超导材料的超快光谱研究

齐静波^{1,2*}

1. 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054;

2. 电子科技大学广东电子信息工程研究院, 东莞 523808

*联系人, E-mail: jibqi@uestc.edu.cn

收稿日期: 2020-10-11; 接受日期: 2020-11-26; 网络出版日期: 2021-03-12

国家自然科学基金(编号: 11974070, 11734006)、广东东莞市核心技术攻关前沿项目(编号: 2019622101004)和中国科学院交叉创新团队资助

摘要 电子、晶格、自旋和轨道微观自由度对超导材料的宏观特性起到至关重要的作用。在超导体中, 特别是非常规超导材料, 这些自由度衍生出具有不同能量尺度的玻色激发和有序态。前者如声子、磁振子、电荷密度波、自旋密度波、自旋涨落、向列涨落等; 后者如超导态、赝能隙态、向列相、反铁磁/铁磁等。前者与后者的形成密切相关。尤其是, 不同的玻色激发在频域内纠缠在一起彼此相互作用, 同时又与电子(或准粒子)耦合, 构建出复杂而又丰富的平衡态和非平衡态物理过程。超快光谱技术的独特性在于具有宽能量范围和高时间分辨率的特点, 利用光(电磁波)与超导材料相互作用中的线性和非线性响应, 可以共振或非共振地探测与调控这类材料中的准平衡或非平衡态动力学属性。因为桌面超快光谱系统功能全面且具有很大的灵活性, 它不仅被应用于超导体, 而且被广泛应用于其他各种无机和有机材料。由于非平衡态理论, 特别是与关联电子体系相关的, 目前还处在快速发展的阶段, 所以本综述主要介绍了常用的桌面超快光谱技术和目前被广泛使用的相关分析理论, 聚焦于讨论超导材料中超快光谱实验数据涌现出来的一些普适性趋势及进展。所涉及的超导材料包含了常规超导体、铜氧化物超导体、铁基超导体和重费米子超导体。

关键词 超快光谱, 泵浦-探测, 超导材料, 非平衡态**PACS:** 74.25.Gz, 74.25.Dw, 74.40.+k, 74.70.Ad, 74.70.Tx, 74.72.-h, 78.47.+p

1 引言

自从第一个超导体的发现至今, 对该类材料的研究已经持续了100多年。该方向的研究主要在三个方向: 追寻新的超导材料并努力提高超导温度、超导机制的探索和超导材料的应用。这三个方向都离不开材料的基本物性测量, 常规的技术包括电

输运和热输运(含磁场下)、光谱(含傅里叶光谱、拉曼光谱等)、扫描隧道谱、中子散射、光电子能谱、核磁共振谱等。这么多的实验技术虽然测量的物理量各不相同, 但它们有一个共性, 即测量需要的时间或外加环境变量(如电场、磁场、温度、应力)的时间都远远大于超导材料内部各个微观自由度(包括电荷、自旋、轨道和各种激发)的相互作用时间(可

引用格式: 齐静波. 超导材料的超快光谱研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 047404Qi J. Ultrafast optical spectroscopy of superconducting materials (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 047404, doi: [10.1360/SSPMA-2020-0399](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0399)

达飞秒量级, $1\text{ fs}=10^{-15}\text{ s}$), 从而测得的物理量反映的物理性质都处于所谓的平衡或准平衡状态, 能用常规的统计力学方法处理. 因此相应的技术手段也可归为平衡态或准平衡态的测量技术.

其中, 光谱手段在材料的研究中扮演着非常重要的角色, 通过光与物质的相互作用过程, 它可以用来揭示材料的电子能带结构、电子(或准粒子)与各种激发的相互作用等特性^[1-3]. 除此之外, 扩展的光谱技术可以更进一步获得所研究材料的非平衡态和非线性过程信息. 因为在固体中光激发能够产生非平衡态的准粒子分布, 这些准粒子随后会与其他的光色激发产生复杂且超快的能量交换或弛豫过程. 基于超短脉冲激光($\sim 10\text{--}100\text{ fs}$)的时间分辨超快光谱技术是一种非常强大的探测手段, 通过其探测到的准粒子超快弛豫和输运动力学过程, 能有力地揭示材料中很多新奇的现象. 更为特殊的是, 超短激发光脉冲或电磁波脉冲的能量可变, 当调节到某个集合激发能量时, 会共振激发该模式, 从而可能瞬间地改变与该模式相关的物理属性, 宏观上产生不稳定或稳定的中间态, 因而超快光谱技术又可作为一种独特的调控技术.

超导材料属于关联电子体系. 根据超导理论, 可把超导材料分为两类: 常规超导体和非常规超导体. 前者可以用Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)理论来描述, 声子作为媒介导致电子配对, 形成所谓的s波超导体. 后者, 处于超导态时, 费米面的情况一般是各向异性的, 具体物理机理非常复杂, 目前还没有得到完全的理论解释. 非常规超导体的复杂主要体现在该类体系中具有各种微观自由度和激发模式的相互作用^[1-3], 它们的能量尺度大多接近或类似, 因此在频域内交织在一起, 既有共存又有竞争. 宏观超导态的出现既有可能是它们之间相互平衡的结果, 也可能是某一个因素起决定作用的结果.

为此, 超快光谱技术应用于超导材料体系的一个重要目标就是剥离出不同自由度、不同相互作用的动力学过程和它们对超导态形成的贡献. 如果能实现相干调控引导某类自由度和相互作用使得体系趋于我们所预期的超导态, 那将是革命性的发现. 本文主要讨论利用超快光谱进行超导物性探测的相关研究, 但也涉及一些有序态超快调控的问题, 研究

对象覆盖了BCS 超导体、铜氧化物超导体、铁基超导体和重费米子超导体.

本文组织结构如下: 第2章介绍基于泵浦-探测原理的常用桌面超快光谱实验技术, 第3章给出几个用来理解相关实验数据的常用理论工具: 有效温度模型、Rothwarf-Taylor模型和安德森赝自旋进动(Anderson Pseudospin Precession)模型, 第4章具体给出截至目前在各种超导体系中超快光谱的实验发现, 第5章给出对该方向的总结和展望.

2 时间分辨的超快光谱技术

时间分辨的超快光谱技术是基于泵浦-探测原理的测量技术, 用于探索材料中的各种微观自由度在飞秒到纳秒($1\text{ ns}=10^{-9}\text{ s}$)尺度内的超快动力学过程(原理图1). 一般工作方式是先利用较强泵浦光脉冲激发样品, 然后通过精确可调的延时(t)弱探测光脉冲来研究样品由激发态回到平衡态的弛豫过程. 依赖于具体材料和泵浦光能量, 激发过程包含带间(Interband)和带内(Intraband)跃迁过程, 产生的非平衡态电子(准粒子)可以远离费米面, 也可以在费米面附近. 弛豫动力学过程会涉及各种光色激发, 如声子、磁振子、电荷密度波(Charge Density Wave, CDW)、自旋密度波(Spin Density Wave, SDW)等. 在时域内的演化过程中, 准粒子既有非热分布(Nonthermal Distribution), 也有准平衡热分布(Quasithermal Distribution). 这些过程都会导致材料的介电常数($\tilde{\epsilon}(\omega, t)$)和电导率($\tilde{\sigma}(\omega, t)$)在频域和时域内产生变化, 从而反射率和透射率等参数也产生相应的变化, 最后到达探测器的探测光携带样品的非平衡态(随时间演化的)信息就可以被测量到.

这里的泵浦和探测光脉冲, 更准确的讲是相干电磁波脉冲, 其脉冲时间宽度一般为飞秒至皮秒($1\text{ ps}=10^{-12}\text{ s}$)量级, 能量尺度可以从毫电子伏特(meV)至千电子伏特(keV). 因为本文主要关注桌面光源系统, 所以能量集中在meV到eV这个量级范围内, 即太赫兹($1\text{ THz}=10^{12}\text{ Hz}$)至浅紫外波段. 所以这里我们不讨论超快X射线光谱^[4]、超快角分辨电子能谱^[5]和超快电子衍射^[6]. 下面分别具体介绍桌面系统中各个波段或能量尺度下的实验技术.

图 1 (网络版彩图)超快泵浦-探测光谱技术的原理图. 利用该技术可得到材料中很多微观自由度的动力学信息

Figure 1 (Color online) Schematic picture for the ultrafast optical spectroscopy based on the pump-probe scheme. This technique can microscopically help to obtain the dynamical properties of the different degrees of freedom in various material systems.

2.1 光学泵浦-光学探测

光学泵浦-光学探测(Optical Pump-Optical Probe, OPOP)是最常见的超快光谱技术, 其中泵浦和探测光脉冲的波长一般位于 $\sim 400\text{ nm}$ – $8\text{ }\mu\text{m}$, 对应光子能量 $\approx 150\text{ meV}$ – 3 eV . 它还可以细分为: 单色OPOP、双色OPOP、光学泵浦-连续白光(Continuum White-Light)探测技术. 由于量子力学的不确定原理决定了飞秒激光脉冲不可能是严格意义上的单色(即单频率或单波长), 而是一般具有几纳米到几十纳米的不等带宽. 所以这里的“单色”是代表泵浦和探测脉冲的中心波长一样, 反之“双色”就代表中心波长不一样. “连续白光”代表探测脉冲在频域里相对泵浦脉冲非常宽(如带宽可跨几百纳米到微米量级).

这一技术中, 用泵浦光脉冲激发样品, 探测脉冲测量其引起的光反射率($\Delta R(t)$)、透射率($\Delta T(t)$)或极化($\Delta\Theta_{K,F}$)随时间的变化. 最后关于光极化部分的测量, 即极化偏转或椭圆率测量, 也称之为时间分辨的磁光克尔(Kerr Effect)或法拉第效应(Faraday Effect)测量.

典型的OPOP光路图如图2所示. 飞秒激光脉冲从激光器中出射后, 经过分光镜分为两束: 一束为

泵浦光, 一束为探测光, 后者光强通常比前者至少小一个量级. 泵浦光对样品进行激发使其处于非平衡态, 探测光探测样品在被激发处 ΔR (或 ΔT)随时间的演化. 两脉冲之间的延时通过位移延迟平台实现, 以探测样品表面受泵浦后不同时刻的状态. 由于延迟平台的精度通常可以达到亚微米, 探测的时间分辨率可以达到飞秒级. 一般而言, 由泵浦光激发引起的光信号的相对变化很小, 如通常 $\Delta R/R$ 或 $\Delta T/T < 10^{-2}$. 为了提高信噪比, 一般采用两种方法: 锁相放大和Boxcar积分.

锁相放大技术中, 为得到足够高的信噪比, 需要对泵浦激光光束进行强度或极化的调制. 最常见的强度调制通过机械调波盘(或称斩波器), 一般调制频率可高达几千赫兹. 对于重频为千赫兹(kHz)的激光放大器(Ultrafast Amplifier)系统, 该频率已经足够. 但对于高重频兆赫兹(MHz)级的激光振荡器(Ultrafast Oscillator)系统, 利用高频声光调制(Acousto-Optic Modulation)、光弹调制(Photoelastic Modulation)或电光调制(Electro-Optic Modulation)可轻松地把调制频率提高到几十kHz到几MHz来压制低频噪声, 从而进一步提高系统信噪比. 在图2中, 经过调制后的泵浦光强度幅值会变为一个已知频率的交流信号(图中为方波).

由于光的中心波长连续可调, 其扩展性和灵活性更大.

连续白光在实验中一般是利用800 nm的飞秒激光激发蓝宝石产生($\sim 450\text{--}1400\text{ nm}$). 但因为产生这类白光需要的单脉冲能量比较高, 所以光学泵浦-连续光探测技术都基于放大器系统. 另外, 在 $\Delta\Theta_{K,F}(t)$ 的测量中, 光路基本没有大的变化, 只需要把探测光分离出两束正交偏振的分量, 通过探测两分量的差值(Balanced Photodetection)就可判断椭圆偏率或者偏振方向的变化. 这种设计的优势在于可以消除激光功率不稳定所带来的偏差, 进一步提高信噪比.

2.2 光学泵浦-太赫兹探测

在OPOP里, 若将探测脉冲换成ps或sub-ps时间尺度的太赫兹脉冲, 就转换成为光学泵浦-太赫兹探测光谱(Optical Pump-THz Probe Spectroscopy, OPTP), 见示意图4. 通常所谓的太赫兹是指频率介于 $0.1\text{--}10\text{ THz}$ (波长 $30\text{--}3000\text{ }\mu\text{m}$)之间的电磁波, 对应的能量范围 $\sim 0.4\text{--}40\text{ meV}$. 用它不但能探测常规材料费米面附近的载流子动力学过程, 而且因为其能量尺度与关联电子材料中的很多玻色激发和序参

量的能量接近(如声子、电荷密度波、自旋密度波、超导能隙等), 所以还可用来探测这些物理量及其衍生物性随时间变化的情况. 利用桌面飞秒光脉冲就可产生非常稳定的宽带太赫兹脉冲, 目前主要可利用光导天线(THz Antenna)^[7]、非线性晶体(GaP, ZnTe, LiNbO₃等)^[8–10]和近期涌现出的自旋电子学太赫兹源(Fe/Pt, Co/Pt, CoFeB/Pt等)^[11,12].

图4(a)为典型的OPTP装置示意图, 其中出射的激光被分为三束: 泵浦光、探测光和THz激发光. 后两者为核心部分, 可合称为太赫兹时域光谱(THz Time-Domain Spectroscopy). THz激发光聚焦在THz源上(图中为Co/Pt)产生广角的太赫兹脉冲. 其通过离轴抛物镜组聚焦到样品, 透过样品后再次聚焦到探测晶体上(图中为ZnTe晶体), 与探测光脉冲重合. 由于太赫兹脉冲的能量比较低, 它很难通过光电探测器直接得到, 一般依靠非线性晶体(GaP, ZnTe等)的二向色性(Dichroism)来间接探测. THz 脉冲引起探测晶体在近红外波段的二向色性比率发生改变. 感受到这一改变的探测光透过晶体后被平衡探测器探测到. 由于二向色性比率的改变正比于THz电场强度, 连续变化探测脉冲与THz激发光之间的时间差(t_{gate})就可以测得完整的

图 4 (网络版彩图) (a) 超快光学泵浦-太赫兹探测技术的典型装置图. (b) 自旋电子学太赫兹源Co/Pt中测到的时域和频域太赫兹谱

Figure 4 (Color online) (a) Typical setup for the optical pump-THz probe spectroscopy. (b) Time-domain and frequency-domain THz signals for the Co/Pt THz emitter.

时域内THz透射谱(图4(b)上), 以及傅里叶变换后的对应频谱(图4(b)下).

太赫兹时域光谱的一大优势在于可以绕过Kramers-Kronig关系得到薄膜样品的复电导率与介电常数. 我们将太赫兹波透过样品在频域内的透射率(T_{sample})除以仅有衬底时的太赫兹透射率(参考信号, T_{ref}), 得到样品在频域内的复透射率. 对于长在厚衬底的纳米薄膜样品, 复透射率与复电导之间存在如下关系^[13]:

$$\tilde{T}(\omega) = \frac{E_{\text{sample}}}{E_{\text{ref}}} = \left[\frac{1+n}{1+n+Z_0\tilde{G}(\omega)} \right] e^{i\Phi_s}, \quad (1)$$

其中 Φ_s 是薄膜厚度产生的相位, n 是衬底折射率, $Z_0=377 \Omega$ 是真空电阻, $\tilde{G}_{xx} = G'_{xx} + iG''_{xx}$ 是薄膜的有效复电导率. 单位厚度的电导率为 $\tilde{\sigma}_{xx} = \tilde{G}_{xx}/d$, 其中 d 是薄膜厚度. 复介电常数与电导率之间的关系为 $\tilde{\epsilon}_{xx} = 1 + \frac{4\pi i \tilde{\sigma}_{xx}}{\omega}$.

光泵浦脉冲经过延时后聚焦在样品表面, 泵浦产生非平衡态. 若将探测光脉冲的光程固定在时域THz信号的某个时间 t_{gate} , 连续变化泵浦光与THz激发光的相对时间(t_{pp})就能连续探测到泵浦光激发样品引起的非平衡态太赫兹信号; 若将泵浦光与THz激发光的相对时间(t_{pp})固定, 连续变化 t_{gate} , 则得到在不同 t_{pp} 下的时域THz谱. 这就是通常所说的OPTP技术, 它结合了时间分辨和谱分辨. 一般来说, 太赫兹探测脉冲聚焦到样品的光斑约1–2 mm, 激发样品的泵浦光斑需要大于这个尺寸, 所以要保证泵浦脉冲的光通量要足够大, 通常只能选择激光放大器来搭建OPTP平台. 此外, 空气中的水对太赫兹脉冲有强吸收, 实验需在干燥气体或真空环境中进行^[14].

2.3 太赫兹泵浦-太赫兹探测

很多时候, 研究材料的激发态动力学并不想或尽量减少声子的参与. 但是用近红外或中远红外激光去泵浦超导材料, 这样的情况没法避免, 因为它们的能量远高于超导带隙能量, 被激发的非平衡态准粒子弛豫过程中会产生大量的高频和低频声子. 所以为了研究声子以外的其他因素对超导序参量带来的变化, 使用低能光脉冲(或电磁波脉冲)泵浦是非

常有必要的^[3]. 太赫兹能量足够低正好满足这种需求, 目前已经有比较多的技术来实现足够强的太赫兹脉冲源, 并且能够灵活调节其能量使其低于或高于超导能隙.

