阿秒光源在材料领域的应用

郝文杰^{1,2}, 翟燕妮^{1,3}, 张倩瑜¹, 赵继民^{1,4,5*}

1. 中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190;

2. 四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064;

3. 湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082;

4. 中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049;

5. 松山湖材料实验室, 东莞 523808

* 联系人, E-mail: jmzhao@iphy.ac.cn

2020-07-02 收稿, 2020-08-06 修回, 2020-08-10 接受, 2020-08-11 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFA0303603, 2016YFA0300300)、国家自然科学基金(11774408)、中国科学院战略性先导科技专项(XDB30000000)、中国科学院对外合作项目(GJHZ1826)、北京市自然科学基金(4191003)和中国科学院创新交叉团队项目资助

摘要 21世纪以来, 阿秒(attosecond, $1\text{ as}=10^{-18}\text{ s}$)技术从诞生逐渐走向快速发展, 为我们带来了前所未有的时间分辨(time-resolved)探测能力. 以往飞秒($1\text{ fs}=10^{-15}\text{ s}$)泵浦-探测(pump-probe)超快光谱技术被广泛应用于材料的超快动力学研究, 其脉宽和光子能量可以很好地研究由外层电子决定的材料物性. 阿秒技术的出现使我们有可能研究更快的物理过程以及由内层电子决定的物性. 本文介绍阿秒瞬态吸收谱(attosecond transient absorption spectroscopy)、阿秒时间分辨角分辨光电能谱(attosecond time-resolved angular-resolved photoelectron spectroscopy)和中红外超快光谱(mid-infrared ultrafast spectroscopy)等三种超快泵浦-探测技术及其在材料领域的典型应用实例, 并对阿秒光源在材料领域的应用前景进行展望.

关键词 阿秒, 超快光谱, 泵浦-探测, 瞬态吸收谱, 角分辨光电谱, 中红外

现代科学技术的快速发展超越了想象力的桎梏, 使人们得以在飞秒($1\text{ fs}=10^{-15}\text{ s}$)甚至阿秒(attosecond, $1\text{ as}=10^{-18}\text{ s}$)的时间尺度上研究材料的超快动力学过程. 这一方面得益于阿秒超快科技的发展^[1,2], 另一方面得益于时间分辨超快光谱技术的发明、拓展和应用^[3-5]. 泵浦-探测技术将超短激光脉冲分为两束, 一束为泵浦光, 用来激发材料; 另一束为探测光, 用来研究材料受激发后在极短时间内的物性响应. 通过改变两束光脉冲的时间间隔, 可以扫描得到材料从激发态回到基态的超快动力学时间分辨的全貌. 和其他实验方法(类似于拍照)相比, 泵浦-探测技术是把随时间演化的动力学过程拍成了电影. 在众多先进的实验方法中, 基本上只有飞秒或阿秒超快光谱及其衍生的实验方法

才具有拍摄如此之快物理过程的能力. 这样的超快物理过程是内禀的, 例如晶格的振动、外层电子的激发和弛豫、原子核附近内层电子的跃迁等. 这些物理过程的特征时间尺度不同, 分别对应于皮秒($1\text{ ps}=10^{-12}\text{ s}$)、飞秒、阿秒等不同量级.

皮秒-飞秒量级的泵浦-探测技术已经被广泛而成功地应用于凝聚态物理和材料科学的研究中, 在高温超导^[6]、拓扑材料^[7,8]、关联量子材料^[9,10]、半导体材料、2D材料、纳米结构、磁性材料^[11]、软物质等凝聚态物质的研究中取得了重要成果. 当飞秒泵浦-探测实验方法与低温、强磁场、高压^[8]等极端条件相结合后, 可以更深入地研究材料处于激发态的时间分辨超快动力学性质, 例如研究相变、揭示光诱导的效应、相干

引用格式: 郝文杰, 翟燕妮, 张倩瑜, 等. 阿秒光源在材料领域的应用. 科学通报, 2021, 66: 856-864

Hao W J, Zhai Y N, Zhang Q Y, et al. Attosecond light source in material science investigation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 856-864, doi: [10.1360/TB-2020-0819](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0819)

调控元激发、通过非线性光学效应观测对称性改变等。然而, 这些研究大部分集中于晶格原子和外层电子的物性, 内层电子的行为涉及深能级, 激发所需的能量远大于飞秒激光脉冲的光子能量(通常为可见或近红外波段, 例如波长800 nm, 光子能量1.55 eV), 目前深能级电子的动力学行为不仅需要能量大得多的光子去激发, 其特征时间也在更快的阿秒量级。阿秒脉冲激光同时满足了这两个要求。有了阿秒激光光源之后, 发展阿秒时间分辨的超快光谱实验能力就被提上了日程, 变得越来越重要了, 这里最关键的是选择何种研究路径实现时间分辨和如何解读获得的阿秒光谱。

