

表面物理的超快光谱学研究

赵继民

自然界很多有趣的现象源自变化,表面和界面是一种原子在空间占据上的变化。从一种介质变成另一种介质,就形成了界面;如果一侧为真空,另一侧为介质,则称为表面。通常决定物理性质的表面层的厚度在纳米或亚纳米尺度,也即几个原子层。在纳米材料和一些量子结构里,表面原子的数目所占的比例大为上升,而体内原子的数目所占比例下降,于是表面所具有的物理性质显得突出,例如同样是碳材料,石墨的物理性质主要由体内原子的性质决定,而单层碳原子石墨烯的物理性质主要由表面原子的性质决定;如果在表面附着一些原子分子,则表面的性质会表现出较大的变化,例如在分子束外延生长的薄膜材料上,掺杂少量的磁性原子,将等效于在原子周围产生一个磁场,在此磁场的影响下,表面电子态的量子物性会发生改变,这种改变有时是很明显的,例如时间反演对称性被破坏等;这些都意味着表面物理研究的重要性。

有很多与表面和界面相关的物理现象可以用光学的方法进行研究。在这些光学方法里,超快光谱学具有独到的优势和丰富多彩的一面。

一、光谱学研究的特色

光谱学被广泛用于凝聚态物质的科学研究。构成凝聚态物质的原子、电子,或其构成方式的不同都将带来不同的光谱特性,从光谱可以知晓凝聚态物质的内禀物理特性。例如在不同温度、压强、掺杂、外加磁场、电流通过等条件下物质发生了相变,晶格结构改变了,自由载流子数目变化了,或者特定能量的声子、自旋波等低能元激发出现或消失了,等等,这些变化会导致光谱的变化,表现在吸收峰或散射峰的能量和宽度的改变、消失、出现等。这些内在的深刻的物理性质往往可以通过观测光谱来进行分析反推得到,所谓一叶落而知天下秋。常见的光谱学研究方法包括发光光谱、吸收光谱、透射光谱、反射光谱、瑞利散射光谱、拉曼散射光谱、布里渊散射光谱、二次谐波及和频差频光谱等,以及按光波波段划分的红外吸收光谱、THz 光谱、X 光衍射光谱等。它们的本质是弹性的或非弹性的光

与物质的相互作用。大自然的奇妙之处在于:凝聚态物质有多么丰富,这种光与物质的相互作用就有多么丰富。

用光谱学方法研究表面具有如下优势:(1)光谱对结构的细微变化非常敏感,可见和红外光谱甚至比 X 光衍射对结构的变化更敏感。(2)对表面元素的种类和组分的分辨力强,是扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)等实验手段的有力补充。(3)非接触式的研究,不会改变表面的物性。(4)不仅可以研究表面也可以研究埋在表面之下的界面。(5)不需要在超高真空环境下进行,例如一些高温下的物理过程,无法提供超高真空环境,适宜于光谱学研究。(6)适宜于集体激发态的研究。(7)一些表面增强效应,例如表面增强拉曼散射和表面增强和频过程,特别适合于光谱学研究。(8)与表面相关的超快动力学过程,只能用光谱学方法进行研究。(9)很多奥妙的量子特性以及宏观量子效应也都特别适宜于光谱学的研究。当然光谱学研究也有诸如空间分辨率达不到原子分辨等不足。

二、对表面敏感的光谱学研究

采用光谱学研究表面物理问题,关键在于如何得到只对表面响应的光学信号,如果表面产生的光信号和体内产生的光信号同时存在,就要想办法去除来自体内的光信号而记录和研究来自表面的光信号,这样才可能用来研究表面物理。由于通常情况下体内的原子个数远远多于表面的原子个数,所以做到将来自表面的光谱信号区分、记录、研究并不容易。这方面的实验研究依作者的浅见大致可以分成三类:第一类研究,探测只有表面和界面处才能产生的非线性光学信号(所谓线性,是指物理性质与光波中的电场强度成正比;非线性是指物理性质不与光波中的电场强度成正比,例如,与电场强度的平方成正比,等等,相关的物理知识在非线性光学这一学科中有专门的讨论),如果某种类型的光信号只在表面处可以产生而在物质体内不能产生,那么这样的光信号就很好地反映了表面的物理性质;第二类研究,被研究的物理体系本身就是一个表面

物理特性居于主导地位的物理体系，例如在特定的纳米结构和量子结构里，虽然物质体内和表面都有光信号产生，但是由于处于表面的原子个数的比例较大，表面的光信号和体内的光信号相比较强，或者比较容易与体内的光信号区分开，这样就可以获得表面物理的信息；第三类研究，被研究的体系是原位生长的物理体系，对它进行即时探测，观测样品生长过程中表面的改变所导致的光谱学信号的改变，虽然在这一类体系里体内产生的光信号始终占据主导地位，但是如果可以提高实验精度，观测到逐层生长过程中的光谱信号的微小变化，那么这样的光谱信号的变化无疑反映的是来自于表面的特性。下面我们就上述的三类研究进行详述。