如图5所示是一种桌面式的太赫兹泵浦-太赫兹探测(THz Pump-THz Probe Spectroscopy, TPTP)实验装置图. TPTP 技术和OPTP类似, 一般都基于激光放大器系统. 在图5中, 在THz泵浦的光路里, 我们利用泵浦光波前倾斜的设计^[15], 在非线性LiNbO₃晶体中通过光整流得到强场太赫兹脉冲. 具体来说, 就是通过一个光栅与一对柱面镜对泵浦脉冲的波前进行整形, 使其在LiNbO₃出射表面上达到相位匹配. 出射的THz泵浦脉冲在透过3个针对THz波段的线栅偏振片后, 聚焦至样品表面对样品进行泵浦, 电场强度理论可达~1 MV/cm. 图中THz泵浦光路中4个线栅偏振片的作用依次为: 第一个光轴平行于THz泵浦光的偏振, 起到起偏的作用; 第二个通过旋转面内光轴控制THz泵浦脉冲透射分量, 起到调节强度的作用; 第三个线栅偏振片光轴平行于第一个, 对THz泵浦脉冲全透射, 对于偏振正交的THz探测脉冲全反射; 第四个则是光轴垂直于第一个, 在样品后阻断THz泵浦脉冲, 同时全透射THz探测脉冲使其进入后续探测系统. 此方法产生的THz泵浦脉冲是一个中心频率在1 THz左右, 带宽也在1 THz左右的宽谱脉冲. 为了调控它的波长可以在光路中加入窄带滤波片(图中未画出), 窄带的THz泵浦脉冲在时间上是一个多周期脉冲(Multi-Cycle THz Pulse) (图6). 图5中的THz探测脉冲则是由非线性晶体ZnTe产生. 由于它和泵浦脉冲正交偏振, 在第三个线栅偏振片上反射, 与THz泵浦脉冲共线进入光路. 在透射样品后, 它与后续的近红外探测光汇聚在ZnTe探测晶体上. 太赫兹时域光谱技术的探测原理在前面OPTP技术里已经介绍过, 即扫描 t_{gate} 得到时域太赫兹谱. 这里产生泵浦太赫兹源的光脉冲与产生探测太赫兹源的光脉冲之间的时间差为 t_{pp} .

3 描述超快准粒子动力学的基本概念和理论模型

超快光谱实验中, 固体材料被光激发导致的弛

图 5 (网络版彩图)超快太赫兹泵-太赫兹探测技术的典型装置图. 紫色为泵浦与探测脉冲共线部分

Figure 5 (Color online) Typical setup for the THz pump-THz probe spectroscopy. The violet represents the pump and probe beam paths overlapping each other.

豫过程, 不可避免地涉及准粒子(电子或空穴)的激发过程、准粒子与准粒子、准粒子与其他激发的耦合和散射过程. 随着超导实验发现和相关理论的逐渐丰富, 准粒子在超导材料里的具体物理行为也被研究得更加深入, 本文只对一些常用概念和理论模型做概括讨论. 关于Hubbard模型、时间分辨的Ginzburg-Landau理论、非平衡态动力学平均场理论(Dynamical Mean-Field Theory, DMFT)的讨论请参考文献[16–20].

在准粒子受激发后的弛豫过程中, 声子是与它进行能量交换的最常见玻色激发. 基于BCS理论, 声子对于常规超导体中的电子配对起决定性作用. 但在非常规超导体中, 除了声子, 还有其他类型的玻色激发存在^[1–3]. 因为声子能量与这些激发在频域内可能有重合并交织在一起, 导致非常规超导的实验和理论机理探索困难重重. 准粒子与各种玻色激发的相互作用可以用电子-玻色子耦合函数来表征, 类比于电子-声子耦合的Eliashberg函数^[21]. 这个函数可以由角分辨电子能谱(Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy, ARPES)、拉曼及红外光谱实验手段测量得到^[22–25]. 通过这个函数, 在特定的情况下可以得到电子-声子耦合常数及准粒子与其他激发的耦合常数.

典型的玻色函数见图7. 很明显, 对于铜氧化物超导体, 电子-玻色子耦合函数中的玻色子包含了两部分的贡献: (1) 声子只出现在某个截止频率以下; (2) 高于截止频率的那部分称为电子型玻色子(Bosonic Excitations of Electronic Origin)^[26], 它也存在截止频率以下. 电子型玻色子和电子之间的关联作用密切相关, 比如共振非弹性X射线散射(Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS)实验中探测

图 6 (网络版彩图)强太赫兹单脉冲与经过滤波片后的多周期太赫兹脉冲

Figure 6 (Color online) Typical intense THz mono-cycle pulse and multi-cycle THz pulse after bandpass filter.

图 7 (网络版彩图)来自于红外(IR)和ARPES实验测量的铜氧化物Bi2212材料的电子-玻色子耦合函数. 数据取自文献[23, 25]

Figure 7 (Color online) Summary of the electron-boson spectral function in Bi2212 extracted from the IR optical conductivity and ARPES nodal direction of Bi2212. The data are extracted from refs. [23, 25].

到的短程关联自旋涨落(Short-Range Spin Fluctuation) [27]. 因此总的电子-玻色子耦合函数 $\Pi(\Omega)$ 可以表示为 [28]

$$\Pi(\Omega) = I^2\chi(\Omega) + \alpha^2 F(\Omega), \quad (2)$$

其中, Ω 代表玻色激发的频率或能量, $I^2\chi(\Omega)$ 是电子型玻色子关联的贡献, $\alpha^2 F(\Omega)$ 是声子关联的贡献.

被激发准粒子(电子或空穴)弛豫动力学过程很大程度上受到费米面附近的态密度分布影响, 包括准粒子之间的散射过程、准粒子与其他激发模式的散射过程、准粒子的复合过程. 在超导体中, 研究者比较关心的两类费米面附近态密度变化现象包括: (1) 在相对高温出现的赝能隙(铜氧化物超导)、向列相(铁基超导)和杂化能隙(重费米子体系); (2) 在低温下出现的超导能隙. 这几类现象, 它们的温度依赖性、时空间或动量空间的各向异性, 都可能通过超快动力学反映出来.

3.1 有效温度模型

对于常规金属, 也就是能用近自由电子模型理论描述的体系, 光激发准粒子(电子)最初发生电

子-电子热化(Electron-Electron Thermalization)过程, 导致费米面附近电子占据数变化. 随后发生电子-声子散射形成能量交换. Allen [21]考虑了电子-声子耦合, 最早提出用双温度模型来描述这类体系随时间的演化:

$$\begin{aligned} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= -g(T_e - T_{ph}) + I(z, t), \\ C_{ph} \frac{\partial T_{ph}}{\partial t} &= g(T_e - T_{ph}), \end{aligned} \quad (3)$$

其中, T_e 和 T_{ph} 分别为电子和声子温度, $C_e (= \gamma_e T_e)$ 和 C_{ph} 为电子热容和声子热容. $I(z, t)$ 是被吸收的激光能量, z 代表光穿透深度的坐标. g 为电子-声子耦合系数, 它可表示为

$$g = \frac{3\gamma_e \hbar}{\pi k_B} \lambda \langle \Omega^2 \rangle.$$

这里, $\lambda \langle \Omega^2 \rangle = \int_0^\infty \Pi(\Omega) \Omega d\Omega$ 定义为二阶Eliashberg耦合系数. 对于常规金属, 其中的电子-玻色子耦合函数 $\Pi(\Omega)$ 全部是声子的贡献. 在弱扰动情况下($\Delta T_e \ll T_{ph}(0)$), 电子温度 T_e 遵循指数衰减, 电子-声子散射弛豫时间为

$$\tau_{e-ph} = \frac{\pi k_B T_e}{3 \hbar \lambda \langle \Omega^2 \rangle}.$$

对于非常规超导体, 如前所述, 除了声子, 还有其他的玻色激发. Dal Conte等人 [28]进一步把有效温度理论推广到了包含电子型玻色激发的情况, 即所谓的有效温度模型. 该模型总共考虑了电子(T_e)、高能或紧耦合声子(T_p)、低能或其他声子(T_l)和电子型玻色子(T_s). 三种玻色子的有效温度, 可以由下面的能量交换方程联系起来 [28]:

$$\begin{aligned} G(\Pi_j, T_j, T_e) &= \frac{6C_e}{\pi \hbar k_B^2} \int_0^\infty \Pi_j(\Omega) \Omega^2 [n(\Omega, T_j) \\ &\quad - n(\Omega, T_e)] d\Omega, \quad j = s, p, l, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $\Pi_j(\Omega)$ ($j = s, p, l$)分别来源于电子型玻色子、紧耦合声子和其他声子, $n(\Omega, T) = (e^{\Omega/k_B T} - 1)^{-1}$ 是玻色-爱因斯坦分布函数. 这里 $\Pi_{p,l}(\Omega)$ 和 $\Pi_s(\Omega)$ 分别对应了 $\alpha^2 F(\Omega)$ 和 $I^2\chi(\Omega)$. 总的电子-玻色子耦合函数为 $\Pi(\Omega) = \Pi_p(\Omega) + \Pi_l(\Omega) + \Pi_s(\Omega)$. 借鉴双温度模型, 温度随时间的变化可由下述耦合的方程组来描

述^[29,30]:

$$\begin{aligned} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= G(\Pi_s, T_s, T_e) + G(\Pi_p, T_p, T_e) \\ &\quad + G(\Pi_l, T_l, T_e) + I(z, t), \\ C_s \frac{\partial T_s}{\partial t} &= -G(\Pi_s, T_s, T_e), \\ C_p \frac{\partial T_p}{\partial t} &= -G(\Pi_p, T_p, T_e) + g_{pl}(T_l - T_p), \\ C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} &= -G(\Pi_l, T_l, T_e) - g_{pl}(T_l - T_p), \end{aligned} \quad (5)$$

这里, C_j ($j = e, s, p, l$) 分别是电子、电子型玻色子、紧耦合声子和其他声子的热容. 上述方程与文献^[28]中有所不同, 主要是我们考虑到紧耦合声子与其他声子之间可能存在较强的耦合^[31], 附加了一个相关的耦合项, 这个耦合项采用了高温近似, g_{pl} 是耦合系数. 改进后的方程能更广泛地应用于不同体系. 有效温度模型可用图8来进行直观描述.

需要说明的是, 上面的方程组(3)和(5)在绝热近似的情况下才成立. 在其他情况下, 全部电子还未达到费米统计分布或未具有温度概念之前, 已经有部分能量通过相互作用交换给了部分玻色子. 一类解决方法是把电子分成两部分: 达到统计平衡的热电子(Thermal Electrons)和未达到统计平衡的非热电子(Nonthermal Electrons)^[32]. 对有效温度模型方程组进行修正, 即给电子和各玻色子附加一个等效热源, 详细内容请见文献^[30,33]. 另一类方法, 不用假定电子系统达到热平衡, 完全解析求解波尔兹曼动力学方程, 得到非平衡准粒子系统的能量弛豫速率, 在一定近似条件下, 电子-声子散射弛豫时间变为 $\tau_{e-ph} = \frac{2\pi k_B T_{ph}}{3\hbar\lambda\langle\Omega^2\rangle}$ ^[34], 这一结果与Allen的结果有明显的差异. 在各类非常规超导体中都可能会出现此类情况, 所以在分析实验数据的时候需要额外小心, 随意应用有效温度模型得到的结论可能会存在问题.

为了把超快光谱数据与电子及各种玻色子的有效温度联系起来, 还需要用到计算光电导率的扩展Drude模型(Extended Drude Model) (忽略杂质散射)^[1,2,28]:

$$\tilde{\sigma}(\omega, T)$$

$$= i \frac{\omega_p^2}{4\pi\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(\epsilon, T_e) - f(\omega + \epsilon, T_e)}{\omega + \Sigma^*(\epsilon, T_e) - \Sigma(\omega + \epsilon, T_e)} d\epsilon, \quad (6)$$

其中 $\tilde{\sigma}$ 是光电导率, 它由光子能量 ω 、电子有效温度 T_e 、电子自能 $\Sigma(\epsilon, T_e)$ 和等离子频率 ω_p 决定. 超快光谱直接探测到的反射率(或透射率)与光电导率之间的关系由下面公式得到

$$\begin{aligned} R(\omega, T) &= \left| \frac{1 - \sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega, T)}}{1 + \sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega, T)}} \right|^2, \\ \tilde{\epsilon}(\omega, T) &= \epsilon_\infty + \frac{i4\pi}{\omega} \tilde{\sigma}(\omega, T), \end{aligned} \quad (7)$$

其中 $\tilde{\epsilon}$ 是复介电常数, ϵ_∞ 是高频介电常数.

由于超快泵浦-探测光谱技术不具备动量空间的分辨能力, 方程(6)中的电子自能是整个费米面附

图8 (网络版彩图) 方程组(5)描述的有效温度模型示意图^[30]. 代表了能量在电子(T_e)、电子型激发玻色子(T_s)、紧耦合声子(T_p)和其他声子(T_l)之间相互的传递过程. 各个温度的时间演化由玻色函数 $\Pi_j(\Omega)$ ($j = s, p, l$) 和声子弛豫(g_{pl})所决定. 图里的时间尺度来自于电子型铜氧化物 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ^[30]

Figure 8 (Color online) Schematic picture for the effective temperature model. Energy relaxation between electrons (T_e), bosons with electronic origin (T_s), hot phonons (T_p), and rest of the lattice (T_l) is described by eq. (5). Time evolution of T_e and T_j ($j = s, p, l$) is determined by the bosonic spectra function $\Pi_j(\Omega)$, and the anharmonic phonon decay, g_{pl} . The thermalization timescales are given for the case of $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ^[30].

近的电子自能的平均值, 它与电子-玻色子耦合函数有如下关系^[35]:

$$\Sigma(\Omega, T_e) = \int_0^\infty d\Omega' \sum_{j=s,p,l} \Pi_j(\Omega') L(\Omega, \Omega', T_j, T_e), \quad (8)$$

其中 $L(\Omega, \Omega', T_j, T_e)$ 是与材料无关的核函数(Kernel Function), 它的解析解可由伽马函数的对数 $\Psi(x)$ 来表示^[35]:

$$L(\Omega, \Omega', T_j, T_e) = -i2\pi \left[n(\Omega', T_j) + \frac{1}{2} \right] + \Psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{\Omega' - \Omega}{2\pi T_e}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} - i\frac{\Omega' + \Omega}{2\pi T_e}\right). \quad (9)$$

当费米面附近态密度突然变化时, 例如铜氧化物高温超导体的赝能隙(Pseudogap, PG)出现时, 电子自能可能会受到较大影响, 其虚部可求得解析解^[35]:

$$\begin{aligned} \text{Im}\Sigma(\Omega, T_e) = & -\pi \int_0^\infty d\Omega' \sum_{j=s,p,l} \Pi_j(\Omega') \{ \tilde{N}(\Omega - \Omega') \\ & \times [n(\Omega', T_j) + 1 - f(\Omega - \Omega', T_e)] \\ & + \tilde{N}(\Omega + \Omega') [n(\Omega', T_j) + f(\Omega + \Omega', T_e)] \}, \end{aligned} \quad (10)$$

其中 $\tilde{N}(\Omega)$ 是距费米能级不同能量处的归一化态密度. 电子自能的实部可以通过Kramers-Kronig关系来计算. 赝能隙常由以下公式来构建^[36]:

$$\begin{aligned} \tilde{N}(\Omega) = & \begin{cases} \tilde{N}_T(0) + [1 - \tilde{N}_T(0)](\Omega/\Delta_{pg})^2, & |\Omega| \leq \Delta_{pg}, \\ 1 + (2/3)[1 - \tilde{N}_T(0)], & |\Omega| \in (\Delta_{pg}, 2\Delta_{pg}), \\ 1, & |\Omega| \geq 2\Delta_{pg}, \end{cases} \end{aligned} \quad (11)$$

其中 Δ_{pg} 是赝能隙的尺寸. 根据方程(6)–(8)可知:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Function}(\omega_p, \Pi_j(\Omega), C_e, C_j, g_{pl}), \quad j = s, p, l. \quad (12)$$

上式表明通过数值拟合, 可以从超快光谱实验数据中抽取电子及各类玻色子的热容、有效温度和各种玻色子对应的电子-玻色子耦合函数. 显然, 这里具有太多的参数而不能直接进行数值拟合, 拟合

需要将一些参数用合理的数值固定下来, 比如材料的 ω_p , C_e 和 C_l 都比较容易找到实验或近似数值. 详细的拟合步骤参见文献[28, 30]的附件文档.

综上所述, 在声子以外的其他玻色激发介入到准粒子弛豫过程后, 类似双温度模型中的指数弛豫近似过程不再适用, 而有效温度模型被证明是有效的分析方法^[28–30]. 虽然它只能使用数值拟合的方法求解, 且计算复杂, 但它有一个非常大的优势, 即能够分解出各种玻色子的电子-玻色子耦合函数, 得到电子与各种玻色子的耦合常数. 在此基础上再根据麦克米兰公式(McMillan's Equation)^[37]就可以估算出相应的耦合机制大小, 进一步得到对应的超导转变温度, 从而可以比较各种玻色子对高温超导体凝聚的贡献. 这一模型在超导凝聚机制的研究中具有独特的优势, 估计上述物理量的方程见下:

$$\begin{aligned} T_c = & 0.83\tilde{\Omega}_j \exp[-1.04(1 + \lambda_j)/\lambda_j], \\ \lambda_j = & 2 \int \Pi_j(\Omega)/\Omega d\Omega, \\ \ln\tilde{\Omega}_j = & 2/\lambda_j \int_0^\infty \Pi_j(\Omega) \ln\Omega/\Omega d\Omega, \quad j = s, p, l. \end{aligned} \quad (13)$$

但正如前面所提到的, 有效温度模型的使用也有局限性. 首先它要考虑系统能不能采用绝热近似, 以建立正确的能量交换方程组; 其次, 对方程组进行数值求解时需要材料的总的电子-玻色子耦合函数(虽然它一般可以通过其他平衡态或准平衡态技术手段获得), 这是一个很大的局限; 最后, 该模型描述弛豫过程, 对下述讨论中Rothwarf-Taylor模型里的强瓶颈效应情况来说不适用, 因此不适合态密度中存在窄能隙(如超导能隙、杂化能隙等)的准粒子动力学研究.

