高温超导体的超快光谱学

吴穹, 田义超, 吴艳玲, 赵继民*

中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: jmzhao@iphy.ac.cn

2017-07-26 收稿, 2017-08-28 修回, 2017-08-29 接受, 2017-09-29 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFA0303603, 2016YFA0300300)、国家自然科学基金(11574383, 11274372)和中国科学院交叉创新团队、中国科学院对外合作项目(GJHZ1403)资助

摘要 高温超导机理至今仍是物理学的未解之谜, 是凝聚态物理学皇冠上的明珠. 在众多以光学手段研究超导体的方法之中, 超快光谱是最精湛的观测方法之一和最强有力的调控手段之一. 它能够在电荷、晶格、自旋、轨道等自由度与超导体全方位地相互作用, 并能探测其激发态, 能够在准粒子的超快过程、晶格相干性的调控、电子-声子耦合强度的观测、界面超导体体系的探测等方面实现一些其他实验方法所不能实现的研究. 本文结合具体实例介绍高温超导体的超快动力学和超快光谱学的进展, 展示该方法在准粒子激发态、玻色子相干态、激光诱导的超导、界面超导等研究中的特色和独到优势, 并对该领域进行展望.

关键词 高温超导, 超快动力学, 超快光谱学, 激发态, 相干态

高温超导作为一种多粒子体系才具有的物理属性, 从一开始就体现为一种演生现象, 充分展示着“more is different”的斑斓色彩. 然而, 如万花筒般的超导物理现象的背后, 人们还没有完全破解其机理之谜, 虽然找到了一些(如万花筒中反射镜般的)规律, 但是在很大程度上尚无法准确预言有关高温超导的(如万花筒图案般的)林林总总. 纵观20世纪初量子物理学问世以来, 基于电子(费米子)的半导体、晶体管、集成电路等领域和基于光子(玻色子)的激光、发光二极管、光纤通讯等领域发展迅速, 广泛地影响了人类生活, 直接地体现了人类对具有代表性的费米子及玻色子这两个单独领域的认知和调控已经达到了一定的成熟阶段(或阶段性的成熟). 然而, 可能同时涉及了费米子和玻色子两个体系的高温超导, 其复杂性和挑战性显然更大, 人们对其认知(发现高温超导机理)和调控(实现室温超导)一直没有完全破解, 还没有达到类似前两者的相对成熟的阶段. 反观

凝聚态物质, 其内部无外乎是各种费米子与玻色子的基态与激发态, 在电荷、晶格、自旋、轨道4个自由度上丰富地相互作用, 演绎出各种有序相和新奇量子态, 超导玻色-爱因斯坦凝聚即是一个典型, 以这样的视角看待凝聚态物理, 探索尚未完全掌握的方面(例如玻色型准粒子的物性), 或许能为探知包括高温超导在内的凝聚态物理带来新的内容和可能.

不仅物理组成是重要的, 物理过程也是重要的, 正如一个电影比一张照片包含更丰富(有时是至关重要)的信息. 凝聚态物质由于原子间距比气态时小, 其内部相互作用更多样更强烈, 与原子分子体系大为不同. 简单的经典估算可以告诉我们, 凝聚态物质内部大部分相互作用是发生在飞秒至纳秒量级的, 这对应着超快物理过程. 要研究他们, 需要具备一把时间上足够精准的尺子, 在各种实验方法里, 只有超快光学(及其演生拓展的)实验方法(等少数)可以提供超高时间分辨的实验手段, 例如, 大多数电学实验方

引用格式: 吴穹, 田义超, 吴艳玲, 等. 高温超导体的超快光谱学. 科学通报, 2017, 62: 3995–4009

Wu Q, Tian Y C, Wu Y L, et al. Ultrafast optical spectroscopy of high-temperature superconductors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3995–4009, doi: 10.1360/N972017-00816

法受限于电子的运动(例如RC常数),其物理响应要慢于基于超短激光脉冲的手段。

超快光谱利用泵浦-探测(pump-probe)等实验方法能实现飞秒至纳秒(fs-ns)级别的时间分辨,清晰地观测到凝聚态物质内部的激发态准粒子的超快动力学过程。其在超快物理过程的超高时间分辨探测方面的优势已经为无数实验案例所证实。另一方面,超短激光脉冲还可以用来产生和探测相干态的玻色型元激发,研究声子、自旋波、轨道波等集体激发态,这为研究高温超导体可能涉及的玻色型准粒子提供了一个很有希望的实验手段。据此,超快光谱在高温超导体的物理组成和物理过程两个方面都可以发挥独特的作用,从而有可能增加对高温超导机理的认识。还有一个重要方面是超快光谱方法的灵活性:光子的能量范围极广,从太赫兹(THz)到X射线,能量上可覆盖高温超导体内复杂的量子态。绝大部分与高温超导相关的量子态和激发形式都可以通过超快光谱进行研究,将光子能量、自旋调谐至该量子态对应的物理特征能量和自旋,可以产生共振激发,这有利于深入地进行研究,并主动地调控其复杂量子态,为量子调控高温超导体提供了一种可能的实验研究手段,使得超快光谱在众多物理学研究方法中独具一格。

值得一提的是,每种实验方法都有其局限性和不完备性:有的方法适合研究基态;有的适合研究激发态;有的适合研究电子结构;有的适合研究自旋和晶格激发;有的有空间分辨研究能力;有的能提供时间分辨的信息;有的适合研究加压调控;有

的可以进行光学掺杂;有的可以捕获动量空间信息;有的可以探知对称性破缺的界面;等等。高温超导体的研究需要诸多实验方法互补地进行才能更好地推进。利用超快光谱方法,能够在全新角度出发研究高温超导体,为目前的高温超导研究提供不同的视角。

1 超快光谱简介

超快光谱方法利用超快激光脉冲研究样品,其形式丰富多样,往往需要根据具体实验进行专门的设计和搭建。其中最常见的实验装置是“泵浦-探测弱信号探测(pump-probe weak detection)”,实验构型如图1所示。超快激光器发射出脉冲序列,其光束被分为两束,其中一束光用于激发样品形成激发态,称为泵浦光、抽运光或激发光,另一束光经过时间延迟线之后在样品表面与泵浦光的光斑空间重叠,经反射或透射之后被光探测器(photo-detector)所收集,用于测量随时间演化的反射率或透射率,以及偏振变化等,称为探测光。泵浦光瞬时激发电子到激发态并离开,之后准粒子从激发态弛豫回基态,探测光在随后的时间到达样品(其延迟时间可控),由于电子、晶格、自旋等自由度从激发态弛豫回基态过程中所处量子态不同,量子材料的介电常数会相应地有较小的改变,从而引起反射率、透过率、折射率的变化,并被随后来到的探测光所感知,得到当时的量子态的信息,微观地看也可以视作该超快过程中所处激发态布居数对探测光吸收率的影响。对探测光的延迟时间进行改变,即可了解体系在激发之后不同时刻的

图1 (网络版彩色)超快光谱实验构型示意图

Figure 1 (Color online) The schematic of ultrafast spectroscopy experiment setup

不同响应,对延迟时间进行扫描即可获得完整的超快过程的物理信息.由于是弱探测,超快激光脉冲并不破坏体系(包括超导态),量子态每次激发后均回复到基态;超快激光器按照一定重复频率发射出等时间间隔的超短脉冲,此处可以视作等时间间隔的照片衔接成电影录制.图1中的斩波器和锁相放大器联合使用进行调制-采样以提高信噪比^[1].样品放置在特定的带光学窗口的低温恒温器里,以实现液氮低温变温实验以及加磁场实验.系统集成涉及光学、电子学、机械、真空、低温的有机组合,通常采集软件用LabVIEW等语言编写,实现采集、分析、转化、存储兼具的一体化功能.