第一类研究的典型代表：采用非线性光学中的和频产生（Sum Frequency Generation，简称 SFG，即一个频率为 ω_1 的光子和另一个频率为 ω_2 的光子同时湮灭而生成另一个新的频率为 ω_3 的光子）以及二次谐波产生（Second Harmonic Generation，简称 SHG，即两个频率为 ω 的光子同时湮灭而生成一个频率为 2ω 的光子）等光谱实验手段来研究表面（请见中心彩色插页“超快光谱学研究”部分）。这是两种最常见的非线性光学实验方法。由于表面的原子一侧是真空另一侧是固体的原子，它是空间反演不对称的，而固体内部的原子两侧都是固体的原子，它们是空间反演对称的。学过非线性光学的读者都知道，SFG 和 SHG 这两个非线性光学过程只在空间反演不对称的物质体系里才会出现，所以，如果我们设计实验，专门观测 SFG 或 SHG 光信号，那么所采集的信号就只能来自于表面的几层原子，体内的原子对它们是没有贡献的。这样的 SFG 和 SHG 信号正好包含了表面的物理性质。例如，石墨烯原子的排列成蜂窝状，具有空间旋转对称性，而人们在石墨烯材料的 SHG 信号中也观测到了这种空间旋转对称性，这种很好的吻合印证了第一类表面物理研究方法的有效性，当我们把它运用到一种未知的物质体系时，就可以得到该物质体系的表面的原子周期排列的物理信息，这仅仅是一个小小的例子，它的其他应用还有很多。这些方法除了具有非常高的表面敏感性、无损远程探测、定位观测埋藏的界面等优势之外，还具有信号方向性好，高的时间、能量、波谱分辨率等优势，其特色是能够进行超快时间分辨研究（请见图 1，它的横轴代表的物理量

是时间，而且是非常短的时间，所展示的是非常非常快的物理过程。下面还会展开介绍）。值得一提的是，经过沈元壤教授等的多年研究和开拓，SFG 已成为目前唯一能够探测到表面振动谱的实验手段，这时我们是否可以看到一些表面物理光谱实验的威力了呢？

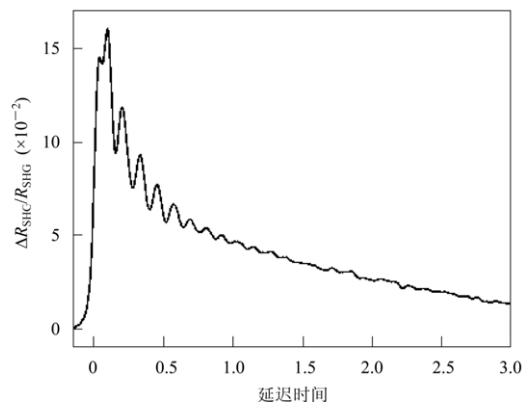


图 1

第二类研究的典型代表：被研究的物质体系本身的表面物理性质就居于主导地位（参见中心彩色插页）。（1）一些金属纳米结构，例如打孔金属薄膜或金属纳米线中可以通过光的激发产生特定模式的表面等离激元。表面等离激元是典型的表面态，它是一种低能量的集体元激发，是表面电荷的集体振荡行为，一般具有大量自由载流子的物理体系里都可以产生，表面等离激元是近年来新兴的科学研究内容，它的应用前景有望弥补光学器件的尺寸不能小至纳米尺度和电子学的速度不能快到 THz 以上的缺陷，它有可能集两者的优势于一身。这样的金属纳米结构中的表面等离激元，可以通过超快光谱学对其进行研究。（2）一些纳米物质体系，例如单层石墨烯，双层石墨烯等，只有一、两层原子，本身就是一个表面体系，因为表面原子的占比非常大。在这样的物理体系中电子的行为也表现出一些非同寻常的特性，例如单层石墨烯的电子需要用狄拉克方程而不是薛定谔方程来描述，其电子的有效质量为零。奇数和偶数层石墨烯材料的光谱特性振荡变化等。它们也可以通过超快光谱学进行研究，例如我们的超快光谱研究发现石墨烯材料具有非常强的非线性光学效应——空间自相位调制（参见中心彩色插页。详细内容请参照科技期刊 Nano Letters 2011 年，第 11 卷，第 5159 ~ 5164 页的文章），我们的实验表明石墨烯材料的非线性光学系数非常大，这使

