i principali esperimenti che sono stati fatti su questo materiale.

La prima descrizione teorica della dinamica di transizione di una classe di materiali comprendente il VO₂ fu data da Goodenough¹. Nell'articolo si spiega che la transizione principale è la modificazione strutturale e che le proprietà elettriche cambiano in funzione di questa.

Quando il VO₂ viene scaldato, la sua struttura cambia da monoclinica a rutilica (figura 2). Questo fa avvicinare gli atomi di vanadio fra loro, spostandoli dall'asse di simmetria del reticolo monoclinico. Il legame che si crea fra i due atomi metallici aumenta di intensità in quanto aumenta l'overlap delle funzioni d'onda degli orbitali di legame. Come conseguenza di questa modifica negli orbitali di legame, i livelli energetici si modificano.

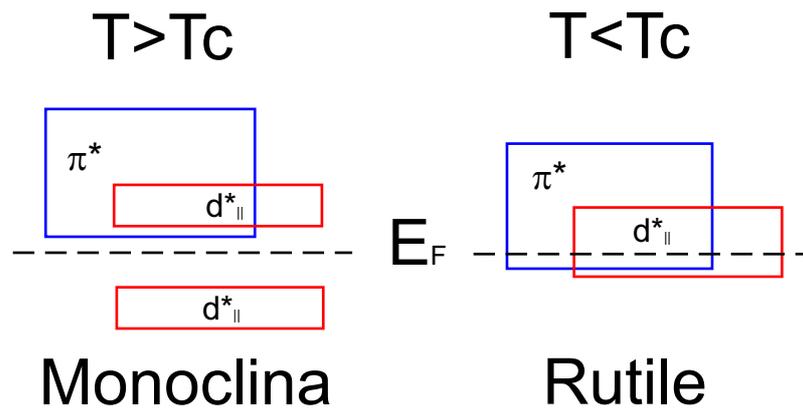
Presento di seguito lo schema degli orbitali molecolari del VO₂ nella fase rutilica metallica.

¹citazione



Nella fase metallica, partendo da considerazioni elettrostatiche, i livelli $2p$ dell'ossigeno vengono collocati più in basso dei livelli $3d$ del vanadio. Questi ultimi per il campo del reticolo si dividono in un livello t_{2g} e un livello e_g . Il livello t_{2g} , vicino al Fermi edge, si divide ulteriormente in un livello $d_{||}$, diretto lungo l'asse c , e un rimanente π^* .

Quando il VO_2 è nella fase monoclinica semiconduttrice, l'avvicinamento degli atomi di vanadio e l'overlap dei loro orbitali causano la divisione del livello $d_{||}$ in un livello bonding pieno e in un livello antibonding vuoto. Inoltre il livello π^* si alza di energia e come risultato si apre una gap fra gli stati bonding $d_{||}$ e i rimanenti t_{2g} . Possiamo rappresentare le differenti fasi con un chiaro grafico schematico.



La presenza della gap fra i livelli $d_{||}^*$ e π^* spiega il comportamento semiconduttore del VO_2 nella fase monoclinica sotto la temperatura T_c , mentre le bande sopra il livello di Fermi spiegano il suo comportamento metallico nella fase rutile oltre T_c .

1.2 Analisi sperimentale

In questo esperimento ho studiato la riflettività del VO_2 a differenti temperature e ho analizzato i dati alla luce delle analisi teoriche appena esposte.

Espongo di seguito il procedimento che ho usato, l'analisi dei dati e le conclusioni sul lavoro svolto.

1.2.1 Setup e procedimento

Lo scopo di questo esperimento è quello di studiare le variazioni di riflettività di un campione di VO_2 in funzione della temperatura. Riporto lo schema del setup sperimentale utilizzato e di seguito la spiegazione.

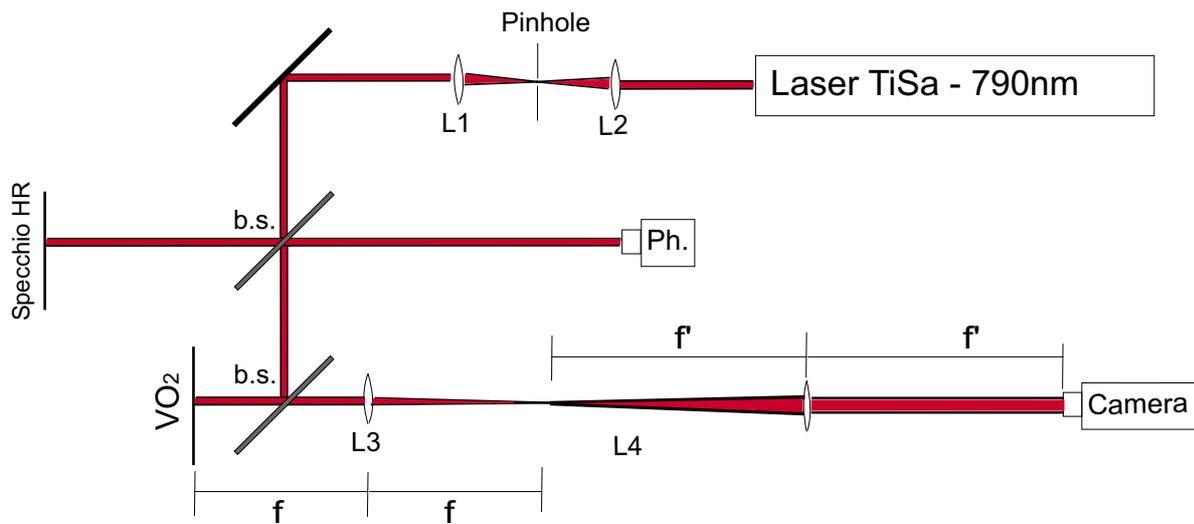


Figura 1: Setup sperimentale. Il fascio laser, dopo essere stato filtrato attraverso il pinhole, incide sul campione e il fascio riflesso viene acquisito dal CCD della camera. Lo specchio HR è usato come riferimento per controllare le eventuali variazioni dell'intensità del fascio laser

Il campione che abbiamo utilizzato è composto da un film sottile di VO_2 di 50nm, fatto crescere su 180 nm di Si_3N_4 entrambi depositati su silicio.