2001年, 奥地利维也纳技术大学(Vienna University of Technology)的Krausz研究组^[2]成功产生并测量了脉宽为650 as的单个阿秒激光脉冲, 这一前所未有的实验时间尺度将影响许多学科, 并为各学科之间搭建起桥梁。物质内部的相互作用决定着材料的基础物性, 以凝聚态强关联体系为例, 电荷、晶格、自旋、轨道之间存在着丰富的基态、元激发及其相互作用。这些相互作用决定着材料是导体、绝缘体、半导体、半金属、超导体、等离子体等, 深入了解这些相互作用对掌握材料的物性和开发材料的应用具有重要意义。2007年, 已经转到德国Max-Planck Institute(下文称“马普所”)的Krausz研究组与Bielefeld University的Heinzmann研究组^[12]合作, 将阿秒光谱应用到了凝聚态物理领域。他们发现, 钨中由局域内层电子激发出的光电子同导带巡游电子激发出的光电子的发射时间具有100 as左右的延迟。光电效应可以被理解成三步过程: 激发、输运、逸出, 不同能级之间的发射时间是不同的, 解析发射时间的差异可以得到材料的性质, 研究电荷屏蔽、电荷转移、虚载流子调控等。

飞秒级泵浦-探测超快光谱方法已经能够比较成功地研究由原子外层电子决定的物性和物理过程, 但在研究内层电子的跃迁、超快弛豫、相互作用、对外层电子物性的影响等方面, 一些与电子之间相互作用、电子隧穿势垒等有关的基础科学问题涉及亚飞秒的时间尺度, 不仅需要阿秒量级的时间分辨率, 还需要大于真空紫外波段的光子能量, 这是发展阿秒超快光谱的科学意义。

阿秒激光脉冲的实验和探测需要真空环境, 实验存在许多挑战, 除了延拓已有的飞秒超快光谱实验方法, 也需要进一步探索新的实验方法和手段, 目前发展较快的方法有阿秒瞬态吸收谱(attosecond transient ab-

sorption spectroscopy, ATAS)和阿秒时间分辨-角分辨光电子能谱(attoscond time-resolved angle-resolved photo-emission spectroscopy, atto-ARPES)等。此外, 阿秒脉冲的前置种子光源——中红外激光脉冲, 其时间分辨超快光谱(mid-infrared ultrafast spectroscopy)也在材料领域有着巨大的应用潜力。我们将就这三部分做简单介绍及评述, 关注若干典型实例。

1 阿秒瞬态吸收谱

阿秒科学最早研究的内容之一是电子的量子跃迁行为, 涉及电子或准电子在价带与导带之间的带间垂直跃迁(主要表现为电子的吸收)、电子与晶格声子或其他元激发相互作用的带内横向跃迁、电子在外场帮助下隧穿势垒等过程。ATAS的泵浦光和探测光分别为近红外飞秒超快激光脉冲(1.55 eV)和亚飞秒的极紫外(几十电子伏特)阿秒脉冲。通过精密控制两束光脉冲的时间延迟, 采集探测脉冲通过样品之后的透过率(吸收率), 可以得到材料的量子态被激发后的超快弛豫过程的时间分辨全貌。

德国马普所、加州大学伯克利分校(University of California, Berkeley)、苏黎世理工大学(Swiss Federal Institute of Technology Zurich)、中佛罗里达大学(University of Central Florida)等开展了固体材料ATAS的研究, 较早地引领了该实验技术的发展, 其应用也相对成熟, 但仍存在较大发展空间, 面临一些实验挑战, 例如如何实现单电子的激发态调控, 如何与极端条件结合起来以研究广泛的凝聚态材料体系等。国际上的ATAS研究在稳步推进。2013年, Krausz研究组^[13]采用飞秒泵浦-阿秒探测这一实验手段获得了熔融石英的ATAS。共线的红外泵浦光与阿秒极紫外探测光以不同的受控时间延迟入射到SiO₂中, 飞行时间质谱仪(time of flight mass spectrometer, TOF)记录了Ne原子被极紫外脉冲激发后的光电子, 通过改变红外与极紫外脉冲的时间间隔, 可以解调阿秒脉冲, 得到所需的时间分辨信息。他们解析了吸收率与反射率等实验结果, 并将结果与提出的量子力学模型对照, 证实这些物理量的场致变化在达到临界场强之前都是可逆的, 明确了用场驱动控制材料性质的潜力。

2013年, Krausz研究组^[14]也做了另一项工作, 观察了电介质中电学信号被光调控的可能性。该实验属于上述熔融石英ATAS实验的延展部分, 没有直接利用到ATAS。他们观察到几个周期的波形可控脉冲可以将熔

融石英的交流电导率在1 fs内提升超过18个数量级,意味着电流可以被强场瞬时驱动、转向和开关。这种瞬时开关能量利用效率极高,没有传统场效应晶体管中电子-空穴对传递导致的耗散,可能在未来的电子学与材料学发展中产生重要影响。Krausz研究组的这两个实验证实了阿秒脉冲调控电介质的可行性。通过比较ATAS与理论计算结果,确认了光激发会在介质中产生阿秒量级的物性响应,具体响应过程需要通过阿秒时间分辨实验方法的进步来解开谜团。我们预计未来的相关研究将集中于如何实现阿秒级瞬态响应的调控,这需要脉宽更窄、载波-包络相位更稳定的阿秒光源。