得它成为液晶之外几乎最典型的具有这种非线性光学效应的材料。(3) 近期人们发现的新型量子材料拓扑绝缘体,对于三维拓扑绝缘体而言,它的表面态是拓扑绝缘体态,而体内的态不是。拓扑绝缘体的表面态受时间反演保护,具有很多奇异的量子特性,它们中有很多可以通过超快光谱学进行研究。总之,对于这些样品本身的表面物理性质非常突出的体系,光谱学特别是超快光谱学的研究将大有可为。不仅如此,这些纳米结构和量子材料还可以被放在外加磁场和低温环境中进行超快光谱学的研究,那将带来更加丰富的物理研究的内容。

第三类研究的典型代表:在超高真空中采用分子束外延技术可以逐层地生长特定的材料和人工结构,这种精确控制能力为人们精确生长表面和界面体系提供了可能和充分的保障。虽然这时的体系本身的光谱学信号仍较来自表面的光谱信号强很多,但是如果能够边生长边研究其光谱的变化,则可以通过这种变化来感知探测表面的物理性质。例如在生长一些多层材料时,如果几层原子(例如 A、B、C、D)构成一个单元,那么当表面生长到其中某一层原子(例如 A 层原子)时,其拉曼散射等光谱信号是与生长到其他层(例如 B 层原子)时是不同的。通过观察这种变化能够为我们揭示一些新的知识,这些知识是单纯观测非原位单层生长的样品所不能提供的。这一大类研究的另一个非常明显的优势在于:原位生长保证了样品可以长时间存在于真空环境。这个优点并不显而易见,要知道很多很好性质的样品是不能暴露在空气中的,空气会很快氧化样品,使得实验无法进行,采用具备超高真空环境的原位探测则避免了空气中的氧气、水分等对样品的破坏。有关这一大类的研究目前国际上开展得并不多,但是它很可能是一条值得尝试的路。

三、超快光谱学研究的特色

与一般的光谱学研究相比,超快光谱学有何优势和特色呢?关于超快光谱学的基本原理可以参照 2011 年第 3 期《物理》杂志的《超快光谱技术及其在凝聚态物理研究中的应用》一文。这里做一个简介:超快光谱学是光谱学的一种,也是近二三十年才蓬勃发展起来的一种光谱学实验方法。它内容丰富,精细复杂,大大拓展了之前的光谱学的研究内容,使得一些研究更为深刻。它采用超短激光脉冲作为光源,探测光信号,通过非线性(或线性)光

学过程等光谱学实验手段来研究物质的内禀物理性质,其特点是能够完成超快时间分辨的研究,所谓超快是指发生在 10^{-12} 秒或更短的时间尺度上的物理过程。超快光谱学不仅是一种探测手段,而且可以通过可控的光与物质的相互作用而成为一种调控手段,用来调控物质的量子态。超快激光脉冲在时间域较短,例如几十飞秒(1 飞秒是 10^{-15} 秒),非常适合于探测非常快的物理过程,能够进行时间分辨的研究,把物质的动力学演化过程表征出来,这是它的独具优势。想一想,牛顿方程也好,薛定谔方程也好,它们都是动力学方程,都是时间演化方程,动力学在物理研究中的意义不言而喻。至今还没有超快光谱学(及其衍生的谱学)以外的任何实验方法可以用来研究皮秒(1 皮秒是 10^{-12} 秒)尺度以及更快的动力学过程,而这样的物理过程又是凝聚态物质中普遍存在的和最本质的物理过程(由相互作用的强度和原子间距所决定)。超快激光脉冲同时具有较高的单脉冲能量,非线性光学过程一般非线性地依赖于激光光强,采用超快激光脉冲有利于观测到较强的非线性光学信号,不仅如此,还能够观测到非线性光学性质的同时,最大限度地降低激光照射到样品表面所引起的热效应,这些热效应有时能掩盖真正的物理机制。除此之外,超快光谱学不仅是一种探测手段,也是一种调控手段,这为表面物理实验提供了很大的自由度;同时它又是一种全方位的实验手段,能够在晶格、电荷、自旋、轨道角动量等多个自由度上对表面的物理过程进行研究。

超快光谱学应用于表面物理研究有不少于三十年的历史了,现在这方面的研究仍然在持续和拓展。基于超快光谱学本身的发展,自 1997 年以来,世界上每两年召开一次高水平的超快表面动力学国际会议,内容日渐丰富,直接见证了这一学科方向的成熟和发展。

四、小结

超快光谱学在表面物理研究中有独具特色的应用。在对基础物理性质的研究中,超快时间分辨研究、非线性光学特性研究、集体元激发的动力学过程、非接触式原位表征、结构和元素的高灵敏表征和指认等,都特别适合采用超快光谱学的研究手段。

(中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室 100190)