

阿秒能谱与光谱技术在凝聚态物理中的应用

黄媛媛 徐新龙

(省部共建西部能源光子技术国家重点实验室,
西北大学光子学与光子技术研究所/物理学院, 710127)

1. 引言

凝聚态体系中电子、激子、声子、极化子等粒子与准粒子的超快动力学过程是决定物质基本物理性质的关键因素,处于基础科学与先进技术发展的重要地位。其中许多凝聚态体系中的动力学过程如界面电荷转移、界面电子输运、电子散射与屏蔽、电子集体振荡等都发生在亚飞秒($1\text{ fs}=10^{-15}\text{ s}$)时间尺度。对这些过程的实时探测和控制对于全面理解凝聚态物质中的基本物理机理和突破现代电子器件与光电子器件的极限有重要的研究意义。可以预见,对于超导体中库珀对的形成、光伏器件中电荷转移动力学、新型量子态形成及相变等超快物理过程的研究,将进一步促进这些新型量子态电子和光电子器件的发展。

阿秒($1\text{ as}=10^{-18}\text{ s}$)脉冲技术的出现为解决这些具有挑战性的前沿科学问题,提供了强有力的研究手段。在21世纪初,阿秒科学主要用于研究原子和分子尺度上的电子运动和能量传输。随着阿秒科学逐步拓展至凝聚态物理领域,阿秒脉冲技术展现了高能量与动量、空间、时间、角度和自旋分辨的测量能力,推动了多种凝聚态物质尤其是新型量子材料和纳米材料中的基本超快动力学研究^[1]。相关研究也是阿秒科学发展的第三阶段,即探究阿秒时间尺度材料的内在超快动力学过程,固体物质中的电子-电子散射与屏蔽,以及耦合的电荷、自旋、声子

等的超快动力学过程^[2]。本文以基于阿秒脉冲技术的光电子能谱(Photoemission spectroscopy)、角分辨光电子能谱(Angle-resolved photoelectron spectroscopy)与瞬态光谱(Transient spectroscopy)三种能谱与光谱技术为主线,对其在凝聚态物理中的研究进展进行归纳总结,并展望未来的发展趋势。

2. 阿秒光电子能谱在凝聚态物理中的应用

电子在凝聚态物质中的传播过程在微观理论中采用布洛赫波包的运动来描述。阿秒光电子能谱是一种对电子波包运动进行超高时间和空间分辨探测的有效方法。在阿秒脉冲激发材料后,产生的电子波包在材料的导带中传播并脱离材料表面,其平均动能由阿秒脉冲的光子能量、初始束缚能和材料的功函数决定。之后,发射的光电子动能受到一个少周期近红外飞秒激光脉冲电场的调制,并最终产生条纹谱。这种条纹谱是关于阿秒泵浦光与近红外条纹场之间时间延迟的函数,因此这种探测方式被称为阿秒条纹技术(attosecond streaking)。与在孤立原子体系进行的实验相比,在凝聚态体系中的条纹谱测量更为复杂,这是由于此时光电子波包是从包含多种态的能带中释放出来,而不是来自单一、孤立的能级。

德国马克斯-普朗克量子光学研究所的 Krausz

团队于2007年首次将阿秒光电子能谱技术用于凝聚态体系中,如图1(a)所示^[3]。根据条纹谱的测量结果(图1(b-c)),在过渡金属钨表面,来自非局域导带和局域4f态的光电子发射时间存在 110 ± 70 as的时间延迟。虽然这两类电子的光电子发射过程是由相同的阿秒脉冲同时激发的,但是受激光电子在向表面传输过程中出现了延迟效应,表明了采用阿秒脉冲技术直接观察电子波包向表面传播的可行性。2012年,Krausz团队与Feulner团队合作研究了单晶镁的阿秒光电子能谱。与钨价带中存在部分局域态不同,镁的价带是完全非局域的,能态呈现自由电子型的特征。此时,在实验测量不确定度为20 as的情况下,来自芯能级(core-level)和价带态的光电子波包从固体中同时发射^[4]。在这些研究的基础上,他们进一步采用极紫外(XUV)阿秒脉冲激发在钨表面覆盖层数可控的镁薄膜样品(Mg/W(110))。实验结果表明,当镁的层数由单层增大至