超快光谱不仅仅包含上述的泵浦-探测弱探测构型^[1],还涉及多种多样的形式,例如四波混频(four-wave mixing)、二次谐波产生(second harmonic generation)、和频产生(sum-frequency generation)、空间自相位调制(spatial self-phase modulation)、超快光致发光(ultrafast photo-luminescence)、磁光克尔效应(magnetic optical Kerr effect)、光伏效应(photo-Galvanic effect)、光电流(photo-current)、超快吸收谱(ultrafast photo-absorption)等等.在不同能量的光子方面涉及紫外-可见-近红外光谱、中红外光谱、THz超快光谱、深紫外超快光谱、超快X光散射光谱等等.

时间分辨超快光谱(time-resolved ultrafast optical spectroscopy)具有以下优势:(1)与主要研究费米面附近及费米面以下的静态电子结构的诸多实验方法不同,它研究费米面以上激发态电子结构,是研究激发态最可行的手段之一;(2)超快光谱方法及其衍生方法是唯一能够给出时间分辨超快动力学的手段;(3)激光具有相干性,有可能诱导出瞬态室温超导等奇异量子现象,是其他实验方法不具备的特色;(4)超快激光脉冲在已知的电荷、晶格、自旋、轨道等所有自由度都可以跟凝聚态物质相互作用,可以区分超导相与其他多自由度有序相,这对于理解高温超导机理至关重要.

2 高温超导体的超快光谱研究实例

超快光谱方法已被广泛应用于研究铜基、铁基以及界面等新颖高温超导体,在确认超导相变、获得超导参数、研究电子-声子耦合、甄别赝能隙、观测多自由度有序相、激光诱导产生超导现象等方面获得了有益的实验结果.

超快激光脉冲将基态载流子激发到远离费米面的导带形成激发态准粒子,初始阶段在飞秒量级上为相干时域(coherent regime),稍后发生电子-电子散射等,可定义电子温度 T_e (可以高至千开尔文,远高于晶格温度),在随后的时间里相互作用形成可定义的空穴温度、激子温度,直至通过电子-声子散射和声子-声子散射回复到晶格温度,等等.其中电子-电子(e-e)散射所构成的衰减分量寿命一般在百fs量级,电子-声子(e-ph)散射发生的时间尺度通常在几百fs到几个ps以上,声子-声子(ph-ph)散射的时间尺度大约在几个ps到几百个ps甚至更长.这样的超快过程伴随着电荷、晶格、自旋、轨道等的变化,他们均可直接导致材料介电常数和复折射率的变化(所有非线性光学效应都体现为相应的复折射率的变化),在超快光谱实验中,探测由此引起的样品反射率、透射率等所发生的瞬态变化,并做时间分辨测量,就得到了其超快光谱.

准粒子激发态的超快动力学很敏感地受超导能隙是否打开、赝能隙是否存在、CDW相、SDW相、液晶条纹相等的影响,在准粒子的寿命(lifetime)和密度(正比于amplitude)上有所不同,可通过观测准粒子的超快动力学过程以获得这些丰富的物理信息;另一方面,通过超导体中相干态声子的超快动力学特性也可以获得关于特定声子模式参与超导的部分信息;最后,采用激光来调控超导体(包括其母体),通过光学掺杂或者相干地调控晶格以产生电子的相干性,具有许多非外场调控的实验手段所不具备的优势,已经观测到一些(包括室温瞬态超导在内的)卓有成效的现象,是近年来超导研究领域的重要进展.在上述3方面的研究近年来对于高温超导机理的理解均起到了有益的作用.

2.1 激发态准粒子的超快动力学

以界面超导体为例,生长在绝缘 SrTiO_3 衬底上的单原胞层 FeSe 是近年来发现的一类新型的高温超导体^[2].它的超导转变温度远高于 FeSe 体材料,其超导机理引起了广泛的关注和研究.在超快光谱研究方面,我们对 $2\text{FeTe}/1\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 超导样品(其中 2FeTe 为双原胞层防氧化保护层)的超快动力学研究表明,其在接近68 K附近表现出典型的超导转变迹象^[3].图2(a)所示为时间分辨超快光谱实验数据,时间零点之后的超快动力学行为分为两个过程:一个

图 2 (网络版彩色)2FeTe/1FeSe/SrTiO₃ 超导样品的超快动力学过程随温度的演化. (a) 归一化的光致反射率变化; (b) 反射率变化对时间和温度的依赖关系^[3]

Figure 2 (Color online) Evolution of 2FeTe/1FeSe/SrTiO₃ superconductor ultrafast dynamics with temperature. (a) Normalized photo-induced differential reflectivity; (b) two dimensional mapping of the differential reflectivity^[3]

是大约在0~5 ps范围的快过程, 另一个是大约在0~50 ps范围的慢过程; 快分量主要反映电子-声子耦合, 慢分量主要反映受声子-声子散射影响的激发态准粒子复合为库伯对的弛豫过程^[3]. 随着温度升高, 慢过程逐渐变弱, 直至70 K左右完全消失, 当温度高于68 K以后, 由于覆盖层的缘故慢分量又逐渐增强. 更直观的结果如图2(b)所示, 定性地看, 2FeTe/1FeSe/SrTiO₃样品中的单层FeSe/SrTiO₃界面在68 K附近发生了相变.

进一步定量分析, 将超快动力学数据用两个e指数函数进行拟合, 可得到幅度和寿命随温度变化的关系, 如图3所示. 其中快分量的幅度和寿命随温度变化比较平缓, 在超导转变温度附近也没有突变, 该过程与超导能隙的打开及超导的出现关系较小; 而慢分量的幅度在接近68 K时迅速降低, 高于68 K之后基本为常数, 其寿命在68 K之前随温度升高而显著上升, 高于68 K后突然减小. 在相同的温度点观测到幅度和寿命都有明显的变化, 这在超快动力学上对应着能隙的打开. 采用特定理论模型进行拟合(拟合参数中包括对超导能隙的计算), 拟合结果非常好(图3), 这样我们就观测到了该体系的超导相变的超快动力学判据. 经过定量分析, 可以确定2FeTe/1FeSe/SrTiO₃的超导转变温度为68(−5/+2) K, 超导能隙为 20.2 ± 1.5 meV.

