





**Quasiparticle Dynamics and Electron-Phonon Coupling in**  
**(Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se and TaAs**

**A dissertation/thesis submitted to**  
**University of Chinese Academy of Sciences**  
**in partial fulfillment of the requirement**  
**for the degree of**  
**Doctor of Philosophy**  
**in Condensed Matter Physics**

**By**

**Wu Qiong**

**Supervisor: Professor Zhao Jimin**

**Institute of Physics**  
**Chinese Academy of Sciences**

**September 2020**



**中国科学院大学**  
**研究生学位论文原创性声明**

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名： 吴穹

日 期：

**中国科学院大学**  
**学位论文授权使用声明**

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分的内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名： 吴穹

日 期：

导师签名： 赵继民

日 期：



## 摘要

对于新奇的材料体系,采用合适的实验手段进行研究是十分重要的。时间分辨超快光谱是凝聚态物理研究中一种非常独特的实验手段,它利用飞秒激光激发并探测凝聚态物质中的准粒子弛豫过程。超快光谱具有飞秒级的时间分辨能力,可以观察到其它实验方法所不能观察到的物理过程,例如激发态准粒子复合、晶格的相干振荡、电子温度弛豫等。不仅如此,有别于传统的基态研究方式,超快光谱方法研究的是激发态准粒子的行为和相关信息,可以得到激发态以及费米面以上的相关信息。加上超快光谱的带隙敏感、表面敏感、可区分手性等优点,使得超快光谱在研究各种量子材料方面具有明显的优势。

高温超导体和拓扑半金属因为其十分奇特的物理性质和广阔的应用潜力,引起了广泛的关注,目前已经成为了凝聚态物理研究领域的前沿。然而,高温超导体的超导机理的讨论迄今为止仍未尘埃落定,室温超导的实现也遇到了重重困难;而拓扑半金属中发现的诸多新奇准粒子(诸如 Dirac 费米子、Weyl 费米子、Majorana 费米子等)及诸多新奇的特性(例如量子霍尔效应、反量子霍尔效应、手性反常效应等)也引发了应用方面的期待。

本论文的第一部分工作利用近红外时间分辨 pump-probe 超快光谱手段,研究了新型的插层铁基超导体 $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ 的准粒子超快动力学以及电声子耦合。在低的激发能量密度下, $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ 的准粒子动力学包含一快一慢两个分量,其中快分量对应于准粒子弛豫的电声子散射过程,慢分量对应于声子-声子散射过程。通过观察升温过程中的慢分量的幅度和寿命变化,我们成功确定了超导转变以及相关参数。在高激发能量密度下,我们根据快分量的寿命确定了 $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ 的电声子耦合强度。我们首次区分了之前长期被混淆的理论和超快实验中两种不同的电声子耦合强度定义 $\lambda$ 和 $\lambda_{A1g}$ 。此外,我们系统分析了各类铁基超导体的电声子耦合强度和 $T_c$ 的关系,发现了超导 $T_c$ 和电声子耦合强度普遍成正相关,我们的工作表明电声子耦合在铁基超导中扮演了重要角色。

本论文的第二部分工作利用双波长时间分辨 pump-probe 超快光谱方法研究拓扑 Weyl 半金属 TaAs 的准粒子超快动力学以及电声子耦合。TaAs 的准粒子动

力学同样包含两个分量，对应电声子耦合（Electron-phonon Coupling, EPC）和声子-声子散射过程，寿命分别为 0.48 ps 和 250 ps。在 7-267 K 的温度范围内，动力学无明显变化，表明 TaAs 在该温度区间内没有发生相变。7 K 下，两个分量的幅度均随 fluence 呈正比例变化，寿命呈正相关。其中快分量寿命的 fluence 依赖可以被我们推导出的 EPC 导致的准粒子衰减方程很好地描述，并且我们还得到了 TaAs 的电声子耦合强度信息。我们的角度依赖实验还得到了 TaAs 的激发态动力学的面内各向同性这一事实。我们的研究结果补全了中等 fluence 下由 EPC 主导的动力学的 fluence 依赖关系，同时也验证了拓扑材料中的电声子耦合过程和其它关联体系是类似的。

**关键词：**超快光谱学，时间分辨，铁基超导体，拓扑半金属，电声子耦合

## Abstract

It is very important to use appropriate experimental methods to investigate novel material systems. Time-resolved ultrafast spectroscopy is a very unique experimental method in condensed matter physics investigation, which uses femtosecond laser beam to excite and detect the quasiparticle relaxation processes in condensed matters. Ultrafast spectroscopy has the time resolution of femtosecond, and can detect the physical processes which cannot be observed by other experimental methods, such as excited quasiparticle recombination, coherent phonon oscillation, and electron temperature relaxation. Furthermore, different from the traditional investigation methods on ground state, ultrafast spectroscopy investigates the behavior and related information of excited quasiparticles, and can obtain relevant information of excited states and above Fermi surface. In addition, the bandgap sensitivity, surface sensitivity, and chirality distinguishable of ultrafast spectroscopy make it superior in studying various quantum materials.

High temperature superconductors and topological semimetals have attracted extensive attention due to their unique physical properties and extensive potential on application, and has become the forefront of condensed matter physics investigations. However, the superconducting mechanism of high temperature superconductors has not been revealed so far. Many novel quasiparticles (such as Dirac fermion, Weyl fermion, and Majorana fermion) and novel properties (such as quantum hall effect, anomalous quantum hall effect, and chirality anomalous effect) found in topological semi-metals have also raised expectations for applications.

In the first part of this thesis, near-infrared time-resolved pump-probe ultrafast spectroscopy was used to study the quasiparticle ultrafast dynamics and electron-phonon coupling (EPC) of a novel intercalated iron-based superconductor  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ . At low pump fluence, the dynamics of  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  consists of two components, namely the fast and the slow components. The fast component corresponds to the electron-phonon scattering process, and the slow component corresponds to the phonon-phonon scattering process. By investigating the temperature dependence of amplitude and lifetime of the slow component, the superconducting transition is identified and related parameters are determined successfully. At high pump fluence, we obtain the EPC strength of

(Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se by the fast component lifetime. We clearly distinguish two previously confused different definitions of EPC strength:  $\lambda$  and  $\lambda_{A1g}$ . In addition, we systematically analyze the relationship between the EPC strength and  $T_c$  in various iron-based superconductors, and observe the universal positive relation between EPC strength and  $T_c$ , which points out that EPC plays an important role in iron-based superconductivity.

In the second part of this thesis, the two-color time-resolved ultrafast spectroscopy was employed to investigate the quasiparticle ultrafast dynamics and EPC of the topological Weyl semimetal TaAs. The quasiparticle dynamics of TaAs also consists of two components, corresponding to electro-phonon scattering and phonon-phonon scattering, with lifetimes of 0.48 ps and 250 ps, respectively. There was no significant change of dynamics in the temperature range of 7 - 267 K, indicating that TaAs does not undergo phase transition in this temperature range. At 7 K, the amplitude of both components increase proportionally with pump fluence, and the corresponding lifetimes are also positively correlated. The fluence dependence of the fast component lifetime can be well described by our derived equation which describes the EPC-mediated quasiparticle relaxation, and the EPC strength information of TaAs is also obtained. Our polarization angle-dependent experiments also point out the fact of the in-plane isotropy of the excitation state dynamics of TaAs. Our results complete the fluence dependence of the dynamics dominated by EPC at medium fluence and verify that the electron-phonon coupling process in topological materials is similar to that in other correlated systems.

**Key Words:** Ultrafast Spectroscopy, Time Resolution, Iron-based Superconductor, Topological Semimetal, Electron-Phonon Coupling

## 目 录

|   |    |
|---|----|
| 第 1 章 绪论 .....  | 1  |
| 1.1 时间分辨超快光谱 .....  | 2  |
| 1.1.1 飞秒激光技术 .....  | 2  |
| 1.1.2 时间分辨超快光谱研究现状 .....  | 6  |
| 1.2 电声子相互作用 .....   | 13 |
| 1.3 高温超导体简介 .....   | 15 |
| 1.3.1 铜基超导体简介 .....   | 15 |
| 1.3.2 铁基超导体简介 .....   | 17 |
| 1.3.3 铁基界面超导 .....  | 20 |
| 1.3.4 铁基超导与电声子耦合的联系 .....   | 23 |
| 1.4 拓扑半金属简介 .....   | 24 |
| 1.5 小结 .....  | 29 |
| 1.6 本论文的主要工作和结构 .....   | 30 |
| 第 2 章 (Li <sub>0.84</sub> Fe <sub>0.16</sub> )OHFe <sub>0.98</sub> Se 的准粒子动力学及电声子耦合研究 | 31 |
| 2.1 背景介绍 .....  | 31 |
| 2.2 样品表征 .....  | 34 |
| 2.3 超导转变的动力学证据 .....  | 34 |
| 2.3.1 温度依赖的准粒子动力学 .....   | 34 |
| 2.3.2 弱探测的证明 .....  | 38 |
| 2.4 得到 EPC 强度 $\lambda_{A_{1g}}$ .....  | 41 |
| 2.4.1 热弛豫速率 .....   | 42 |
| 2.4.2 电子温度 $T_e$ 估算 .....   | 45 |
| 2.4.3 声子频率 .....  | 46 |
| 2.4.4 获得 EPC 强度 $\lambda$ .....   | 47 |
| 2.5 区分 $\lambda$ 和 $\lambda_{A_{1g}}$ .....   | 47 |
| 2.6 EPC 在铁基超导中的普遍作用 .....   | 48 |
| 2.7 小结 .....  | 53 |
| 第 3 章 Weyl 半金属 TaAs 的准粒子动力学及电声子耦合研究 .....   | 55 |