四层时,Mg 2p和W 4f芯能级电子发射的相对时间延迟 $\Delta\tau[4f-2p]$ 明显增加,在镁为四层时达到 215 ± 20 as。条纹谱中出现这一时间延迟的微观原因是4f电子在原子尺度的弹道传播,同时也证明了镁中由自由电子型的输运所主导的载流子动力学过程^[5]。此后,Heinzmann团队还将阿秒光电子能谱用于研究范德瓦尔斯晶体WSe₂。在极紫外阿秒脉冲激发后,WSe₂的光电子发射过程由四个具有不同初始态特征的发射通道所主导,阿秒脉冲技术可用于探究四个光电子发射通道间的相对发射时间延迟。相关工作进一步完善了阿秒脉冲激发下多体系统的光电发射演化模型,强调了原子内电子-电子相互作用与初始局域态角动量对凝聚态体系中光电发射的影响^[6]。

除了阿秒条纹技术,采用双光子跃迁干涉重构阿秒拍频(reconstruction of attosecond beating by interference of two-photon transitions, RABBITT)也

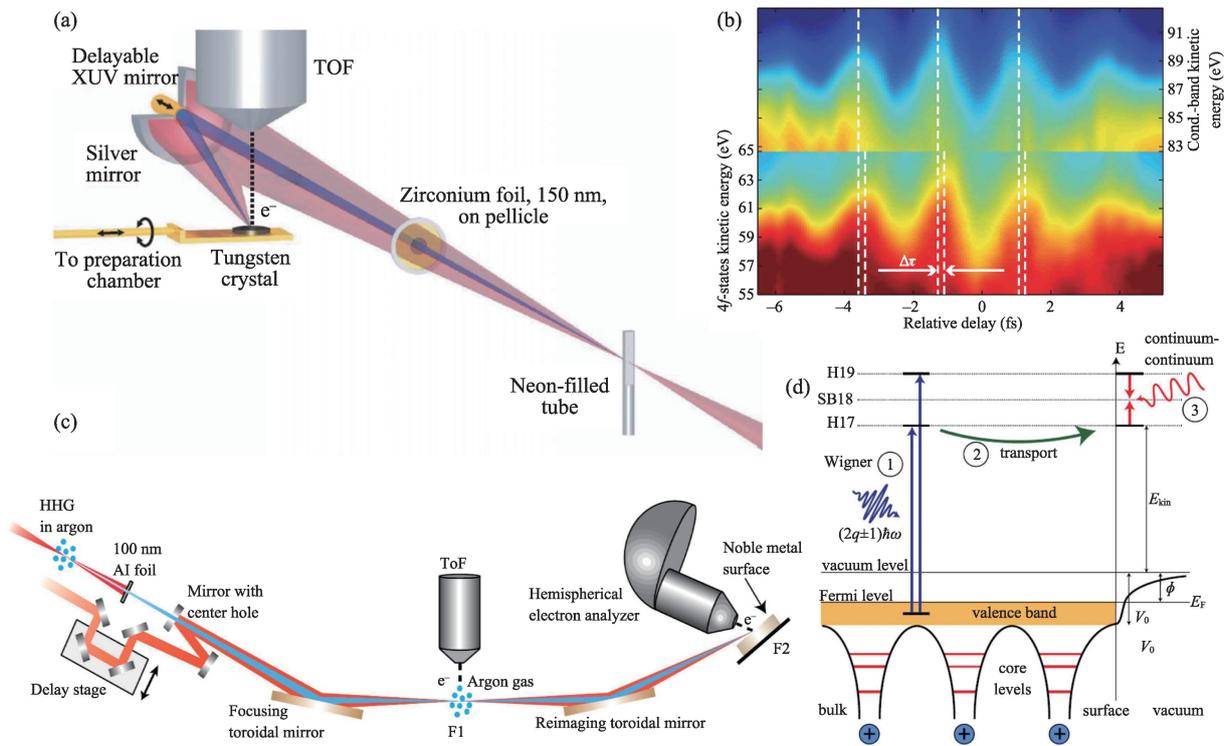


图1 (a)阿秒光电子能谱技术及其(b)在钨表面测量的条纹谱^[3]; (c)基于RABBITT技术的阿秒光电子能谱测量与(d)此时固体表面的物理过程:①阿秒脉冲激发下,基态电子通过吸收两个不同光子能量 $(2q\pm 1)\hbar\omega$ 后发生电离,电子跃迁至相邻奇数阶高次谐波对应能级(H17和H19);②受激电子在固体中发生弹道运输,运动到固体表面;③通过吸收或发射近红外光子后,相邻奇数阶高次谐波的通道能量达到一致,从而发生干涉在高次谐波谱间产生了边带SB18^[7]