在超快光谱实验中, 在超导转变温度以下, 激发光的超短脉冲将处于基态的库伯对拆散并激发到超导能隙以上, 形成准粒子. 由于处于远离费米面的非

平衡态, 激发态准粒子一定会经过弛豫回到超导能隙以下的基态, 形成超导玻色-爱因斯坦凝聚. 过程中会发射出能量大于2倍超导能隙($E_{\text{phonon}} \geq 2\Delta$)的声子, 定义为“高能声子”; 反之, 晶格体系里的高能声子有一定几率被吸收, 被吸收时拆散基态库伯对, 形成激发态准粒子, 总体效果是阻碍了激发态准粒子弛豫回超导基态, 这在探测光的反射率变化($\Delta R/R$)上有所反映, 从而被探测到. 由于激发态准粒子和高能声子形成了微观动态的准平衡态, 打破这一平衡的唯一方式是高能声子衰减成低能声子或其他元激发, 或者传播离开研究区域(active region), 这一过程取决于声子, 所以称“声子瓶颈(phonon bottleneck)效应”, 超快光谱是能够观测声子瓶颈效应的最直接的实验手段. 当温度升高, 超导能隙减小, 满足高能声子定义的声子数量增加, 迟迟不能衰减, 对激发态准粒子弛豫的阻碍变大, 使得准粒子整体弛豫过程变慢, 导致在 T_c 附近达到最长的准粒子寿命. 从图3(d)我们看到, 准粒子寿命的确在 T_c 附近取得极大值(注: 100 K附近也有一个寿命的极大值, 是由FeTe覆盖层的磁相变所致, 幅值并没有对应的变化, 也不是FeSe超导层的动力学行为). 温度升高和超导能隙变小都会造成热激发准粒子数量增加, 光激发准粒子变得困难, 导致光激发的激发态准粒子浓度(对应于实验中的动力学分量幅度)减少.

超快光谱方法还被应用于研究不同类型的铜基^[4~6]和铁基^[3,7~11]超导体, 确定了他们的超导转变温度和能隙大小, 与其他实验手段得到的结果能够很

图 3 (网络版彩色) 2FeTe/1FeSe/SrTiO₃ 超导样品的超快动力学分析. 快分量的幅度(a)和寿命(b)对温度的依赖, 其中(b)图中的浅色点为去卷积结果. 慢分量的幅度(c)和寿命(d)对温度的依赖, 其中浅实线为 R - T 超导模型模拟曲线, 较粗的竖条纹表示超导转变温度的误差区间(63~70 K), (d)图中 100 K 附近的宽条是 FeTe 覆盖层内的磁相变(非超导转变). (c)图的插图为热激发准粒子密度, (d)图的插图为 8 K 附近数据的放大图^[3]

Figure 3 (Color online) Analysis of the ultrafast dynamics of the 2FeTe/1FeSe/SrTiO₃ superconductor. Temperature dependences of the amplitude (a) and lifetime (b) of the fast component, where the light-colored dots in (b) are the de-convoluted results. Temperature dependences of the amplitude (c) and lifetime (d) of the slow component, where the light-colored dots are R - T model simulation curves. The thick vertical stripes mark the T_c value range of 63–70 K. The thick stripe near 100 K in (d) marks the non-SC phase transition in the FeTe capping layer. Insets: Density of thermally excited quasiparticles (c) and zoom-in view of the data around 8 K (d)^[3]

好地符合和相互印证.

除超导能隙外, 高温超导体在许多情形下还存在赝能隙^[12]. 与超导能隙不同, 赝能隙大小在 T_c 以下几乎不变, 且随着空穴掺杂浓度的降低, 赝能隙出现的转变温度 T^* 可以远高于 T_c , 其产生的物理机制目前还没有形成共识. 赝能隙的起源及其与超导态的关系至今仍然是凝聚态物理学界的重点研究内容之一. 早在 20 世纪末, 超快光谱方法就被应用到铜基超导体的赝能隙研究中. 对不同掺杂浓度的 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导样品进行超快动力学研究后发现, 其准粒子寿命在 T_c 附近迅速增加, 同时衰减幅度在 T_c 附近减小, 这是超导能隙即将关闭的表现(图 4(a)和(b))^[13]. 但与典型的超导转变迹象不同, 其幅度在高于 T_c 时并未直接变为 0, 而是仍然存在一个缓慢下降的趋势, 一直延伸到较高的温度区间, 如图 4(b)所示. 分析发现动力学幅度在高温区间的延伸对应于一个大小不随温度变化的赝能隙, 图 4(b)中, 短虚线代表超导能隙分量, 长虚线代表赝能隙分量, 当温度高于超导 T_c

后, 超导能隙分量变为 0, 而赝能隙分量依然存在.

除铜基超导体外, 通过超快光谱方法在铁基超导体中也观测到了赝能隙的存在^[7,14]. 铁基超导体 SmFeAsO_{0.8}F_{0.2} 的超快动力学如图 5 所示, 图 5(a) 为时间分辨的激发态准粒子超快动力学随温度变化的二维图, 按照由 0~1 ps 范围的颜色随温度的变化可以分为 3 个区域: 0~50 K 超导能隙和赝能隙同时存在, 50~180 K 区间超导不存在而赝能隙存在, 180 K 以上超导和赝能隙均不存在. 根据对其超快动力学行为的拟合分析(图 5(b)和(c)), 可以确定超导 T_c 为 50 K, 超导能隙为 8 meV, 赝能隙为 61 meV^[7].

超快光谱还能用来判断超导能隙的对称性. 不同于传统超导体, 高温超导体的超导能隙并不一定各向同性^[15,16], 超导能隙的对称性可以对超导态下的超快动力学行为产生影响. 对 Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ 单晶样品的超快动力学研究发现, 在超导态下, 动力学曲线的热衰减速率 $2\gamma_h$ (在脉冲激光强度趋于 0 时, 时间零点处动力学曲线的相对衰减速率) 与 T^2 成正比

图4 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的超快动力学研究——赝能隙。(a) $x=0, 0.016, 0.101$ 和 0.132 样品的弛豫时间对温度的依赖关系；(b) $x=0, 0.016, 0.101$ 和 0.132 样品的动力学幅值对温度的依赖关系^[13]

Figure 4 Ultrafast dynamics of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ —pseudogap. (a) Temperature dependence of the relaxation times for $x=0, 0.016, 0.101$ and 0.132 samples; (b) temperature dependence of dynamics amplitude for $x=0, 0.016, 0.101$ and 0.132 samples^[13]

图5 (网络版彩色)铁基超导体 $SmFeAsO_{0.8}F_{0.2}$ 的超导转变和赝能隙的超快动力学研究。(a) 反射率的二维图, 插图为FC和ZFC时的磁化率曲线；(b) τ_{SC} 和超导能隙对温度的依赖；(c) τ_{PG} 和赝能隙对温度的依赖, 其插图展示了可能的通过超导能隙和赝能隙的复合通道^[7]

Figure 5 (Color online) Ultrafast dynamics investigation of superconductivity phase transition and pseudogap in Fe-based superconductor $SmFeAsO_{0.8}F_{0.2}$. (a) Two dimensional mapping of the differential reflectivity, the inset is the magnetic susceptibility curve with FC and ZFC, respectively; the temperature dependence of (b) τ_{SC} and SC gap, (c) τ_{PG} and pseudogap. Inset: Possible recombination pathways across the Δ_{SC} and Δ_{PG} ^[7]

(图6(a)), 同时动力学曲线的最大绝对值 $|\Delta R/R|_{\max}$ 与激光脉冲强度(Fluence)成正比(图6(b))^[17]. 前者表明材料中的电子型能带存在一个线节点(line node), 后者则可能意味着空穴能带为全部打开(fully gapped)的形式. 类似的现象在 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ ^[18]超导体中也被观测到, 热衰减速率随温度的依赖关系取决于具体

的能带性质.