2014年,加州大学伯克利分校的Leone研究组^[15]及合作者们利用极紫外光ATAS探测了半导体材料硅(Si)中电子从价带跃迁到导带的实时行为。他们将几个周期的泵浦光(光谱遍及可见光范围)入射到半导体Si中,将价电子激发到导带,随后用超广谱的阿秒激光探测电子在导带上的布居变化。实验观测到的带隙减小与导带中电子-电子散射时间上限为450 as,这种由光激发注入载流子引起的带隙减小与由晶格运动引起的带隙减小(时间尺度为60 fs)并不相同。该实验在阿秒时间分辨尺度上证实了场驱动的光助隧穿是带间激发的主要过程,明晰了电子和快声子对能隙调控的时间尺度,使阿秒超快光谱应用于电子激发研究领域得到了实质性推进,为将来进一步研究电子跃迁的实时行为奠定了基础。

2016年,日本NTT基础研究实验室的Mashiko等人^[16]利用ATAS研究了宽禁带半导体GaN中电子带间极化的阿秒动力学,揭示了电子偶极振荡具有阿秒周期性,并证实了电子器件的响应频率可以实现拍赫兹(PHz)调控。他们观测到了振荡周期为860 as的偶极振荡信号,对应于频率1.14 PHz。通过ATAS,该研究团队首次观察到了拍赫兹频率的电子行为,标志着对电子行为的探索进入到了拍赫兹量级。

2016年,苏黎世联邦理工大学的Keller研究组^[17]研究了电介质多晶金刚石的非共振激发响应行为。他们使用ATAS观察了多晶金刚石对损伤阈值以下的红外脉冲激发的响应。场驱动的经典极限与光子驱动量子极限情形都已有了较为系统的研究,然而介于二者之间的过渡区间尚未得到深入研究。他们探究了带间跃迁与带内跃迁在介质光响应中的占比,实验结果与模型都证实了带内跃迁在光响应中占主导地位,展示了多光子吸收等机制以外Dynamical Franz-Keldysh Ef-

fect的存在,该过程中并没有真实载流子的跃迁,因而跃迁快且耗散低。这个借助于ATAS和第一原理理论计算而得到证实的实验观测,像20世纪80~90年代的ps和fs光谱一样,进一步拉近了电子学与光学的距离,建立起一个桥梁。

2018年,Keller研究组^[18]又用ATAS研究了半导体GaAs对近红外激光的共振激发响应行为。样品受到光激发后,导带中注入了载流子,导致导带的吸收减弱以及价带的吸收增强。他们提出了一种模型,认为在共振激发中带内跃迁占据着主导地位,并且二者的耦合会大大增强载流子的注入。这种耦合可能产生虚激发态,打开一个新的激发通道。该工作揭示了带内跃迁也是电子被激发的一种重要形式,占有主导地位,使我们对半导体载流子注入的物理本质理解得更加深入。虚激发态的观测与调控还有待进一步研究,有望对未来超快全光开关和电子器件拍赫兹响应的实现起到重要作用。

2019年,马普所的Schultze研究组^[19]结合阿秒瞬态吸收光谱和阿秒时间分辨磁圆二色性MCD(magnetic circular dichroism)研究了Ni超快相干磁性机制,实现了通过光电场振荡直接控制铁磁层的磁性。阿秒脉冲序列经过1/4相位延迟器后被调制为圆偏振XUV(extreme ultraviolet),作为探针探测放置于50 mT磁场中的金属Ni与Pt受光激发后产生磁化,Ni受近红外脉冲激发后产生相干电子波包,波包在行进至Pt层时会感受到强自旋-轨道耦合,导致圆偏振探测脉冲的磁圆二色性降低。这项工作介绍了超快相干磁性的机制,首次实现了层间磁响应的阿秒调控,将受激磁响应的探测时间缩短了两个数量级。这种结合阿秒瞬态吸收光谱和阿秒时间分辨磁圆二色性的实验方法具有研究自旋轨道动力学、铁磁-反铁磁耦合磁畴和其他强关联体系的巨大潜力。飞秒量级的光场激发磁响应被认为有机会实现铁磁比特^[20],阿秒尺度的磁响应研究进一步提升了响应速率,有可能打破自旋晶体管与数据存储介质的速度限制,有望阐明自旋和晶格动量转移背后的物理机制。

2 阿秒时间分辨-角分辨光电子能谱

ARPES技术使用较高能量(通常为单个或多个光子的能量高于逸出功)的光子激发样品表面,探测在不同角度上出射的光激发电子,基于面内动量守恒,获得物质电子能带结构的能量-动量色散关系。由于被激发