3.2 Rothwarf-Taylor模型

费米面附近出现窄能隙并会影响准粒子的动力学过程, 这一现象早在1967年就受到Rothwarf和Taylor^[38]的关注. 他们研究了常规超导材料金属铝在准粒子注入后库珀对的复合问题, 指出能量大于窄能隙($\hbar\omega > 2\Delta$)的高频声子(High Frequency Phonons)能破坏库珀对(Pair Breaking)而影响其复合过程, 即Rothwarf-Taylor (RT)模型(图9). 虽然这一模

型最初讨论只是包含了对超导电子配对起作用的声子, 但后来研究发现这一模型也可应用于其他玻色激发^[3].

RT模型由两个耦合的非线性方程构成^[38,39]:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \eta N - Rn^2, \\ \frac{dN}{dt} &= -\eta N/2 + Rn^2/2 - \gamma(N - N_T), \end{aligned} \quad (14)$$

其中 n 是准粒子(电子和空穴)的数目(或浓度), N 是高频玻色子($\hbar\omega > 2\Delta$)的数目, η 是高频玻色子在单位时间内激发出电子空穴对的概率(每个高频玻色子会激发出一个电子和一个空穴, 共两个准粒子). R 是电子空穴对的复合速率, 每两个准粒子复合后又会激发出一个高频玻色子. γ 是高频玻色子的逃逸速率, 这个弛豫通道不会激发出准粒子, 如高频玻色子通过非简谐弛豫变成 $\hbar\omega < 2\Delta$ 的低频玻色子、玻色子从超导区域逃离、或玻色子扩散到材料衬底等. N_T 是高频玻色子达到热平衡时的数目. 很容易看出, 在高频玻色子达到热平衡时, 高频玻色子与准粒子相互激发, 二者的总数会达成一种动态平衡: $\eta N_T = Rn_T^2$, 其中 n_T 是热激发的准粒子数目, 在

温度 T 时可近似表达为^[39]:

$$\begin{aligned} n_T(T) &\simeq N(0) \sqrt{2\pi\Delta k_B T} \exp(-\Delta/k_B T) \\ &\propto (\Delta T)^{1/2} \exp(-\Delta/k_B T), \end{aligned} \quad (15)$$

这里 $N(0)$ 为在费米能处的电子态密度, Δ 为能隙. 同样, N_T 也可被近似为

$$N_T(T) \simeq 36 \frac{\nu' \Delta^2 k_B T}{(\hbar\omega_D)^3} \exp(-2\Delta/k_B T), \quad (16)$$

这里, ω_D 为德拜频率, ν' 为单位原胞里的原子数目. 值得注意的是, 方程(15)是针对球对称的 s 波能隙而获得的, 对于 d 波能隙或混合能隙, 可以把 $(\Delta T)^{1/2}$ 中的 $1/2$ 作为拟合变量^[40].

在弱扰动的情况下, 光学响应正比于光激发产生的准粒子数目或浓度 $n_p (= n - n_T)$. 2005年, Kabanov等人^[39]在此情况下仔细解析求解了RT模型, 并在弱瓶颈区(Weak Bottleneck Regime)和强瓶颈区(Strong Bottleneck Regime)分别讨论了准粒子的复合动力学过程.

所谓的弱瓶颈区, 即满足条件 $\gamma/\eta \gg 1$. 在这个区间内, RT模型描述的弛豫过程被 γ 项所主导.

图9 (网络版彩图) RT模型描述光激发超导态后准粒子弛豫的示意图. (a) 准粒子从高能态弛豫到费米面附近释放出大量高能玻色子. (b) 电子-空穴复合产生大于 2Δ 能量的玻色子. (c) 库珀对吸收能量大于能隙的玻色子而产生电子空穴对. (d) 高能玻色子通过非简谐弛豫变成能量小于能隙的低能玻色子. (e) 在非均匀状态时, 玻色子从超导区域逃逸. (f) 玻色子逃离超导薄膜进入样品衬底

Figure 9 (Color online) RT model for describing the quasiparticle dynamics of superconducting systems upon photon excitations. (a) High energy bosons emitted during the relaxation of photoexcited quasiparticles back to near the Fermi level. (b) Bosons with energy larger than 2Δ emitted during the electron-hole recombinations. (c) Bosons with energy larger than 2Δ break the cooper pairs. (d) High energy bosons decay into the low energy ones via the anharmonic decay. (e) Bosons escaping from the superconducting region in an inhomogeneous state. (f) Bosons escaping from the superconducting film into the substrate.

弛豫时间 τ 可求解得到: $1/\tau = R[2n_T + n_p(t=0)]$. 这个方程说明弛豫时间依赖于温度和准粒子数目. 后者又由激发光的光通量(Fluence)决定. 在低温情况下($n_T \ll n_p$), 弛豫过程被双分子复合过程(Bimolecular Recombination)所主宰.

所谓的强瓶颈区, 即满足条件 $\gamma/\eta \ll 1$. 在此条件下又分成两个情况: 预瓶颈过程和其后的超导态恢复过程. 在准粒子动力学初期, 可以暂时忽略方程(14)式的最后一项, 这时可求出解析解^[39,41]:

$$n(t) = \frac{\eta}{R} \left[-\frac{1}{4} - \frac{a}{2} + \frac{a}{1 - b \exp(-\eta at)} \right], \quad (17)$$

$$N(t) = \frac{\eta}{2R} \left[\frac{1}{8} + \frac{a}{2} + \frac{\sqrt{a}}{2} - \frac{a}{1 - b \exp(-\eta at)} \right], \quad (18)$$

其中

$$a = \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2R}{\eta} n_0 + \frac{4R}{\eta} N_0}, \quad b = \frac{4R n_0 / \eta + 1 - 2a}{4R n_0 / \eta + 1 + 2a}. \quad (19)$$

上式表明随着 t 的逐步增大, 直到 $b \exp(-\eta at) \rightarrow 0$ 时, 高频玻色子和准粒子会进入一种准平衡状态^[41]:

$$n_s = \frac{\eta}{4R} \left(\sqrt{1 + \frac{8R}{\eta} n_0 + \frac{16R}{\eta} N_0} - 1 \right), \quad \eta N_s = R n_s^2, \quad (20)$$

其中 n_0, N_0 分别是光激发后准粒子和高频玻色子的初始数目, n_s, N_s 分别是准平衡状态时准粒子和高频玻色子的数目. 准平衡态的出现, 好像是准粒子的弛豫遇到了一个瓶颈, 因此 $\gamma/\eta \ll 1$ 的情况被称为强瓶颈效应. 准平衡态达成以前的这段时间被称为预瓶颈态(Pre-Bottleneck). 准平衡态达成以后, 准粒子才真正开始弛豫, 此时主要通过方程(14)式的最后一项进行弛豫.

在超导态恢复动力学过程中, 低温极限情况下($n_T \ll \eta/R$ 或 $R(n_T + n_p) \ll \gamma$), 即复合速率或逃逸速率相对比较高, 准粒子弛豫时间可求解为: $1/\tau = 2[n_T + n_p(t=0)]R\gamma/\eta$. 这个方程说明弛豫时间依赖于温度和准粒子数目. 在低温近似情况下($n_T \ll n_p$), 该弛豫类似于一个双分子复合过程.

在强瓶颈效应下, 超快光谱实验所获得的准粒子弛豫振幅近似满足^[39]:

$$A \propto n_s - n_T. \quad (21)$$

首先讨论激光脉冲的功率对准粒子弛豫振幅的影响. 对于固定的泵浦-探测系统, 照射到样品表面的光通量(F)由激光功率决定, 所以功率依赖实验即光通量依赖实验. 在低温近似下(窄能隙通常在较低温度下打开), 热激发的准粒子数目相对于光激发的准粒子数目来说可以忽略: $n_T \ll n_s$. 由于光激发后准粒子和高能玻色子的初始数目 n_0, N_0 主要由光通量 F 决定, 由方程(20)和(21)两式可得

$$A \propto n_s \propto \sqrt{1 + cF} - 1, \quad (22)$$

其中 c 为任意比例常数. 该式说明窄能隙的出现会使准粒子的弛豫振幅出现光通量依赖的现象. 但是, 光通量依赖现象不一定是由窄能隙引起的, 不能用来判定是否一定有能隙打开, 需要借用输运和ARPES等技术.

接下来讨论窄能隙下准粒子弛豫振幅的温度依赖情况. 假设 R, η 和 γ 不随温度的变化而变化, 在 F 非常小且保持不变的情况下(微扰近似), 对 n_s 进行二元泰勒展开, 忽略二阶及以上的高阶小量可得

$$\begin{aligned} n_s(n_T + \delta n, N_T + \delta N) \\ \simeq n_s(n_T, N_T) + \delta n \frac{\partial n_s}{\partial n_T} + \delta N \frac{\partial n_s}{\partial N_T}, \end{aligned} \quad (23)$$

其中 $\delta n, \delta N$ 分别是准粒子和高能玻色子通过光激发注入的数目. 利用 $\eta N_T = R n_T^2$, 上式可化简为

$$n_s(n_T + \delta n, N_T + \delta N) \simeq n_T + \frac{\delta n + 2\delta N}{4R n_T / \eta + 1}. \quad (24)$$

设 $A(0)$ 为 $T \rightarrow 0$ 时准粒子的弛豫振幅, 则

$$\begin{aligned} A &= \frac{A(T)}{A(0)} \propto \frac{n_s(n_T + \delta n, N_T + \delta N) - n_T}{n_s(\delta n, \delta N)} \\ &\simeq \frac{1}{4R n_T / \eta + 1} \Rightarrow n_T \propto A^{-1} - 1. \end{aligned} \quad (25)$$

上式表明可以从温度依赖的准粒子弛豫振幅中抽出热激发的准粒子数目. 联立方程(15)和(25)式即可从准粒子弛豫振幅中抽出能隙尺寸.

对于不能用指数来描述的弛豫曲线, 常采用信号从顶点开始弛豫的斜率来定义弛豫速率^[39]. 在这个定义下, 准粒子的弛豫时间同样可以通过求解RT模型来获得, 推导过程请见文献[29, 39, 42], 这里直接给出表达式:

$$\tau^{-1} = \frac{2R\gamma(n_s + n_T)}{\eta^2(1 + 2\gamma/\eta)}, \quad (26)$$

在微扰近似或高温近似下, 激光激发产生的准粒子数目与热激发产生的准粒子数目相比可以忽略: $n_s \approx n_T$, 准粒子的弛豫时间只与 n_T 有关, 几乎不受激光功率的影响. 但在低温近似下, 热激发产生的准粒子数目相对于光激发的准粒子数目来说可以忽略: $n_T \ll n_s$, 准粒子的弛豫时间主要受 n_s 影响, 因为准粒子弛豫时间存在光通量依赖现象. 联立方程(24)和(26)式可得到准粒子弛豫时间的拟合公式[42]:

$$\tau^{-1}(T) \propto \delta(\epsilon n_T + 1)^{-1} + 2n_T, \quad (27)$$

其中 δ, ϵ 为只与激光功率有关的拟合常数. 可以看出, 当激光功率保持不变时, 准粒子弛豫时间随温度的变化主要与热激发的准粒子数目有关, 这使得准粒子弛豫时间在能隙打开的温度附近可能会出现发散(Divergence)现象: (1) 在能隙打开的附近, 由于瓶颈效应准粒子的弛豫时间会突然增大; (2) 随着温度进一步降低, 热激发的准粒子数目急剧减少, 准粒子的弛豫时间也逐渐减小. 发散现象在很多常规与非常规超导体的超快光谱实验中都有观察到^[3], 证明了RT模型的有效性. 使用方程(15)和(27)式拟合准粒子弛豫时间可抽取出能隙尺寸, 但由于具有更多的拟合参数, 误差范围比拟合弛豫振幅时大一些.

综上所述, 在使用指数弛豫模型获取到准粒子随温度变化的弛豫振幅和弛豫时间后, 可以通过RT模型来讨论窄能隙的尺寸, 得到的结果与其他实验手段获得的能隙尺寸相符^[39]. 因为RT模型中的高能声子可以推广到任意类型的高能玻色子, 显示出超快光谱技术在准粒子动力学研究方面的独特优势.

3.3 安德森赝自旋进动模型

上述几个模型讨论的都属于激发光子能量比超

导能隙大的情况, 具体的, 对于红外、近红外、中远红外光谱频段, 存在 $\hbar\omega \gg 2\Delta$. 我们可以简单地用有效温度或化学势的改变来表征光激发瞬间引起非平衡态准粒子的变化^[43, 44], 进一步通过不同模型得到破坏库珀对导致的超导能隙的降低^[45]. 当光子能量小于等于超导能隙的时候, 动力学过程会出现非常大的改变. 在常规超导体中, 这类激发的一种结果为超导配对的量子态数目提高, 进一步导致超导能隙宽度的可能增加^[46, 47]. 但在非常规超导体, 由于能隙的非对称性, 能隙宽度是否可以提升的问题就比较复杂.

近几年由于时间分辨的太赫兹光谱技术快速发展, 利用太赫兹脉冲(能量在超导能隙附近)激发BCS超导体, 在时域内序参量(Δ)产生相干振荡的实验取得了突破. 这一方向引起研究者非常大的关注^[48], 包括观察到的希格斯振幅模(Higgs Amplitude Mode)和太赫兹高次谐波振荡^[49-51].

在超导体中, 希格斯模式是来源于有序相自发对称破缺的集合激发模式, 它是有间隙的振幅模(Gapped Amplitude Mode)^[48](图10). 因为它本身并不伴随电荷涨落, 所以在线性响应区域并不直接跟电磁波耦合, 导致在无CDW序的^[52]“纯粹”超导体里很难测到. 直到最近, 才通过太赫兹脉冲非绝热激发s波超导体首次观察到^[49]. 因为原则上, 非绝热激发时, 超导序参量(Δ)的变化时间尺度与其本身由 $\hbar/\Delta$ 对应的的时间尺度一样快, 所以时间分辨的Ginzburg-Landau理论与Boltzmann动力学理论在这里都不适用. 这种情况下, 理解超导凝聚与电磁场耦合引起的量子动力学过程的标准理论为安德森赝自旋进动模型(Anderson Pseudospin Precession), 序参量振荡可由赝自旋的进动来进行解释^[50, 53, 54].

在平均场理论框架下, BCS哈密顿量在安德森赝自旋表象下有如下形式^[55]:

$$\hat{H}_{\text{BCS}} = - \sum_{\mathbf{k}} 2\epsilon_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{k}}^z - \lambda \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} s_{\mathbf{k}}^- s_{\mathbf{k}'}^+, \quad (28)$$

这里 ϵ 为相对于费米能级的单粒子能量. $s_{\mathbf{k}}^{\pm} (= s_{\mathbf{k}}^x \pm i s_{\mathbf{k}}^y)$ 为自旋1/2算符. $\lambda(>0)$ 为配对相互作用. 超导序参量 Δ 可自洽地表达为: $\Delta(t) = \Delta_x + i\Delta_y = \lambda \sum_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{k}}^+$. 以自旋方程来表达, 动力学过程是一个布洛赫(Bloch)

图 10 (网络版彩图) (a) 超导体的自由能与复数序参量 Δ 的函数关系, 势阱中的径向振荡对应于希格斯振幅模. 沿着势阱最小值的振荡对应于Nambu-Goldstone (NG)相位模. (b) s 波超导激发谱示意图. 由于安德森-希格斯机制, NG模获得了一个在等离子频率 ω_p 的能量带隙, 然而希格斯模保持在低能量带隙 2Δ , 在该能隙之上与准粒子激发重叠

Figure 10 (Color online) (a) Mexican-hat free energy potential of a superconductor as a function of the complex order parameter Δ . Radial oscillations in the potential correspond to the Higgs amplitude mode. Vibrations along the potential minimum correspond to the Nambu-Goldstone (NG) phase mode. (b) A schematic excitation spectrum of an s -wave superconductor. Due to the Anderson-Higgs mechanism, the NG mode acquires an energy gap in the order of the plasma frequency ω_p , whereas the Higgs mode remains in low energy with an energy gap 2Δ , above which the quasiparticle excitation continuum overlaps.

形式:

$$\frac{ds_k}{dt} = \mathbf{B}_k \times \mathbf{s}_k, \quad \mathbf{B}_k = -(\Delta_x, \Delta_y, \epsilon_k). \quad (29)$$

所以BCS态(Δ)随时间的演化可由赝自旋($\mathbf{s}_k$)在一个赝磁场($\mathbf{B}_k$)下的运动来表示. 如果通过某种方式能瞬间改变配对相互作用 λ , 这种随时间的演化在不同区域会有不同表现^[53,54].