高温超导体中电子如何形成配对仍是未解之谜, 理解电子-声子耦合对于解释高温超导机理具有重要的作用. 由于探测声子的实验手段尚做不到给出声子的全方位的信息, 至今人们对于电子-声子耦合的理解并不全面, 也并不成熟. 超快光谱由于其超高时

图6 (网络版彩色) $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 单晶样品超快衰减速率的研究. (a) 初始弛豫速率 γ_0 在 5 个代表性温度下对温度的依赖关系, 热速率 γ_{th} 也被画出了. 超导温度以下, γ_0 与激发能量密度强烈相关, 在 37 K 有一个尖锐的转变, 在超导转变温度以上仍然能观察到能量密度依赖. 虚线为 T^2 引导线; (b) 在 4 个温度下反射率最大值与激发能量密度的关系, 为清楚起见每个温度点数据都作了平移, 虚线斜率均为 1^[17]

Figure 6 (Color online) $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ single crystal ultrafast decay rate investigation. (a) The initial relaxation rate γ_0 plotted as a function of temperature for five representative pump fluences, along with the thermal rate γ_{th} (diamonds). Below T_c , γ_0 strongly depends on the excitation density. There is a sharp transition at 37 K, although a discernible intensity dependence persists above T_c . The dashed line shows T^2 dependence as a guide. (b) $|\Delta R/R_{max}|$ plotted as a function of for four temperatures, each offset for clarity. Dashed lines show a slope of 1^[17]

间分辨特性、相干激发-探测、以及适用于集体激发态的探测, 成为为数不多的可以直接观测电子-声子耦合强度的实验手段之一.

激发态准粒子的超快弛豫过程中, 电子将自身的能量传递给晶格(声子), 通过观测准粒子寿命(即能量传递的速度)可以获得电子-声子耦合强度的大小. 1987年, Allen^[19]提出了一个简单的电子温度弛豫模型, 根据该模型, 假设材料初始温度为 T_L , 激光脉冲到达材料后准粒子达到的瞬时温度为 T_e , 声子特征频率为 $\langle\omega^2\rangle$, 准粒子初始温度变化率 γ_T 与电子-声子耦合强度 λ 的关系可以估算为

$$\gamma_T = \partial T_e / \partial t \cdot \frac{1}{(T_L - T_e)} \approx \frac{3\hbar\lambda\langle\omega^2\rangle}{\pi k_B T_e}. \quad (1)$$

该式最右的表达式忽略了高阶项, 当 T_L 和 T_e 乘积越大时, 高阶项越小, 式(1)越准确. 在材料初始温度不变时, 激光脉冲的能量密度越大, 电子瞬时温度 T_e 就越高, T_L 和 T_e 乘积越大, 因此测量电子-声子耦合强度在较高的激光能流密度下更合适, 更可信.

如式(1)所示, 如果能准确测量初始的温度变化率, 并且已知电子温度和声子的本征频率, 就可以得到电子-声子耦合强度. 在超快光谱实验中, 动力学曲线偏离初始位置的大小 τ 与激发态准粒子温度变化量之间可以认为成正比, 通过超快光谱实验可以

直接观测到快过程的准粒子寿命(τ_e), 从而得到准粒子的初始温度变化率. 电子的温度可通过实验测量材料的比热容系数 γ 、穿透深度 l_s 、反射率 R 以及入射光的能流密度 F 进行计算得出^[20]:

$$T_e = \left\langle \sqrt{T_i^2 + \frac{2(1-R)F}{\gamma l_s} e^{-z/l_s}} \right\rangle. \quad (2)$$

声子的本征频率的取值则比较关键, 直接体现了对超导机理的物理图像的理解, 目前的理解也不尽相同. 声子结构与电子结构一样在能量-动量空间有态密度(density of state)分布, 理论上所有声子结构中的态密度对应的声子均有可能参与超导配对, 但是声子在声子的色散结构里的实际布居则是温度的函数(声子是玻色子, 服从玻色-爱因斯坦统计分布), 可以通过拉曼散射或中子散射等探测出来, 并对(不同声子支上的不同模式的)声子参与超导配对的权重可能产生重要的影响. 图7为通过超快光谱实验数据获得的单层FeSe界面超导体的电子-声子耦合结果.

综上所述, 时间分辨超快光谱可有效地测量量子材料的电子-声子耦合强度, 且是相较而言较为直接的、物理图像清晰的实验方法. 这对于研究高温超导体的超导机理具有重要意义, 有助于辨别电子-声子相互作用是否是高温超导机理里的关键因素.

超快光谱方法已经被应用于包括单层FeSe/SrTiO₃在内的多种高温超导体及其未掺杂母体的电

图7 (网络版彩色) 单层FeSe超导体的电子-声子耦合强度的实验观测, 展示的是观测到的快分量寿命. 其中深色点为直接拟合得到的结果, 浅色点为去卷积后得到的结果, 根据去卷积的结果可以确定电子-声子耦合强度^[3]

Figure 7 (Color online) Electron-phonon coupling strength identification in single-layer FeSe superconductor, the lifetime of the fast component is displayed. In this figure, deep-colored dots are obtained directly from the data fitting; the light-colored dots are the de-convolution results correspondingly. We identify the e-ph coupling strength using the de-convoluted results^[3]

子-声子耦合强度的测量^[3,8,21,22],取得了一些直观的测量结果. 其中,对2FeTe/1FeSe/SrTiO₃界面高温超导体的电子-声子耦合强度的测量如图7所示^[3],图7展示的是该高温超导体的动力学过程的快分量寿命,它在低温下为0.23 ps左右(去卷积结果),其倒数可近似认为是激发态准粒子初始温度衰减的速率. 根据式(1),结合已被报道的参数(声子特征频率,比热容系数,激光穿透深度),可以得到2FeTe/1FeSe/SrTiO₃的电子-声子耦合强度为0.48^[3],这一结果远大于FeSe体材料的电子-声子耦合强度0.16^[8],2FeTe/1FeSe/SrTiO₃和FeSe体材料的超导 T_c 分别为68(−5/+2) K和8 K,二者的超导 T_c 与电子-声子耦合强度之间呈正相关. 这一结果表明,电子-声子耦合很可能在高温超导中起着重要的作用. 其他高温超导体,如SmFeAsO_{0.8}F_{0.2}^[21]和Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})₂As₂^[22]的超快光谱研究结果表明,其超导 T_c 都在50 K以下,电子-声子耦合强度在0.1~0.2左右,也展示了电子-声子耦合强度与超导转变温度之间的正相关性.