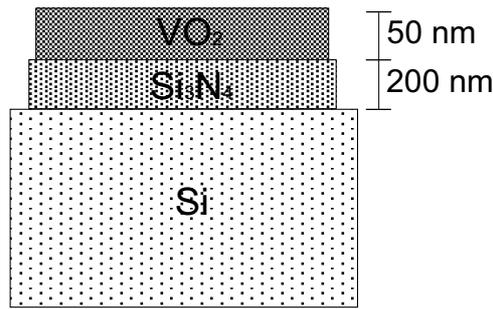


Figura 2: Campione utilizzato nell'esperimento, composto da 50 nm di VO_2 cresciuti su 180 nm di Si_3N_4 entrambi depositati su un substrato di Si

Il campione è stato montato su un fornello elettrico controllato da un alimentatore regolabile manualmente. Fra il campione e il fornello ho installato una termocoppia di tipo k, calibrata precedentemente, che ho utilizzato come termometro di riferimento.

Per questa misura ho utilizzato una sorgente laser che emette un fascio di lunghezza d'onda di 780 nm, formato da impulsi lunghi 150 fs e distanziati 13 ns, con una potenza media di 20 mW. In questo esperimento il fascio non doveva indurre la transizione, controllata infatti dalla temperatura del fornello.

Come si vede dal setup, il fascio viene filtrato in un telescopio con un pinhole per rendere gaussiano lo spot e infine viene fatto incidere sul campione. Il procedimento di pulizia dello spot si può immaginare come un filtro passa basso. Dopo che il fascio passa nella prima lente, nel piano focale ottengo la trasformata di Fourier della distribuzione spaziale dello spot. Il pinhole taglia i k che portano le imperfezioni, ovvero le alte frequenze, e fa passare quelle basse che trasportano la maggior parte dell'energia. Ottengo così un fascio gaussiano, pronto per essere utilizzato nell'esperimento. Il fatto di avere uno spot gaussiano è indispensabile per l'analisi che farò poi sulla riflessione. Andrò ad analizzare gli effetti della transizione e dovrò controllare che non si siano avvenute modificazioni strutturali dovute alla temperatura o all'impulso laser. Per fare questo controllerò che il profilo spaziale dello spot rimanga inalterato e che diminuisca solo l'intensità. Questa analisi è possibile solo con uno spot simmetrico e gaussiano.

Prima di essere acquisito il fascio riflesso viene fatto passare in un secondo telescopio costruito con due lenti di focali f e f' . Questo ci permette di riportare sul

CCD la stessa distribuzione spaziale che c'è sul campione, ma dato che $f' > f$, sulla camera avrò uno spot ingrandito di un fattore $\frac{f'}{f}$ che mi permetterà di avere una risoluzioni migliore. Il sistema è schmatizzato in figura.

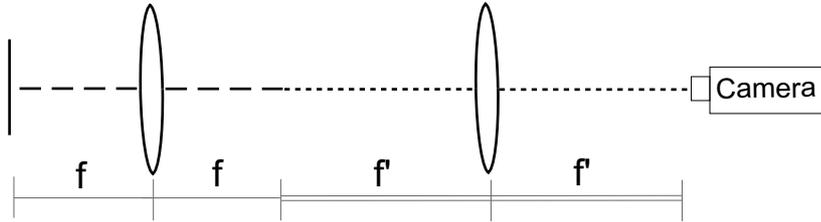


Figura 3: Schema del telescopio per la misura di riflettività del campione con CCD di acquisizione.

Inoltre, nel caso in cui lo spot si spostasse leggermente sulla superficie del campione, il telescopio sosterebbe simmetricamente lo spot sulla telecamera. Se non lo utilizzassi lo spostamento sarebbe moltiplicato per tutto il braccio ottico fra il campione e la camera, distortendo lo spot.

Come rilevatore di acquisizione abbiamo utilizzato un CCD da 15 megapixel collegato con una scheda di acquisizione.

Questo sistema ci permette di avere per ogni raccolta 'l'immagine' dello spot riflesso. Il CCD infatti può essere pensato come una matrice di celle di acquisizione una vicina all'altra. Queste celle funzionano come dei fotorilevatori, ovvero quando un fotone le eccita producono una corrente direttamente proporzionale all'intensità della luce incidente. Conoscendo la larghezza di ogni cella e la sua posizione posso ricavare la distribuzione spaziale del fascio di luce che stà incidendo sul CCD. Questo procedimento ci permette di vedere gli effetti della riflessione non solo sull'intensità del fascio, che risulta proporzionale all'integrale della distribuzione spaziale dello spot, ma anche sulla sua forma, permettendoci di acquisire il profilo spaziale.

Il procedimento di acquisizione è molto semplice. Con il fascio laser bloccato prima della superficie del VO_2 , ho impostato la temperatura del campione regolando l'intensità dell'alimentatore del fornello. Ho aspettato ogni volta alcuni minuti per essere sicuro che il campione si fosse termalizzato, e ho acquisito il fondo, costituito dal fondo strumentale e dal fondo ambientale, ovvero una acquisizione con la telecamera con lo shutter aperto e infine, dopo aver lasciato propagare e riflettere il fascio, ho fatto tre acquisizioni dello spot riflesso.

Durante le misure fatte dovevo controllare che non ci fossero oscillazioni nell'intensità

del fascio. Per fare questo ho montato uno specchio HR dopo un beamsplitter (vedi figura 1) e ho misurato l'intensità del fascio riflesso con uno fotodiodo. Grazie a questo sistema ho potuto monitorare l'intensità del fascio, che è rimasta inalterata in tutte le acquisizioni.

1.2.2 Analisi dati

Gli rifrazione del campione per una lunghezza d'onda di 790 nm di entrambe le fasi sono noti, e grazie alle note formule di ottica ho potuto calcolare la riflessione attesa in tutte e due le fasi.

$$\begin{cases} n_{semiconduttore} & = (2.9 + i0.5) \\ n_{metallica} & = (2.3 + i0.72) \end{cases}$$

$$R = \frac{(Re[n] - 1)^2 + Im[n]^2}{(Re[n] + 1)^2 + Im[n]^2}$$

$$\begin{cases} R_{semiconduttore} & = 0.249 \\ R_{metallica} & = 0.193 \end{cases}$$

Per questo esperimento ho usato un film sottile di VO₂. Questo significa che lo spessore del materiale è minore della lunghezza di penetrazione della luce incidente, $L < \lambda$. Bisogna quindi considerare la possibilità che il fascio penetri fino allo strato di Si₃N₄ e che vada a incidere sul substrato di Si. Il calcolo che ho fatto utilizza il metodo delle matrici, che introduco brevemente.

Il nostro campione è formato da due strati sottili, VO₂ e Si₃N₄, depositati su un substrato di Si.