是目前用于阿秒时间尺度探测超快动力学过程的主要技术,具有与阿秒条纹技术相当的时间分辨率。苏黎世联邦理工学院的Keller等人首次将阿秒脉冲串与RABBITT技术联用(图1(c)),探测了贵金属表面的光电子发射动力学过程^[7]。文中构建的固体表面RABBITT的物理过程如图1(d)所示:①在阿秒脉冲串激发下,基态电子通过吸收两个不同光子能量(如 $(2q-1)\hbar\omega$ 和 $(2q+1)\hbar\omega$)后发生电离,电子跃迁至相邻奇数阶高次谐波对应能级(如H17和H19);②受激电子在固体中发生弹道输运,运动到固体表面;③通过吸收或发射近红外光子后,相邻奇数阶高次谐波的通道能量达到一致,从而发生干涉在高次谐波谱间产生了边带(sidebands)。实验中通过调节阿秒脉冲和近红外光之间的时间延迟,对于给定初始态的边带强度会受到量子路径干涉的调制。实验结果显示Ag(111)与Au(111)表面发射光电子的时间延迟与激发阿秒脉冲光子能量相关,说明在固体表面的光电子发射过程不能仅考虑电子输运或初始态局域化,终态效应也起着关键作用。基于RABBITT技术的阿秒光谱也展现了在凝聚态物理研究中的独特优势。

3. 阿秒角分辨光电子能谱在凝聚态物理中的应用

基于对固体材料的阿秒光电子能谱测量与相关理论模型分析,对比原子体系,研究人员发现凝聚态物质中光电子发射的动力学过程中需要考虑复杂的能带结构以及电子在输运至固体表面时可能会经历的多体相互作用。基于阿秒脉冲技术的角分辨光电子能谱(atto-ARPES)不仅可以直接测量凝聚态物质的能带色散与费米面及其超快变化过程,还可用于获取材料的准粒子寿命、电子平均自由程、电子-电子散射与屏蔽等亚飞秒时间尺度的物理参数。

科罗拉多大学的Murnane团队将阿秒脉冲串与ARPES结合,使阿秒脉冲与近红外光同时倾斜

聚焦在金属Ni(111)的表面,获得动量后的光电子从金属表面逃逸,并由半球形电子分析仪检测(图2(a))^[8]。实验结果表明,当材料末态与寿命较短的激发态重合时,光电子时间延迟会突然增大至 212 ± 30 as(图2(b)),并且这个时间依赖于光电子发射的角度,即具有动量相关的特性,这是由于末态能带色散与电子横向动量有关。这一结果也表明,固体材料的能带结构对光电发射的时间延迟有重要影响,即使是在更高光子能量激发的情况下也需要考虑能带结构。此后,该团队基于atto-ARPES测量提取了Ni(111)和Cu(111)光电发射的时间延迟,结果表明来自Cu *d*带的光电子寿命比Ni中相同带的光电子寿命长约100 as,并将其归因于Ni未填充*d*带中增强的电子-电子散射(图2(c)-(d))。结合理论建模,还可提取出包含简单和复杂费米面的多种材料中不同能带处电子-电子散射与屏蔽的贡献^[9]。相关研究进展证明了atto-ARPES技术具有优异的能量分辨率(<0.3 eV),波段选择性与角分辨特性。阿秒脉冲技术可实现对固体物质内部电子-电子相互作用的实时探测,为探索包含磁性、超导、拓扑绝缘体、先进量子材料在内的多种凝聚态材料体系的电子动力学过程提供了有效的研究手段。

4. 阿秒瞬态光谱在凝聚态物理中的应用

将阿秒脉冲与泵浦-探测技术相结合的瞬态吸收/透射/反射光谱是一种全光探测技术,可选择性地探测固体材料中的光学跃迁与共振过程。XUV阿秒脉冲在时域提供了阿秒量级的时间分辨率,在频谱中阿秒脉冲的超宽带特性使其能量分辨率不受限制,因此阿秒瞬态光谱成为了研究凝聚态体系中粒子与准粒子超快动力学过程的有效方法。