2.2 相干态声子

超快光谱可研究高温超导体中作为集体激发态的相干态声子. 激光脉冲入射到样品会使晶格受到扰动,从而激发出多种模式的相干态声子. 根据超快光谱的选择定则对于不同晶格对称性的材料选用特定的偏振几何构型,可以有选择地单独激发特定模式的相干态声子,并能够直接地观测到其随时间演化的过程^[23],得到相干态声子的振幅、频率、寿命、线宽和初相位的准确信息,其中相位信息是其他方法不能得到的(包括拉曼光谱),这些信息在分析声子在高温超导机理等

重要物理问题中能提供有力的依据,在研究声子与电荷、自旋、轨道等自由度的相干相互作用和多重序的互相竞争与共存方面具有其他方法无法替代的作用.

早在1992年,人们就采用超快光谱方法在YBa₂Cu₃O_{7- δ} 薄膜超导体中观察到了两支频率分别为150和120 cm⁻¹的相干态声子^[24],这两支声子模式分别来自于Cu原子和Ba原子沿 c 方向的振动. 其中120 cm⁻¹模式声子(Ba原子)的强度在超导 T_c (~90 K)以下随温度升高而迅速减弱,如图8(a)所示. 不仅如此,在超导 T_c 以下该声子振荡的幅度与准粒子动力学幅度成正比(图8(b)),表明该声子振荡的强度可能与光激发准粒子数量有关.

除了频率较高的光学支声子,较低频率的声学支声子也会与高温超导体的超导态发生相互作用. 通过测量生长在SrTiO₃衬底上的FeTe覆盖层的超快光谱,可以发现一个频率为0.05 THz的声学支声子,如图9(a)所示^[3]. 这个声子模式来自FeTe覆盖层,它给参与超导配对的(例如,有可能是SrTiO₃基底中的)高能光学支声子的衰减提供了一个额外的通道,使得很可能作为配对胶水的高能声子更加容易衰减,从而对超导转变产生了一定程度上的抑制,图9(b)和(c)分别为实空间和动量空间的高能声子衰减示意图. 这解释了为何2FeTe/1FeSe/SrTiO₃超导体系的超导转变温度相比于没有覆盖层时有所降低.

2.3 电荷密度波

对于NbSe₃与TaS₃等准一维材料和铜基超导体(Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} , La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO₄等)等准二维材料,在特定温度下会同时发生晶格畸变和电荷密度

图8 YBa₂Cu₃O_{7- δ} 薄膜超导体中的相干态声子. (a) 两支光学支声子幅度的温度依赖关系; (b) 超导态下Ba原子的相干态声子幅度与动力学幅度的对比^[24]

Figure 8 Coherent phonon in YBa₂Cu₃O_{7- δ} thin film superconductor. (a) Temperature dependence of amplitude of two optical phonons; (b) the comparison of coherent phonon caused by Ba atoms and ultrafast dynamics amplitude^[24]

图9 (网络版彩色)FeTe覆盖层中的相干态声学支声子以及玻色胶水的衰减。(a) 两层FeTe/STO样品的超快动力学过程. 实线为单指数拟合, 提取的相干态声学支声子在下方展示, 插图为傅里叶变换结果. (b) 经过FeSe层的声子衰减通道示意图. 深色波浪代表在STO以及界面的光支声子. 浅色波浪代表FeTe覆盖层中的声学支声子. (c) 对应的 K 空间示意图. 粗箭头表示新的衰减通道, LO, TO和LA分别表示纵向和横向光学支声子以及纵向声学支声子^[3]

Figure 9 (Color online) Coherent acoustic phonon in the FeTe capping layer and the decay of the gluon bosons. (a) Ultrafast dynamics of the 2 UC FeTe/STO sample. Solid curves: Single exponential fittings. The superimposed coherent acoustic phonons are further displayed in the lower panel. Inset: Fourier transformation. (b) Schematic phonon decay tunneling through the FeSe layer. Dark-colored waves: Optical phonons in STO and at the interface. Light-colored waves: Acoustic phonons in the FeTe capping layer. (c) Corresponding K -space schematic diagram. Thick arrows: New channels of relaxation. LO, TO and LA: Longitudinal optical, transverse optical, and longitudinal acoustic phonons^[3]

周期性调制, 这一有别于超导态的基态被称为电荷密度波(charge density wave, CDW).

超快光谱能够在CDW态中激发相干振荡, 由于CDW态与超导相往往是竞争关系, 当超导态消失时, 相干振荡对温度的依赖关系会发生变化. 借助超快光谱方法, Joseph Orenstein研究组^[25]在铜基超导体YBa₂Cu₃O_{6+x}中成功观测到了CDW相干振荡, 如图10(a)所示, 当探测光沿样品晶格的 a 或 b 方向时, 动力学行为不同, 两条准粒子动力学曲线均叠加了一个周期性振荡, 图10(b)为振荡模式的放大结果. 该振荡幅度随温度升高而降低, 初相位在 T_c 以下随温

度变化, 高于 T_c 时则不变(图10(c)), 初相位整体变化量刚好为 π , 如图10(e)所示. 此外, 在 T_c 以下时, 振荡频率随温度升高而升高, 温度高于 T_c 后频率保持不变, 如图10(d)所示. 这一系列结果用超导态和CDW态共存情形下的Ginzburg-Landau模型可以给出解释.

2.4 激光诱导瞬态超导

超快光谱不仅能用于观测高温超导体的超快动力学行为, 还能够主动调控材料的超导性质, 甚至诱导材料产生瞬态超导. 通过化学掺杂的方式来实现对载流子浓度的调控受制于晶格匹配度等因素, 导致电子或空穴的可掺杂浓度范围有限, 且改变掺杂意味着重新生长样品, 无法实现原位研究. 超快光谱可以提供另外一种思路: 利用飞秒激光脉冲激发材料中的基态准粒子, 改变载流子的能量分布, 即光掺杂, 这等效于改变样品的元素掺杂情况. 与改变元素掺杂比例的方法相比, 激光的能量密度可以连续调节, 可以实现对样品的连续可调的瞬态掺杂, 且掺杂浓度范围更宽广.

超快激光除了可以实现光掺杂, 还可以调控电荷自由度^[26]、晶格自由度^[27]、自旋自由度^[28]、轨道自由度^[29]. 目前国际上在主动通过激光进行诱导产生瞬态超导方面已经取得了显著的成果. 2011年, 德国的Andrea Cavalleri研究组^[30]利用中红外飞秒脉冲调控非超导的La_{1.675}Eu_{0.2}Sr_{0.125}CuO₄中的条纹相, 成功地在样品中观察到了瞬态超导迹象, 如图11所示^[30]. 利用中红外激发-太赫兹探测的方法, 可以观测到不同时间延迟下的太赫兹反射谱. 在时间延迟为5 ps时, 可以观察到反射谱的强度在频率为60 cm⁻¹时突然降低, 出现了明显的截断现象(图11(b)), 而这正是超导体红外吸收光谱的典型特征.