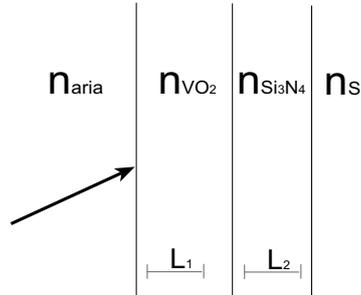


Figura 4: Schema del campione utilizzato nell'esperimento.

Per analizzare la riflessione di questo materiale è comodo descrivere ogni livello con una matrice caratteristica, chiamata matrice delle ampiezze.

$$M = \begin{bmatrix} \cos \phi & \frac{i}{n} \sin \phi \\ i \cdot n \cdot \sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix}$$

con n indice di rifrazione del livello considerato e ϕ definito come

$$\phi = 2\pi \cdot \frac{n L}{\lambda}$$

con L profondità del livello e λ lunghezza d'onda del fascio che incide il materiale. Ottengo quindi due matrici, una per livello. Per poter calcolare la riflettività del campione, devo trovare le ampiezza del campo riflesso e del campo trasmesso, tramite la relazione

$$\begin{bmatrix} E^t \\ E^r \end{bmatrix} = M_{VO_2} \cdot M_{Si_3N_4} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ n_{Si} \end{bmatrix}$$

Grazie a questi valori posso andare a calcolare i coefficienti di riflettività grazie alla relazione

$$R = \left| \frac{E^r}{E^t} \right|^2$$

Sostituendo nelle formule sopra esposte gli indici di rifrazione del Si ($3.72 + 0.01i$) e del Si_3N_4 ($2.02 + 0.01i$) ho calcolate i valori della riflettività in entrambe le fasi comprendendo ora anche gli effetti di film sottile.

$$\begin{cases} R_{semiconduttore} & = 0.601 \\ R_{metallica} & = 0.460 \end{cases}$$

Questi valori ci dicono che la riflettività fra la fase di semiconduttore e la fase metallica cala di circa del 23 percento.

Abbiamo fatto in tutto 12 misura a differenti temperature, 7 a una tempteratura $T < T_c$ e 6 a $T > T_c$. Per ottenere l'intesità del fascio abbiamo fatto un'integrazione della distribuzione spaziale del fascio. Il valore ottenuto dall'integrale indica infatti l'intensità in unità arbitrarie. Riporto il grafico ottenuto dei valori calcolati in funzione della temperatura.

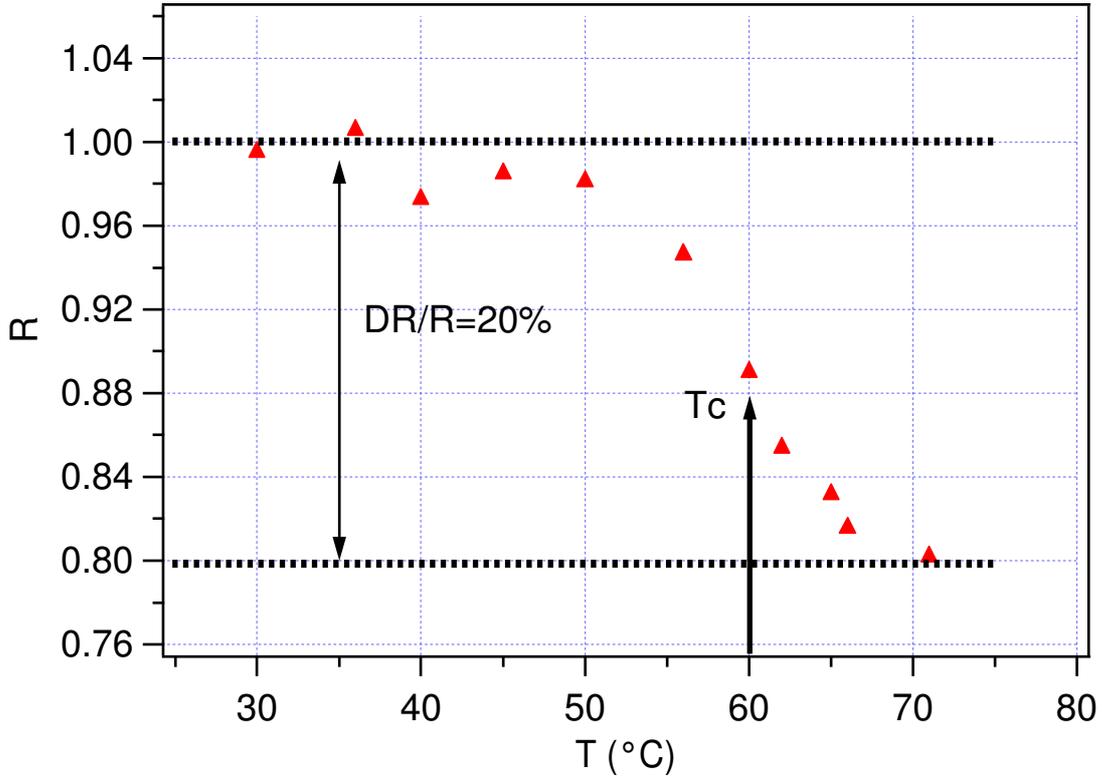


Figura 5: Misure sperimentali della riflettività del VO_2 . Vengono riportate 7 misure a una temperatura $T < T_c$ e 6 a $T > T_c$. Si nota la diminuzione della riflettività nelle due diverse fasi.

Come possiamo vedere chiaramente dal grafico, si può notare una forte differenza di riflettività fra la fase semiconduttrice e la fase metallica. In effetti, sotto la temperatura di transizione T_c la riflettività è il 20 per cento più alta rispetto a quella del campione oltre la temperatura, ovvero nella fase metallica.

La seconda analisi che ho fatto è stata sul profilo spaziale dello spot. Per controllare che gli effetti della differenza della riflettività siano soltanto dovuti alla transizione di fase metallo isolante bisogna controllare che non ci siano state modificazioni superficiali sul campione.

Ho fatto un fit con una gaussiana degli spot raccolti, per vedere se ci sono stati modificazioni sensibili nella forma. Riporto di seguito l'immagine ricostruita degli spot riflessi a 30C e a 70C e i loro fit gaussiani.