2018年,加利福尼亚大学的Leone团队设计了阿秒瞬态吸收光谱系统,配备近红外光作为泵浦光,XUV阿秒脉冲作为探测光束。实验中,近红外光引起了VO₂从绝缘相至金属相的转变,阿秒脉冲

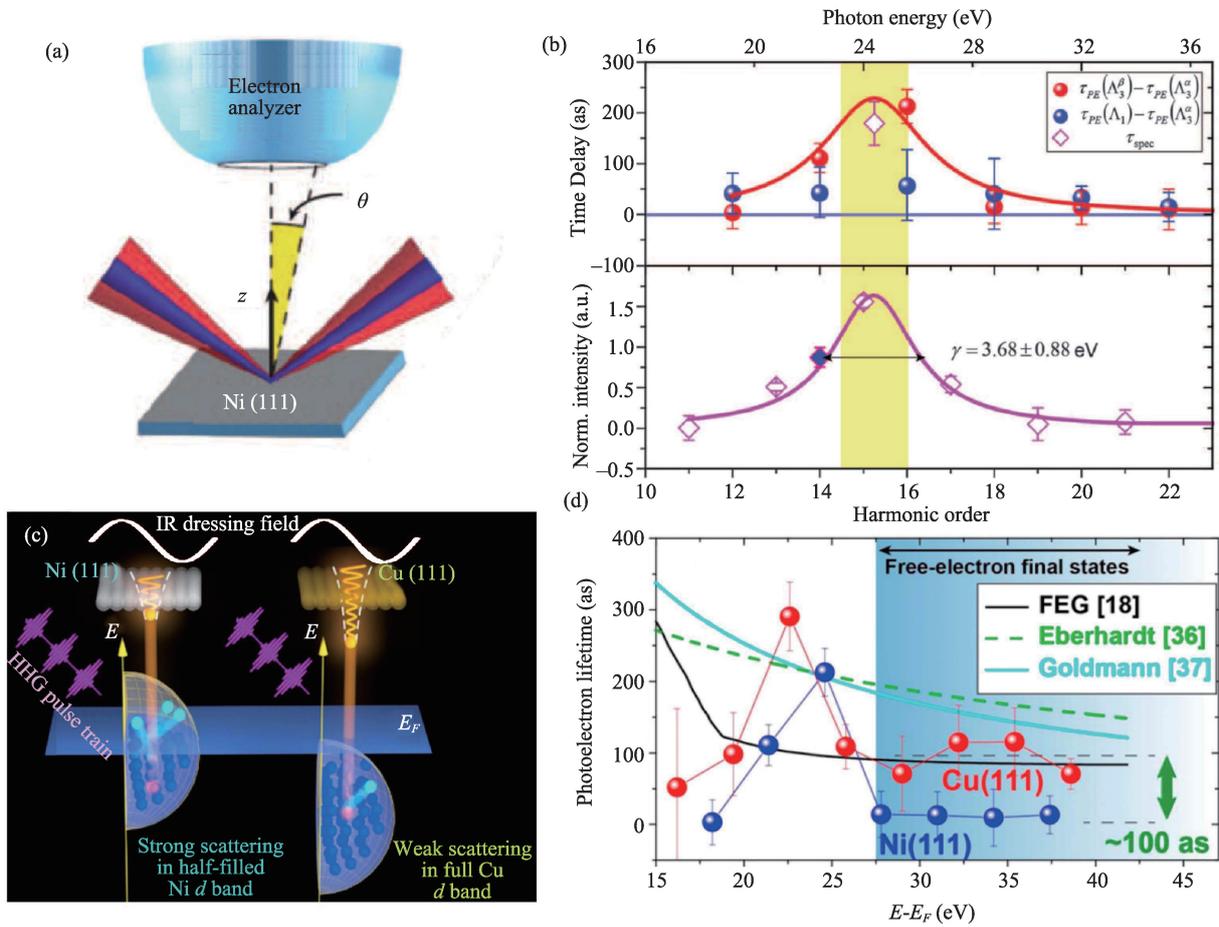


图2 (a)atto-ARPES的实验示意图,阿秒脉冲和近红外光同时以45°入射角聚焦到Ni(111)表面,受激发射的光电子在不同角度被半球形电子分析仪探测到;(b)Ni(111)不同能态寿命的直接测量,其中共振光电子发射时间延迟 $\tau_{PE}(\Lambda_3^{\beta}) - \tau_{PE}(\Lambda_3^{\alpha})$ 最大值(上层)与 Λ_3^{β} 带的光电子发射谱共振能量(下层)匹配,证明了材料激发态能带结构对光电子发射时间的重要影响^[8];(c)Ni(111)和Cu(111)表面光电子发射示意图,高次谐波产生的阿秒脉冲串激发出Ni和Cu表面的光电子发射,由于能带结构的差异,Ni表面发射的光电子会经历更多的电子-电子散射,使其光电子寿命相比Cu短100 as,如(d)中atto-ARPES实验结果所示^[9]