---

|                               |                      |           |
|-------------------------------|----------------------|-----------|
| 3.1                           | 相关介绍 .....           | 55        |
| 3.2                           | 实验设置及样品表征 .....      | 56        |
| 3.3                           | 温度依赖的动力学 .....       | 58        |
| 3.4                           | Fluence 依赖的动力学 ..... | 60        |
| 3.5                           | 偏振依赖的动力学 .....       | 64        |
| 3.6                           | 小结 .....             | 66        |
| <b>第 4 章 实验技术 .....</b>       |                      | <b>67</b> |
| 4.1                           | 激光器 .....            | 67        |
| 4.1.1                         | RegA9000 飞秒激光器 ..... | 67        |
| 4.1.2                         | Tsunami 飞秒激光器 .....  | 68        |
| 4.2                           | 低温恒温器 .....          | 68        |
| 4.3                           | 真空泵 .....            | 70        |
| 4.4                           | 光探测器 .....           | 71        |
| 4.5                           | 光谱仪及其它元件 .....       | 72        |
| 4.6                           | 时间分辨超快光谱系统 .....     | 74        |
| 4.6.1                         | 自由空间时间分辨超快光谱系统 ..... | 74        |
| 4.6.2                         | 微区时间分辨超快光谱系统 .....   | 76        |
| <b>第 5 章 总结与展望 .....</b>      |                      | <b>79</b> |
| 参考文献 .....                    |                      | 81        |
| 致谢 .....                      |                      | 93        |
| 作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果 ..... |                      | 95        |

## 图形目录

|  |    |
|--|----|
| 图 1.1 最早提出的啁啾放大的原理图 .....  | 3  |
| 图 1.2 早期设计的 pump-probe 光路及实验数据 .....   | 4  |
| 图 1.3 Pump-Probe 光路示意图 .....   | 5  |
| 图 1.4 实验室 Pump-Probe 光路实物图 .....   | 6  |
| 图 1.5 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系准粒子寿命温度依赖 .....                              | 7  |
| 图 1.6 单层 FeSe/SrTiO <sub>3</sub> 的准粒子动力学研究 .....                                       | 8  |
| 图 1.7 铜氧化物中的 CDW 振荡 .....  | 9  |
| 图 1.8 超快激光诱导的瞬时态和隐藏态 .....   | 10 |
| 图 1.9 超快光谱探测金属中的相干态声子 .....  | 11 |
| 图 1.10 时间分辨 ARPES 研究电声相互作用 .....   | 12 |
| 图 1.11 电子和晶格温度随时间演化的数值模拟 .....   | 13 |
| 图 1.12 $La_{5-x}Ba_xCu_5O_{5(3-y)}$ 体系的电阻温度曲线 .....                                    | 15 |
| 图 1.13 铜氧化物超导体的晶格结构及相图 .....   | 16 |
| 图 1.14 LaOFeAs 的晶体结构和超导相图 .....  | 17 |
| 图 1.15 铜基和铁基超导体的相图比较 .....   | 18 |
| 图 1.16 几种主要的铁基超导体的晶格结构 .....   | 19 |
| 图 1.17 铁基超导体的典型能带结构及费米面 .....  | 20 |
| 图 1.18 单层 FeSe 的样品堆垛示意、实空间形貌表征、以及隧穿谱表征 .....   | 21 |
| 图 1.19 单层 FeSe 的 ARPES 研究 .....  | 22 |
| 图 1.20 铁基超导体和电声子耦合的联系 .....  | 24 |
| 图 1.21 TaAs 的理论预言 .....  | 25 |
| 图 1.22 TaAs 单晶的 ARPES 测量结果 .....   | 27 |
| 图 1.23 TaAs 的输运测量 .....  | 28 |
| 图 1.24 Co <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>2</sub> 单晶的 ARPES 研究 .....               | 29 |
| 图 2.1 各类铁基超导体的晶格结构 .....   | 31 |
| 图 2.2 (Li <sub>0.84</sub> Fe <sub>0.16</sub> )OHFe <sub>0.98</sub> Se 的晶格结构及输运表征 ..... | 32 |
| 图 2.3 各类铁基超导体的晶格结构及对应费米面结构 .....   | 33 |
| 图 2.4 (Li <sub>0.84</sub> Fe <sub>0.16</sub> )OHFe <sub>0.98</sub> Se 样品表征 .....       | 34 |

|   |    |
|---|----|
| 图 2.5 (Li <sub>0.84</sub> Fe <sub>0.16</sub> )OHFe <sub>0.98</sub> Se 的超快动力学  | 35 |
| 图 2.6 超导相变的准粒子动力学定量证据   | 37 |
| 图 2.7 弱探测情形   | 38 |
| 图 2.8 不同重复频率下的 fluence 阈值   | 39 |
| 图 2.9 重复频率依赖的 fluence 阈值  | 40 |
| 图 2.10 相干态光学支声子及其温度依赖   | 41 |
| 图 2.11 2.2 mJ/cm <sup>2</sup> 时准粒子动力学的温度依赖  | 43 |
| 图 2.12 $\tau_{\text{fast}}$ 在较高 fluence 区域的 fluence 依赖  | 44 |
| 图 2.13 (Li <sub>0.84</sub> Fe <sub>0.16</sub> )OHFe <sub>0.98</sub> Se 种 $T_e$ 随 $T_L$ 的温度依赖                                  | 46 |
| 图 2.14 铁基超导体 EPC 强度与 $T_c$ 的正相关   | 49 |
| 图 2.15 Fe <sub>1.05</sub> Te <sub>0.8</sub> Se <sub>0.2</sub> 和 Fe <sub>1.01</sub> Te <sub>0.8</sub> Se <sub>0.2</sub> 的超快动力学 | 50 |
| 图 2.16 铁基超导体 EPC 强度与 $T_c$ 的正相关   | 52 |
| 图 3.1 TaAs 单晶中探测到的光电流   | 56 |
| 图 3.2 TaAs 单晶样品的 XRD 图样   | 57 |
| 图 3.3 不同温度下 TaAs 的准粒子动力学  | 58 |
| 图 3.4 两个动力学分量的幅度和寿命的温度依赖  | 60 |
| 图 3.5 7 K 下超快动力学的 pump fluence 依赖   | 61 |
| 图 3.6 7 K 下快分量和慢分量的 pump fluence 依赖   | 62 |
| 图 3.7 偏振依赖的超快动力学  | 65 |
| 图 4.1 飞秒激光器   | 67 |
| 图 4.2 低温恒温器   | 69 |
| 图 4.3 分子泵外观   | 71 |
| 图 4.4 平衡探测器   | 72 |
| 图 4.5 光谱仪外观   | 73 |
| 图 4.6 光束质量分析仪   | 74 |
| 图 4.7 自由空间时间分辨超快系统  | 75 |
| 图 4.8 微区超快光谱系统  | 77 |

## 表格目录

|  |    |
|--|----|
| 表 2.1 通过 $\lambda$ 的理论值提取 $\lambda_{A_{1g}}$ .....       | 48 |
| 表 2.2 图 2.14 中铁基超导体的 $T_c$ 和 $\lambda_{A_{1g}}$ 的值 ..... | 51 |



## 第 1 章 绪论

凝聚态物理可以说是现今物理学研究最重要的领域之一。凝聚态物质中存在着电子、晶格、自旋、轨道等多种自由度，它们之间又会进一步产生出各种相互作用，例如电声子耦合 (Electron-phonon coupling, EPC)<sup>[1]</sup>、自旋-轨道相互作用、自旋-晶格相互作用<sup>[2]</sup>，等等。如此丰富的相互作用衍生出了许多有趣的物理特性，例如超导现象、自旋霍尔效应、金属-绝缘体转变等等。为了深入研究凝聚态物质，一系列实验方法被提出和发展，例如 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、扫描隧道显微镜 (Scanning tunneling microscopy, STM)、角分辨光电子能谱 (Angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES)，拉曼光谱 (Raman spectroscopy) 等等。在众多的实验方法中，时间分辨超快光谱独树一帜，它由于具有极高的时间分辨能力而获得了极大关注。由于电子器件的响应时间最短只能到纳秒量级，时间分辨超快光谱就成为了唯一可以直接从时域观察激发态准粒子动力学、电声子散射、自旋-晶格散射等物理过程的实验方法。