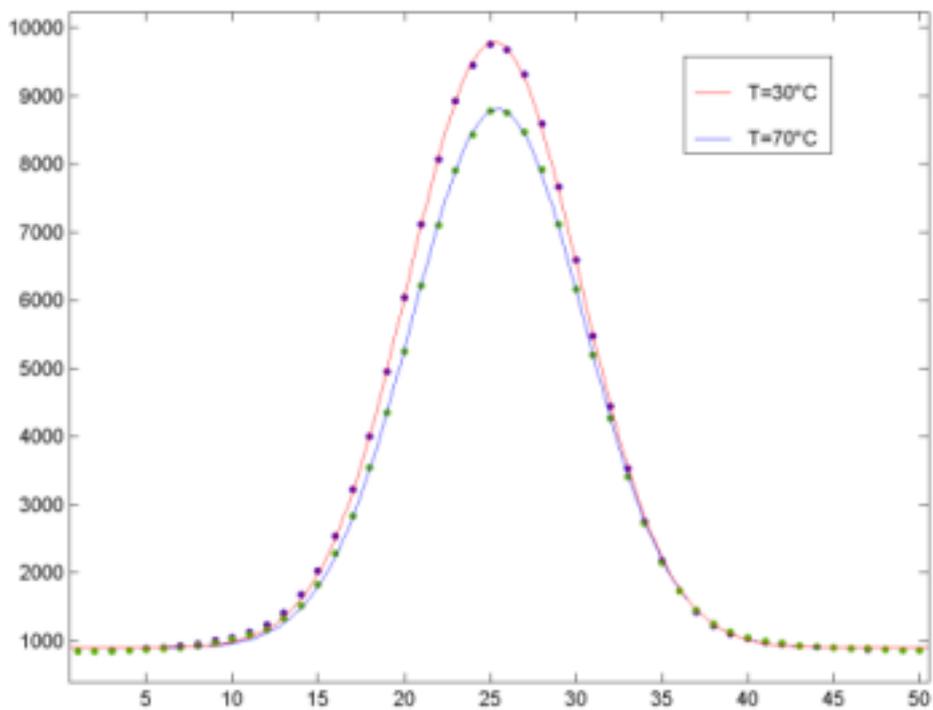
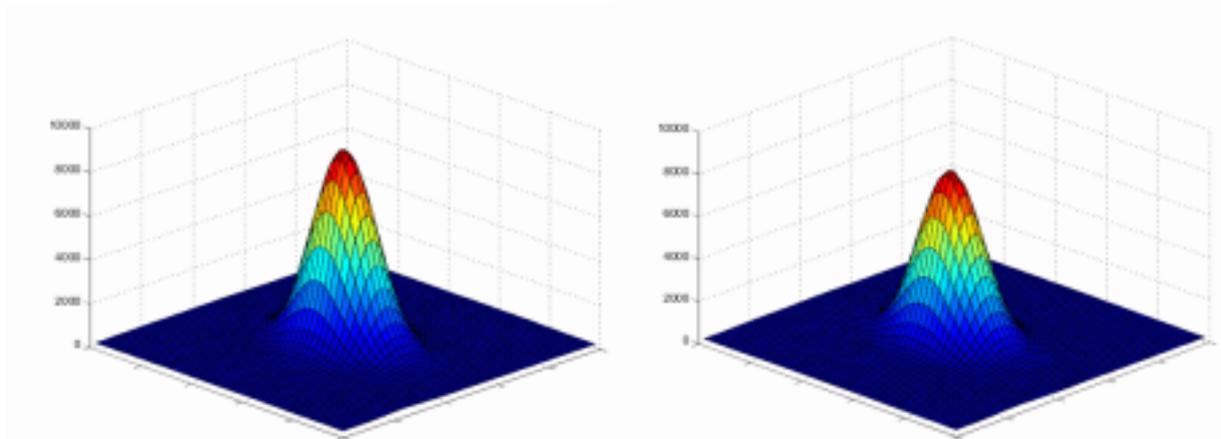


Figura 6: Fit delle sezioni di due spot riflessi, uno a 30 C e uno a 70 C

Ho fittato i profili dei due spot con delle forme gaussiane e sono andata a controllare che la larghezza σ fosse uguale in entrambi, per essere sicura lo spot non si fosse deformato, e ho ottenenuto i seguenti valori

$$\begin{cases} \sigma_{T=30C} = 63.69\mu m \pm 0.72 \\ \sigma_{T=70C} = 63.92\mu m \pm 0.69 \end{cases}$$

I due valori sono compatibili e possiamo dedurre che non ci sono differenze nel profilo spaziale fra lo spot riflesso dal VO₂ a 30 C e a 70 C, ma solo una diminuzione dell'intensità

Questo ultimo risultato ci permette di concludere che l'unico effetto che provoca la variazione di riflettività del campione è il riscaldamento compiuto dal fornello.

1.3 Conclusioni

Le misure che abbiamo fatto sono in accordo con i calcoli fatti e con le descrizioni trovate in letteratura. La riflettività diminuisce in maniera sostanziale e abbiamo misurato questo effetto.

2 Misure di riflettività risolte in tempo

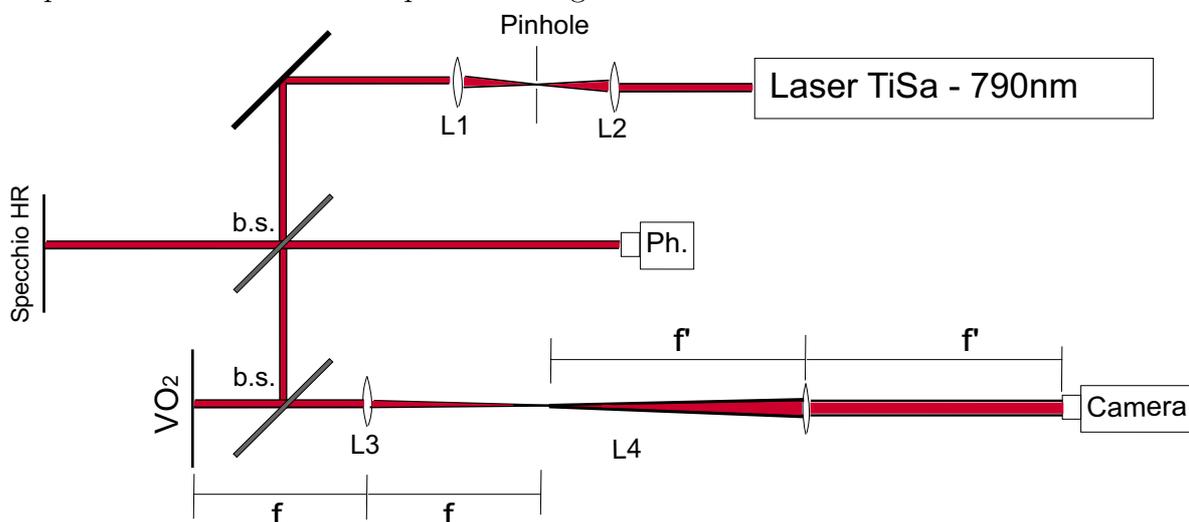
2.1 Introduzione teorica

2.2 Analisi sperimentale

In questo esperimento ho indagato le proprietà ottiche del biossido di vanadio. In particolare ho studiato la variazione di riflettività nel dominio dei femtosecondi utilizzando la tecnica di *pump and probe*.