探测所得瞬态吸收谱展现出显著的不同,如图3(a-c)所示。这一技术具有信号稳定、定时校正、样品快速旋转的优势,可扩展至更多热敏材料体系相变的超快探测^[10]。然而,XUV阿秒脉冲在固体材料中传输时存在较大衰减,样品厚度一般限制在纳米量级,这时需要将材料沉积在自支撑的薄膜基底上,在实际应用中较为受限。2020年,该团队构建了阿秒瞬态反射光谱系统,利用阿秒脉冲激发氧化镁产生了芯能级激子(core-level-exciton),激子的弛豫过程受到探测光路中近红外脉冲光的扰动。根据阿秒瞬态光谱得到了两个最低芯能级激子的相干寿命为 2.3 ± 0.2 fs 和 1.6 ± 0.5 fs,其来源于激子-声子强耦合

的影响^[11]。同年,米兰理工大学的 Lucchini 等人也构建了用于固体材料的阿秒瞬态反射光谱系统。特别地,当系统中阿秒脉冲与红外飞秒脉冲共线后,经由环形镜两次聚焦得到了两个空间分离的相互作用区域^[12]。在第一个聚焦区域,将气体靶与飞行时间光谱仪(time-of-flight spectrometer)相结合,进行阿秒条纹谱测量。在第二个聚焦区域,采用XUV反射仪可进行阿秒瞬态反射光谱实验,如图3(d)所示。基于此装置,实现了对Ge晶体光电子发射与阿秒瞬态反射光谱的同时测量。进一步,此系统还被用于研究MgF₂单晶中芯能级激子的超快弛豫过程(图3(e-g)),实验揭示了此类激子具有类原子与类固