高温超导体是近些年凝聚态和材料领域的一大研究重点。高温超导体中具有非常丰富的相图，例如赝能隙相、条纹相、向列相、费米液体相等等<sup>[3,4]</sup>。如此丰富的相背后的物理内涵引人入胜。但另一方面，高温超导体内部的关联性十分复杂，无法用传统的单粒子近似来描述，这给相关的研究带来了极大的困难。除此之外，寻找室温超导体的努力仍在继续，上世纪 90 年代发现了常压下  $T_c$  超过 130 K 的 HgBaCaCuO 超导体<sup>[5]</sup>，2014 年报道了高压 H<sub>3</sub>S 的超导  $T_c$  可达 200 K<sup>[6]</sup>。而最新的研究表明，在 150 GPa 的高压下，LaH<sub>10</sub> 的  $T_c$  可以达到惊人的 250 K<sup>[7]</sup>。这一系列的进展不由得让人对未来的室温超导充满期待。

自上世纪八十年代“拓扑”的概念被引入到凝聚态物理后，引起了理论和实验方面的广泛关注。拓扑是物理上一种全新的分类，是最基础的概念，它拓宽了人们对材料的认识和理解角度。根据拓扑分类，不同类型的拓扑材料中可以出现不同种类的受拓扑保护的准粒子，例如 Dirac 费米子<sup>[8,9]</sup>，Weyl 费米子<sup>[10-13]</sup>，以及 Majorana 费米子<sup>[14]</sup>等，这些准粒子刚好和人们之前寻找的基本粒子能够对应上，这一系列有趣的结果引起了广泛的关注。不仅如此，拓扑量子材料中非平庸的拓

扑态具有奇异的拓扑量子特性,这在未来包括低能耗新型电子学元器件制造及高性能记忆存储器件等多个前沿领域都具有巨大的潜在应用价值。

本论文主要介绍利用时间分辨超快光谱方法研究铁基超导体 (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 和拓扑 Weyl 半金属 TaAs 的准粒子动力学以及电声子耦合。本章节将分别对时间分辨超快光谱、高温超导体和拓扑 Weyl 半金属的相关背景以及研究现状进行介绍。

## 1.1 时间分辨超快光谱

### 1.1.1 飞秒激光技术

飞秒激光技术的发展是飞秒时间分辨光谱技术的先决条件。从上世纪 60 年代起,脉冲激光器的脉宽被不断变窄,从纳秒、皮秒以至飞秒级的脉冲激光器被相继开发出来。上世纪 90 年代开始,随着稳定的飞秒级脉冲激光器被发展出来<sup>[15-18]</sup>,时间分辨超快光谱方法开始被发明并用于研究材料中的各种非平衡态性质。

用于飞秒时间分辨研究的激光器,除了脉宽要足够窄,还需要瞬时强度足够高。但由于激光器内部增益介质损伤阈值的限制,导致激光的瞬时功率存在上限,高瞬时功率的飞秒激光器一直处于难产之中。突破性的进展发生在上世纪八十年代, Gerard Mourou 和 Donna Strickland 提出了啁啾放大 (Chirped pulse amplification, CPA) 技术,使得超快激光瞬时功率大大提高<sup>[19]</sup>。其大致的原理如图 1.1 所示,脉冲激光束首先经过一个光栅,脉冲宽度被大大展宽,导致瞬时激光强度大大降低。之后这束被展宽的激光束再经过增益介质进行放大,再经过一对光栅进行脉宽压缩后出射。这一方法成功地避免了增益介质损伤的问题,极大地促进了超快激光技术的发展。Gerard Mourou 和 Donna Strickland 也因为这项杰出的贡献而分享了 2018 年的诺贝尔物理学奖。

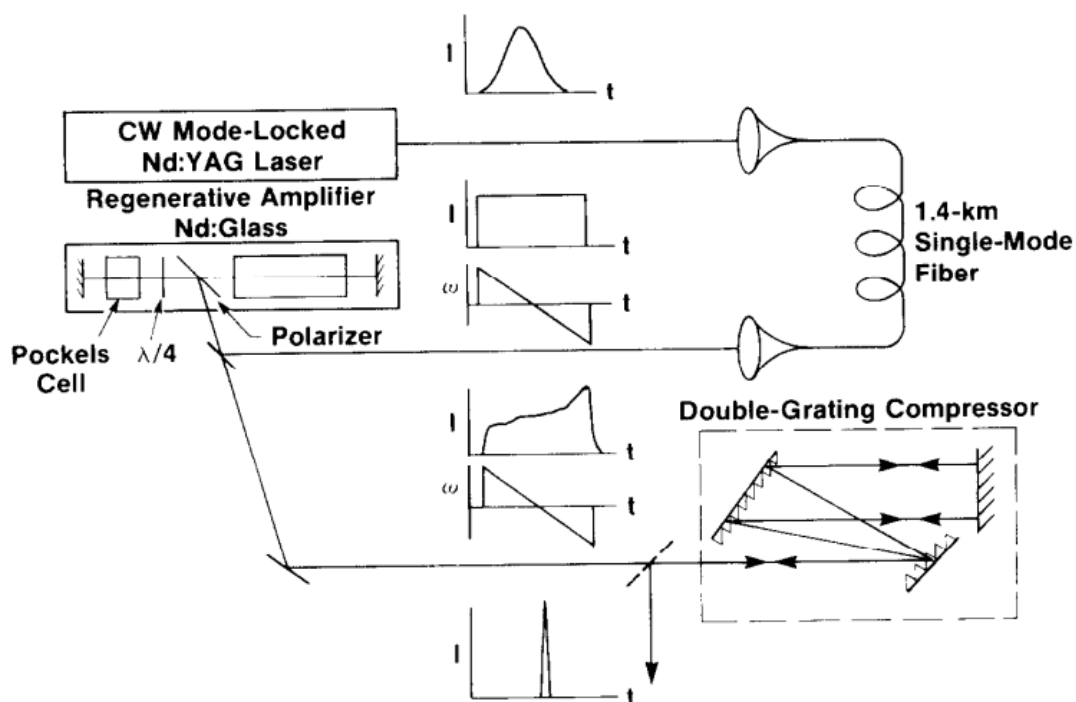


图 1.1 最早提出的啁啾放大的原理图<sup>[19]</sup>。

Figure 1.1 The earliest schematical CPA setup<sup>[19]</sup>.

有了性能足够优异的飞秒激光器，研究固体中的飞秒尺度动力学过程就成为了可能。20 世纪八十年代，加州理工大学的 Ahmed H. Zewail 教授发明了 pump-probe 技术。他通过精确控制两束相干激光的光程差，测量样品在不同延迟时间处的瞬态反射率，研究了化学反应中的飞秒动力学过程（如图 1.2）<sup>[20]</sup>。这项全新的技术迅速引起了人们的关注，并在随后的几十年里迅速发展，成为了一项广泛应用于物理和化学研究方面的非平衡态动力学研究技术。Zewail 也因此获得了 1999 年的诺贝尔物理学奖。

目前超快光谱技术正处于蓬勃发展之中，可研究的内容也是日新月异。从早期的单波长近红外超快光谱，到之后的多波长超快光谱、时间分辨 X 射线衍射、时间分辨太赫兹光谱，以及与其它实验手段相结合开发出来的时间分辨 ARPES、超快 STM、时间分辨透射电镜等等。这些实验技术大大拓宽了超快光谱的研究范围，再加上其天然可以研究激发态的特点，使得超快光谱在现代物理研究中占有愈发重要的位置。