在常规超导体受非绝热的超快电磁脉冲激发下, 这种布洛赫进动, 来源于赝自旋($\mathbf{s}_k$)与电磁场失势($\mathbf{A}(t)$)的二阶非线性耦合, $O(\mathbf{A}^2)$, 具体的, 跟电磁场耦合的BCS哈密顿量可写为^[50]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{BCS}} &= \sum_{k\sigma} \epsilon_{k-eA(t)} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \\ &\quad - \lambda \sum_k [\langle c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \rangle c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} + c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \langle c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \rangle] \\ &= \sum_k (\epsilon_{k-eA(t)} c_{k\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} - \epsilon_{k+eA(t)} c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k\downarrow}) \\ &\quad - \sum_k (\Delta c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} + \Delta^* c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger), \end{aligned} \quad (30)$$

其中, $c_{k\sigma}^\dagger$ ($c_{k\sigma}$)为动量 $\mathbf{k}$ 和自旋 σ 电子的产生(湮灭)算符. 这里假定泵浦电磁脉冲的电场在空间是均匀单

色的, 即 $\mathbf{A}(t) = \mathbf{E}/i\omega \exp(i\omega t)$. 时间依赖的波函数为

$$|\Psi_{\text{BCS}}(t)\rangle = \prod_k (u_k(t) + v_k(t) c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \quad (31)$$

$$|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1.$$

把含时薛定谔方程:

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_{\text{BCS}}(t)\rangle = \hat{H}_{\text{BCS}} |\Psi_{\text{BCS}}(t)\rangle,$$

转换成Bogoliubov-de Gennes (BdG)方程进行求解:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} v_k \\ u_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{k-eA(t)} & -\Delta^* \\ -\Delta & -\epsilon_{k+eA(t)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_k \\ u_k \end{pmatrix} \equiv \hat{H}_{\text{BdG}} \begin{pmatrix} v_k \\ u_k \end{pmatrix}. \quad (32)$$

在赝自旋表象, 上述BdG方程可以写成布洛赫方程的形式:

$$\frac{ds_k}{dt} = \tilde{\mathbf{B}}_k \times \mathbf{s}_k, \quad \tilde{\mathbf{B}}_k = -(\Delta_x(t), \Delta_y(t), \epsilon_{k,A}), \quad (33)$$

其中 $\epsilon_{k,A}$ 为

$$\begin{aligned} \epsilon_{k,A} &= \frac{1}{2} (\epsilon_{k-eA(t)} + \epsilon_{k+eA(t)}) \\ &= \epsilon_k + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \epsilon_k}{\partial k_i \partial k_j} A_i(t) A_j(t) + O(A^4) \\ &= \epsilon_k - \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \epsilon_k}{\partial k_i \partial k_j} \frac{E_i E_j}{\omega^2} \exp(i2\omega t) + O(A^4). \end{aligned} \quad (34)$$

从上面推导可以看出, 在实验测量中, 即太赫兹泵浦受激发射或太赫兹泵浦-太赫兹探测信号中, 相关的自旋进动频率应该具有泵浦太赫兹脉冲频率的两倍(2ω)^[56], 这个的确跟实验符合得很好. 另外, 对应序参量的变化 $\delta\Delta(t)$ 与电磁场矢势($A(t)$)进一步耦合形成的非线性电流 $j_{NL}(\propto A\delta\Delta(t))$ 可以产生三次谐波信号($E(3\omega)$)^[50], 也与实验结果一致.

然而对于希格斯模式是否是造成三次谐波的决定因素, 研究者认为这个跟超导体系的“干净”程度有关系(如杂质等有多少), 或者只适用于特殊情况^[57]. 理论上一般认为, BCS平均场处理方法下(干净极限, Clean Limit), 单独的准粒子激发相比希格斯振幅模对三次谐波的贡献更大. 因为希格斯模式和准粒子激发的能量尺度接近, 它们之间存在竞争关系. 但是, 最近理论研究又发现^[48], 如果超出BCS平均场“干净极限”, 即存在不可忽略的杂质散射和声子迟滞(Phonon Retardation), 光与希格斯振幅模的耦合会有剧烈的改变. 在“不干净”的BCS超导体系, 希格斯振幅模对三次谐波的贡献有可能比准粒子激发要高一个数量级^[58,59].

近两年里, 非常规超导体中的希格斯模式理论和实验也取得了巨大进展. 如Schwarz等人^[60,61]从理论计算得到, 希格斯振幅模的振动频率在非 s 波超导体里并非严格为泵浦太赫兹频率(ω)的两倍, 而是跟能隙对称性有关系, 并且根据对希格斯模振动频率的分类还能得到能隙的对称性, 同时对三阶倍频效应也进行了分析. 几个研究组在铜基超导体上(如 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$, $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 和 $\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$)也观察到了希格斯振幅模式^[62,63].

4 超导材料的超快光谱实验研究

关于超导材料的超快光谱实验研究, 这里分成两种情况讨论: 泵浦光能量远大于超导能隙($\hbar\omega \gg 2\Delta$)和泵浦光能量在超导能隙附近(即太赫兹波段). 前者因为研究的内容比较多, 我们把它按具体超导材料体系进行了分类. 后者单独为一章, 研究对象包含了目前所能涉及的超导体系.

4.1 BCS超导体

由于在BCS超导体中, 声子是唯一的电子配对媒介, 所以其超快光谱研究最初关注在电子-声子耦合常数(λ_{e-ph})的测量. 基于Allen的双温度模型^[21], 即使在室温下也可研究常规金属超导体的相关性. Brorson等人^[64]最先用OPOP方法得到了一系列金属薄膜Cu, Au等的 λ_{e-ph} , 结果和其他方法测得的吻合非常好.

跨越超导转变温度(T_c)开展温度变化的系统测量主要集中在 MgB_2 和 NbN . 在BCS超导材料中, 他们的 T_c 很高, 利于光学实验的开展. Xu等人^[65]用OPOP发现, 光激发后准粒子初始有两个弛豫过程. 小于 T_c 的情况下, 时间尺度分别为 $\tau_1 \sim 0.16$ ps和 $\tau_2 \sim 3.5$ ps, 后者随温度改变会在超导温度附近有明显转折点. 作者认为这两个过程都对应了电子-声子相互作用. Demsar等人^[41]用OPTP做了更详细的研究, 他们观察到了上述两个弛豫时间尺度的同时, 在 T_c 以下还发现一个亚纳秒 τ_R 的长恢复过程. 经过分析, 他们认为 τ_1 和 τ_2 在这里并非简单的电子-声子散射热化过程, 因为常规的双温度模型对 MgB_2 在10 ps时间尺度内不适用, 即最初的热化过程中被激发的准粒子有很大部分能量首先释放给高频声子了, 而不是非平衡态准粒子之间先直接相互散射进行能量交换. τ_R 代表了超导态的恢复过程, 其随温度的变化可以完全用RT模型中的瓶颈效应来解释, 在 T_c 处有发散行为. 但RT模型中涉及的声子多为低能的声学支声子, 这跟铜氧化物超导体中高频玻色子或光学声子起主要作用的结果差别还是很大的.

最近 MgB_2 中电子-声子耦合相关的问题吸引了研究者的兴趣. Baldini等人^[66]利用光学泵浦-连续光探测的方法研究了 E_{2g} 声子与面内 σ 带耦合对 σ - π 带间非平衡态准粒子散射的影响. 他们发现面内 a 轴等离子频率在 ~ 170 fs内有个非正常的蓝移, 面外 c 轴等离子频率在更长的时间尺度里也存在一个滞后的蓝移(图11). 通过理论计算, E_{2g} 声子与面内 σ 带载流子强烈相互作用导致费米面变化是造成前者蓝移的原因. 而后者的蓝移则来自于 E_{2g} 声子为媒介的 σ - π 带间散射. 也就是表面 σ 与 π 之间的带间

图 11 (网络版彩图) (a) 等离子频率 $\omega_{p,a/c}$ 以及(b) 光散射率 $\Gamma_{a/c}$ 沿着 a 轴(紫色)和 c 轴(蓝色)随时间的变化. (c) 超快动力学示意图. 超快激光与固体相互作用以后, 激发产生 σ 和 π 载流子. 在最开始170 fs, 非热 σ 载流子与 E_{2g} 声子模的分支强烈耦合, 有效地产生热声子. 然后, 存储在热声子系统的能量通过带间散射释放到 π 载流子以及非简谐弛豫到低能声子中. 图来自文献[66]

Figure 11 (Color online) Temporal evolution of (a) the bare plasma frequency $\omega_{p,a/c}$ and (b) the optical scattering rate $\Gamma_{a/c}$ along the a axis (purple dots) and the c axis (blue dots). (c) Illustration of the ultrafast dynamics. After the interaction with the solid, the ultrashort laser pulse leads to the excitation of both σ and π carriers. The nonthermal σ carriers are strongly coupled to the branch of the E_{2g} phonon mode and efficiently generate hot phonons during the first 170 fs. Subsequently, the energy stored in the hot phonon subsystem is released to the π carriers via interband scattering and to low-energy phonons via anharmonic decay. Taken from ref. [66].

耦合比较弱. Novko等人[67]用第一性原理和量子场论的方法进一步证实Baldini等人之前得到的图像, 明确了MgB₂中的强各向异性电子-声子耦合.

Beck等人[68]用OPTP测量了NbN, 他们得到的结果跟MgB₂上测到的非常类似, 电子配对的破坏和超导凝聚的恢复时间大于100 ps. 并且他们得到了电子-声子耦合系数($\lambda_{e-ph} = 1.1 \pm 0.1$), 与以前的计算和实验都吻合非常好.

4.2 铜氧化物超导体

超快光谱技术应用在铜氧化物超导体上的研究可以追溯到1990年[69]. 大部分实验聚焦于空穴型超导体, 同时也有部分工作在电子型超导体开展. 我们这里主要讨论2个体系: (1) 空穴型的YBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO)和Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} (B2212); (2) 电子型的Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ (NCCO)和La_{2-x}Ce_xCuO_{4+ δ} (LCCO).

4.2.1 空穴型超导体

Han等人[69]最初在YBCO上的单色OPOP实验测量结果表明被激发准粒子动力学在超导转变温度 T_c 附近发生非常大的变化. 他们发现有个皮秒级(~ 2 ps)的准粒子弛豫过程, 当温度从低温接

近 T_c 时, 弛豫时间出现类似发散情况, 然而越过 T_c 其数值急剧减小到0. 这一现象完全跟RT模型描述的动力学过程吻合, 即准粒子复合形成库珀对的时间尺度受能量在 $\sim 2\Delta$ 附近的声子影响, 也就是3.2节描述的瓶颈效应. 随后其他研究组用类似的实验装置做了系统性实验, 也证实了这些现象. 例如, Demsar等人[70]对Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7- δ} 样品做了全面的掺杂依赖的测量(图12), 以及更定量的计算与讨论. 他们观察到两个差别明显的弛豫过程, 时间尺度分别为: $\tau_A \sim 0.5$ ps和 $\tau_B \sim 3$ ps. τ_A 基本不依赖于温度, 而 τ_B 在 T_c 附近有明显发散行为. 他们认为前者跟赝能隙有关, 后者为准粒子在复合过程中超导能隙导致的瓶颈效应(满足 $\tau_B \propto 1/\Delta(T)$). 他们进一步得到了跟温度无关的赝能隙 Δ_{PG} , 以及超导能隙 $\Delta(0)$. 值得指出的是, T_c 附近的发散行为, 在最佳掺杂和过掺杂样品特别明显, 但在欠掺杂的样品上很难观测到[71]. 研究者还发现, 赝能隙对应信号幅值的符号跟探测光的极化(相对样品的晶向)无关, 但超导对应的那部分信号却不是[72]. 具体的, 当探测光的极化平行于 a 轴, 两者有相同符号; 平行于 b 轴时, 由于前者信号反向, 两者符号相反.

Kaindl等人[73]在YBCO中做了双色OPOP的实验, 其中泵浦光维持在800 nm附近, 但探测光处于

中红外波段, 其能量可在60–180 meV之间连续调节, 比较接近超导能隙的大小. 他们观察到了一些与之前类似的结果, 即皮秒级的超导态恢复过程和亚皮秒级跟能隙相关的过程, 同时还得到了一个与反铁磁共振能量(41 meV)相关的信号. 随后, Pashkin等人^[74]在~50–80 meV探测能量范围内做了更精细的实验, 顶点氧相关的一个声子共振模式(71 meV)刚好在这个范围内. 他们从时间分辨的复电导 $\tilde{\sigma}(t, \omega)$ 结果得到声子与约瑟夫森等离子激元(Josephson Plasmon)耦合重整化造成的声子非对称性及其能量超快演化过程(图13). 结果表明, 初始(<150 fs)光激发准粒子还没达到热平衡前, 很大一部分能量已经被所观测的声子模式所吸收, 表明该体系存在很强的电子-声子耦合. 关于耦合强度的问题, Gadermaier等人^[75]利用超短脉冲的OPOP方

图 12 $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中, 由 $\Delta R/R$ 拟合得到的两个弛豫时间. (a) $x=0$, (b) $x=0.016$, (c) $x=0.101$, (d) $x=0.132$. 虚线来自 Ginzburg-Landau 模型拟合. 图来自文献^[70]

Figure 12 Fitted relaxation times of $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with (a) $x=0$, (b) $x=0.016$, (c) $x=0.101$, and (d) $x=0.132$. The dashed line is a fit using Ginzburg-Landau model. Taken from ref. ^[70].

图 13 (网络版彩图) YBCO 中, (a) 顶点氧相关的 apex 模不对称因子和 (b) 本征频率与温度的关系. (c), (d) 对应的数值随泵浦延迟时间的变化. 蓝色点和红色菱形分别表示超导 ($T=20$ K) 和正常态 ($T=100$ K) 的激发. 图来自文献^[74]

Figure 13 (Color online) (a) Asymmetry factor and (b) eigenfrequency of the apex mode as functions of temperature in YBCO. (c), (d) The corresponding quantities as functions of the pump-probe delay time. The blue dots and red diamonds denote excitations of the superconducting ($T=20$ K) and normal state ($T=100$ K), respectively. Taken from ref. ^[74].

法(带宽 100 nm, 对应脉宽 < 10 fs), 在 YBCO 中观察到了电子-电子之间散射的弛豫时间(τ_{e-e})可能大于电子-声子散射的弛豫时间(τ_{e-ph}), 这样导致之前 Allen^[21]在常规金属中发展的双温度模型不再适用. 利用解析求解得到的公式^[34], 他们得到电子-声子耦合强度为 $\lambda\langle\omega^2\rangle=(400\pm100)$ meV² (YBCO) 和 $\lambda\langle\omega^2\rangle=(800\pm200)$ meV² (LSCO).

太赫兹探测主要的探测对象在费米面附近, 所以 OPTP 可以明确地把超导凝聚动力学和超导能隙直接联系起来. 如 Averitt 等人^[76]在 YBCO 开展了相关实验, 他们发现在 T_c 以下, 光激发后长程相位相干的电子配对恢复需要的时间尺度在皮秒量级, 具体的从低温往 T_c 趋近, 弛豫时间从 ~1.5 ps 增加到 ~3.5 ps, 这个跟 OPOP 实验结果非常一致, 即 $\tau \propto 1/\Delta(T)$.

在准粒子弛豫过程当中, 与各类玻色子进行能量交换时, 有可能产生相干的集合激发. 在超快光谱实验里, 这些相干的集合激发在时域内会表现出振荡行为. 特别的, 通过位移性或冲击式激发(Displacive or Impulsive Excitation)^[77] 或者相干受激拉曼过程(Coherent Stimulated Raman pro-

cess)^[78]可以产生相干的光学声子. Mourou研究组^[79]和Kurz研究组^[80]分别利用OPOP技术最早观察到了YBCO中的 A_{1g} 模式的相干光学声子, 其频率分别为 $\sim 120\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 150\text{ cm}^{-1}$. Kurz研究组发现与Ba原子相关的波数为 120 cm^{-1} 的这个声子模式, 其振幅在 T_c 会有急剧的增加, 其声子衰减时间在 T_c 处也出现明显的转变, 但对应Cu原子面外振动 150 cm^{-1} 这个模式, 经过 T_c 没看到振幅变化.

Misochko等人^[81,82]之后的实验结果跟Kurz等人的结果一致. Novelli等人^[83]进一步系统的实验和理论分析了这两个模式跟超导态之间的关系, 确认基本上Cu原子的面外振动模式跟超导态没有耦合, 而Ba原子的面外振动模式受超导态影响. 并且后者耦合发生的过程是在准粒子达到热平衡的时间尺度内. Okano等人^[84]还发现利用双泵浦脉冲技术, 通过改变泵浦脉冲之间的相对时间还可以控制这两种声子模式的振幅大小. 另外, Bozovic等人^[85]在YBCO薄膜上还发现了 $\sim 40\text{ GHz}$ 量级的相干声学声子. 经过分析发现, 泵浦激光在薄膜上产生应力脉冲, 其往样品基底内的传播引起了观察到的振荡, 所以这类声子也称之为相干纵向声学声子(Coherent Longitudinal Coherent Phonon, CLAP)^[86]. 在特定条件下, 通过把信号按照声子的对称性进行分类, 也可以来分析电子结构的对称性(具体讨论见B2212相关实验).

值得指出的是, Hinton等人^[87]利用OPOP在欠掺杂的YBCO里面发现了跟电荷密度波(Charge Density Wave, CDW)相关的集合激发(图14). 集合激发所对应的时域内振荡信号(频率为 1.87 THz) 在两个不同掺杂样品中出现的温度不一样, 分别为 $\sim 105\text{ K}$ ($x=0.67$, ortho-VIII)和 $\sim 130\text{ K}$ ($x=0.75$, ortho-III). 出现后, 温度继续往下降越过 T_c 后, 振荡幅值会增强, 相位会出现 π 的改变, 频率出现软化效应(相对改变有 $\sim 7\%$). 通过Ginzburg-Landau模型分析, 该模式的重整化效应是来自于CDW和超导态的竞争. 类似的结果在欠掺杂的 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ 薄膜上也观察到了^[88].