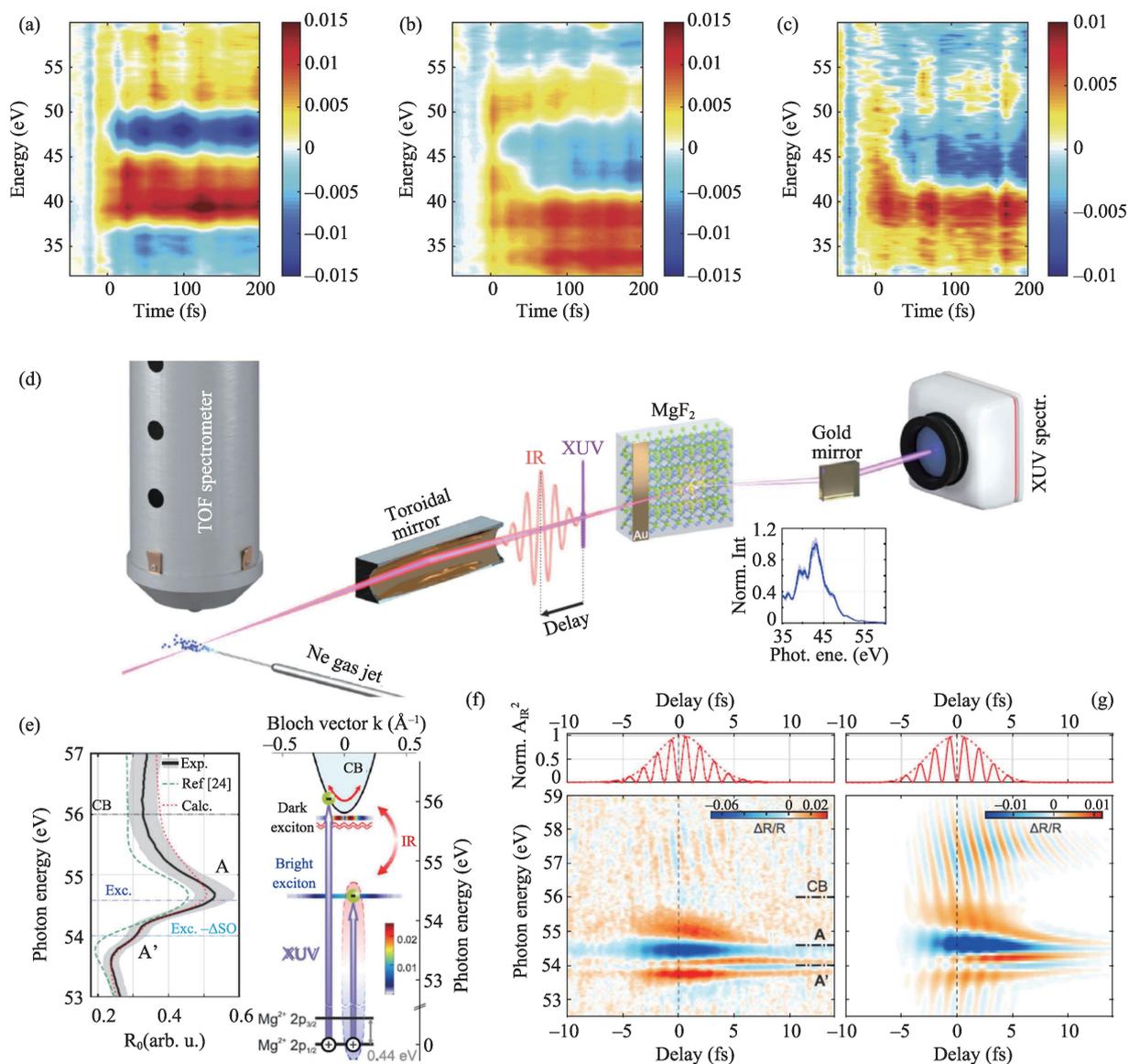


图3 (a)绝缘相与(b)金属相 VO_2 的阿秒瞬态反射光谱图;(c)利用光栅扫描方法所测金属相 VO_2 的阿秒瞬态反射光谱图^[10];(d)配备双焦点的阿秒瞬态反射光谱实验装置图,孤立阿秒脉冲与飞秒近红外光首先聚焦于Ne气体靶,通过飞行时间光谱仪测量阿秒条纹谱,再经由环形镜(Toroidal mirror)第二次聚焦于固体材料,材料表面的阿秒瞬态反射光谱最后由XUV光谱仪测量所得;(e) MgF_2 的静态反射谱与能带结构示意图,芯能级激子的形成可由阿秒脉冲探测得到; MgF_2 的阿秒瞬态反射光谱(f)实验与(g)理论计算结果,展现了阿秒时间尺度的激子动力学过程^[13]

体的双重内在特征,并体现在不同时间尺度上^[13]。相关进展将阿秒瞬态光谱技术成功地扩展至凝聚态体系中,可用于揭示激子动力学过程、材料相变、粒子与准粒子相互作用等过程的深层物理机理。

5. 结束语

基于阿秒脉冲的光电子能谱、角分辨光电子能

谱与瞬态光谱展现了在研究凝聚态体系中电子波包演变、电子-电子相互作用、激子动力学、材料相变等多种物理过程的独特优势与广阔前景,为凝聚态物理的发展与进步注入了新的活力。在未来的研究中,一方面需要利用阿秒脉冲技术系统研究超导、磁性、先进量子材料等多种凝聚态体系的光电发射过程,阐明固体物质中多体效应、能带

结构、光学跃迁等对光电子发射的作用机制。另一方面,目前还需要进一步优化阿秒脉冲技术用于凝聚态物理领域,如提高阿秒光电子发射显微镜(atto-photoemission electron microscope, atto-PEEM)的空间分辨率,发展阿秒泵浦-阿秒探测瞬态光谱技术等。阿秒技术的进步与凝聚态物理学科的发展相辅相成,共同构建了人类操纵最短时间尺度与最小空间尺度的科学前沿。