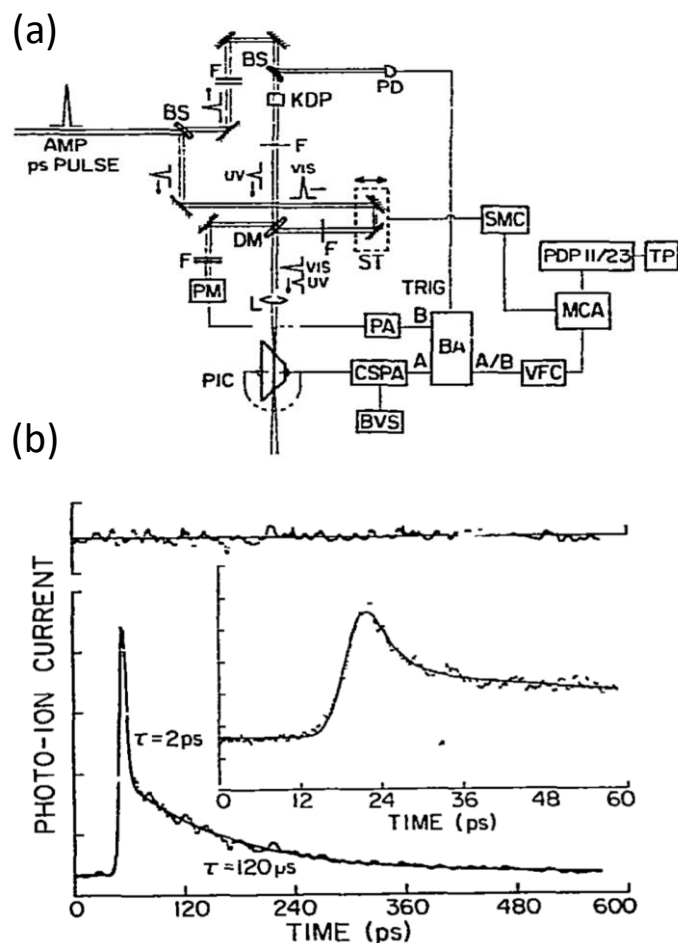


图 1.2 早期设计的 pump-probe 光路及实验数据。(a)早期设计的时间分辨 pump-probe 光路；(b)对应测量到的时间分辨动力学曲线<sup>[20]</sup>。

**Figure 1.2** Earilier design of pump-probe optical path and experimental data. (a) Earilier design of the optical paths in time-resolved pump-probe sepectroscopy; (b) The corresponding measured time-resolved dynamics<sup>[20]</sup>.

所有相关的皮秒和飞秒级时间分辨超快光谱技术，其时域的分辨几乎都来自于 pump-probe 技术。其核心原理大致如下：一束飞秒脉冲激光经过分束片 (Beam splitter, BS) 被分成两束，其中较强的一束 pump 光脉冲打在样品上，瞬时激发样品内部的准粒子，产生超快过程。较弱的一束 probe 光脉冲在特定的延迟时间  $t$  后打在样品相同的位置上，得到该时间点的瞬时相对反射率变化  $\Delta R/R$ 。通过精确调节两束光之间的延迟时间，就可以测量  $\Delta R/R$  与延迟时间  $t$  之间的依赖关系。Pump 光的强度也是一个十分关键的因素，pump 光越强，激发的准粒子就越多。当激发的准粒子数远小于基态准粒子数，从而不影响基态性质时，就称为弱探测

条件。在弱探测条件下， $\Delta R/R$  正比于被激发的准粒子数量，那么  $\Delta R/R$  与  $t$  的依赖关系直接反映了准粒子的超快动力学信息。当然，由于弱探测条件的限制， $\Delta R/R$  一般都在  $10^{-3}$ ~ $10^{-6}$  甚至更低的量级，直接测量  $\Delta R/R$  是非常困难的。这里就要用到一种非常巧妙的办法，锁相放大技术。在光路中，可以采用一个机械斩波器或者声光调制器对 pump 光施加一个特定频率的调制，由于  $\Delta R/R$  是由光激发引起，那么  $\Delta R/R$  中自然也包含了相同的调制频率。如果将该频率输入给锁相放大器，使得锁相放大器锁定并只放大该频率的信号，其它无关的噪声就可以被过滤掉。这一方法大大提高了采集数据的信噪比。

除了上述的锁相放大技术，要实现超快时间分辨，还需要通过精密线性平移台精确地控制 pump 和 probe 两束光脉冲之间的光程差。目前商用的精密电动平移台已经普遍可以到达  $1\ \mu\text{m}$  的位移间隔，这对应光程差间隔为  $2\ \mu\text{m}$ （平移台移动会导致两倍光程差变化）。控制两束激光脉冲的光程差实际上就是控制两束脉冲到达样品表面的相对延迟时间（Delay Time），考虑光速为  $3\times 10^8\ \text{m/s}$ ， $2\ \mu\text{m}$  对应的延迟时间为  $6.7\ \text{fs}$ ，这一延迟时间间隔已经足够用于分辨样品中的各类超快过程。图 1.3 展示了实验室的 pump-probe 光路和涉及弱信号采集与探测的主要仪器和光学元件，图 1.4 为光路实物图。

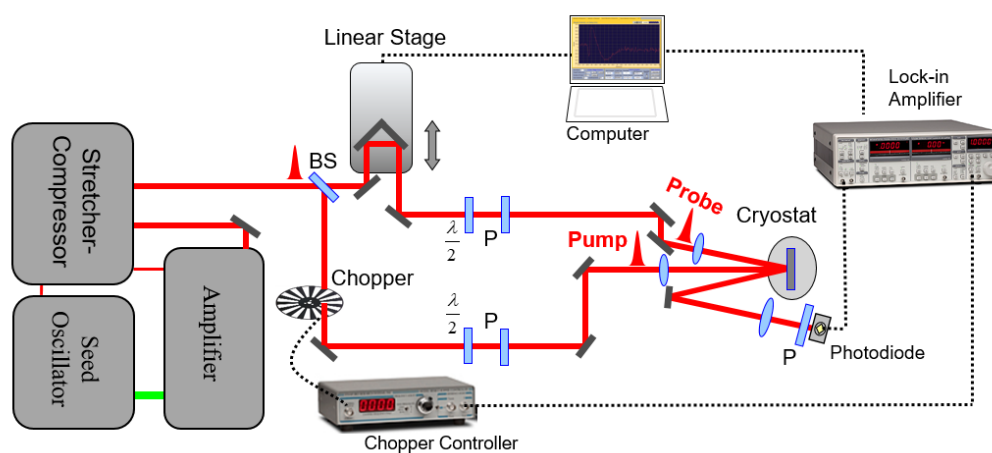


图 1.3 Pump-probe 实验光路示意图。

Figure 1.3 The schematic diagram of optical setup of the pump-probe spectroscopy.



图 1.4 实验室 pump-probe 光路图。

Figure 1.4 The setup of pump-probe spectroscopy on an optical table in the lab.

### 1. 1. 2 时间分辨超快光谱研究现状

激发态准粒子的弛豫过程和材料费米面以上的能带结构密切相关,通过研究凝聚态体系的超快动力学过程,可以得到激发态的关键信息。超快光谱最典型的应用是研究高温超导体的超导转变。1967年,Allen Rothwarf 和 B. N. Taylor 建立了一套描述超导体中激发态准粒子复合的模型<sup>[21]</sup>。在该模型中,超导体中的两个激发态准粒子结合形成库珀对 (Cooper pair) 后释放出高能声子,该声子的能量大于或等于 2 倍超导能隙,可以释放能量用于打破库珀对以阻碍激发态准粒子的复合,该动态过程使得激发态准粒子复合成库珀对的过程被大大减缓,这一现象被称之为声子瓶颈 (Phonon Bottleneck),该模型也被称为 Rothwarf-Taylor (R-T) 模型。从该模型出发,人们得以深入理解准粒子动力学在超导相变温度以下的温度依赖关系。1999年,斯洛文尼亚 Jozef Stefan 研究所的 Dragan Mihailovic 组在研究铜基超导体  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  时,基于 R-T 模型,成功解释了超快动力学的温度依赖与超导能隙以及超导转变温度的关系,并通过拟合直接得到了  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  的超导转变温度和超导能隙 (如图 1.5)<sup>[22,23]</sup>。相较于电输运、STM 等方法,超快光谱属于非接触式方法,不会影响材料的表面物性,可以用来研究

高压样品，可以研究激发态性质，而且对真空度的要求相对更低。这些特点使得超快光谱方法在凝聚态物理研究领域占有重要地位。

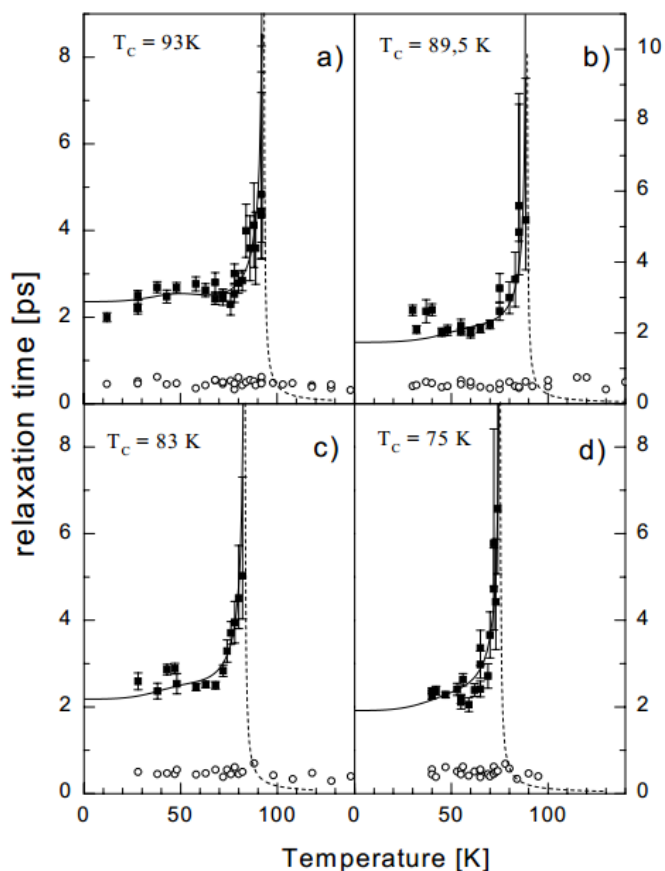


图 1.5  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  体系准粒子寿命温度依赖。可以看到准粒子寿命在超导  $T_c$  附近发散，其行为可以用物理模型很好描述。图中黑色实线是拟合结果。四幅图对应不同掺杂浓度：(a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.016$ , (c)  $x = 0.101$ , (d)  $x = 0.132$ <sup>[22]</sup>。

**Figure 1.5 The temperature dependence of quasiparticle lifetime in  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  system.** it can be seen that the lifetime diverges near the superconducting  $T_c$ , which can be well described by physical model. The black solid curves are fitting results. Four panels correspond to different doping concentration: (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.016$ , (c)  $x = 0.101$ , (d)  $x = 0.132$ <sup>[22]</sup>.