2.2.1 Setup e procedimento

Il setup che abbiamo allestito riportato in figura.



Per fare questo esperimento ho usato una tecnica ottica chiamata *pump and probe*, che descriverò brevemente.

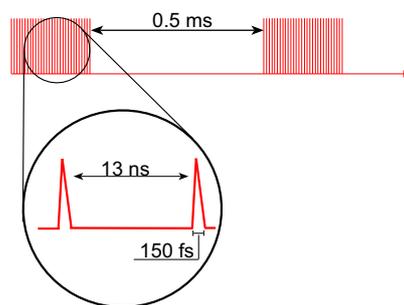
Lo scopo della misura è studiare le dinamiche ottiche del VO₂ dopo un'eccitazione ultraveloce. Per fare questo ho bisogno di due componenti, un fascio che induca l'effetto desiderato e un fascio che controlli la variazione di della proprietà fisica di cui voglio studiare l'andamento, in questo caso la riflettività. Il laser che uso come sorgente, un laser con una repetition rate 76MHz, con una larghezza di impulso di 150 fs, una potenza di 100 mW e una lunghezza d'onda regolabile fra 780 e 800 nm, viene diviso in due fasci distinti con un beamsplitter, che chiamerò fascio di pump e fascio di probe.

Il fascio di pompa sarà il fascio che mi induce l'effetto che voglio studiare e il probe il fascio di analisi. Faccio incidere il fascio di pompa sul campione che induce la perturbazione e quindi faccio arrivare il fascio di probe sullo stesso punto. Analizzando

il fascio probe riflesso a differenti ritardi rispetto al fascio di pompa posso ricostruire la dinamica temporale della risposta del campione.

Il fascio di pompa deve essere abbastanza potente da indurre la transizione e quindi non sarà attenuato. Per poter dividere comodamente i due fasci dopo essere stati riflessi sul campione ho dato polarizzazione s al probe e p al pump. Questo inoltre fa sì che non si siano effetti di interferenza fra i due fasci sul campione e mi permette di lavorare con il cristallo di seconda armonica di tipo II, che introdurrò più avanti. Grazie al polarizzatore P1 in figura imposto la polarizzazione del pump a s .

Introduco anche un chopper sulla linea del pump, che dà al fascio una frequenza di ripetizione di 1 KHz. L'utilizzo del chopper è una parte fondamentale di questo esperimento. L'acquisizione avviene infatti attraverso un fotodiodo collegato con un lock-in, che ha come frequenza di riferimento quella del chopper. Possiamo immaginare il lock-in come ad un filtro passa banda con una piccola delta di accettazione, che fa amplificare i segnali con una frequenza fondamentale vicina alla frequenza di riferimento. Chopperando a un 1KHz al fascio di pompa, questo andrà sul campione e lo ecciterà a intervalli di 0.5 ms uno dall'altro. Nell'analisi del fascio di probe che andrò ad acquisire è fondamentale che io veda una modifica delle caratteristiche del fascio correlate con gli effetti del probe. Quindi, se gli effetti sono indotti dal probe avrò una frequenza di ripetizione delle modifiche del fascio di probe di 1 KHz. Qualsiasi altro segnale, ad esempio il rumore o un effetto non correlato con il pump, non hanno una frequenza di ripetizione di 1KHz, e verranno dunque tagliati dal lock-in. Grazie a questo setup ottengo un fascio di pompa formato da pacchetti di impulsi lunghi 150 fs distanziati 13 ns, con una frequenza imposta dal chopper di 0.5 ms. Un piccolo schema indicativo è riportato in figura.

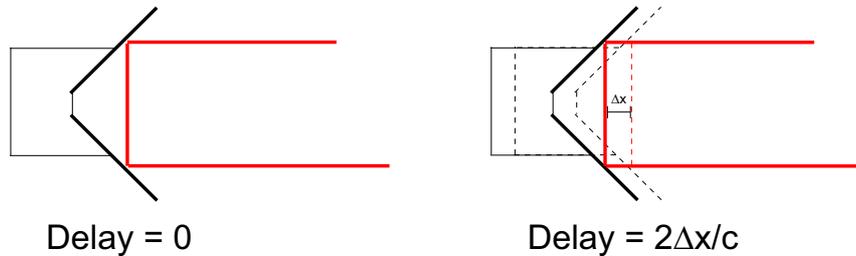


Il fascio di probe non deve perturbare il sistema e verrà quindi attenuato da un polarizzatore preceduto da una $\lambda/2$. A questo fascio darò polarizzazione opposta al fascio di pompa, ovvero polarizzazione p . Per poter impostare differenti ritardi al

fascio di probe lo faccio riflettere su un sistema di delay (R in figura). Questo è un sistema composto da due specchi montati su una slitta motorizzata, controllata dal computer. Grazie a questo posso aumentare o diminuire il cammino ottico del fascio imponendogli quindi un ritardo temporale dato da

$$\Delta t = \frac{2 \Delta x}{c}$$

Il setup è stato costruito in modo tale che i due fasci compiano esattamente lo stesso cammino ottico. Il sistema di delay ha quindi uno zero, il punto in cui i due cammini ottici sono identici. Spostando i due specchi del delay da questo punto, i due fasci si scorrelano temporalmente e il fascio di probe acquista un ritardo. Per dare un'idea quantitativa, per far riardare il fascio di 100 fs il motorino deve allontanarsi dallo zero di 3 μm . Riporto una figura schematica del funzionamento del sistema di ritardo.



Grazie a questo procedimento ottengo un fascio con un ritardo variabile rispetto al fascio di probe, polarizzato p e composto da un treno di pacchetti larghi 150 fs, distanziati 13 ns. Un piccolo schema indicativo è riportato in figura.