Bi2212具有非常好的层状结构, 易于解理, 所以很多传统非平衡的实验手段对该样品体系的研究比较多. OPOP实验中, 在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_8$ ^[71]和

图 14 (网络版彩图) (a) YBa₂Cu₃O_{6+x}样品中的位移激发机制示意图. 低于 T_c , 泵浦激发通过部分激发超导凝聚态提高自由能, 减小超导序参量. 这导致CDW序参量准平衡值的增加, 如(a)中下半部分所示. 在 T_c 以上, 自由能通过直接的光抑制CDW序增加, 导致自由能最小值的初始位移反转. CDW振荡的频率(b)和相位(c)的温度依赖性. (b)中的虚线(灰色)给出了通过Ginzburg-Landau耦合模型的拟合 $\nu_\Omega(T)$. 图来自文献^[87]

Figure 14 (Color online) (a) Schematic of the displacive excitation mechanism in YBa₂Cu₃O_{6+x}. Below T_c , pump excitation raises the free energy via partial evaporation of the SC condensate, decreasing the SC order parameter. This leads to an increase in the quasiequilibrium value of the CDW order parameter, as represented in the lower half of (a). Above T_c , the free energy increases via direct photosuppression of CDW order, leading to a reversal of the initial displacement of the free energy minimum. T dependence of (b) the frequency and (c) the phase of the CDW oscillations. The dashed (gray) line in (b) gives the fit to $\nu_\Omega(T)$ obtained from the coupled Ginzburg-Landau model. Taken from ref. ^[87].

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Dy}_y\text{Cu}_2\text{O}_8$ ^[89]中都观察到了透射($\Delta T/T$)或反射($\Delta R/R$)信号在最佳掺杂点附近出现突然的符号反转及弛豫时间改变. 在欠掺杂区域, 准粒子动力学弛豫时间所反映的复合过程满足双分子复合模型, 复合速率正比于激发光通量; 在过掺杂区域, 相关的动力学跟泵浦光通量无关, 而且变得非常快. 这些结果表明, 在欠掺杂区域, Antinodal的准粒子在动力学过程中可能处在亚稳态, 而过掺杂区域迅速弛豫到其他激发态. Gedik等人^[89]的实验表明, Nodal和Antinodal的准粒子其实完全可能共同存在于光激发态中. 另一方面, 准粒子动力学这一突变, 与介电常数紧密相连, 有可能来自于超导凝聚产生

的谱权重转移^[90].

Liu等人^[91]和Toda等人^[92]发现Bi2212中 $\Delta R/R$ 信号会随温度、探测波能量和极化改变而改变. 在探测波光子能量为1.55 eV和极化平行于晶体的 a 轴时, 因为 $\Delta R/R$ 在超导转变温度 T_c 处出现反号, 所以比较容易区分赝能隙(转变温度 T^*)和超导能隙相联系的动力学过程(正过程出现在 T_c 以下, 负过程出现在 T_c 和 T^* 之间), 在20 ps内, 弛豫过程是一个很好的单指数衰减过程. 拟合得到的弛豫时间在 T_c 出现明显的发散行为, 并在 T^* 有一个拐点. 发散行为与其他空穴型超导里观察到的瓶颈效应非常一致. 当探测光子能量为1.17 eV时, 存在共振效应, 这来源于带间跃迁. 通过选择合适的实验参数, 把温度调到 T_c 以下, 可以同时测到赝能隙和超导态相关的准粒子动力学, 说明这两个序参量可以共存. 当探测光的极化垂直于 a 轴, 则 $\Delta R/R$ 信号总是为正, 虽然这种情况下拟合得到弛豫时间在 T_c 以上可以反映赝能隙相关的信息, 但因为这样的正信号一直在 T^* 以上的温度也存在, 所以很难完全把赝能隙信息与其他电子-玻色子散射弛豫过程相分离. 进一步的实验发现, 与超导相关的准粒子动力学跟光通量成非线性关系, 特别是在高光通量的情况下, 出现了所谓的超导凝聚态的超快非热融化现象(Ultrafast Nonthermal Melting)^[92,93]. 这个过程发生在光激发后的200 fs时间尺度内, 可以在激发处产生一个超导态和正常态混合的瞬态区^[92].

铜基超导体中的各类玻色激发一直是研究者关心的问题. 光学泵浦-连续光探测技术使得在频域里纠缠在一起的不同玻色激发, 有可能在时域内进行区分. Dal Conte课题组^[94]第一次利用该技术对掺杂的B2212中的电子-玻色子耦合过程做了开创性的研究. 他们利用在室温下横跨等离子体频率的超宽光谱探测, 得到时间分辨的反射率变化 $\Delta R(\omega, t)$, 能直接反映电子-玻色子散射过程. 利用有效温度模型(方程(5)), 他们分析得到在100 fs的时间尺度内, 电子型玻色子在声子之前已经与被激发的载流子进行了强烈的耦合. 该耦合可以用电子-玻色子耦合函数 $\Pi_{bc}(\Omega)$ 来表示. 具体对应的数值可从总的电子-玻色子耦合函数(图7)提取出来. 从实验结果得到的 $\Pi_{bc}(\Omega)$ 和相应的 $\lambda_{bc}(\approx 1.1)$ 强

烈支持了相关的玻色子为反铁磁自旋涨落的结论(图15). 进一步利用McMillan公式(方程(13))得到, 若该玻色子作为超导配对的黏合剂(Glue)对应的超导温度可达105–135 K. 虽然截至目前, 反铁磁自旋涨落这类电子型玻色子对铜基超导起决定性作用与否还在争论之中, 但上述实验结果还是原则上支持了电子型玻色激发能足够产生 T_c 达100 K的超导. 利用同样的技术, 该研究组在低温区对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 做了相应的实验^[95]. 他们发现在进入超导态后, 与赝能隙相关的弛豫过程要比在正常态里快2倍, 对应的 $\Delta R/R$ 在0.5 ps后改变符号. 这些结果可用一组赝能隙序参量和超导序参量相耦合的方程, 以及时间分辨的Ginzburg-Landau方程来描述. 得到的耦合强度和符号表明上述两个相存在微弱的竞争关系, 可以共存.

前面提到, 泵浦-探测引起的光学响应在某种程度上是一个受激拉曼过程. 在有效温度模型适用的条件下, 因为有了电子-玻色子耦合, 整个体系随时间变化的对称性分析也成为可能. 反射率或透射率的变化由介电常数(ϵ)决定. ϵ 是随准粒子密度(n_q)变化的物理量, 即 $\partial\epsilon_{ij}/\partial n_q$ 是一个拉曼张量. 所以根据声子的对称性, 可以把 $\Delta\epsilon$ 分解为相应不同部分的叠加. 如对B2212来说, 假定它是赝四方晶系结构(Pseudo-Tetragonal, 属于 D_{4h} 点群), $\Delta\epsilon$ 可表示为^[96]: $\Delta\epsilon = [\Delta\epsilon]_{A_{1g}} + [\Delta\epsilon]_{B_{1g}} + [\Delta\epsilon]_{B_{2g}}$. 只考虑入射光面内电场分量的话, 最后可得到反射率变化(ΔR)与线偏振极化角度(θ)的关系^[96]: $\Delta R(\theta) \propto \Delta R_{A_{1g}} + \Delta R_{B_{1g}}\cos 2\theta + \Delta R_{B_{2g}}\sin 2\theta$. 通过与玻色子(如声子)的耦合, 电子型集合激发模式相关的对称性信息也可获得, 如超导能隙、电荷密度波能隙、赝能隙等. 对于B2212体系, 具有 B_{2g} 对称性的信号可以探测Nodal ($\pi/2, \pi/2$)处的准粒子激发, 而具有 B_{1g} 对称性的信号反映了Antinodal ($\pi/2, 0$)处的激发^[97].

Kaindl等人^[98]利用OPTP在Bi2212薄膜上做了相关实验, 他们得到的结果和YBCO一样, 电导率的虚部 $\sigma_2(\omega)$ 符合 $1/\omega$ 的关系, 从而可以提供一种直接探测超导凝聚态密度的手段^[76]. 这样跟跟踪随时间变化的 $\sigma_2(\omega, t)$ 就可直接得到超导凝聚恢复的时间尺度(图16). 他们发现, 相关的准粒子弛豫动力学

图 15 (网络版彩图)从非平衡态连续光谱提取出的不同电子-玻色子耦合函数及其在总 $\Pi(\Omega)$ 函数中的贡献. 红色区域代表电子型玻色子的贡献. 蓝色和绿色分别代表紧耦合声子与其他声子的贡献. 图来自文献[28]

Figure 15 (Color online) Different contributions to the total bosonic glue $\Pi(\Omega)$, extracted from non-equilibrium broadband spectroscopy. The red area indicates the coupling function related to the coupling with bosonic fluctuations of electronic origin. The blue and green areas represent the coupling with the subset of strongly coupled phonons and with the rest of lattice, respectively. Taken from ref. [28].

被RT模型中的双分子复合过程所主宰,在此基础上他们认为声子并非是引起库珀对拆散的原因. 值得指出的是,利用OPTP技术,进行时间分辨的 c 轴光电导测量,也许能得到更多关于antinode准粒子动力学的信息[2].

4.2.2 电子型超导体

相比较空穴型超导材料,电子型超导体的超快光谱研究比较少,主要原因在于可获得的稳定的电子型铜氧化物超导体不多. 目前已经报道的相关工作主要集中在NCCO和LCCO这两种材料.

Liu等人[99]很早就报道了NCCO上的OPOP测量,发现能量弛豫时间在低温超导态比高温时的正常态要大近一个数量级. 在 T_c 以下,弛豫时间出现饱和,而在 T_c 附近,似乎出现了一些发散迹象. 但由于数据点比较少,还缺乏详细的模型分析. Hinton等人[100]在近最佳掺杂的NCCO中做了详细的温度和光通量依赖性的测量. 在 $23 < T_c < 75$ K区间内,观察到了相对较慢的弛豫时间,对比空穴型材料,他

们推测得到某序参量涨落出现在75 K以下. 该涨落在 T_c 以下和超导态存在竞争关系.

利用OPOP对LCCO的研究相对比较多. Cao等人[101]和Long等人[102]都观察到了跟空穴型超导类似的信号,特别是在 T_c 附近,弛豫时间出现发散行为,与RT模型中的瓶颈效应一致. 然而这两个研究中都忽视了声子外其他玻色子(如自旋涨落)对准粒子弛豫的贡献. Vishik等人[103]对欠掺杂和最优掺杂的LCCO做了详细的温度、光通量和磁场变化下的研究. 他们发现在某个转变温度 T_D ($> T_c$)以下,信号表现出明显的温度和光通量依赖性(图17),这个跟窄能隙里电子-空穴双分子复合图像一致. 因为 T_D 与之前输运实验中[104,105]发现的二维反铁磁关联(或涨落)温度一致,他们认为可能是在这一温度附近态密度里打开了一个反铁磁关联的能隙. 所以他们的研究得到了跟反铁磁涨落相关的信息,但该类涨落与超导间的关系还是未知的.

Wang等人[30]利用OPOP对LCCO中的超导机理做了深入定量的讨论. 他们首先对温度依赖的信号做了分析,发现当 $T \geq T^+$ 时, $\Delta R/R$ 可以用单指数

衰减拟合, 当 $T < T^\dagger$ 时, 出现一个额外的指数衰减过程. $T^\dagger$ 与之前发现的跟二维反铁磁涨落关联的温度 T_D 一致 [103–105]. 要得到声子和其他电子型玻色子对超导配对的贡献, 需要知道它们与电子的耦合系数. 因此Wang等人利用他们改进后的有效温度模型(方程(5))对信号进行详细的拟合. 准粒子弛豫的物理图像可见图8. 他们发现有效温度模型可以非常好地解释所测到的数据(图18(a)). 他们发现在电子-玻色子耦合函数(图18(b))里低能声子的贡献 $\Pi_l(\Omega)$ 几乎为零. 低能部分 ($\Omega \leq 65$ meV), 紧耦合声子与其他玻色子的贡献混合在一起. 高能部分完全由非声子型的玻色子贡献 ($\Pi_s(\Omega)$). 从图18(c)看出, 温度 $T_s(t)$ 在 100 fs 内就上升到最高点, 与 $T_e(t)$ 达

图 16 (网络版彩图) 温度 6 K 和激发光通量为 $0.7 \mu\text{J cm}^{-2}$ 时, B2212 中太赫兹电子电导率的变化. (a), (b) 激发后 t 时刻实部和虚部的电导率变化. (c) 中心能量为 5.5 meV 时, 探测到的瞬态电导率变化. 图来自于文献 [98]

Figure 16 (Color online) Induced THz conductivity changes for temperature of 6 K and excitation fluence of $0.7 \mu\text{J cm}^{-2}$. (a), (b) Measured changes in the real part of conductivity σ_1 and the imaginary part σ_2 (circles) at indicated time delays t after excitation. Solid lines are fit from a two-fluid model. (c) The transient conductivity changes at center probe energy 5.5 meV (averaged over a 1.6-meV interval) vs. pump-probe time delay. Taken from ref. [98].

图 17 (网络版彩图) 不同掺杂的 LCCO 在 T_c 以上的弛豫速率 γ 随温度和光通量的变化. 垂直箭头标记光通量依赖一致化的起点. 虚线表示在没有光通量依赖性的温度区间内的幂率拟合. 插图表示 γ 是从单指数拟合提取的. 图来自文献 [103]

Figure 17 (Color online) Relaxation rate γ as a function of temperature and fluence for both dopings of LCCO above T_c . Vertical arrow marks the onset of systematic fluence dependence. Dashed line shows power-law fit in the temperature regime where there is no fluence dependence of γ . Inset indicates that γ is extracted from a fit to a single exponential. Taken from ref. [103].

到准平衡, 两者随时间的变化非常类似, 说明非平衡态准粒子(电子)与非声子型玻色子的耦合非常强. 从拟合结果可以得到 $C_s < 0.018C_e$, 这么小的热容表明 T_s 对应的是电子型玻色子. C_s 在 $T^\dagger$ 处出现最大值, 说明来源于反铁磁自旋涨落. 他们还考虑了非热化电子(Nonthermal Electrons)效应, 证明有效温度模型的适用性.

通过得到的电子-玻色子耦合函数, 利用方程: $\lambda_j = 2 \int \Pi_j(\Omega)/\Omega d\Omega$ 可得到对应不同玻色子的电子-玻色子耦合常数. 最后利用方程(13)得到电子型玻色子(即二维反铁磁涨落)对超导凝聚起了关键贡献. 他们还对不同氧含量的 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 做了研究, 发现 $T^\dagger$ 与 T_c 成正比, 表明二维反铁磁涨落跟超导转变温度是正相关的.

4.3 铁基超导体

铁基超导材料是一类非常突出的量子材料, 其表现为许多不同的序参量(如超导、自旋密度

图 18 (网络版彩图) (a) 在一些特定温度的 $\Delta R/R$ 拟合结果. (b) 从拟合 $\Delta R/R$ 获得的35 K的玻色函数. 红色和蓝色区域代表 $\Pi_s(\Omega)$ 和 $\Pi_p(\Omega)$ 分别与电子和声子激发有关. (c) 对应的 $T_e(t)$ 和 $T_j(t)$ 在35 K, 代表了电子、电子起源的玻色子、热声子和晶格. 图来自于文献[30]

Figure 18 (Color online) (a) Fitting results of $\Delta R/R$ at several typical temperatures. (b) (Color online) The bosonic function obtained by fitting $\Delta R/R$ at 35 K. The red and blue areas represent $\Pi_s(\Omega)$ and $\Pi_p(\Omega)$ associated with the electronic and phononic excitations, respectively. (c) The corresponding $T_e(t)$ and $T_j(t)$ at 35 K, characterizing the electrons, bosons with electronic origin, hot phonons, and the rest of the lattice. Taken from ref. [30].

波、向列相等)紧密的纠缠在一起, 既有竞争又有耦合^[106]. 超快光谱对准粒子动力学在揭示铁基材料这类复杂信息时有很多独特优势.

Mertelj等人^[107]用OPOP研究了近最佳掺杂的 $\text{SmFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$ ($T_c=49.5$ K), 他们发现有多明显的准粒子弛豫动力学过程. 超导态对应的反射率变化($\Delta R_{SC}/R_{SC}$), 其幅值会随温度改变, 可以由Mattis-Bardeen formula很好的拟合, 也即温度依赖的超导能隙反映在了准粒子复合动力学中. 在180 K以上, 他们还发现了一个清晰的“类似赝能隙”的信号, 其符号与超导关联的信号相反, 对应了一个在 T_c 之上跟温度无关的能隙: $\Delta_{PG} = (61 \pm 9)$ meV. 作者认为, 他们上述观察到的结果, 只是超导和赝能隙信号的简单叠加, 而并非是所谓的竞争效应. 它们对应的信号分量分别在光通量为4和40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时达到饱和.

Torchinsky等人^[108]进一步报道了 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 中能带依赖的准粒子动力学. 在超导态, 他们发现了一个快速弛豫过程, 其弛豫速率随激发强度线性增加, 而另外一个慢的分量的弛豫时间跟激发强度没有关系. 基于这些观察结果, 他们认为这两个弛豫分量反映了两个空穴能带中非平衡态准粒子在带内(Intraband)和带间(Interband)的散射过程. 他们同时也发现准粒子的复合速率随着温度成二次方增加的关系. 上面的激发强度与温度变化的结果表明该

体系中存在有能隙的空穴能带和节点(Nodal), 或者有非常强的各向异性电子能带.

Chia等人^[109]利用OPOP研究了 $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 在欠掺杂、最佳掺杂和无掺杂区中的准粒子动力学. 在欠掺杂区, 他们发现SDW序在 ~ 85 K以下开始形成, 并在 ~ 28 K出现超导. 但他们发现在温度60 K附近出现一个正常态相关的序压制了SDW, 所以认为这个序是超导序的前身(Precursor).