的是价电子, ARPES通常能够探测费米面附近和费米面以下的物理信息, 是为数不多也较为完善的可获得色散关系的实验手段之一. 普通的角分辨光电子能谱无法得到激发态的能带结构, 特别是不能得到处于激发态的准电子随时间变化的动力学过程以及能带结构本身随时间的超快变化. atto-ARPES原则上可以实现对这些物理的探测需求, 目前可以做到以飞秒激光脉冲进行激发, 国际上一些先进的高校和科研院所已有若干研究组开展了研究. 如果使用阿秒极紫外激光脉冲替换飞秒近红外至深紫外的激光源, 优点包含两个方面: (1) 光子能量可达20多个电子伏特, 可以满足对大部分材料整个布里渊区动量空间的观测(飞秒时间分辨一般只能观测到布里渊区中心); (2) 可以观测内层电子的信息. 目前atto-ARPES技术国际上处于起步阶段, 有许多科学问题和技术挑战有待研究和攻克, 例如超高真空环境、阿秒光子检测、低温磁场环境等, 其前景是广阔的, 相信会对超快光谱和ARPES两个领域都起到一定的推动作用.

2016年, 美国国家标准与技术研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)和科罗拉多大

学(University of Colorado)的Murnane研究组^[21]利用atto-ARPES技术, 研究了Ni(111)能带结构对光电子弛豫时间的影响. 他们利用不同的稀有气体作为阿秒激光的产生源, 产生了光子能量范围为17~66 eV的泵浦阿秒脉冲梳, 随后将其以45°角入射到Ni(111)中激发不同层级的光电子. 他们分辨了不同价带激发至不同末态的弛豫时间, 通过ARPES技术分析光电子, 发现当末态对应于体结构中未占据的短程激发态时, 其光电子的弛豫时间相比于末态对应能带静态的情况增加((212±30) as). 图1(a)为atto-ARPES实验原理图. 其中, 紫外激发脉冲与偏振垂直的红外解调脉冲通过双光子跃迁干涉阿秒拍重构技术(reconstruction of attosecond beating by interference of two photon transitions, RABBITT)^[22]实现了时间分辨. 这项技术利用了阿秒脉冲序列与红外解调光作用产生的相干涉的边带(side-band), 通过改变二者的时间延迟解调阿秒脉冲序列, 获得其时间分辨信息. 在理论上被证实同实验常用的Streaking技术等价^[23], RABBITT技术适用于阿秒脉冲序列, Streaking技术适用于单个阿秒脉冲(isolated attosecond pulses). 阿秒脉冲可以将光电子激发到不同的

图1 (网络版彩色)Ni(111)的时间分辨ARPES测量原理. (a) 实验原理示意图; (b) s偏振高次谐波所激发的静态ARPES; (c) 不同偏振的光激发延迟. 来自文献^[21], Copyright © 2016 AAAS

Figure 1 (Color online) Time resolved ARPES measurement principle of Ni(111). (a) Schematic diagram of experimental principle; (b) static ARPES excited by s-polarized HHG (high-order harmonic generation); (c) photo emission time delays for different polarized. Reprinted from Ref. ^[21], Copyright © 2016 AAAS

末态,对应于能带结构中的静态与激发态.图1(b)为不同次谐波激发材料所得的静态ARPES,具有梯状结构,相隔为解调红外脉冲光子能量的两倍.实验说明,光电子的弛豫时间与能带结构存在密切的关联.未来这一方法有望用于获得材料的准粒子弛豫时间、电子平均自由程、电子-电子散射和动态屏蔽等相关物性,也为凝聚态理论提出了一些新的问题.

2017年,Murnane研究组^[24]继续利用atto-ARPES技术研究了过渡金属Ni(半满)和Cu(全满)d能带的电子-电子散射以及库仑屏蔽效应.此处电子-电子散射可理解为激发的光电子与未激发的价电子之间的能量交换,而库仑屏蔽通常更多是指未激发电荷之间的相互作用,库仑屏蔽会减小电荷间的有效作用距离,减弱电子-电子散射.对比CuNi的测量结果,他们发现,Cu d带电子的弛豫时间比Ni的长100 as左右,归因于Ni的d带电子未填满,导致电子-电子散射较强,所以寿命更短.光电子会激发费米面下的基态价电子,二者发生散射进行能量交换,电子-电子散射会影响光电子弛豫时间;而对于高能光电子,库仑屏蔽几乎不影响光电子弛豫时间^[25].他们将理论分析结果(不包含库仑屏蔽效应)与低能TR-2PPE(时间分辨双光子光电子谱)的实验结果(包含电荷屏蔽效应)^[26,27]进行对比,得到通常意义上的电荷屏蔽对光电子弛豫时间的影响.