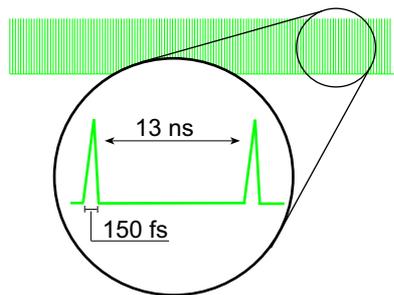


Figura 7: Sistema di delay per ritardare il fascio di probe a un ritardo desiderato.

I fasci così composti vengono poi ricongiunti su un beam splitter a infine fatti incidere sul campione. Uno schema del fascio che andrà ad incidere sul campione è riportato in figura.

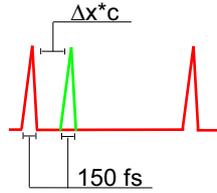


Figura 8: Il fascio rosso è il fascio di pompa, mentre il verde il fascio di probe, che arriva con un ritardo $\delta x \cdot c$

Per ottenere una misura precisa i due fasci devono incidere perfettamente sullo stesso punto ed essere correlati temporalmente. Ricordiamo che in questa fase il ritardatore è sullo zero, dunque non c'è delay fra il pump e il probe.

Per allineare i fasci abbiamo utilizzato un cristallo di seconda armonica di tipo II.

Questo particolare materiale produce un fascio di lunghezza d'onda pari alla metà di quella incidente solamente se i fasci che lo incidono sono sovrapposti spazialmente e temporalmente, e se sono presenti entrambi le componenti lungo i suoi assi, ovvero se sono presenti entrambi le polarizzazioni s e p . Dopo aver correlato i fasci ho anche fatto una misura di autocorrelazione per avere le caratteristiche dell'impulso che utilizzerò nell'esperimento.

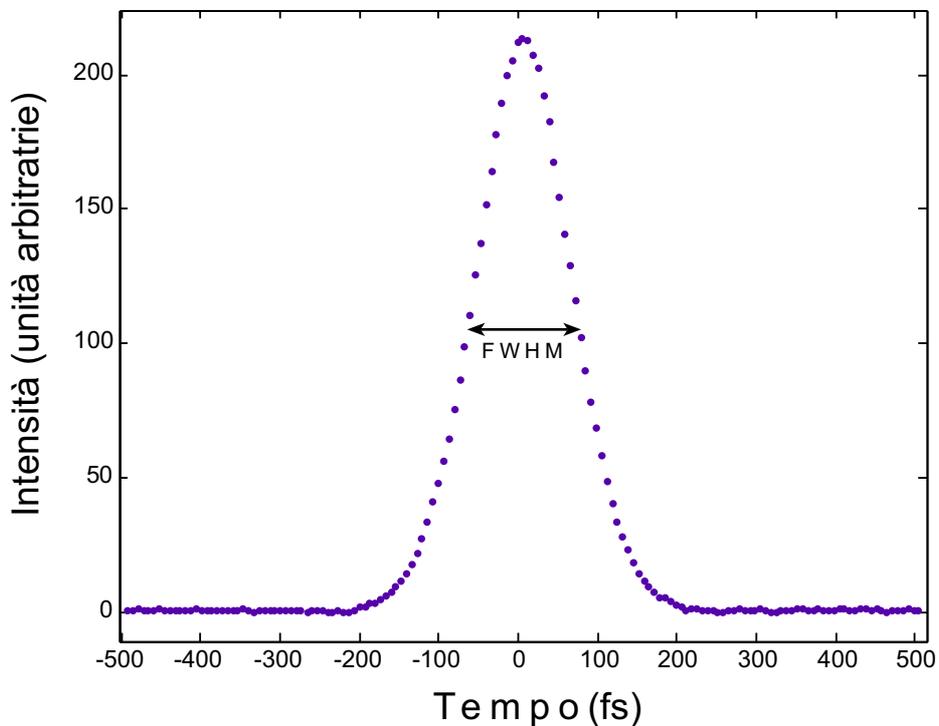


Figura 9: Autocorrelazione dell'impulso utilizzato per l'esperimento.

Ho fittato questo grafico con una gaussiana per ricavare la larghezza del fascio, la Full-Width Half-Maximum. Per ottenerla ho utilizzato la semplice relazione

$$\text{FWHM} = 2\sqrt{2\ln 2} \sigma_{auto}$$

I dati ottenuti con il fit sono

$$\text{FWHM} = 202.80 fs$$

Questa è esattamente la larghezza dell'impulso utilizzato, dato che utilizzerò nell'analisi dati.

Per ultimo ho sostituito il cristallo di seconda armonica con il campione di VO₂ facendo attenzione a mantenere la correlazione spaziale.

La misura procederà in questo modo. Il fascio, come abbiamo visto viene diviso in un fascio di pompa e uno di probe. Il pump arrivando sul campione perturberà il campione al tempo t_0 . Anche il fascio di probe inciderà sul campione, inizialmente al tempo t_0 , verrà riflesso e acquisito dal fotodiodo. Nello step successivo, il delay imposterà un ritardo al fascio di probe. Come prima il fascio di pompa inciderà sul campione al tempo t_0 , ecciterà gli elettroni, ma stavolta il fascio di probe arriverà sul campione al tempo $t_0 + \delta t$. Ad ogni step il delay sarà maggiore, e in questo modo posso costruire un grafico degli effetti della transizione indotta dal fascio di pompa alla riflettività del campione e differenti ritardi, ovvero ottengo la dinamica temporale del rilassamento della transizione.

2.2.2 Analisi dati

Abbiamo fatto diverse raccolte, con diversi intervalli temporali.