除了La_{1.675}Eu_{0.2}Sr_{0.125}CuO₄材料, 激光诱导的高温超导迹象在YBCO^[31]和K₃C₆₀^[32]中也被观测到, 这证明激光诱导瞬态超导现象的确存在, 超导现象能够由超快激光诱导实现, 不太可能是赝能隙等假象. 这一研究成果表明, 超快光谱不仅是单纯的测量方法, 还可以作为调控强关联体系量子态的手段应用到高温超导研究中.

3 新的超快光谱探测手段

超快光谱具有多种探测手段, 除了应用最广泛

图 10 (网络版彩色)YBa₂Cu₃O_{6+x}超导体中的CDW振荡。(a) 探测光偏振方向沿样品的*a*轴(浅色曲线)或*b*轴(深色曲线)时对应的动力学曲线(15 K); (b) 提取出来的振荡分量; (c) 振荡对温度的依赖关系; (d, e) 振荡的频率以及初相对温度的依赖关系^[25]

Figure 10 (Color online) CDW oscillation in YBa₂Cu₃O_{6+x} superconductor. (a) The dynamics at 15 K with the probe beam polarized parallel to the crystallographic *a* axis light-colored curve and *b* axis deep-colored curve; (b) oscillation components; (c) temperature dependence of the oscillation; (d, e) temperature dependence of the frequency and initial phase^[25]

图 11 (网络版彩色)铜基材料中激光诱导的瞬态超导现象。(a) La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_{*x*}CuO₄ 的相图示意。掺杂度为 0.125 时, 一个静态的电荷和自旋的调制(即条纹相)出现在平面内。该条纹相(左插图)与低温四角畸变有关, 在该畸变中氧八面体是倾斜的(右插图)。弧形虚线表示 La_{2-x}Sr_{*x*}CuO₄ 型化合物的超导边界, 在该化合物中低温四角结构调制相对不那么明显; (b) 瞬时归一化到静态反射率的 LESCO_{1/8} 的 *c* 轴反射率^[30]

Figure 11 (Color online) Laser-induced transient superconducting phenomena in cuprate. (a) Schematic phase diagram for La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_{*x*}CuO₄. At *x*=0.125 doping, a static 1D modulation of charges and spins, the stripe state, emerges in the planes. This stripe phase (left inset) is associated with a LTT distortion, in which the oxygen octahedra in the crystal are tilted (right inset). The cambered dashed curve marks the boundary for superconductivity in compounds of the type La_{2-x}Sr_{*x*}CuO₄, in which the LTT structural modulation is less pronounced; (b) transient *c*-axis reflectance of LESCO_{1/8}, normalized to the static reflectance^[30]

的可见光及近红外超快光谱外, 还包括太赫兹泵浦-探测、共振非弹性X光散射、超快ARPES(angle-resolved

photoemission spectroscopy)等等。这些方法在不同的能量尺度研究上, 在电子、晶格的动量分辨研究上各

有优势,可以根据不同的科学问题而采用合适的实验手段.

3.1 太赫兹超快光谱

太赫兹光是频率介于微波波段和红外波段之间的电磁波,其频率范围通常指0.3~3 THz. 太赫兹超快光谱手段的出现和应用只是在最近10~20年,近年逐渐在凝聚态物理的前沿研究中得到了重视,这主要是由于太赫兹光谱在凝聚态物质(特别是超导、强关联、拓扑、2D等量子材料)的研究方面具有许多的优势:(1) 与可见光和近红外光不同,太赫兹对应的光子能量在meV量级,这使得太赫兹激光可以直接通过单光子共振吸收的电偶极量子跃迁来研究超导能隙、赝能隙、拓扑量子态狄拉克锥等的物理性质^[33];(2) 太赫兹光子能量很低不会对材料内部结构造成损坏,已在成像方面有成熟的应用;(3) 太赫兹在时间分辨超快光谱领域具有近红外超快光谱所具有的许多优势^[1];(4) 由于能够实现共振吸收,可以对上述量子材料体系进行激光量子调控,形成激光诱导的特殊量子态;(5) 在晶格探测和调控领域,研究红外活性的声子模式,与可见光波段超快光谱的拉曼活性声子模式形成互补,提供更全面的物理图像.

3.2 超快角分辨光电子能谱

超快光谱具有超高的时间分辨率,而角分辨光电子能谱ARPES可以实现电子态的动量分辨和能量分辨. 将超快光谱和ARPES结合起来,可实现时间-动量-能量分辨的全方位电子结构的观测,借助超快脉冲激光的激发,使得超快光谱方法拓展至能够观测更加全面的电子结构信息,同时还能使ARPES测量到费米面以上的能级,这极大地拓展了ARPES的研究范围.

3.3 X光超快光谱

X光超快光谱具有多种形式. 其中:(1) 共振非弹性X光散射(resonant inelastic X-ray scattering, RIXS) 可以看作是X光波段的Raman散射,所不同的是其利用了内层电子的共振吸收. 由于X光波矢可以与晶格倒格矢相比,该方法能够给出晶格自由度(以及磁自由度)的能量-动量色散关系. 通过RIXS方法在 La_2CuO_4 中观察到了集体磁模式^[34],如图12所示. 通过测量反射光X射线可确定波矢为 $q_{||}$ 的激发模式对应的能量,发现LCO中存在一支磁激发模式(图12(c)).

与其他的研究手段相比,RIXS方法受限于信号强度只能利用同步辐射光源进行实验,但探测的能量范围广泛,可以探测电荷转移和长程磁振子激发等过程^[35]. 能够实现声子、磁振子等的动量分辨是RIXS在高温超导研究领域的特色,在时间分辨方面目前则受限于同步辐射光源.(2) 是时间分辨的X光衍射,它可以实时地给出晶格自由度的衍射成像,对于理解高温超导体的动态的结构,特别是进行兼具时间分辨-动量分辨的测量具有重要的意义,这种方法由于可以使用桌面超快X光源而不受时间分辨的局限.

3.4 超快透射电子显微镜

透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)可以观察样品表面纳米级别的空间形貌,在许多领域中都有重要应用. 将超快光谱技术与TEM结合起来,就可以成功观测样品的形貌和对称性随时间的演化.

超快TEM在微观尺度上观察材料的溶解、马氏体相变、表面态结构相变,还能够研究不同相之间的相互作用、相边界的变化. 这些在超导体的动态集体行为的研究方面也将发挥重要的作用.

3.5 时间分辨红外近场扫描光学显微镜及时间分辨扫描隧道显微镜

事实上,将红外波段的激光与近场扫描光学显微镜(scanning nearfield optical microscope, SNOM)相结合本身就极大地拓展了SNOM的可观测范畴,对超导强关联体系的相变中形成的有序相取得了一些成功的观测结果. 如果结合时间分辨特色,实现兼具飞秒级时间分辨-微米级空间分辨的技术能力,则有助于研究一系列对应的物理现象. 此外,也有将超快激光器和扫描隧道显微镜(scanning tunnel microscope, STM)相结合的尝试,努力实现飞秒级时间分辨-亚原子级空间分辨的努力,并获得隧道谱;由于受限于脉冲激光对针尖-样品结的周期调制,该努力目前仍面临巨大的挑战,尽管纯电学脉冲的STM目前取得了一定的成功应用,但是时间分辨fs-STM仍然是一个充满希望和挑战的方向.