上述两个工作将阿秒泵浦-探测同APRES结合起来,探索了光电子的超快动力学过程,光电子(photoelectron)从样品中出射,与光生载流子(photo-carrier)有所区别,与光加热电子(laser-heated electron)区别更大,atto-ARPES使我们有可能从更全面的角度去观测这些物理过程.atto-ARPES可以获得激发电子整个布里渊区的信息,同时比普通的ARPES技术增加了时间分辨能力,拓宽了可研究的物理问题,有助于解决一些新的科学问题,发现一些新的规律.目前atto-ARPES的实验研究领域在动量研究方面还较少,在与低温和外场环境的结合、提高能量分辨率等方面也仍可提升,总之,这方面有许多科学研究有待开展,很有发展空间.

3 中红外光源

阿秒光源的技术优化一直在进行,目前利用中红外技术通过高次谐波产生来制备阿秒激光脉冲逐渐被验证为一种比较可行的方法^[28].中红外光源的波长通常处于2~25 μm ,其与THz波段紧邻,并经常在时间分辨超快光谱实验里与THz超快激光联用.由于中红外

光源在材料、生物、医学、安检、通讯等领域具有巨大的研究和应用潜力,在建设大型阿秒光源的同时,保留作为种子源的中红外激光作为单独的平台进行建设,可以开展广泛的材料应用,是非常有价值的也是至关重要的.

自1961年Franken等人^[29]用红宝石激光在石英晶体中首次观测到了二次谐波(second harmonic generation, SHG),科学家们一直在不断寻找生成更高倍频信号的方法.1962年,福特汽车公司的Terhune等人^[30]在方解石晶体中观察到了三次谐波.20世纪70年代,不同的研究组在 CaCO_3 ^[31]、He、Ne^[32]、Na^[33]等固体和气体中观察到了5~9次谐波.强短脉冲激光在20世纪80年代后期才被逐渐用于倍频,科学家们由此观察到了高次谐波的生成,如1987年被观察到的由紫外线驱动生成的17次谐波,1993年被观测到的由近红外光生成的135次谐波^[34]等.在已知的阿秒激光脉冲制备方法里,通过将中红外激光脉冲进行HHG倍频来产生阿秒激光脉冲是一种较为可行的方法.高次谐波中的最大光子能量正比于驱动波长的平方^[35],所以选择波长较长的中红外激光来进行倍频.这种方法产生的激光的波长可达到软X射线波段.2001年,斯坦福大学的科研人员在ZnSe表面观测到了由中红外激发生成的7次谐波.2011年,SLAC国家加速器实验室(SLAC National Accelerator Laboratory)的Reis研究组^[36]利用可调中红外激光观测到了ZnO单晶体中产生的谐波次数为25次的9.5 eV非微扰HHG,这是首个利用中红外激光在块材晶体(bulk crystal)中成功得到HHG的实验.

近几年来,高光强的相对论HHG备受关注,它为新型超短粒子加速器和新型X射线的生成打下了基础,可被用于核聚变和癌症治疗.相对论HHG通常可由 10^{19} W/cm^2 的近红外光入射于固体表面生成,也可用光强相对较低的中红外激光驱动产生.由于HHG的转换效率随驱动波长的增加而降低,近几年来科研人员尝试了不少方法提高软X射线阿秒光的转换率.来自RIKEN Center for Advanced Photonics的Takahashi研究组^[35]于2020年用散焦太瓦量级中红外激光驱动生成了3.53 nJ的水窗波段软X射线,其能量比此前研究^[37]报道的数据高约两个量级.他们发现,当驱动脉冲的能量增加时,水窗HHG脉冲能量会相应地上升.

2014年,科罗拉多大学的Murnane研究组^[28]通过软X射线傅里叶变换场自相关仪得到了由中红外激光驱动的单阿秒脉冲.实验结果表明,阿秒脉冲序列中共

振波包的个数会随着驱动光强的升高而减少, 此现象会随着驱动光波长的增加而加速. 2019年, 中佛罗里达大学的常增虎研究组^[38]用双光学选通门(double optical gating, DOG)结合中红外光束驱动得到了0.3 nJ的单个阿秒脉冲.

中红外激光驱动的中红外阿秒脉冲可被用于single-shot泵浦-探测时间分辨X射线吸收精细结构(time-resolved X-ray absorption fine structure, XAFS)研究, 纳米光刻技术等也将在X射线自由电子激光(X-ray free-electron laser, XFEL)种子研究中大有所作为^[39]. 中红外激光不仅能驱动生成阿秒光源, 也能与阿秒光相结合来探究物质内部结构, 例如2019年Xue等人^[40]模拟中红外激光泵浦单个氦原子, 用极紫外阿秒光探测得到具有多条纹结构的ATAS光谱, 这是用中红外激光代替近红外激光进行ATAS的研究.

此外, 中红外脉冲激光在材料领域的应用在近年来引起了广泛关注. 由于以前良好的中红外超快激光光源比较稀缺, 这部分的研究没有广泛开展, 特别是相干光谱就更少. 伴随实验室中红外激光光源研制的进展, 也得益于大量凝聚态物质中特征元激发和特征能隙正好落在中红外-THz区域, 并表现出丰富的量子特性, 量子材料的中红外-THz频段的时间分辨泵浦-探测超快光谱得到了快速发展.