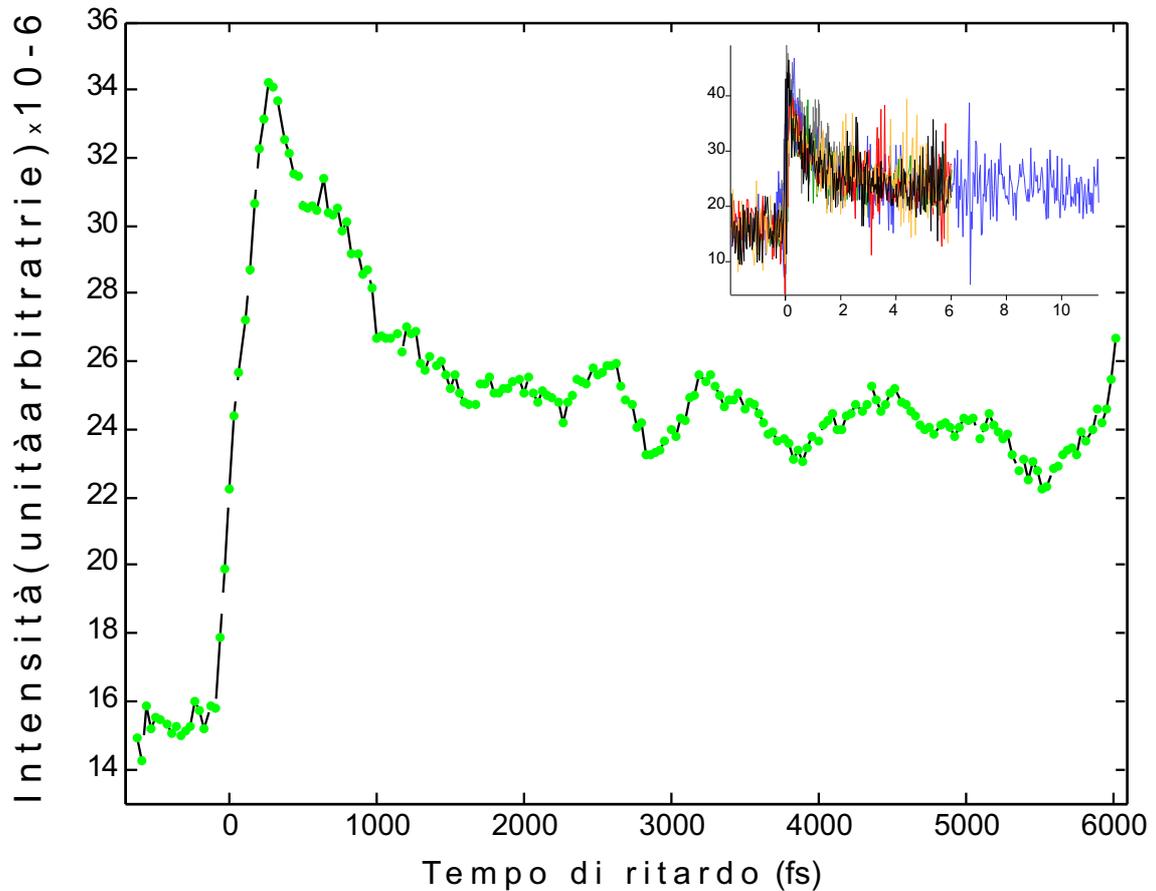


Figura 10: Il grafico in grande mostra la dinamica elettronica del campione di a differenti ritardi. Nel riquadro si possono vedere le altre raccolte effettuate.

Il grafico di Figura 1 mostra una raccolta effettuata. I dati sono stati filtrati con un algoritmo di smooth basata sulla media mobile, nel riquadro sono comunque presenti tutti i dati sperimentali non filtrati.

Appena dopo l'arrivo del fascio di pompa la riflettività cambia sensibilmente. Dopo di che, il rilassamento avviene in due fasi abbastanza visibili. Fino circa a 1 ps possiamo notare un rapido calo della riflettività che arriva circa alla metà di quanto era all'inizio. Dopo $1 \approx 1.5$ ps possiamo vedere un rilassamento molto più lento, che fa variare molto lentamente la riflettività fino al range di indagine di circa 6 ps.

Per analizzare quantitativamente queste dinamiche possiamo costruire una funzione di analisi, con la quale fittare i dati sperimentali. Questa funzione dovrà comprendere :

- Una funzione gradino che tenga conto dell'arrivo del pump a un certo tempo t_0
- Una funzione esponenziale che descriva il rilassamento rapido della riflettività
- Una funzione esponenziale che descriva il rilassamento lento
- Una funzione gaussiana di convoluzione che tenga conto della risoluzione sperimentale

La funzione che descrive complessivamente tutte queste caratteristiche è la seguente

$$f(t) = K_1 \cdot \left\{ G(t) \otimes \left[\left(e^{-\alpha t} + e^{-\beta t} \right) \cdot \theta(t - t_0) \right] \right\} + K_2$$

con

$$G(t) = e^{-\left(\frac{t}{2\sigma}\right)^2}$$

la gaussiana di convoluzione e la funzione gradino definita come

$$\theta(t - t_0) = \begin{cases} 1 & \text{se } t > t_0 \\ 0 & \text{altrove} \end{cases}$$

Come possiamo notare questa funzione ha 7 parametri da valutare, e un fit senza alcuna considerazione farebbe divergere il risultato. Sono allora andato a fare alcune considerazioni per limitare il range di questi parametri.

Per ottenere dei valori indicativi ho fatto dei fit parziali. Per prima cosa ho fittato con una funzione esponenziale semplice la parte del decadimento veloce, ottenendo così un valore indicativo per il coefficiente di decadimento α . Riporto il grafico di questo fit.

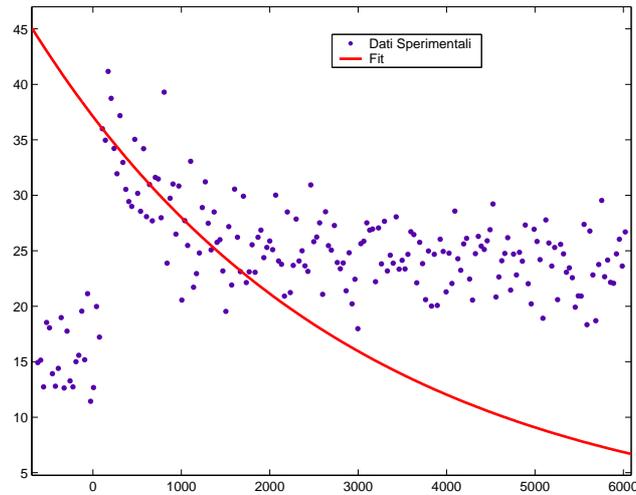


Figura 11: Fit parziale per ricavare il coefficiente del primo decadimento, limitato fra 0 e 1000 fs

Abbiamo adesso il valore iniziale per il primo decadimento

$$\alpha = 2.815 \cdot 10^{-4}$$

Per il decadimento lento ho considerato che, oltre a dover fittare i dati sperimentali raccolti, deve essere raccordato al valore che troviamo prima dello 0 nel grafico, ovvero quando il probe arriva prima del pump. Quindi, dal valore sperimentale trovato al tempo $t \approx 1.5$ ps il decadimento dopo 13 ns deve essere uguale al valore prima dello 0. Con un semplice calcolo otteniamo

$$15 = e^{-\beta_{prov} 13000000} \rightarrow \beta_{prov} = 2.083 \cdot 10^{-7}$$

questo valore è stato utilizzato per ottimizzare l'algoritmo di fit. Il grafico ottenuto è il seguente