Stojchevska等人^[110]系统性地利用OPOP研究了电子掺杂的 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 单晶. 随 x 变化, $\Delta R/R$ 并没看到明显的突变. 在自旋密度波态, 通过瓶颈效应探测到了局部能隙打开, 其相对值 $2\Delta(0)/k_B T_s$ 随 x 增加而减小. 超导态的破坏时间尺度小于500 fs. 正常态下温度变化的 $\Delta R/R$ 表明态密度内有赝能隙的存在, 并从 ΔR 的强度得到了赝能隙的数值($500 \text{ K} \leq 2\Delta_{PG} \leq 900 \text{ K}$). 另外, 他们发现对于所有的 x , 小于200 K时, $\Delta R/R$ 随着探测光的极化变化而变化, 表明赝能隙的行为可能破坏了四重旋转对称性, 其来源为电子型的向列涨落(Nematic Fluctuations). 基于更高温正常态数据里的弛豫时间, 利用双温度模型, 他们得到电子-声子耦合常数($\lambda_{e-ph} \leq 0.3$), 这一数值随着 x 的增加而减小.

Mansart等人^[111]在 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 上观察到光激发后, 非平衡态准粒子有两个明显不同的

弛豫时间, 一个小于 1 ps, 另外一个约等于 6 ps. 他们认为快过程被电子-声子散射过程所主导. 根据此假设, 基于双温度模型得到了 Eliashberg 函数: $\lambda\langle\omega^2\rangle \approx 64 \text{ meV}^2$. 他们同时看到了被激发的各项同性 A_{1g} 相干光学声子, 在 $\Delta R/R$ 中对应的振荡信号很强, 认为其主宰了电子-声子散射过程. 由此他们计算出 $\lambda_{e-ph} \approx 0.12$, 所以得到声子并非是唯一导致超导的玻色激发.

Patz 等人 [112] 进一步在 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0, 0.047$) 讨论了正常态各向异性的物理来源. 他们在 OPOP 技术中除了之前的 $\Delta R/R$ 测量外, 还增加了时间分辨的类似 Kerr 转角测量(椭圆率变化 $\Delta\eta(t)$), 以求把向列相涨落提取出来. 他们把 $\Delta R/R$ 测量得到的响应称为各项同性的响应, 而把 $\Delta\eta(t)$ 的测量称为各向异性的响应. 在后者的各向异性测量中, 他们得到一个两步弛豫过程, 该过程在 $\Delta R/R$ 测量中没有发现. 快的那个弛豫过程只出现在磁有序的材料体系里($x=0$, 具有反铁磁自旋密度波), 而慢的那个过程, 当温度逐渐趋近结构相变时在顺磁相里会出现发散情况. 依据上述结果, 他们得到在准粒子动力学中, 存在一个巨大的磁弹性耦合(Magnetoelastic Coupling), 远超过电子-自旋和电子-声子的耦合. 基于此准粒子的弛豫过程中需引入所谓的“Magnetic-Nematic Order”的建立过程($<350 \text{ fs}$)和向列涨落参与的能量交换过程($10\text{--}100 \text{ ps}$). 具体见图 19.

但 Patz 等人的工作中把 $\Delta R/R$ 作为各项同性的测量与其他一些研究组的相关实验结果 [110, 113–116] 存在矛盾. 这些研究组的结果表明, 在铁基超导体中, 利用探测光偏振变化的 $\Delta R(t)/R$ 测量可以得到由 B_{2g} Nematicity 导致的四重对称性破坏. 其中, Luo 等人 [113] 在 FeSe 中发现两个非常不同的弛豫分量, 其时间尺度分别为 $0.1\text{--}1.5 \text{ ps}$ 和 $8\text{--}25 \text{ ps}$. 前者来自电子结构(即 Nematic Fluctuations), 后者跟自旋相关自由度的能量交换有关. 这两种对应的涨落出现在结构相变或静态向列序(Nematic Order)临界温度 $T_S (=90 \text{ K})$ 以上, 并至少延伸到 200 K (图 20). Liu 等人 [114] 在过掺杂的 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 观察到了类似现象, 即远高于静态向列序临界温度时存在各向异性的光学响应. 该响应来源于轨道序造成的向列涨落, 由于轨道序具有 d_{xz} 和 d_{yz} 的能带分裂. Thewalt 等

人 [115] 在最佳掺杂 $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ 中同样看到了 C_4 对称性破缺的相, 温度远高于超导温度 T_c . 由于用了微区测量, 他们得到这一各向异性的光学响应发生在 $50\text{--}100 \mu\text{m}$ 尺度范围内, 其强度、符号和出现温度变化剧烈. 他们认为观察到的是表面现象, 即所谓的 Surface Nematic Phase. Kwak 等人 [116] 进一步在 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045})_2\text{As}_2$ 上沿 $[110]_{\text{tet}}$ 引入单轴各向异性, 他们惊奇的发现 C_4 对称性破缺的 Nematicity 在空间上旋转了 20° .

值得指出的是, Kim 等人 [117] 利用 OPTP 技术去共振探测 BaFe_2As_2 受光激发后自旋密度波随时间的变化情况. 在低温情况下($T < T_{\text{SDW}} = 120 \text{ K}$), 飞秒光脉冲在 $\sim 180 \text{ fs}$ 的时间尺度内迅速把 SDW 序融

图 19 (网络版彩图) 基于文献 [112] 的铁基超导体中光激发载流子弛豫过程图像. 该图像对应的温度小于 T_N 和 T_S . 按时间顺序由快到慢分别为: 电子热化和降温、磁向列序的热化、自旋-声子耦合造成晶格加热、向列序的逐渐恢复(在 T_S 发散)、最后通过热扩散达到平衡态. 图来自文献 [112]

Figure 19 (Color online) A unified picture emerges for transient photo-driven cooperative processes in ironpnictide systems with the respective time scales extracted from ref. [112]. The illustration refers to low temperatures $T < T_N, T_S$ under the 80 fs photoexcitation. It depicts, in this order: the electron thermalization and cooling, the magnetic-nematic-order thermalization, the lattice heating through strong spin-optical phonon coupling, the slow recovery of the nematic order via its own fluctuation diverging at T_S and the final relaxation back to $T=10 \text{ K}$ by heat diffusion. Taken from ref. [112].

图 20 (网络版彩图)与向列序相关超快动力学得到的相图. 温度依赖的电阻测量很明显的在 T_s 显示异常, 表明FeSe样品质量非常好(RRR值很高). T^* 温度处电阻 $\rho(T)$ 的斜率出现明显变化. 插图中表示的是电荷和自旋在向列序或涨落中的进化过程. 细箭头代表独立的Fe离子磁矩, 粗箭头代表FeSe里的净磁矩. 绿色虚线代表 Γ 点的费米面涨落. 图来自于文献[113]

Figure 20 (Color online) Phase diagram of FeSe by nematic ultrafast dynamics. Temperature dependence of the resistivity ρ shows clearly an anomaly at T_s and indicates the high quality of FeSe together with a large residual-resistance ratio (RRR). T^* denotes the temperature at which $\rho(T)$ shows a rapid change of slope. Insets illustrate the nematic evolution of charge and spin subsystems in various phases. The thin arrows indicate sketchily the individual moment of Fe ions. The thick arrows indicate the “net” magnetic moments of FeSe in the stripe form. The simplified FS in each temperature range is depicted. The dashed green line denotes the proposed FS fluctuations at the Γ point. Taken from ref. [113].

化, 体系之后在sub-ps时间尺度内恢复到接近平衡态. 然而, 在高温正常态激发下, 他们对比无激发和有激发时太赫兹频段(10–26 THz)的电导率谱, 惊奇地发现一个瞬态的SDW序产生了, 它在时域内出现振荡, 准绝热的遵循某个 A_{1g} 相干声子模式(5.5 THz). 他们的结果说明, 在铁基超导体中, 由于非常显著的自旋-声子耦合, 不打破对称性的微小晶格位移可以产生宏观的有序态(SDW序). 他们认为As离子微小的移动造成了费米面附近电子结构的极大变化, 从而产生或增强了磁有序效应. A_{1g} 模式的振荡, 周期性地调制了费米面附近的结构, 因此连接电子和空穴Pocket的Nesting矢量也在被调制, 最终造成了SDW的不稳定性或振荡性质.

除上述提到的研究, 还有一些涉及铁基超导的

工作, 譬如利用瓶颈效应可以得到单层FeSe中的超导转变温度 ~ 68 K和超导能隙 $\Delta(0) \approx 20.2$ meV [118]; 利用强太赫兹脉冲激发, 通过热声子散射快速抑制超导态, 并形成电子-空穴之间的激子关联, 在时域上导致了长寿命的激子准粒子态 [119]; 利用双温度模型可以得到 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ 中的与 A_{1g} 声子模式关联的电子-声子耦合常数 $\lambda_{\text{e-ph}} \approx 0.22$ [120]. 但根据上述讨论的一些工作, 因为准粒子热化过程中可能同时与向列涨落产生能量交换, 所以基于双温度模型得到的某些结论需要进一步考证.

4.4 重费米子超导体

重费米子超导体发现于1979年 [121], 它属于非常规超导体. 目前主要研究的体系集中于4f和5f电子体系, 具体的为Ce基和U/Pu基的化合物材料. 因为这类材料的超导转变温度绝大多数很低, 超出了常规光谱测量所能覆盖的温度范围, 所以目前利用超快光谱研究重费米子超导材料主要关注的还是它们的高温物性. 这里我们主要讨论三个重费米子超导材料: CeCoIn_5 , PuCoGa_5 和 URu_2Si_2 . 它们有代表重费米子的共性也有各自独有的特性. 关于一些其他重费米材料的相关研究可参考文献[42, 122, 123].

CeCoIn_5 是非常经典的重费米子材料, 而且在已被发现的众多4f重费米子超导体中呈现出最高的超导转变温度($T_c=2.3$ K). 目前, 对重费米子物理的常规理解主要基于平均场方法所提供的静态杂化图像. 该图像认为f电子在相干温度 T^* 之下会在费米面附近与导带发生杂化, 从而形成重电子能带, 并产生直接和间接杂化带隙, 引起f电子的局域-巡游转变 [124]. 对于 CeCoIn_5 , $T^*=(50\pm 10)$ K. 角分辨光电子能谱实验 [125]观察到杂化导致的能带弯折(Bending)出现在远高于其他实验(如电阻测量)给出的相干温度 T^* , 不同于通常平均场图像的预期, 导致理解上的矛盾和困惑. Demsar等人 [42]曾在此材料中做过一些OPOP测量, 但由于测量数据的不全面以及信噪比问题并没有做过多的分析.

最近Liu等人 [126]利用OPOP对 CeCoIn_5 进行了系统研究, 发现该体系实际上存在两个特征温标(图21): T^+ 和 T^* . 其中高温温标 T^+ 对应ARPES测

量中能带弯折开始出现的温度. 在 $T^\dagger$ 之上, 超快实验探测到的高能准粒子弛豫速率近似不变, 在 $T^\dagger$ 之下, 它开始随温度降低快速下降, 表明杂化改变了费米面附近的电子结构, 导致直接带隙, 抑制了高能准粒子的能量弛豫. 而低温温标 T^* 则恰好对应传统电阻测量的相干温度, 在 T^* 之下, 弛豫率呈现非线性效应, 大小依赖于入射光通量, 这一现象意味着态密度上出现了窄的能隙(间接带隙), RT模型对相关的

数据拟合非常好. 超快光谱同时探测到了这两个现象, 对两种不同带隙具有不同响应, 而ARPES只探测到 $T^\dagger$ 之下的能带重整化, 受限于能量分辨率无法看到 T^* 才出现的小间接带隙, 电阻则在 T^* 之下间接带隙出现时才发生明显变化. 以上结果表明, 直接和间接带隙并非如平均场理论预言的那样同时出现, 而是随温度降低逐步发展的两阶段过程: 杂化效应在高温 $T^\dagger$ 处开始出现(杂化涨落, Hybridization Fluctuation), 首先导致费米面附近的能带弯折和直接带隙, 进而随温度降低逐步发展, 在低温 T^* 处开始发生长程关联, 形成间接带隙(带隙宽度 ~ 8 meV), 此后相干的重电子态才真正建立并受到间接带隙的保护. 这一发现对重费米物理具有普适意义, 对后面发展超越单杂质近藤物理(Single Impurity Kondo Physics)的理论有启示作用. 实验在 ~ 20 K以下还发现了一个约2 THz的集合激发, 它的来源以及对超导的作用都还未知.

PuCoGa₅具有已知重费米子材料中最高的超导转变温度: $T_c = 18.5$ K^[127]. Talbayev等人^[128]利用OPOP对该材料做了研究. 他们发现在温度不断下降的过程中, 逐渐会有两个能隙打开. 第一个为 f 电子与导带电子杂化形成的能隙, 跟该能隙相关的弛豫动力学可以用RT模型很好的描述. 当温度进入到超导态或超导能隙打开后, 非平衡态准粒子动力学会有很大的改变, 特别是对应的 $\Delta R/R$ 幅值会有明显的减小. 他们进一步指出这一现象来源于重费米子超导配对. 另外, 他们使用了双温度模型拟合弛豫时间得到了电子-声子耦合常数 λ_{e-ph} : $0.2 \leq \lambda \leq 0.26$. 这个耦合强度不足以支撑声子为主要超导配对媒介. 但是, 作者在文中也指出, 可能存在 τ_{e-e} 和 τ_{e-ph} 时间尺度可比拟或前者比后者更大的情况, 这样他们在文中使用双温度模型拟合得到的 λ_{e-ph} 可信度就值得重新考虑. 所以这一材料中具体超导形成的机理还是不清楚.

URu₂Si₂这个重费米超导体最近10年得到了特别多的关注, 它的超导转变温度为 $T_c = 1.5$ K. 但在超导温度上还有一个所谓“隐藏序”(Hidden Order)的温度 $T_H = 17.5$ K^[129]. “隐藏序”的研究一直在进行中, 目前还没有明确的定论^[130]. Liu等人^[131]用OPOP对此材料做了比较详细的研究. 他

图 21 (网络版彩图) (a) CeCoIn₅中典型的 $\Delta R(t)/R$ 随温度变化曲线, 激发光通量为 $\sim 0.45 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. (b) 20 K时, $\Delta R(t)/R$ 随泵浦光通量的变化. 在2 ps以下的弛豫表现出强烈的光通量依赖. 弛豫可以通过单指数衰减($\propto e^{-\gamma t}$)拟合, 其中 γ 是弛豫速率. 低于2 ps的拟合结果用不同颜色的实线表示. 高于2 ps之上的绿线只是参考, 它们基本一致, 除了在 $\Delta R(t)/R$ 轴上有一个移动. (c) 不同光通量下弛豫速率随温度的变化. 两个明显的反常出现在 T^* 和 $T^\dagger$. 低于 T^* , γ 表现出强烈的光通量依赖性. 高于 $T^\dagger$, γ 基本保持为常数. 图来自于文献^[126]

Figure 21 (Color online) (a) Typical $\Delta R(t)/R$ in CeCoIn₅ as a function of temperature at a pump fluence of $\sim 0.45 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. (b) $\Delta R(t)/R$ at 20 K as a function of the pump fluence. Relaxation below ~ 2 ps shows strong fluence dependent. The relaxation can be fitted by a single exponential decay ($\propto e^{-\gamma t}$), where γ is the decay rate. The fitting results below ~ 2 ps are indicated by the solid lines with different colors. The green lines above ~ 2 ps are guides to the eye. They are nearly the same except the shifting in $\Delta R/R$ axis. (c) The decay rate γ as a function of temperature measured at different fluences. Two clear anomalies at T^* and $T^\dagger$ are found ($T^* < T^\dagger$). Below T^* , γ shows strong fluence-dependent. Above $T^\dagger$, γ almost keeps constant. Taken from ref. ^[126].

们观察到当温度从高温到低温的过程中, 弛豫过程从单指数变到了双指数下降(图22). 利用RT模型对弛豫数据做了仔细的拟合发现: (1) 当温度从60 K降到赝能隙温度($T_{ps}=25$ K), 在电子态密度存在一个确定的10 meV近藤能隙或杂化能隙; (2) 赝能隙态作为“隐藏序”的前身(Precursor), 到17.5 K还存在; (3) 温度在17.5 K以下, 赝能隙对应的宽度是5 meV. 这些发现跟部分理论和其他实验结果是一致的.

4.5 光致希格斯振幅模振荡

希格斯振幅模的理论研究已经有很长一段历史[48,132,133]. TPTP技术的兴起, 对这一领域在实验方向的推进起了极大的贡献, 本章节概括一下近几年相关的实验进展.

强场泵浦太赫兹带来的非线性效应可以与超导凝聚耦合起来, 解决了之前电磁波不能直接跟希格斯振幅模直接相互作用的问题. Shimano研究组[49]于2013年首先利用太赫兹脉冲(Monocycle THz Pulse)非绝热激发无CDW序的BCS超导体 $Nb_{1-x}Ti_xN$, 在时域内观察到了超导能隙附近的相干振荡信号(图23), 其振动频率与BCS超导能隙的渐进(Asymptotic)值相吻合, 表明他们观察到了理论预言的希格斯振幅模. 该研究组在2014年[50]进一步拓展了相关研究, 在NbN上不仅观察到了他们之前的结果, 而且利用能量匹配超导能隙的窄带多周期太赫兹脉冲泵浦样品, 看到了太赫兹的三次谐波信号 $E(3\omega)$ (Third Harmonic Generation, THG). 在非“干净极限”下, 这一效应可归咎于共振激发了希格斯振幅模[48].

超导电流(Supercurrent)的引入会同时打破中心反演对称和时间反演对称, 不仅可以直接把希格斯振幅模和电磁波进行耦合, 即线性响应, 而且可以在太赫兹高次谐波的产生中观察到偶数阶谐波信号 $E(2\omega)$, $E(4\omega)$ 等. Shimano研究组[134,135]在NbN上引入直流超导电流(DC Supercurrent), 从线性太赫兹电导率和泵浦导致的电场变化观察到了希格斯振幅模的激活和二次谐波的产生. Wang研究组[51,136]在具有中心反演对称的BCS超导体中, 利用非对

称的多周期太赫兹脉冲泵浦来产生动态的超导电流(Dynamical Supercurrent), 观察到了被禁止的偶数阶(Forbidden Even-Order)非线性效应, 即二次和四次谐波信号.