4 展望

4.1 超快光谱对高温超导体的研究现状

超快光谱方法已经被应用于铜基、铁基、以及界

图 12 (网络版彩色)LCO中的磁激发模式的能量-动量分辨研究. (a) 实验布局构型以及第一布里渊区的倒易空间示意图(最右侧图正中间的水平粗线); (b) 当 $q_{\parallel}=1.85$ 时对LCO谱的分解: 弹性峰(A)和单磁振子峰(B), 多磁振子峰(C)以及光学支声子峰(D), 插图为 L_3 吸收谱, 箭头表示激发能量; (c) 通过RIXS方法和非弹性中子散射测量得到的单磁振子分布^[34]

Figure 12 (Color online) Momentum-energy resolution investigation of magnetic excitation mode in LCO. (a) Layout of the experimental setup and indication of the reciprocal space region (thick line at the center in the rightmost figure) spanned inside the first Brillouin zone; (b) decomposition of the LCO spectrum at $q_{\parallel}=1.85$: elastic (A) and single magnon peaks (B); multiple magnon (C) and optical phonons (D) spectral features. In the inset the L_3 absorption spectrum, the arrow indicates excitation energy; (c) single magnon dispersion determined by RIXS and by inelastic neutron scattering^[34]

面超导体等高温超导体体系的超导机理研究中. 通过超快光谱实验, 超导 T_c 、超导能隙、电子-声子耦合强度等在这些非常规超导体体系里被观测到, 在载流子超快动力学、相干态声子探测、激光诱导的特殊量子态方面也都有进展, 已经完成了初步应用尝试的阶段, 证明在直接理解高温超导机理或区分辨别超导与其他有序相等方面有或多或少的或关键或辅助的作用, 充分展示了其作为一个综合而丰富的实验手段, 胜任于高温超导机理研究乃至激光量子调控超导研究, 是高温超导研究的一个重要的强有力的实验手段^[36].

4.2 超快光谱研究高温超导体的挑战和机遇

由于高温超导体的复杂性和超快光谱方法的丰富性, 准确预言此学科的进一步发展方向本身就具有挑战. 虽然对于科学突破较难预见, 但是可以预期

超快光谱在高温超导体体系的玻色型集体激发态的研究、激光诱导的超导、新的超快光谱探测手段、赝能隙及多自由度有序相、新的超导体体系(包括材料和结构)研究等方面将有持续的进展. 相比于之前约30年的摸索和尝试, 实际上在上述5个方面的研究才刚刚开始, 不但其发展是可持续的, 而且其进展必将推动“高温超导体的超快光谱学”领域继续(以可预见的方式)发展至少30年, 并明显地达到一个新的高度和阶段. 在此过程中, 超快光谱研究有望(以不可预见的方式)给高温超导研究带来突破、并进而对凝聚态物理研究(诸如演生现象、非单粒子图像的物理、固体的激光量子调控等)产生深刻的影响. 大约30年后, 待上述几个方面有明显进展之时, 该学科才进入第二阶段, 才能算作相对成熟. 现在看, 此时发展这一学科正当其时, 将大有可为.

参考文献

- 1 Zhao J M. Ultrafast spectroscopy and its application in condensed matter physics (in Chinese). *Physics*, 2011, 40: 184–193 [赵继民. 超快光谱技术及其在凝聚态物理研究中的应用. *物理*, 2011, 40: 184–193]
- 2 Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, et al. Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO₃. *Chin Phys Lett*, 2012, 29: 037402
- 3 Tian Y C, Zhang W H, Li F S, et al. Ultrafast dynamics evidence of high temperature superconductivity in single unit cell FeSe on SrTiO₃. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 107001
- 4 Stevens C J, Smith D, Chen C, et al. Evidence for two-component high-temperature superconductivity in the femtosecond optical response of YBa₂Cu₃O_{7- δ} . *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 2212–2215
- 5 Thomas T N, Stevens C J, Choudhary A J S, et al. Photoexcited carrier relaxation and localization in Bi₂Sr₂Ca_{1-y}Y_yCu₂O₈ and YBa₂Cu₃O_{7- δ} : A study by femtosecond time-resolved spectroscopy. *Phys Rev B*, 1996, 53: 12436–12440
- 6 Kusar P, Demsar J, Mihailovic D, et al. A systematic study of femtosecond quasiparticle relaxation processes in La_{2-x}Sr_xCuO₄. *Phys Rev B*, 2005, 72: 014544
- 7 Mertelj T, Kabanov V V, Gadermaier C, et al. Distinct pseudogap and quasiparticle relaxation dynamics in the superconducting state of nearly optimally doped SmFeAsO_{0.8}F_{0.2} single crystals. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 117002
- 8 Luo C W, Wu L H, Cheng P C, et al. Quasiparticle dynamics and phonon softening in FeSe superconductors. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 257006
- 9 Chia E E M, Talbayev D, Zhu J X, et al. Ultrafast pump-probe study of phase separation and competing orders in the underdoped (Ba,K)Fe₂As₂ superconductor. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 027003
- 10 Gong Y, Lai W, Nosach T, et al. Distinct quasiparticle relaxation dynamics in an electron-doped superconductor, BaFe_{1.9}Ni_{0.1}As₂. *New J Phys*, 2010, 12: 123003
- 11 Mertelj T, Stojchevska L, Zhigadlo N D, et al. Normal state bottleneck and nematic fluctuations from femtosecond quasiparticle relaxation dynamics in Sm(Fe,Co)AsO. *Phys Rev B*, 2013, 87: 174525
- 12 Fischer Ø, Kugler M, Maggio-Aprile I, et al. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors. *Rev Mod Phys*, 2007, 79: 353–419
- 13 Demsar J, Podobnik B, Kabanov V V, et al. Superconducting gap Δ_c , the pseudogap Δ_p , and pair fluctuations above T_c in overdoped Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7- δ} from femtosecond time-domain spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 4918–4921
- 14 Lin K H, Wang K J, Chang C C, et al. Observation of pseudogaplike feature above T_c in LiFeAs by ultrafast optical spectroscopy. *Phys Rev B*, 2014, 90: 174502
- 15 Pan S H, Hudson E W, Ma J, et al. Imaging and identification of atomic planes of cleaved Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} by high resolution scanning tunneling microscopy. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 58–60
- 16 Renner C, Fischer Ø. Vacuum tunneling spectroscopy and asymmetric density of states of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} . *Phys Rev B*, 1995, 51: 9208–9218
- 17 Torchinsky D H, Chen G F, Luo J L, et al. Band-dependent quasiparticle dynamics in single crystals of the Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ superconductor revealed by pump-probe spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 027005
- 18 Segre G P, Gedik N, Orenstein J, et al. Photoinduced changes of reflectivity in single crystals of YBa₂Cu₃O_{6.5} (Ortho II). *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 137001
- 19 Allen P B. Theory of thermal relaxation of electrons in metals. *Phys Rev Lett*, 1987, 59: 1460–1463
- 20 Boschetto D, Gamaly E G, Rode A V, et al. Small atomic displacements recorded in Bismuth by the optical reflectivity of femtosecond laser-pulse excitations. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 027404
- 21 Mertelj T, Kusar P, Kabanov V V, et al. Quasiparticle relaxation dynamics in spin-density-wave and superconducting SmFeAsO_{1-x}F_x single crystals. *Phys Rev B*, 2010, 81: 224504
- 22 Mansart B, Boschetto D, Savoia A, et al. Ultrafast transient response and electron-phonon coupling in the iron-pnictide superconductor Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂. *Phys Rev B*, 2010, 82: 024513
- 23 Merlin R. Generation coherent THz phonons with light pulses. *Soli Stat Commun*, 1997, 102: 207–220
- 24 Albrecht W, Kruse T, Kurz H. Time-resolved observation of coherent phonons in superconducting YBa₂Cu₃O_{7- δ} thin films. *Phys Rev Lett*, 1992, 69: 1451–1454
- 25 Hinton J P, Koralek J D, Lu Y M, et al. New collective mode in YBa₂Cu₃O_{6+x} observed by time-domain reflectometry. *Phys Rev B*, 2013,