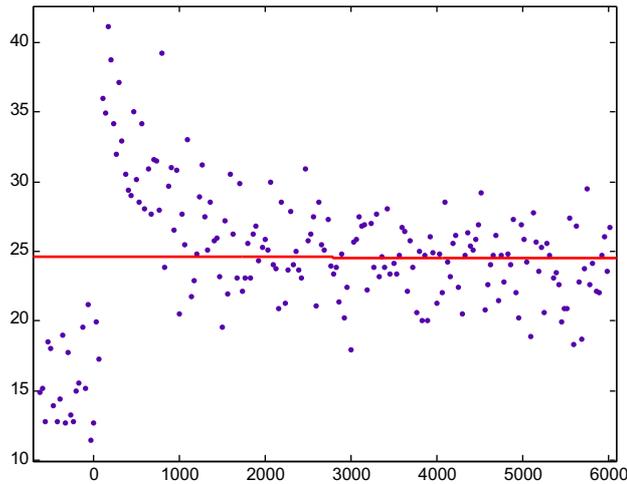


Figura 12: Fit parziale per ricavare il coefficiente del secondo decadimento, limitato fra 1000 e 6000 fs

Il valore del β di decadimento ottenuto per mezzo dei fit esponenziale è quindi

$$\beta = 2.112 \cdot 10^{-7}$$

Gli altri parametri sono ottenibili osservando il grafico iniziale e conoscendo le condizioni iniziali.

L'apertura della gaussiana di convoluzione è la larghezza dello spot utilizzato, che ho illustrato prima. Questo è un indicatore della risoluzione del mio apparato, in quanto è proprio la larghezza dell'impulso a determinare il minimo intervallo temporale a cui ho accesso sperimentalmente. Imponendo l'inizio del gradino a $t_0 = 0$ otteniamo, il fattore di shift K_2 al valore medio prima dello 0 e il fattore moltiplicativo al massimo raggiunto della riflettività meno K_2 otteniamo tutto il set dei valori iniziali da utilizzare per il fit.

$$\begin{cases} \alpha & = 2.81 \cdot 10^{-4} \\ \beta & = 2.112 \cdot 10^{-7} \\ t_0 & = 0 \\ K_1 & = 35 \\ K_2 & = 15 \\ \sigma & = 202.80 fs \end{cases}$$

A questo punto ho utilizzato un software di analisi numerica per fare il fit della distribuzione sperimentale. Nell'algoritmo ho deciso di tenere bloccata la variabile

dell'apertura della gaussiana che infatti non doveva essere modificata. Ho ottenuto il seguente risultato.

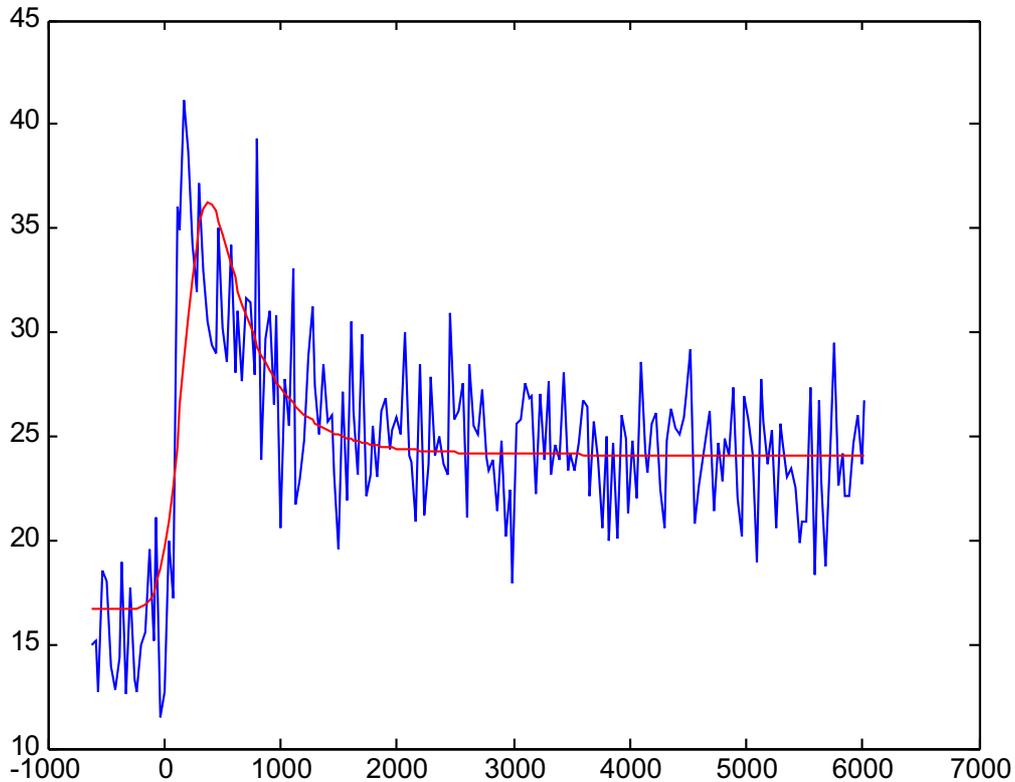


Figura 13: Fit dei dati sperimentali con la funzione illustrata

I risultati che ho ottenuto sono

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 9.12 \cdot 10^{-4} \\ \beta = 8.47 \cdot 10^{-7} \\ t_0 = 6.608 \\ K_1 = 26.042 \\ K_2 = 21.002 \\ \sigma = 202.80 fs \end{array} \right.$$

I risultati non si sono discostati dai valori indicativi che avevo ricavato e il fit ha interpolato bene la distribuzione sperimentale.

2.3 Conclusioni

Abbiamo visto dalla teoria che gli effetti che possiamo vedere sono di due tipi : un rilassamento elettronico e un rilassamento fononico, o strutturale. Gli studi fatti

su questi tipi di dinamiche ci permettono di prevedere che i tempi di questi due processi sono molto diversi. Infatti, i tempi tipici dei rilassamenti elettronici delle bande esterne sono dell'ordine di alcune centinaia di femtosecondi, mentre i rilassamenti strutturali possono arrivare a durare anche alcune migliaia di femtosecondi, o addirittura, alcuni picosecondi.

Possiamo quindi prevedere che nel grafico ci sia una unione di due dinamiche, e l'analisi dati che ho fatto permette di identificarle e di quantificarle.