在非常规超导体中, 如 d 波铜氧化物超导体, 探测希格斯振幅模会更加复杂[60,61,137,138], 因为超导能隙 Δ 沿着布里渊区某些方向可以从0到 Δ_{max} 连续变化, 导致希格斯模式急剧衰减(含Dephasing和Damping). 最近在该方向上已取得了很大的实验进展. Shimano研究组[139]在Bi2212体系上做了初步尝试. 他们利用太赫兹泵浦-光学探测的方法, 观察到了探测光反射率出现振荡信号, 其与激发太赫兹脉冲的电场平方波形类似. 反射率变化的信号跟三阶非线性效应有关, 其中的非线性系数包含了 A_{1g} 和 B_{1g} 对称性. 通过理论分析, A_{1g} 对称部分的信号跟 d 波超导里的希格斯模式相关. Chu等人[63]首次在 d 波超导体观察到了跟希格斯模式关联的三次谐波. 他们利用高质量、窄带和相位稳定的强太赫兹多周期脉冲激发一系列空穴型铜氧化物材料, 发现了三次谐波信号(图24). 与BCS超导体不同, 该信号在 T_c 以上也存在, 但在 T_c 以下急剧增加, 表明其来源是希格斯模式. 他们还发现当温度从高温下降越过 T_c 时, 三次谐波信号与泵浦脉冲之间的相对相位出现跳变. 三次谐波信号在 T_c 以上和以下都存在的事实表明, 希格斯模式可能还与其他未知集合激发相互耦合, 这些集合激发或许对超导配对起了不可忽视的贡献.

5 总结与展望

超快光谱技术在探测超导材料的各种物理性质方面成果显著, 我们可以总结出一些共同点. 对于泵浦光脉冲能量远高于超导带隙的情况: (1) 通过非平衡态准粒子的复合过程, 利用RT模型我们可以得到能隙的宽度, 如超导能隙、杂化能隙、自旋密度波或电荷密度波产生的能隙. (2) 非平衡态准粒子的弛豫过程在超导能隙和赝能隙打开的情况下, 表现并不类似, 如后者没有瓶颈效应. (3) 当电子-电子热化过程足够快的情况下(比电子-玻色子散射时间要足够小), 那我们可以利用有效温度模型结

图 22 (网络版彩图) (a) 光激发 URu_2Si_2 反射率 $R(t)/R$ 在5–50 K温度区间内随时间的变化. (b) 衰减时间 τ 随温度的变化. τ_{single} 是高于25 K时的单指数衰减时间, τ_S 和 τ_L 分别是短和长弛豫时间, 在25 K以下表现明显. (c) $R(t)/R$ 幅值 A 随温度的变化. A_{single} 是单指数衰减的幅值, A_S 和 A_L 分别是短衰减和长衰减的幅值. T_{HO} 是隐藏序转变温度, T_{PS} 是赝能隙温度, T^* 是Kondo 温度. 虚线为引导线. 图来自于文献[131]

Figure 22 (Color online) (a) Photoinduced reflectivity changes $R(t)/R$ of URu_2Si_2 as a function of time in the 5-50 K temperature range. (b) Decay time τ as a function of temperature. τ_{single} is single-exponential decay time above 25 K, while τ_S and τ_L are the short and long decay times, respectively, which is evident below 25 K. (c) $R(t)/R$ amplitude A as a function of temperature. A_{single} is single decay amplitude, while A_S and A_L are the short and long decay amplitudes, respectively. T_{HO} is the hidden order transition temperature, T_{PS} is the pseudogap temperature, and T^* is the Kondo temperature. The dashed lines are guides for the eyes. Taken from ref. [131].

图 23 (网络版彩图) BCS超导体 $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ (a), (b)和 NbN (c), (d)上的希格斯振幅模. (a) 空心圆表示探测电场随时间的演变, δE_{probe} , 4 K时在给定的 t_{gate} 随着 t_{pp} 的变化. 实线表示拟合结果. (b) 上: 从拟合中获得的振荡频率 $f = \omega/2\pi$ 和渐进的带隙能量随泵浦强度的变化. 底: 幂率衰减指数 b 随泵浦功率的变化. (c) 透射 NbN 后泵浦太赫兹脉冲的能量分布, 分别处于10 K和15.5 K ($T_c=15$ K), 中心频率为0.6 THz. (d) (c)中的THG强度随泵浦THz场强度的变化. 图来自于文献[49, 50]

Figure 23 (Color online) Higgs amplitude mode from the BCS superconductors $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ (a), (b) and NbN (c), (d). (a) The open circles show the temporal evolution of the change of the probe E field, δE_{probe} , at a given t_{gate} as a function of t_{pp} at 4 K. The solid curves show the fitted results. (b) Up: the oscillation frequency $f = \omega/2\pi$ obtained from the fits and the asymptotic gap energy as a function of the pump intensity. Bottom: the power-law decay index b as a function of the pump intensity. (c) Power spectra of the transmitted pump THz pulses through NbN below (10 K) and above (15.5 K) $T_c = 15$ K with the center of excitation frequency of 0.6 THz. (d) THG intensity in (c) as a function of the pump THz field strength. Taken from ref. [49, 50].

合电子-玻色子耦合函数去得到电子与不同类型玻色子的耦合系数, 进而可以判断各玻色子对超导配对的贡献. (4) RT模型能对各类非常规超导体有很好的描述, 说明 T_c 以下Nodal处的准粒子在整个光激发弛豫过程中并不重要. (5) 各向异性超快光谱的

测量可以得到不同有序态或相关涨落的对称性信息. (6) 在时域内可以观察到由光学声子、电荷密度波等引起的相干振荡, 某些特定模式其能量或弛豫时间在Collective Ordering发生时可都会出现异常变化. 对于泵浦光脉冲能量接近于或小于超导带隙的

图 24 (网络版彩图) LSCO(OP45)中的希格斯振动导致的THG. (a), (b) 90和28 K温度下穿过LSCO(OP45)的太赫兹电场. 1个2.1 THz带通滤波片放置在样品后方来抑制0.7 THz透射. (c), (d) 从(b)中提取的0.7 THz基频(FH)和2.1 THz 三次谐波(TH), 利用1.4 THz快速傅里叶低通和高通滤波. (e) 透射电场在选定温度区间的快速傅里叶变换能量谱, 跨越了 $T_c=45$ K. (f) 28 K时透射FH和TH强度随入射FH电场的变化. 图来自文献[63]

Figure 24 (Color online) THG from driven Higgs oscillation in LSCO(OP45). (a), (b) Terahertz field transmitted through LSCO(OP45) at 90 and 28 K. A 2.1 THz bandpass filter is placed after the sample to suppress the 0.7 THz transmission. (c), (d) 0.7 THz fundamental harmonic (FH) and 2.1 THz third harmonic (TH) extracted from (b) using 1.4 THz FFT low pass and high pass filters. (e) FFT power spectrum of the transmitted field at selected temperatures across $T_c = 45$ K. (f) Transmitted FH and TH power versus incoming FH field at 28 K. Solid lines are guides to the eye with slopes of 2 and 6. Taken from ref. [63].

情况: 在BCS超导和 d 波超导都观察到了希格斯振幅模, 表现为太赫兹高次谐波信号的产生.

超快光谱在超导体上的研究, 由于一些问题还处在前期探索或争议阶段, 所以本文没有触及和展开, 特别是近几年涌现出的共振激发某类声子模式引起的所谓“光致超导”或“光增强超导”现象(Photo-Induced or Photo-Enhanced Superconductivity) [140–142]. 大型光源为基础的超快光谱, 如基于超

快深紫外(XUV)和X射线相关的实验这里也没有涉及. 所以无论是科学问题, 还是技术问题, 这个领域目前还处在蓬勃发展当中. 可以预见的是, 时间分辨的超快光谱技术将逐渐从纯粹的探测手段转变为一种探测与调控相结合的工具. 未来对材料中各种物理相和有序态的超快相干调控将是非常重要的研究方向. 实验领域的不断深入也会促使非平衡态物理的理论研究往前发展.

致谢 感谢已毕业学生王明聪博士, 以及学生胡凯、刘羽鹏和向天帮助进行文献格式的整理及部分图形的绘制.

参考文献

- 1 Basov D N, Timusk T. Electrodynamics of high- T_c superconductors. *Rev Mod Phys*, 2005, 77: 721–779

- 2 Basov D N, Averitt R D, van der Marel D, et al. Electrodynamics of correlated electron materials. *Rev Mod Phys*, 2011, 83: 471–541
- 3 Giannetti C, Capone M, Fausti D, et al. Ultrafast optical spectroscopy of strongly correlated materials and high-temperature superconductors: A non-equilibrium approach. *Adv Phys*, 2016, 65: 58–238
- 4 Siders C W. Detection of nonthermal melting by ultrafast X-ray diffraction. *Science*, 1999, 286: 1340–1342
- 5 Ishizaka K, Kiss T, Yamamoto T, et al. Femtosecond core-level photoemission spectroscopy on 1T-TaS₂ using a 60-eV laser source. *Phys Rev B*, 2011, 83: 081104
- 6 Liang W, Vanacore G M, Zewail A H. Observing (non)linear lattice dynamics in graphite by ultrafast Kikuchi diffraction. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 5491–5496
- 7 Auston D H, Cheung K P, Smith P R. Picosecond photoconducting Hertzian dipoles. *Appl Phys Lett*, 1984, 45: 284–286
- 8 Shi W, Ding Y J, Fernelius N, et al. Efficient, tunable, and coherent 0.18–5.27-THz source based on GaSe crystal. *Opt Lett*, 2002, 27: 1454
- 9 Nahata A, Welington A S, Heinz T F. A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 2321–2323
- 10 Hebling J, Yeh K L, Hoffmann M C, et al. Generation of high-power terahertz pulses by tilted-pulse-front excitation and their application possibilities. *J Opt Soc Am B*, 2008, 25: B6
- 11 Yang D, Liang J, Zhou C, et al. Powerful and tunable THz emitters based on the Fe/Pt magnetic heterostructure. *Adv Opt Mater*, 2016, 4: 1944–1949
- 12 Seifert T, Jaiswal S, Martens U, et al. Efficient metallic spintronic emitters of ultrabroadband terahertz radiation. *Nat Photon*, 2016, 10: 483–488
- 13 Thorsmolle V K. Terahertz Time-Domain Spectroscopy of High- T_c Superconductors. Dissertation for Doctoral Degree. San Diego: University of California, 2011
- 14 Dexheimer S L. Terahertz Spectroscopy: Principles and Applications. Boca Raton: CRC Press, 2007
- 15 Hirori H, Doi A, Blanchard F, et al. Single-cycle terahertz pulses with amplitudes exceeding 1 MV/cm generated by optical rectification in LiNbO₃. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 091106
- 16 Hubbard J, Flowers B H. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc Roy Soc Lond Math Phys Sci*, 1963, 276: 238–257
- 17 Holstein T. Studies of polaron motion. *Ann Phys*, 1959, 8: 325–342
- 18 Ebisawa H, Fukuyama H. Wave character of the time dependent Ginzburg Landau equation and the fluctuating pair propagator in superconductors. *Prog Theor Phys*, 1971, 46: 1042–1053
- 19 Sá de Melo C A R, Randeria M, Engelbrecht J R. Crossover from BCS to Bose superconductivity: Transition temperature and time-dependent Ginzburg-Landau theory. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 3202–3205
- 20 Aoki H, Tsuji N, Eckstein M, et al. Nonequilibrium dynamical mean-field theory and its applications. *Rev Mod Phys*, 2014, 86: 779–837
- 21 Allen P B. Theory of thermal relaxation of electrons in metals. *Phys Rev Lett*, 1987, 59: 1460–1463
- 22 Tu J J, Homes C C, Gu G D, et al. Optical studies of charge dynamics in optimally doped Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Phys Rev B*, 2002, 66: 144514
- 23 Schachinger E, Neuber D, Carbotte J P. Inversion techniques for optical conductivity data. *Phys Rev B*, 2006, 73: 184507
- 24 Muschler B, Prestel W, Schachinger E, et al. An electron-boson glue function derived from electronic Raman scattering. *J Phys-Condens Matter*, 2010, 22: 375702
- 25 Schachinger E, Carbotte J P. Finite band inversion of angular-resolved photoemission in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} and comparison with optics. *Phys Rev B*, 2008, 77: 094524
- 26 Carbotte J P, Timusk T, Hwang J. Bosons in high-temperature superconductors: An experimental survey. *Rep Prog Phys*, 2011, 74: 066501
- 27 Le Tacon M, Ghiringhelli G, Chaloupka J, et al. Intense paramagnon excitations in a large family of high-temperature superconductors. *Nat Phys*, 2011, 7: 725–730
- 28 Dal Conte S, Giannetti C, Coslovich G, et al. Disentangling the electronic and phononic glue in a high- T_c superconductor. *Science*, 2012, 335: 1600–1603
- 29 Wang M C. Ultrafast Optical Spectroscopy Studies of the Strongly Correlated Materials and Topological Materials (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: China Academy of Engineering Physics, 2017 [王明聪. 强关联及拓扑材料的超快光谱研究. 博士学位论文. 北京: 中国工程物理研究院, 2017]
- 30 Wang M C, Yu H S, Xiong J, et al. Bosonic excitations and electron pairing in an electron-doped cuprate superconductor. *Phys Rev B*, 2018, 97: 155157
- 31 Perfetti L, Loukakos P A, Lisowski M, et al. Ultrafast electron relaxation in superconducting Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} by time-resolved photoelectron spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 197001
- 32 Sun C K, Vallée F, Acioli L H, et al. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold. *Phys Rev B*, 1994, 50: 15337–15348

- 33 Carpena E. Ultrafast laser irradiation of metals: Beyond the two-temperature model. [Phys Rev B](#), 2006, 74: 024301
- 34 Kabanov V V, Alexandrov A S. Electron relaxation in metals: Theory and exact analytical solutions. [Phys Rev B](#), 2008, 78: 174514
- 35 Kaufmann H J, Maksimov E G, Salje E K H. Electron-phonon interaction and optical spectra of metals. [J Supercond-Incorporating Novel Magn](#), 1998, 11: 755–768
- 36 Hwang J. Electron-boson spectral density function of underdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.50}$. [Phys Rev B](#), 2011, 83: 014507
- 37 Allen P B, Dynes R C. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. [Phys Rev B](#), 1975, 12: 905–922
- 38 Rothwarf A, Taylor B N. Measurement of recombination lifetimes in superconductors. [Phys Rev Lett](#), 1967, 19: 27–30
- 39 Kabanov V V, Demsar J, Mihailovic D. Kinetics of a superconductor excited with a femtosecond optical pulse. [Phys Rev Lett](#), 2005, 95: 147002
- 40 Kabanov V V, Demsar J, Podobnik B, et al. Measurement of recombination lifetimes in superconductors. [Phys Rev B](#), 1999, 59: 1497–1506
- 41 Demsar J, Averitt R D, Taylor A J, et al. Pair-breaking and superconducting state recovery dynamics in MgB_2 . [Phys Rev Lett](#), 2003, 91: 267002
- 42 Demsar J, Sarrao J L, Taylor A J. Dynamics of photoexcited quasiparticles in heavy electron compounds. [J Phys-Condens Matter](#), 2006, 18: R281–R314
- 43 Parker W H. Modified heating theory of nonequilibrium superconductors. [Phys Rev B](#), 1975, 12: 3667–3672
- 44 Owen C S, Scalapino D J. Superconducting state under the influence of external dynamic pair breaking. [Phys Rev Lett](#), 1972, 28: 1559–1561
- 45 Nicol E J, Carbotte J P. Comparison of s - and d -wave gap symmetry in nonequilibrium superconductivity. [Phys Rev B](#), 2003, 67: 214506
- 46 Kommers T, Clarke J. Comparative analysis of induced vs. spontaneous models of autoimmune uveitis targeting the interphotoreceptor retinoid binding protein. [PLoS ONE](#), 2013, 8: e72161
- 47 Tinkham M. Introduction to Superconductivity. New York: Dover Publications, 2004
- 48 Shimano R, Tsuji N. Higgs mode in superconductors. [Annu Rev Condens Matter Phys](#), 2020, 11: 103–124
- 49 Matsunaga R, Hamada Y I, Makise K, et al. Higgs amplitude mode in the BCS superconductors $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ induced by terahertz pulse excitation. [Phys Rev Lett](#), 2013, 111: 057002
- 50 Matsunaga R, Tsuji N, Fujita H, et al. Light-induced collective pseudospin precession resonating with Higgs mode in a superconductor. [Science](#), 2014, 345: 1145–1149
- 51 Yang X, Vaswani C, Sundahl C, et al. Lightwave-driven gapless superconductivity and forbidden quantum beats by terahertz symmetry breaking. [Nat Photon](#), 2019, 13: 707–713
- 52 Sooryakumar R, Klein M V. Raman scattering by superconducting-gap excitations and their coupling to charge-density waves. [Phys Rev Lett](#), 1980, 45: 660–662
- 53 Yuzbashyan E A, Dzero M. Dynamical vanishing of the order parameter in a Fermionic condensate. [Phys Rev Lett](#), 2006, 96: 230404
- 54 Barankov R A, Levitov L S. Synchronization in the BCS pairing dynamics as a critical phenomenon. [Phys Rev Lett](#), 2006, 96: 230403
- 55 Anderson P W. Random-phase approximation in the theory of superconductivity. [Phys Rev](#), 1958, 112: 1900–1916
- 56 Tsuji N, Aoki H. Theory of Anderson pseudospin resonance with Higgs mode in superconductors. [Phys Rev B](#), 2015, 92: 064508
- 57 Cea T, Castellani C, Benfatto L. Nonlinear optical effects and third-harmonic generation in superconductors: Cooper pairs versus Higgs mode contribution. [Phys Rev B](#), 2016, 93: 180507
- 58 Murotani Y, Shimano R. Nonlinear optical response of collective modes in multiband superconductors assisted by nonmagnetic impurities. [Phys Rev B](#), 2019, 99: 224510
- 59 Silaev M. Nonlinear electromagnetic response and Higgs-mode excitation in BCS superconductors with impurities. [Phys Rev B](#), 2019, 99: 224511
- 60 Schwarz L, Manske D. Theory of driven Higgs oscillations and third-harmonic generation in unconventional superconductors. [Phys Rev B](#), 2020, 101: 184519
- 61 Schwarz L, Fauseweh B, Tsuji N, et al. Classification and characterization of nonequilibrium Higgs modes in unconventional superconductors. [Nat Commun](#), 2020, 11: 287
- 62 Katsumi K, Tsuji N, Hamada Y I, et al. Higgs mode in the d -wave superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ driven by an intense terahertz pulse. [Phys Rev Lett](#), 2018, 120: 117001
- 63 Chu H, Kim M J, Katsumi K, et al. Phase-resolved Higgs response in superconducting cuprates. [Nat Commun](#), 2020, 11: 1793
- 64 Brorson S D, Kazeroonian A, Moodera J S, et al. Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant γ in metallic superconductors. [Phys Rev Lett](#), 1990, 64: 2172–2175
- 65 Xu Y, Khafizov M, Satrapinsky L, et al. Time-resolved photoexcitation of the superconducting two-gap state in MgB_2 thin films. [Phys Rev Lett](#), 2003, 91: 197004
- 66 Baldini E, Mann A, Benfatto L, et al. Real-time observation of phonon-mediated σ – π interband scattering in MgB_2 . [Phys Rev Lett](#), 2017, 119:

097002

- 67 Novko D, Caruso F, Draxl C, et al. Ultrafast hot phonon dynamics in MgB_2 driven by anisotropic electron-phonon coupling. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 077001
- 68 Beck M, Klammer M, Lang S, et al. Energy-gap dynamics of superconducting NbN thin films studied by time-resolved terahertz spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 177007
- 69 Han S G, Vardeny Z V, Wong K S, et al. Femtosecond optical detection of quasiparticle dynamics in high- T_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting thin films. *Phys Rev Lett*, 1990, 65: 2708–2711
- 70 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 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ from femtosecond time-domain spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 4918–4921
- 71 Thomas T N, Stevens C J, Choudhary A J S, et al. Photoexcited carrier relaxation and localization in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_8$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: A study by femtosecond time-resolved spectroscopy. *Phys Rev B*, 1996, 53: 12436–12440
- 72 Dvorsek D, Kabanov V V, Demsar J, et al. Femtosecond quasiparticle relaxation dynamics and probe polarization anisotropy in $\text{YSr}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($x=0, 0.4$). *Phys Rev B*, 2002, 66: 020510
- 73 Kaindl R A. Ultrafast mid-infrared response of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Science*, 2000, 287: 470–473
- 74 Pashkin A, Porer M, Beyer M, et al. Femtosecond response of quasiparticles and phonons in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ studied by wideband terahertz spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 067001
- 75 Gadermaier C, Alexandrov A S, Kabanov V V, et al. Electron-phonon coupling in high-temperature cuprate superconductors determined from electron relaxation rates. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 257001
- 76 Averitt R D, Rodriguez G, Lobad A I, et al. Nonequilibrium superconductivity and quasiparticle dynamics in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys Rev B*, 2001, 63: 140502
- 77 Zeiger H J, Vidal J, Cheng T K, et al. Theory for displacive excitation of coherent phonons. *Phys Rev B*, 1992, 45: 768–778
- 78 Merlin R. Generating coherent THz phonons with light pulses. *Solid State Commun*, 1997, 102: 207–220
- 79 Chwalek J M, Uher C, Whitaker J F, et al. Subpicosecond time-resolved studies of coherent phonon oscillations in thin-film $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x < 0.4$). *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 980–982
- 80 Albrecht W, Kruse T, Kurz H. Time-resolved observation of coherent phonons in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films. *Phys Rev Lett*, 1992, 69: 1451–1454
- 81 Misochko O V, Kisoda K, Sakai K, et al. Dynamics of low-frequency phonons in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor studied by time- and frequency-domain spectroscopies. *Phys Rev B*, 2000, 61: 4305–4313
- 82 Misochko O V, Georgiev N, Dekorsy T, et al. Two crossovers in the pseudogap regime of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors observed by ultrafast spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 067002
- 83 Novelli F, Giovannetti G, Avella A, et al. Localized vibrations in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ revealed by ultrafast optical coherent spectroscopy. *Phys Rev B*, 2017, 95: 174524
- 84 Okano Y, Katsuki H, Nakagawa Y, et al. Optical manipulation of coherent phonons in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films. *Faraday Discuss*, 2011, 153: 375–382
- 85 Bozovic I, Schneider M, Xu Y, et al. Long-lived coherent acoustic waves generated by femtosecond light pulses. *Phys Rev B*, 2004, 69: 132503
- 86 Miller J K, Qi J, Xu Y, et al. Near-bandgap wavelength dependence of long-lived traveling coherent longitudinal acoustic phonons in GaSb-GaAs heterostructures. *Phys Rev B*, 2006, 74: 113313
- 87 Hinton J P, Koralek J D, Lu Y M, et al. New collective mode in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ observed by time-domain reflectometry. *Phys Rev B*, 2013, 88: 060508
- 88 Torchinsky D H, Mahmood F, Bollinger A T, et al. Fluctuating charge-density waves in a cuprate superconductor. *Nat Mater*, 2013, 12: 387–391
- 89 Gedik N, Langner M, Orenstein J, et al. Abrupt transition in quasiparticle dynamics at optimal doping in a cuprate superconductor system. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 117005
- 90 Basov D N. Sum rules and interlayer conductivity of high- T_c cuprates. *Science*, 1999, 283: 49–52
- 91 Liu Y H, Toda Y, Shimatake K, et al. Direct observation of the coexistence of the pseudogap and superconducting quasiparticles in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ by time-resolved optical spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 137003
- 92 Toda Y, Mertelj T, Kusar P, et al. Quasiparticle relaxation dynamics in underdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ by two-color pump-probe spectroscopy. *Phys Rev B*, 2011, 84: 174516
- 93 Giannetti C, Zgrablic G, Consani C, et al. Disentangling thermal and nonthermal excited states in a charge-transfer insulator by time- and frequency-resolved pump-probe spectroscopy. *Phys Rev B*, 2009, 80: 235129

- 94 Cilento F, Dal Conte S, Coslovich G, et al. Photo-enhanced antinodal conductivity in the pseudogap state of high- T_c cuprates. *Nat Commun*, 2014, 5: 4353
- 95 Coslovich G, Giannetti C, Cilento F, et al. Competition between the pseudogap and superconducting states of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals revealed by ultrafast broadband optical reflectivity. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 107003
- 96 Toda Y, Kawanokami F, Kurosawa T, et al. Rotational symmetry breaking in B2212 probed by polarized femtosecond spectroscopy. *Phys Rev B*, 2014, 90: 094513
- 97 Devereaux T P, Hackl R. Inelastic light scattering from correlated electrons. *Rev Mod Phys*, 2007, 79: 175–233
- 98 Kaindl R A, Carnahan M A, Chemla D S, et al. Dynamics of cooper pair formation in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys Rev B*, 2005, 72: 060510
- 99 Liu Y, Whitaker J F, Uher C, et al. Ultrafast nonequilibrium carrier relaxation in single-crystal $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 979–981
- 100 Hinton J P, Koralek J D, Yu G, et al. Time-resolved optical reflectivity of the electron-doped $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ cuprate superconductor: Evidence for an interplay between competing orders. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 217002
- 101 Cao N, Long Y B, Zhang Z G, et al. Quasiparticle relaxation dynamics in n-type superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Physica C-Supercond*, 2008, 468: 894–897
- 102 Long Y B, Zhao L, Zhao B R, et al. Femtosecond optical response of electron-doped superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Physica C-Supercond*, 2006, 436: 59–61
- 103 Vishik I M, Mahmood F, Alpichshev Z, et al. Ultrafast dynamics in the presence of antiferromagnetic correlations in electron-doped cuprate $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$. *Phys Rev B*, 2017, 95: 115125
- 104 Jin K, Zhang X H, Bach P, et al. Evidence for antiferromagnetic order in $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ from angular magnetoresistance measurements. *Phys Rev B*, 2009, 80: 012501
- 105 Jin K, Butch N P, Kirshenbaum K, et al. Link between spin fluctuations and electron pairing in copper oxide superconductors. *Nature*, 2011, 476: 73–75
- 106 Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3296–3297
- 107 Mertelj T, Kabanov V V, Gadermaier C, et al. Distinct pseudogap and quasiparticle relaxation dynamics in the superconducting state of nearly optimally doped $\text{SmFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$ single crystals. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 117002
- 108 Torchinsky D H, Chen G F, Luo J L, et al. Band-dependent quasiparticle dynamics in single crystals of the $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ superconductor revealed by pump-probe spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 027005
- 109 Chia E E M, Talbayev D, Zhu J X, et al. Ultrafast pump-probe study of phase separation and competing orders in the underdoped $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ superconductor. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 027003
- 110 Stojchevska L, Mertelj T, Chu J H, et al. Doping dependence of femtosecond quasiparticle relaxation dynamics in $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ single crystals: Evidence for normal-state nematic fluctuations. *Phys Rev B*, 2012, 86: 024519
- 111 Mansart B, Boschetto D, Savoia A, et al. Ultrafast transient response and electron-phonon coupling in the iron-pnictide superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Phys Rev B*, 2010, 82: 024513
- 112 Patz A, Li T, Ran S, et al. Ultrafast observation of critical nematic fluctuations and giant magnetoelastic coupling in iron pnictides. *Nat Commun*, 2014, 5: 3229
- 113 Luo C W, Chung C P, Wang S H, et al. Unveiling the hidden nematicity and spin subsystem in FeSe. *npj Quant Mater*, 2017, 2: 32
- 114 Liu S, Zhang C, Deng Q, et al. Transient electronic anisotropy in overdoped $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ superconductors. *Phys Rev B*, 2018, 97: 020505
- 115 Thewalt E, Hayes I M, Hinton J P, et al. Imaging anomalous nematic order and strain in optimally doped $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 027001
- 116 Kwak I, Huh S, Lee M C, et al. Rotation of reflectivity anisotropy due to uniaxial strain along $[110]_{\text{tet}}$ in the electron-doped Fe-based superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045})_2\text{As}_2$. *Phys Rev B*, 2020, 101: 165136
- 117 Kim K W, Pashkin A, Schäfer H, et al. Ultrafast transient generation of spin-density-wave order in the normal state of BaFe_2As_2 driven by coherent lattice vibrations. *Nat Mater*, 2012, 11: 497–501
- 118 Tian Y C, Zhang W H, Li F S, et al. Ultrafast dynamics evidence of high temperature superconductivity in single unit cell FeSe on SrTiO_3 . *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 107001
- 119 Yang X, Luo L, Mootz M, et al. Nonequilibrium pair breaking in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ superconductors: Evidence for formation of a photoinduced excitonic state. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 267001
- 120 Wu Q, Zhou H, Wu Y, et al. Ultrafast quasiparticle dynamics and electron-phonon coupling in $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$. *Chin Phys Lett*, 2020,

- 37: 097802
- 121 Steglich F, Aarts J, Bredl C D, et al. Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism: CeCu_2Si_2 . *Phys Rev Lett*, 1979, 43: 1892–1896
- 122 Qi J, Durakiewicz T, Trugman S A, et al. Measurement of two low-temperature energy gaps in the electronic structure of antiferromagnetic USb_2 using ultrafast optical spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 057402
- 123 Chen R Y, Zhang S J, Bauer E D, et al. Optical spectroscopy and ultrafast pump-probe studies on the heavy-fermion compound CePt_2In_7 . *Phys Rev B*, 2016, 94: 035161
- 124 Yang Y, Fisk Z, Lee H O, et al. Scaling the Kondo lattice. *Nature*, 2008, 454: 611–613
- 125 Chen Q Y, Xu D F, Niu X H, et al. Direct observation of how the heavy-fermion state develops in CeCoIn_5 . *Phys Rev B*, 2017, 96: 045107
- 126 Liu Y P, Zhang Y J, Dong J J, et al. Hybridization dynamics in CeCoIn_5 revealed by ultrafast optical spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 057404
- 127 Sarrao J L, Morales L A, Thompson J D, et al. Plutonium-based superconductivity with a transition temperature above 18 K. *Nature*, 2002, 420: 297–299
- 128 Talbayev D, Burch K S, Chia E E M, et al. Hybridization and superconducting gaps in the heavy-Fermion superconductor PuCoGa_5 probed via the dynamics of photoinduced quasiparticles. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 227002
- 129 Palstra T T M, Menovsky A A, Berg J, et al. Superconducting and magnetic transitions in the heavy-fermion system URu_2Si_2 . *Phys Rev Lett*, 1985, 55: 2727–2730
- 130 Mydosh J A, Oppeneer P M. Colloquium: Hidden order, superconductivity, and magnetism: The unsolved case of URu_2Si_2 . *Rev Mod Phys*, 2011, 83: 1301–1322
- 131 Liu M K, Averitt R D, Durakiewicz T, et al. Evidence of a hidden-order pseudogap state in URu_2Si_2 using ultrafast optical spectroscopy. *Phys Rev B*, 2011, 84: 161101
- 132 Anderson P W. Superconductivity: Higgs, Anderson and all that. *Nat Phys*, 2015, 11: 93–93
- 133 Pekker D, Varma C M. Amplitude/Higgs modes in condensed matter physics. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2015, 6: 269–297
- 134 Nakamura S, Iida Y, Murotani Y, et al. Infrared activation of the Higgs mode by supercurrent injection in superconducting NbN. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 257001
- 135 Nakamura S, Katsumi K, Terai H, et al. Nonreciprocal terahertz second-Harmonic generation in superconducting NbN under supercurrent injection. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 097004
- 136 Vaswani C, Mootz M, Sundahl C, et al. Terahertz second-Harmonic generation from lightwave acceleration of symmetry-breaking nonlinear supercurrents. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 207003
- 137 Barlas Y, Varma C M. Amplitude or Higgs modes in d-wave superconductors. *Phys Rev B*, 2013, 87: 054503
- 138 Krull H, Bittner N, Uhrig G S, et al. Coupling of Higgs and Leggett modes in non-equilibrium superconductors. *Nat Commun*, 2016, 7: 11921
- 139 Katsumi K, Tsuji N, Hamada Y I, et al. Higgs mode in the d-wave superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ driven by an intense terahertz pulse. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 117001
- 140 Cavalleri A. Photo-induced superconductivity. *Contemporary Phys*, 2018, 59: 31–46
- 141 Zhang S J, Wang Z X, Xiang H, et al. Photoinduced nonequilibrium response in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ probed by time-resolved terahertz spectroscopy. *Phys Rev X*, 2020, 10: 011056
- 142 Cremin K A, Zhang J, Homes C C, et al. Photoenhanced metastable *c*-axis electrodynamics in stripe-ordered cuprate $\text{La}_{1.885}\text{Ba}_{0.115}\text{CuO}_4$. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 19875–19879

Ultrafast optical spectroscopy of superconducting materials

QI Jingbo^{1,2*}

¹*State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China;*

²*School of Electronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Dongguan 523808, China*

The microscopic degrees of freedom of electron, lattice, spin and orbit play a vital role in the macroscopic properties of superconducting materials. In superconducting systems, especially unconventional superconducting materials, these degrees of freedom lead to enormous collective excitations and ordered states with different energy scales. Examples for the collective excitations are phonons, magnons, charge density waves, spin density waves, spin fluctuations, nematic fluctuations, and so on; ordered states are superconducting state, pseudogap state, nematic phase, antiferromagnetic/ferromagnetic order, and so on. The collective excitations can make vital contribution to the formation of the ordered states. In particular, different types of collective excitations are entangled in the frequency domain and interact with each other, and at the same time are coupled with electrons (or quasiparticles), resulting in the complex and rich physics in the equilibrium and non-equilibrium states. The uniqueness of ultrafast optical spectroscopy is that it covers both a wide energy range and high time resolution. Using the linear and nonlinear optical responses during the interaction between light (electromagnetic waves) and superconducting materials, the quasi-equilibrium or non-equilibrium dynamical properties can be detected and controlled at the resonant or non-resonant conditions. Because of the flexibility of the table-top optical systems, it is not only used in superconducting materials, but also widely employed in various other inorganic and organic material systems. Because the non-equilibrium theory, especially the theoretical research on correlated electronic materials, is still in the stage of rapid development, this review mainly introduces the commonly used table-top ultrafast optical spectroscopy and the related analytical theories that are currently widely used, focusing on discussion of the universal trends and developments emerging from experimental data of the ultrafast optical spectroscopy on superconducting materials, which include the conventional superconductors, cuprate superconductors, iron-based superconductors, and heavy fermion superconductors.

ultrafast optical spectroscopy, pump-probe, superconducting materials, non-equilibrium state

PACS: 74.25.Gz, 74.25.Dw, 74.40.+k, 74.70.Ad, 74.70.Tx, 74.72.-h, 78.47.+p

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0399](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0399)