时间分辨超快光谱在铁基超导体的研究中也取得了重要的进展，一个典型的工作是对单层 FeSe/SrTiO<sub>3</sub> 体系的超快动力学研究。通过研究单层 FeSe 的微弱动力学信号并排除其它样品层的干扰，中科院物理所赵继民研究组确定了该体系的超导转变温度为 68 (-5/+2) K 以及零温下超导能隙大小为  $20.2 \pm 1.5$  meV (如图 1.6)<sup>[24]</sup>。这一工作首次在界面超导体系中独立给出了超导转变的超快光谱判据。

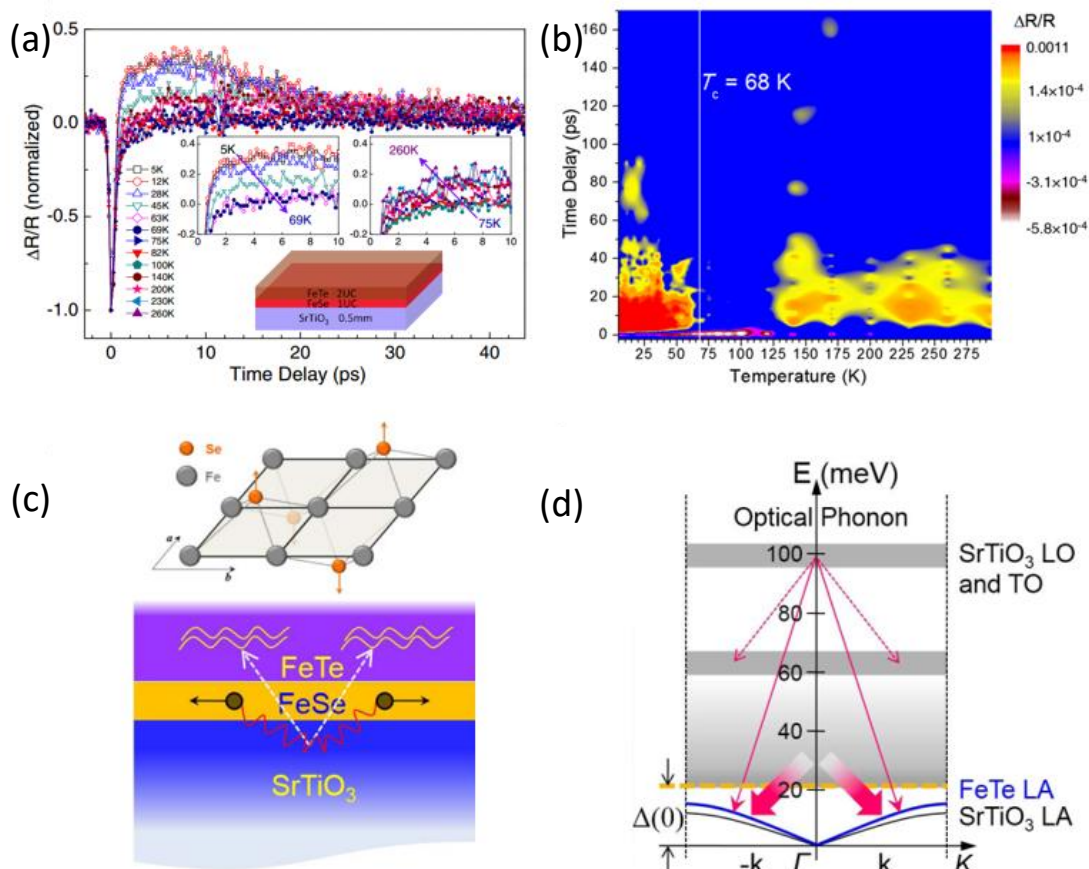


图 1.6 单层 FeSe/SrTiO<sub>3</sub> 的准粒子动力学研究。(a)(b): FeSe/STiO<sub>3</sub> 温度依赖的瞬态反射率变化, 动力学在 68 K 处的特殊行为表明了超导转变; (c)(d): FeSe/STiO<sub>3</sub> 中声子衰减通道的示意图<sup>[24]</sup>。

**Figure 1.6** The temperature-dependent QP dynamics investigation of single-layer FeSe/SrTiO<sub>3</sub>. (a) and (b): The temperature dependence of the  $\Delta R/R$  signal in FeSe/STiO<sub>3</sub>, where the unique behavior at 68 K indicates the superconducting transition; (c) and (d): the schematic diagram of the phonon decay channels in FeSe/STiO<sub>3</sub> <sup>[24]</sup>.

除了超导转变, 时间分辨超快光谱也被用于研究电荷密度波 (Charge density wave, CDW) 以及自旋密度波 (Spin density wave, SDW) 转变。2013 年, 美国麻省理工学院的 Nuh Gedik 组<sup>[25]</sup>和劳伦斯伯克利国家实验室的 J. Orenstein 组<sup>[26]</sup>分别在 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> 和 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+ $\delta$</sub>  体系中观察到了时域的 CDW 态的相干振荡, 如图 1.7 所示。

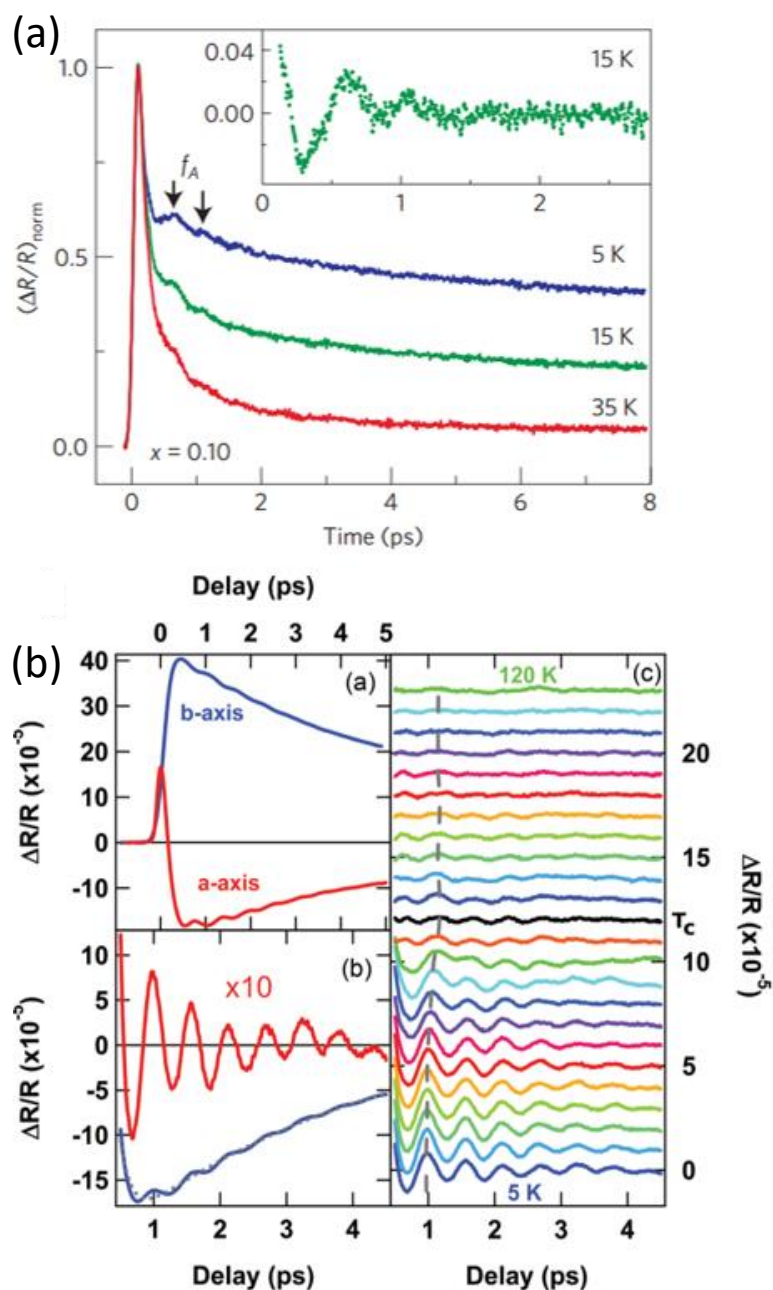


图 1.7 铜氧化物中的 CDW 振荡。(a)铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  体系中的时域 CDW 振荡<sup>[25]</sup>;  
(b)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  体系中的时域 CDW 振荡<sup>[26]</sup>。

**Figure 1.7** The CDW oscillation in cuprates. (a) The time-domain CDW oscillation in cuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  system<sup>[25]</sup>; (b) The time-domain CDW oscillation in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  system<sup>[26]</sup>.