2011年, 马普所的Cavalleri研究组^[41]利用飞秒量级中红外脉冲激光激发铜基非超导母体材料, 观测到THz超快光谱的响应特征, 并解释为瞬态超导现象, 随后于2014年又在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 体系观测到类似现象且温度高至室温^[42,43]. 该研究组后续在其他体系里也发现了相关现象, 并展示了加压抑制作用等, 研究引起广泛关注. 近期, 北京大学王楠林教授研究组^[44]做了类似的重复实验, 发现近红外激光也可以得到类似的实验结果, 认为激光诱导的瞬态超导以及相关解释的可能性较小. 在这个研究领域, 超快光谱走进了“无人区”, 一些结论很难用其他(静态)实验方法来验证, 相信相关研究还会更加深入. 随着包括各波段超快光谱在内的实验研究本身的进步, 一些问题的答案会逐渐水落石出. 2019年, Cavalleri研究组^[45]还利用中红外激光激发了量子顺电体(paraelectric) SrTiO_3 中的晶格振动, 从而激光诱导出亚稳态极化相, 通过二次谐波探测到中红外激光诱导的电极化涨落, 在室温下泵浦光消失后能维持数小时, 这一激光诱导的新奇物理现象也是物理和材料

领域科学研究所关注的.

4 需求与展望

到目前为止, ATAS和atto-ARPES技术在材料科学研究中的应用主要集中于材料的基础物性研究方面. 随着光源的日益优化, 也伴随物理和材料科学的发展, 会有越来越多的基础和应用^[45,46~48]科学问题将通过这些阿秒时间分辨超快探测手段得到解决.

在需求方面, 以关联体系为代表的许多凝聚态物质或新奇材料的奇异性一般最先在低温、强磁场等极端条件下被发现; 另一方面, 极紫外波段的阿秒脉冲具有非常强的耗散性, 必须将整套光路安置于真空状态下. 这样的多种极端条件和外场综合环境的建设是先进大型实验装置目前和未来需要重点研究和突破的一个关键的需求与挑战.

以往经验表明, 许多前沿科研领域都是发展了尖端独特的实验手段之后, 新的科学现象才被发现, 新的科学问题才被提出. 展望未来, 预计阿秒超快光谱领域的基础科学现象与问题、技术挑战与克服等会层出不穷, 且非常有希望推动物理科学和材料应用的发展. 每一次新的光(电磁波)领域的拓荒——无论是在频域上还是时域上——都带来了新的科学和广泛的应用, 其主线均围绕着光与凝聚态物质的相互作用展开, 为研究和应用材料带来新的手段和契机, 相信阿秒科技也会如此. 此外, 随着固态材料高次谐波产生方面研究的快速进展, 对材料物性的深入认识也可以反过来促进阿秒激光技术本身的发展和突破. 本文所述为这个方向的较为核心和基础的内容, 其带来的未来应用将会丰富多彩得多.

5 总结

本文主要介绍了ATAS、atto-ARPES以及中红外超快光谱三种实验技术, 并介绍了这几种技术在研究电介质、半导体、层状材料、过渡金属等体系中的应用. 阿秒光源具有脉冲宽度窄和光子能量高的特点, 使我们有能力研究内层电子的性质以及电子-电子相互作用的超快动力学行为. 将阿秒光源应用于泵浦-探测技术是现阶段研究此类问题的主要方法和方向, 进一步发展阿秒泵浦-探测技术要求更稳定的光源以及与低温、强磁场、高压等极端条件的结合. 未来的研究有许多可能, 也充满挑战.