参考文献

- [1] Zhong, S., Y. Liang, S. Wang, H. Teng, X. He, and Z. Wei, High harmonic generation and application for photoemission spectroscopy in condensed matter. *Materials Futures*, 2022. 1(3): 032201.
- [2] Shi, X., C.-T. Liao, Z. Tao, E. Cating-Subramanian, M.M. Murnane, C. Hernández-García, and H.C. Kapteyn, Attosecond light science and its application for probing quantum materials. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2020. 53(18): 184008.
- [3] Cavalieri, A.L., N. Müller, T. Uphues, V.S. Yakovlev, A. Baltuska, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blumel, R. Holzwarth, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P.M. Echenique, R. Kienberger, F. Krausz, and U. Heinzmann, Attosecond spectroscopy in condensed matter. *Nature*, 2007. 449(7165): 1029-1032.
- [4] Neppel, S., R. Ernstorfer, E.M. Bothschafter, A.L. Cavalieri, D. Menzel, J.V. Barth, F. Krausz, R. Kienberger, and P. Feulner, Attosecond time-resolved photoemission from core and valence states of magnesium. *Physical Review Letters*, 2012. 109(8): 087401.
- [5] Neppel, S., R. Ernstorfer, A.L. Cavalieri, C. Lemell, G. Wachter, E. Magerl, E.M. Bothschafter, M. Jobst, M. Hofstetter, U. Kleineberg, J.V. Barth, D. Menzel, J. Burgdorfer, P. Feulner, F. Krausz, and R. Kienberger, Direct observation of electron propagation and dielectric screening on the atomic length scale. *Nature*, 2015. 517(7534): 342-346.
- [6] Siek, F., S. Neb, P. Bartz, M. Hensen, C. Strüber, S. Fiechter, M. Torrent-Sucarrat, V.M. Silkin, E.E. Krasovskii, N.M. Kabachnik, S. Fritzsche, R.D. Muiño, P.M. Echenique, A.K. Kazansky, N. Müller, W. Pfeiffer, and U. Heinzmann, Angular momentum-induced delays in solid-state photoemission enhanced by intra-atomic interactions. *Science*, 2017. 357(6357): 1274-1277.
- [7] Locher, R., L. Castiglioni, M. Lucchini, M. Greif, L. Gallmann, J. Osterwalder, M. Hengsberger, and U. Keller, Energy-dependent photoemission delays from noble metal surfaces by attosecond interferometry. *Optica*, 2015. 2(5): 405.
- [8] Tao, Z., C. Chen, T. Szilvási, M. Keller, M. Mavrikakis, H. Kapteyn, and M. Murnane, Direct time-domain observation of attosecond final-state lifetimes in photoemission from solids. *Science*, 2016. 353(6294): 62-67.
- [9] Chen, C., Z. Tao, A. Carr, P. Matyba, T. Szilvási, S. Emmerich, M. Piecuch, M. Keller, D. Zusin, S. Eich, M. Rollinger, W. You, S. Mathias, U. Thumm, M. Mavrikakis, M. Aeschlimann, P.M. Oppeneer, H. Kapteyn, and M. Murnane, Distinguishing attosecond electron-electron scattering and screening in transition metals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017. 114(27): E5300-E5307.
- [10] Jäger, M.F., C. Ott, C.J. Kaplan, P.M. Kraus, D.M. Neumark, and S.R. Leone, Attosecond transient absorption instrumentation for thin film materials: Phase transitions, heat dissipation, signal stabilization, timing correction, and rapid sample rotation. *Review of Scientific Instruments*, 2018. 89(1): 013109.
- [11] Geneaux, R., C.J. Kaplan, L. Yue, A.D. Ross, J.E. Baekhoj, P.M. Kraus, H.T. Chang, A. Guggenmos, M.Y. Huang, M. Zurch, K.J. Schafer, D.M. Neumark, M.B. Gaarde, and S.R. Leone, Attosecond Time-Domain Measurement of Core-Level-Exciton Decay in Magnesium Oxide. *Physical Review Letters*, 2020. 124(20): 207401.
- [12] Lucarelli, G.D., B. Moio, G. Inzani, N. Fabris, L. Moscardi, F. Frassetto, L. Poletto, M. Nisoli, and M. Lucchini, Novel beamline for attosecond transient reflection spectroscopy in a sequential two-foci geometry. *Review of Scientific Instruments*, 2020. 91(5): 053002.
- [13] Lucchini, M., Sato, S.A., Lucarelli, G.D., Moio, B., Inzani, G., Borrego-Varillas, R., Frassetto, F., Poletto, L., Hubener, H., De Giovannini, U., Rubio, A., and Nisoli, M. Unravelling the intertwined atomic and bulk nature of localised excitons by attosecond spectroscopy[J]. *Nature Communication*, 2021. 12(1): 1021.