超快光谱不仅可以激发和探测材料中的各种元激发,甚至还可以诱导出全新的物质相或者量子态。2011年,德国马普所的 Andrea Cavalleri 组利用太赫兹脉冲光束在  $\text{La}_{1.675}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.125}\text{CuO}_4$  体系中诱导出了瞬时的超导相<sup>[27]</sup>。2014年,斯洛

文尼亚的 Jozef Stefan 研究所 D. Mihailovic 组利用近红外脉冲激光在 TaS<sub>2</sub> 体系中诱导出了隐藏态 (Hidden state) [28], 该隐藏序可以稳定存在。再次施加一束 50 ps 的脉冲光, 就可以将 TaS<sub>2</sub> 重新变回正常态 (图 1.8)。

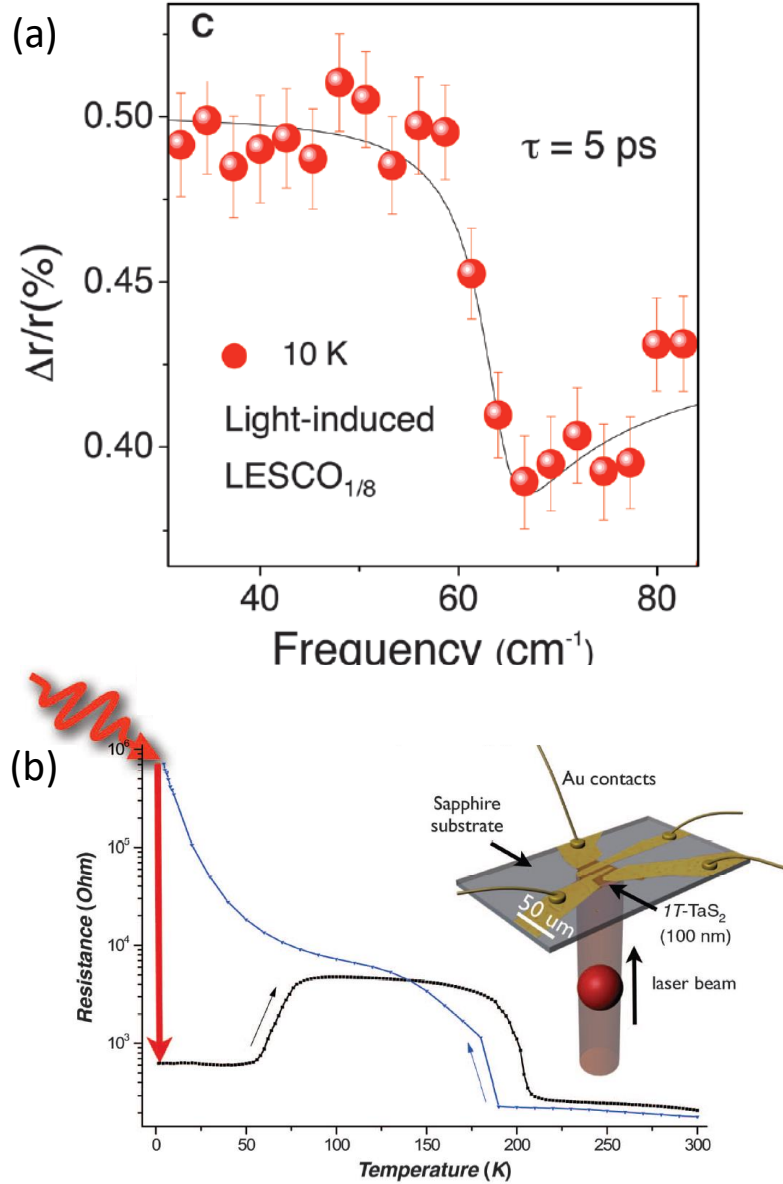


图 1.8 超快光谱诱导的瞬时态和隐藏态。(a) 中红外激光激发后 5 ps, 用超快太赫兹谱表征的瞬态超导<sup>[27]</sup>。(b) 低温下, 用脉冲激光在 TaS<sub>2</sub> 中诱导出的隐藏序<sup>[28]</sup>。

**Figure 1.8** Ultrafast laser-induced transient state and hidden state. (a) The transient superconductivity characterized by ultrafast terahertz spectrum at 5 ps delay time after middle IR laser pump<sup>[27]</sup>. (b) The hidden order in TaS<sub>2</sub> induced by pulsed laser at low temperature<sup>[28]</sup>.

不仅如此, 超快光谱还被广泛应用到声子研究方面。在固体材料中, 原子可以产生集体运动, 这种运动被称为声子 (量子力学中的准粒子)。固体材料中包含大量的原子, 他们的运动通常是不相干的。然而, 当原子同时受到外界的瞬时冲击时, 它们可以保持相同的相位和模式同步运动。这样一种原子运动被称为相干态声子。和普通声子一样, 相干态声子也可分为声学支声子和光学支声子。飞秒激光可以激发并探测相干态。飞秒激光的脉冲宽度普遍在 80 fs 以下, 远低于许多固体材料中的常见声子周期 (通常在 200–1000 fs), 因此相对于晶格来说近似等效于瞬时冲击, 可以激发相干态声子 (图 1.9) [29]。大量原子偏离平衡位置后, 会引起材料电极化率  $\epsilon$  的改变, 进而导致瞬态反射率的变化。该瞬态反射率的变化可以被超快光谱探测到, 表现为时域的三角函数振荡。由于超快光谱探测的是时域的信号, 一些极低波数的声学支声子也可以被清楚地激发并探测到。

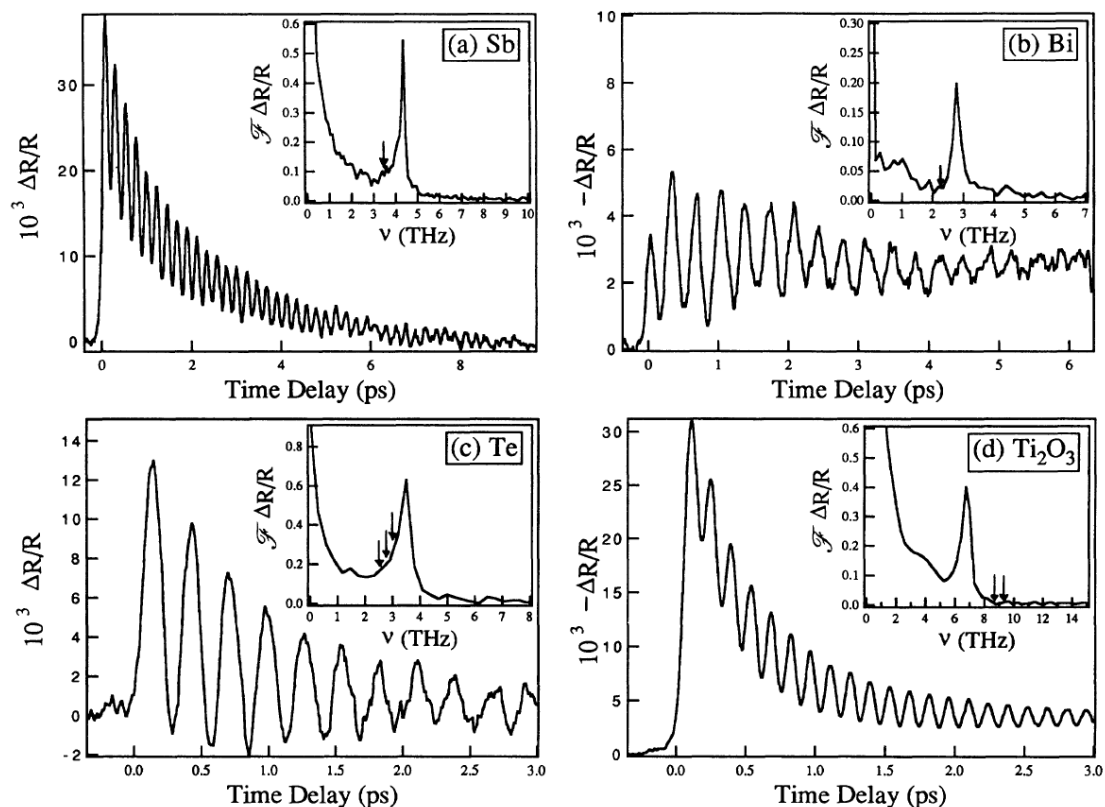


图 1.9 超快光谱探测金属中的相干态声子<sup>[29]</sup>

Figure 1.9 Detection of coherent phonons in metals by using ultrafast spectroscopy<sup>[29]</sup>.