参考文献

- 1 Krausz F, Ivanov M. Attosecond physics. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 163–234
- 2 Hentschel M, Kienberger R, Spielmann C, et al. Attosecond metrology. *Nature*, 2001, 414: 509–513
- 3 Rosker M J, Dantus M, Zewail A H. Femtosecond real-time probing of reactions. I. The technique. *J Chem Phys*, 1988, 89: 6113–6127
- 4 Zhao J. 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]
- 5 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 [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]
- 6 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
- 7 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
- 8 Wu Q, Sun F, Zhang Q Y, et al. Quasiparticle dynamics and electron-phonon coupling in Weyl semimetal TaAs. *Phys Rev M*, 2020, 4: 064201
- 9 Wu Y, Yin X, Hasaen J, et al. High-pressure ultrafast dynamics in Sr₂ IrO₄: Pressure-induced phonon bottleneck effect. *Chin Phys Lett*, 2020, 37: 047801
- 10 Hu L L, Yang M, Wu Y L, et al. Strong pseudospin-lattice coupling in Sr₃Ir₂O₇: Coherent phonon anomaly and negative thermal expansion. *Phys Rev B*, 2019, 99: 094307
- 11 Zhao J, 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
- 12 Cavalieri A L, Müller N, Uphues T, et al. Attosecond spectroscopy in condensed matter. *Nature*, 2007, 449: 1029–1032
- 13 Schultze M, Bothschafter E M, Sommer A, et al. Controlling dielectrics with the electric field of light. *Nature*, 2013, 493: 75–78
- 14 Schiffrin A, Paasch-Colberg T, Karpowicz N, et al. Optical-field-induced current in dielectrics. *Nature*, 2013, 493: 70–74
- 15 Schultze M, Ramasesha K, Pemmaraju C D, et al. Attosecond band-gap dynamics in silicon. *Science*, 2014, 346: 1348–1352
- 16 Mashiko H, Oguri K, Yamaguchi T, et al. Petahertz optical drive with wide-bandgap semiconductor. *Nat Phys*, 2016, 12: 741–745
- 17 Lucchini M, Sato S A, Ludwig A, et al. Attosecond dynamical Franz-Keldysh effect in polycrystalline diamond. *Science*, 2016, 353: 916–919
- 18 Schlaepfer F, Lucchini M, Sato S A, et al. Attosecond optical-field-enhanced carrier injection into the GaAs conduction band. *Nat Phys*, 2018, 14: 560–564
- 19 Siegrist F, Gessner J A, Ossiander M, et al. Light-wave dynamic control of magnetism. *Nature*, 2019, 571: 240–244
- 20 Lambert C H, Mangin S, Varaprasad B S D C S, et al. All-optical control of ferromagnetic thin films and nanostructures. *Science*, 2014, 345: 1337–1340
- 21 Tao Z, Chen C, Szilvási T, et al. Direct time-domain observation of attosecond final-state lifetimes in photoemission from solids. *Science*, 2016, 353: 62–67
- 22 Klünder K, Dahlström J, Gisselbrecht M, et al. Probing single-photon ionization on the attosecond time scale. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 143002
- 23 Gebauer A, Neb S, Enns W, et al. Equivalence of RABBITT and streaking delays in attosecond-time-resolved photoemission spectroscopy at solid surfaces. *Appl Sci*, 2019, 9: 592
- 24 Chen C, Tao Z, Carr A, et al. Distinguishing attosecond electron-electron scattering and screening in transition metals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, E5300–E5307
- 25 Aryasetiawan F, Imada M, Georges A, et al. Frequency-dependent local interactions and low-energy effective models from electronic structure calculations. *Phys Rev B*, 2004, 70: 195104
- 26 Bauer M, Marienfeld A, Aeschlimann M. Hot electron lifetimes in metals probed by time-resolved two-photon photoemission. *Prog Surf Sci*, 2015, 90: 319–376
- 27 Knorren R, Bennemann K H, Burgermeister R, et al. Dynamics of excited electrons in copper and ferromagnetic transition metals: Theory and experiment. *Phys Rev B*, 2000, 61: 9427–9440
- 28 Chen M C, Mancuso C, Hernandez-Garcia C, et al. Generation of bright isolated attosecond soft X-ray pulses driven by multicycle midinfrared lasers. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: E2361–E2367
- 29 Franken P A, Hill A E, Peters C W, et al. Generation of optical harmonics. *Phys Rev Lett*, 1961, 7: 118–119
- 30 Terhune R W, Maker P D, Savage C M. Optical harmonic generation in calcite. *Phys Rev Lett*, 1962, 8: 404–406
- 31 Akhmanov S A, Martynov V A, Saltiel S M, et al. Observation of nonresonant six-photon processes in a calcite crystal. *JETP Lett*, 1975, 22: 65–67
- 32 Reintjes J, Eckardt R C, She C Y, et al. Generation of coherent radiation at 53.2 nm by fifth-harmonic conversion. *Phys Rev Lett*, 1976, 37: 1540–

1543

- 33 Grozeva M G, Metchkov D I, Mitev V M, et al. Direct ninth harmonic conversion of picosecond laser pulses. *Optics Commun*, 1977, 23: 77–79
- 34 L'Huillier A, Balcou P, et al. High-order harmonic generation in rare gases with a 1-ps 1053-nm laser. *Phys Rev Lett*, 1993, 70: 774–777
- 35 Fu Y, Nishimura K, Shao R, et al. High efficiency ultrafast water-window harmonic generation for single-shot soft X-ray spectroscopy. *Commun Phys*, 2020, 3: 92
- 36 Ghimire S, Dichiara A D, Sistrunk E, et al. Observation of high-order harmonic generation in a bulk crystal. *Nat Phys*, 2011, 7: 138–141
- 37 Johnson A S, Austin D R, Wood D A, et al. High-flux soft X-ray harmonic generation from ionization-shaped few-cycle laser pulses. *Sci Adv*, 2018, 4: EAAR3761
- 38 Li J, Chew A, Hu S, et al. Double optical gating for generating high flux isolated attosecond pulses in the soft X-ray regime. *Opt Express*, 2019, 27: 30280–30287
- 39 Carlsten B E, Colby E R, Esarey E H, et al. New source technologies and their impact on future light sources. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A-Accel Spectrom Dect Assoc Equip*, 2010, 622: 657–668
- 40 Xue J, Liu C, Zeng Z, et al. Multiple-fringe structure of attosecond transient absorption spectrum driven by mid-infrared laser. *Chin Opt Lett*, 2019, 17: 082601
- 41 Fausti D, Tobey R I, Dean N, et al. Light-induced superconductivity in a stripe-ordered cuprate. *Science*, 2011, 331: 189–191
- 42 Kaiser S, Hunt C R, Nicoletti D, et al. Optically induced coherent transport far above T_c in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. *Phys Rev B*, 2014, 89: 184516
- 43 Hu W, Kaiser S, Nicoletti D, et al. Optically enhanced coherent transport in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ by ultrafast redistribution of interlayer coupling. *Nat Mater*, 2014, 13: 705–711
- 44 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
- 45 Nova T F, Disa A S, Fechner M, et al. Metastable ferroelectricity in optically strained SrTiO_3 . *Science*, 2019, 364: 1075–1079
- 46 Wu Y, Wu Q, Sun F, et al. Emergence of electron coherence and two-color all-optical switching in MoS_2 based on spatial self-phase modulation. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 11800–11805
- 47 Han X F, Weng Y X, Wang R, et al. Single-photon level ultrafast all-optical switching. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 151109
- 48 Tian Y, Tian H, Wu Y L, et al. Coherent generation of photo-thermo-acoustic wave from graphene sheets. *Sci Rep*, 2015, 5: 10582