88: 060508

- 26 Wu Y L, Wu Q, Sun F, et al. Emergence of electron coherence and two-color all-optical switching in MoS₂ based on spatial self-phase modulation. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 11800–11805
- 27 Sun F, Wu Q, Wu Y L, et al. Coherent helix vacancy phonon and its ultrafast dynamics waning in topological Dirac semimetal Cd₃As₂. *Phys Rev B*, 2017, 95: 235108
- 28 Zhao J M, Bragas A V, Lockwood D J, et al. Magnon squeezing in an antiferromagnet: Reducing the spin noise below the standard quantum limit. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 107203
- 29 Polli D, Rini M, Wall S, et al. Coherent orbital waves in the photo-induced insulator–metal dynamics of a magnetoresistive manganite. *Nat Mater*, 2007, 6: 643–647
- 30 Fausti D, Tobey R I, Dean N, et al. Light-induced superconductivity in a stripe-ordered cuprate. *Science*, 2011, 331: 189–191
- 31 Kaiser S, Hunt C R, Nicoletti D, et al. Optically induced coherent transport far above T_c in underdoped YBa₂Cu₃O_{6+ δ} . *Phys Rev B*, 2014, 89: 184516
- 32 Mitrano M, Cantaluppi A, Nicoletti D, et al. Possible light-induced superconductivity in K₃C₆₀ at high temperature. *Nature*, 2016, 530: 461–464
- 33 Prasankumar R P, Taylor A J. *Optical Techniques for Solid-state Materials Characteration*. Florida: CRC Press, 2012
- 34 Braicovich L, van den Brink J, Bisogni V, et al. Magnetic excitations and phase separation in the underdoped La_{2-x}Sr_xCuO₄ superconductor measured by resonant inelastic X-ray scattering. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 077002
- 35 Zhou K J, Ding H. Resonant inelastic X-ray scattering—Introduction of a novel spectroscopic technique (in Chinese). *Physics*, 2010, 39: 324–330 [Zhou K J, 丁洪. 共振非弹性 X 射线散射——一种新型的 X 射线谱学探测方法的介绍. *物理*, 2010, 39: 324–330]
- 36 Orenstein J. Ultrafast spectroscopy of quantum materials. *Phys Today*, 2012, 65: 44–50

Summary for “高温超导体的超快光谱学”

Ultrafast optical spectroscopy of high-temperature superconductors

WU Qiong, TIAN YiChao, WU YanLing & ZHAO JiMin *

Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

* Corresponding author, E-mail: jmzhao@iphy.ac.cn

The mechanism of high-temperature superconductivity is still an unsolved mystery in physics, and it is the “pearl in the crown” of condensed matter physics. Among the numerous optical methods investigating superconductors, ultrafast spectroscopy is one of the most exquisite methods and the most powerful control means. It can interact with superconductors in all the charge, lattice, spin and orbital degrees of freedom. It can probe the excited state of superconductors. It can uniquely realize investigations of the ultrafast processes of quasiparticles, the coherence control of lattices, electron-phonon coupling strength, and the interface superconductivity. Here we briefly review the ultrafast optical spectroscopy (especially the ultrafast dynamics) investigations of high temperature superconductors, with concrete examples. Particularly, we demonstrate the unique virtues of this experimental method in the observation and realization of quasiparticle excited states, bosonic coherent states, laser-induced superconductivity, and interface superconductivity. We give the prospect of this area at the end. The complexity, profundity and serendipity of superconductivity quite much root in its bridging between both fermions and bosons in the condensed matters—a solid universe. Ultrafast spectroscopy can probe both the electrons and bosonic collective elementary excitations, thus making it feasible for revealing the superconducting mechanism. The time-resolved measurements provide direct evidences of the superconducting Bose-Einstein condensate and clues to distinguish it from the pseudogaps, charge density waves, spin density waves, etc. Delicate ultrafast spectroscopy investigations can also yield testifying information on the gap symmetry, including whether there is a nodal line in the system. The electron-phonon coupling constant can be obtained by directly observing the quasiparticle relaxation, which usually occurs at picosecond scales and marks the rate of energy transferring among carriers and phonons—a direct reflection of electron-coupling strength. The unique way of generating and detection coherent phonons in a solid adds another way of looking into the lattice behavior in a superconductor—if it is phonon glue, which mode plays the major role? The aforementioned methods have been used to study all the cuprates, iron-based superconductors, and interface single-layer superconductors. Furthermore, ultrafast laser pulse can act as a natural controlling tool. It is known photo-doping can be more efficient than chemical doping in some situations, but more dramatically, ultrafast light pulses can induce superconducting phenomenon in a non-superconducting system with even room temperature T_c . Since the superconducting feature occurs and evolves in picoseconds, this transient superconductivity can only be observed using ultrafast spectroscopy. This excited state superconductivity is a concrete example of the importance of excited state in superconductivity investigation. The accessibility for ultrafast spectroscopy to excited states (non-equilibrium quantum states) making it an exceptionally feasible experimental means among the all in such investigations. Currently, ultrafast spectroscopy is extending to the THz and mid-IR range to resonantly probe the narrow gaps or phonon excitation, to the X-ray range (RIXS) to achieve momentum-resolved information of bosonic excitations, to adding angle-resolved photoemission spectroscopy to access the momentum-resolved electronic features, to adding Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Tunnel Microscope (STM) or Scanning Nearfield Optical Microscope (SNOM) for spatially-resolved properties, etc. We foresee that ultrafast spectroscopy of superconductors is going to be mature area in 30 years. During this period, it is going to proceed in a foreseeable way marked by the aforementioned science problems and physics techniques, and in an un-foreseeable way marked by novel exciting results.

high-temperature superconductivity, ultrafast dynamics, ultrafast spectroscopy, excited state, coherent state

doi: 10.1360/N972017-00816