超快光谱探测的相干态声子还包含了声子振荡的初相位。根据相干态声子的初相位可以获得很多有用的信息, 比如该声子模式的激发机制。相干态声子常见

的激发机制有两种：位移电荷机制（Displacive excitation of coherent phonon, DECP）<sup>[29]</sup>和受激拉曼散射（Stimulated Raman scattering, SRS）机制<sup>[30]</sup>。DECP 机制中，飞秒激光脉冲瞬时激发了基态电子，使得电子态密度分布以及电子温度近似瞬时发生了改变，进而使原子的平衡位置发生突变，而在这一瞬间原子的位置没有变化。这样就造成了晶格的振动，且在  $\sin(\omega t + \varphi)$  函数形式下，初相位是  $\pi/2$ 。而在 SRS 机制中，脉冲光的能量被晶格吸收，直接激发出了特定模式的声子，使得在该时刻的原子具有初始动量，因此受激拉曼散射机制下的声子振荡在  $\sin(\omega t + \varphi)$  形式下初相位为 0。

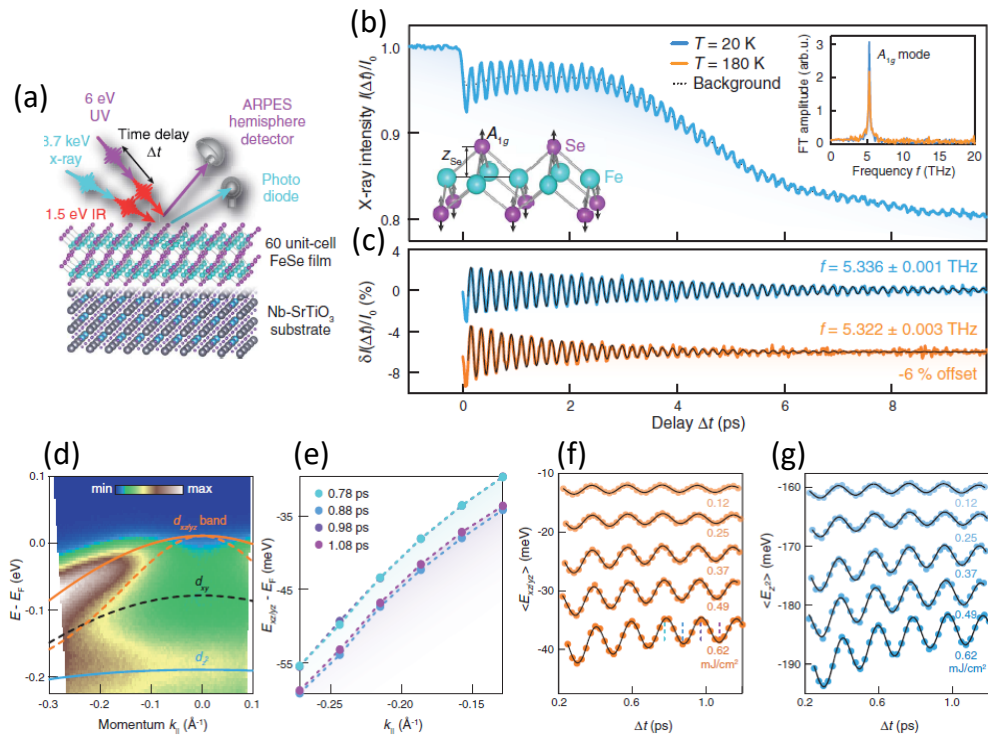


图 1.10 FeSe 中的  $A_{1g}$  声子和电子能带的耦合<sup>[31]</sup>。

Figure 1.10 The coupling between  $A_{1g}$  phonon and electron band in FeSe<sup>[31]</sup>.

通过观察相干态声子对其它自由度的调制，还可以了解晶格自由度对其它自由度的影响。2017 年，斯坦福大学沈志勋组利用时间分辨的 XRD 以及 ARPES 结合的方式，成功观察到了 FeSe 超导体中 Se 原子的  $A_{1g}$  振荡对能带的影响，随着 Se 原子的运动，电子能带呈现周期性振荡，且能带能量变化量  $\delta E$  与原子位移  $\delta z$  的比值远大于常规的理论预测（图 1.10）<sup>[31]</sup>，这一现象揭示了  $A_{1g}$  声子模式与电子的强烈耦合。

## 1.2 电声子相互作用

电荷和晶格是凝聚态物质中最基本的自由度，它们之间的相互作用——电声子相互作用（EPC）——也是最基本的相互作用之一<sup>[32,33]</sup>，它存在于几乎所有固体材料中，在几十年的时间里一直受到大量关注并被广泛研究。EPC 不仅直接影响了材料的宏观物理性质，比如电阻率<sup>[34]</sup>、热导率<sup>[35]</sup>、低温电子比热<sup>[35]</sup>等等，而且还会引起电子有效质量的重整化和费米面的畸变<sup>[36]</sup>。最引人注目的是 EPC 与超导现象之间的密切联系。著名的 BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer)理论指出，正是由于电声子之间的相互作用，使得超导体内部的电子能够克服库伦排斥力结合成库伯对。由于库伯对相干长度很长，不会受到缺陷和杂质的散射，可以无耗散地运动<sup>[37]</sup>。当材料中的电子与声子发生相互作用时，电子的运动过程会受到声子的阻碍，等效于电子有效质量的增加。那么就可以根据电子有效质量的相对变化来定义电声子耦合强度：当由于 EPC 使得电子有效质量变为之前的 $(1+\lambda)$ 倍，EPC 强度可以定义为 $\lambda$ 。在常规超导体中， $\lambda$  与超导转变温度  $T_c$  成正相关<sup>[36]</sup>。不仅如此，在高温超导体中，EPC 也被报道会强烈影响其电子结构，甚至被认为是高温超导物理机制的候选者之一<sup>[38]</sup>。EPC 与众多物理现象之间的关联，使得研究材料中的 EPC 极为重要。

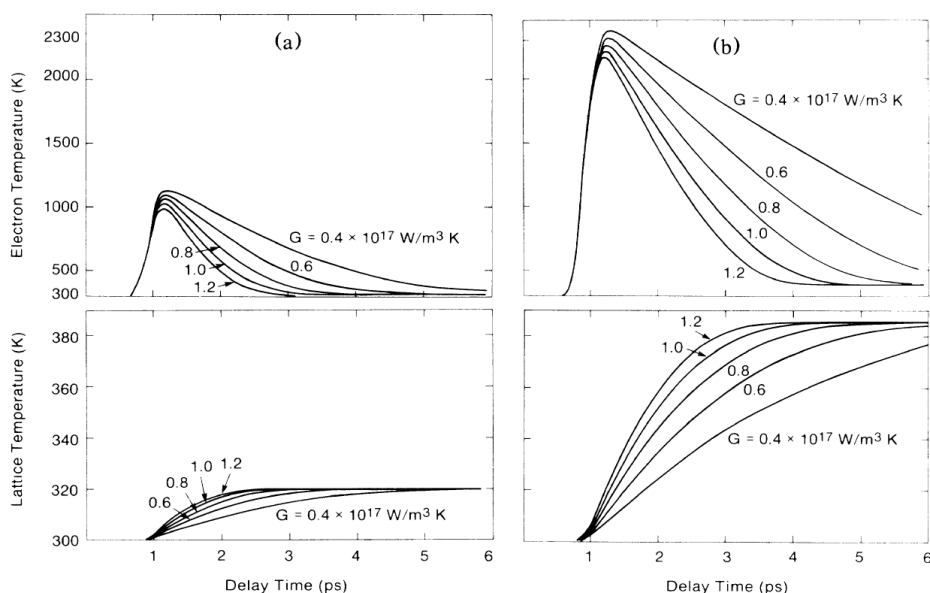


图 1.11 电子和晶格温度时间演化的数值模拟<sup>[39]</sup>。

Figure 1.11 Numerically simulated temporal evolution of electron and lattice temperature <sup>[39]</sup>.