Summary for “阿秒光源在材料领域的应用”

Attosecond light source in material science investigation

Wenjie Hao^{1,2}, Yanni Zhai^{1,3}, Qianyu Zhang¹ & Jimin Zhao^{1,4,5*}¹ Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;² College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China;³ School of Physics & Electronics, Hunan University, Changsha 410082, China;⁴ School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;⁵ Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China* Corresponding author, E-mail: jmzhao@iphy.ac.cn

Since the dawn of the 21st century, attosecond ($1\text{ as}=10^{-18}\text{ s}$) science has been explored and is now fast developing. It brought us the unprecedented time-resolved spectroscopy of quasiparticle dynamics in materials. To date, femtosecond ($1\text{ fs}=10^{-15}\text{ s}$) time-resolved pump-probe technology is widely used to study the ultrafast quasiparticle dynamics of quantum materials, such as strong correlated quantum materials, topological materials, superconductors, and semiconductors. In a typical pump-probe experiment, the laser source will be divided into two beams, namely the pump and the probe beams. The pump beam excites the quasiparticles in target materials, and the time-delayed probe beam scans the ultrafast dynamics of the excited state carriers and the coherent lattice vibrations. By employing this method, we are able to observe the lifetimes due to various interactions, such as the electron-electron scattering, electron-phonon coupling, phonon-phonon scattering, etc.

By manipulating the various laser pulse characteristic parameters, such as the photon energy, polarization, pulse duration and laser fluence, femtosecond ultrafast spectroscopy excels in investigating the physical properties of materials, which are largely determined by the outer electrons. To investigate the excited states of various materials, femtosecond pump-probe spectroscopy is often conducted under extreme conditions, such as low temperature, strong magnetic field, and high pressure. As a comparison, attosecond ultrafast spectroscopy can not only get access to exploring even faster ultrafast processes, but also probe the inner shell electrons of various types of materials.

Attosecond pulses are usually prepared by high-order harmonic generation (HHG). The most common way of generating HHG is in an atomic gas. The excited unbound electrons are accelerated to the nuclei, and the electron-core collisions lead to multiple ionizations. The photons are emitted as trains of ultra-shot pulses. Recently, HHG has also been realized in liquids and solids. The separation of isolated attosecond pulses from trains of attosecond harmonics can be achieved by manipulating the polarization gating, the ultrashort few-cycle driving lasers, or both.

Both attosecond pulse trains and isolated attosecond pulses can be applied to the investigation of quantum materials. With the aid of attosecond time-resolved ultrafast pump-probe spectroscopy, more and more fundamental physical properties and relevant applications will be revealed, which will greatly lead the development of condensed matter physics, material sciences, and their applications. Conversely, the attosecond science and technology can also benefit from the deeper understanding of the physical properties of solid state materials.

In this article, we first introduce two types of attosecond time-resolved pump-probe experimental techniques, attosecond transient absorption spectrum (ATAS) and attosecond time-resolved angle-resolved photoemission spectroscopy (atto-ARPES). We review typical experiments carried out using such facilities in dielectrics, semiconductors, layered materials, transition metals, etc., and make an outlook for the potential applications of attosecond laser spectroscopy in this field of material science. Furthermore, as the attosecond pulses are often generated from the HHG of mid-infrared laser beams, the mid-infrared ultrafast spectroscopy itself can also be applied to material investigations. Moreover, we review the applications of mid-infrared ultrafast spectroscopy in condensed matter physics, with intriguing laser-induced novel phenomena.

attosecond, ultrafast spectroscopy, pump-probe, transient absorption, attosecond time-resolved angle-resolved photoemission spectroscopy, mid-infrared

doi: [10.1360/TB-2020-0819](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0819)