在基态情形下，凝聚态物质中的各种相互作用往往纠缠在一起，难以单独观察电声子相互作用。相比之下，激发态准粒子与不同自由度的之间的相互作用，由于其相互作用的时间尺度以及对激发光强度的依赖具有明显区别，通常在激发态下很容易被区分。激发态准粒子在费米面以上的能带内发生带内跃迁，并把能量传递给声子。超快过程中，电子被激发后会迅速热化，对应的特征温度升高为  $T_e$ ，与此同时晶格温度几乎保持不变。之后电子能量传递给声子， $T_e$  降低，对应的瞬时反射率也会发生变化（如图 1.11），这一理论被称为两温度模型（Two-Temperature Model, TTM）<sup>[40,41]</sup>。

1987 年，P. B. Allen 根据两温度模型以及电声子耦合的基本理论，提出了在超快过程中电子温度弛豫速率与 EPC 强度  $\lambda$  的关系<sup>[41]</sup>。当电子温度达到  $T_e$ ，而晶格温度为  $T_L$  时，可以定义相对弛豫速率  $\gamma_T$

$$\gamma_T = \frac{dT_e / dt}{T_L - T_e} \dots\dots\dots(1.1)$$

该弛豫速率与 EPC 强度直接相关，

$$\gamma_T = \frac{3\hbar\lambda\langle\omega^2\rangle}{\pi k_B T_e} \dots\dots\dots(1.2)$$

可以看到，电子温度弛豫速率与 EPC 强度  $\lambda$  以及声子频率的平方  $\langle\omega^2\rangle$  成正比。这一点是可以定性理解的：EPC 强度越强，电子越容易与声子发生散射并交换能量，导致更大的电子温度弛豫速率；声子频率越高，单次散射交换的能量就越大，也会使得电声子之间的能量交换速率增加。

在超快光谱的实验研究中，可以认为反射率的相对变化主要正比于电子温度  $T_e$  的变化量<sup>[42]</sup>， $\Delta R/R$  的动力学分量寿命约等于电子温度弛豫速率  $\gamma_T$  的倒数。电子温度  $T_e$  可以通过电子比热以及激光的 fluence 计算得到。声子频率可以通过相干态声子测量、拉曼光谱测量，或者计算得到。综合这些信息，代入(1.2)式，就可以得到材料的 EPC 强度。(1.2)式的关系相对比较简单，而且超快光谱方法也很容易就能得到准粒子的弛豫速率，因此时间分辨超快光谱是为数不多的可以直接研究材料的电声子耦合的实验手段。

### 1.3 高温超导体简介

超导电性是一种宏观量子物态，它从发现之初就是凝聚态物理的重要研究内容之一。1957 年 BCS 理论的提出揭示了常规超导体的微观机制，EPC 是引发超导的起因<sup>[37]</sup>。但在 1986 年发现的铜氧化物超导体以及 2008 年发现的铁基超导体的超导电性并不能用 BCS 理论来描述，这使得人们对超导电性的认识迈出了一大步。本节对铜基和铁基超导体的性质作一个简单的介绍。

#### 1.3.1 铜基超导体简介

高温超导体最早由 IBM 公司的 Georg Bednorz 和 K. Alex Müller 于 1986 年发现<sup>[43]</sup>。他们发现 Ba 掺杂的  $\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$  体系具有约 30 K 的超导转变温度，明显高于之前已发现的金属或合金的超导转变温度，如图 1.12 所示。这一发现引起了物理学界极大的兴趣，在接下来的短短几年时间里，类似的铜氧化物高温超导体被不断报道，其超导转变温度从最初的 30 K 很快提升到 93 K ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ )<sup>[44]</sup>，133 K ( $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ )<sup>[5]</sup>，以至高压下超过 150 K ( $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ )<sup>[45]</sup>。铜氧化物高温超导体的超导转变温度已经超过了液氮沸点温度，已经具备极大的应用价值，也使得人们看到了室温超导实现的希望。Georg Bednorz 和 K. Alex Müller 因为在该领域的开创性贡献获得了 1987 年的诺贝尔物理学奖。

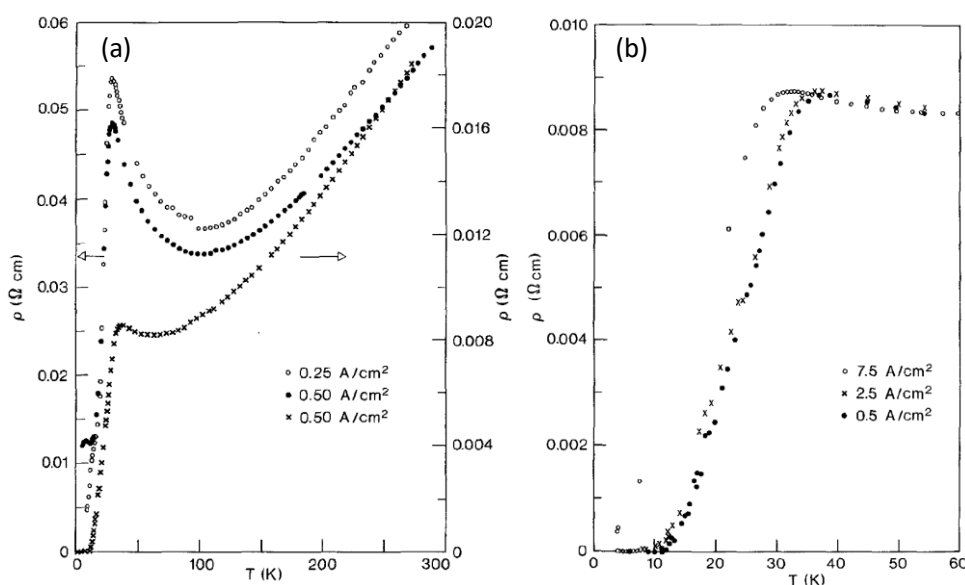


图 1.12  $\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$  体系的电阻率-温度曲线<sup>[43]</sup>。

Figure 1.12 The resistivity-temperature curves of  $\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$  system<sup>[43]</sup>.

铜氧化物高温超导体与传统超导体不同，它具有典型的层状结构，由 CuO<sub>2</sub> 导电层和 BiO/YO 等绝缘层交替堆叠组成(如图 1.13(a))。CuO<sub>2</sub> 面间的插层种类、CuO<sub>2</sub> 面层数、以及氧空位数量对铜氧化物超导体的超导  $T_c$  具有十分重要的影响。根据铜氧化物超导体中的载流子类型，可将其分为空穴型以及电子型超导体两类。但由于空穴型超导体种类更丰富，人们对其研究得相对较多。根据层间原子的不同，空穴型超导体又可以细分为 La 系、Y 系、Bi 系、Tl 系和 Hg 系等若干个体系。

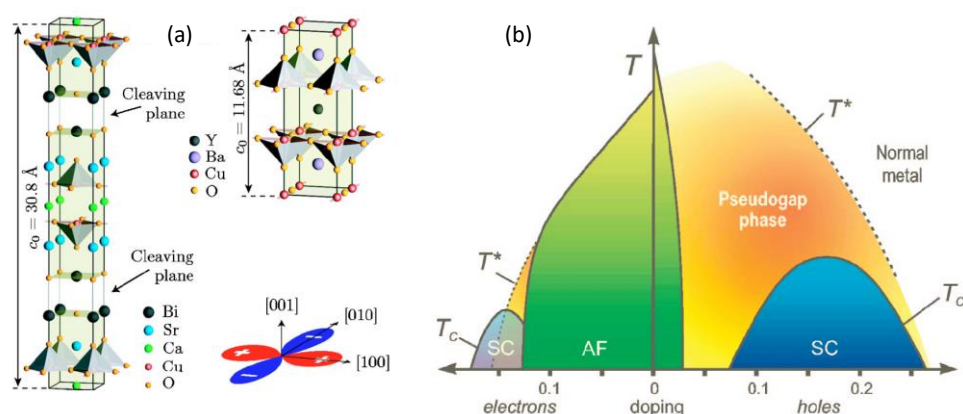


图 1.13 铜氧化物超导体的晶格结构和相图。(a)铜氧化物超导体的晶体结构，(b)铜氧化物超导体的相图<sup>[4]</sup>。

**Figure 1.13** The lattice structure and electron phase diagram of cuprate superconductors. (a) The lattice structure of cuprates, (b) the phase diagram of cuprates<sup>[4]</sup>.

铜氧化物超导体除了具有较高的超导  $T_c$ ，还具有十分丰富的掺杂浓度相图，如图(1.13)所示。未掺杂母体为反铁磁性的莫特绝缘体，通过引入一定的电子或空穴，反铁磁性被抑制，超导电性出现。若进一步掺杂空穴，超导电性消失，材料进入费米液体态<sup>[4]</sup>。在最佳掺杂区域，在超导  $T_c$  以上，铜氧化物超体会进入奇异金属态，在该区域内，电阻率和温度呈很好的线性关系，且该线性关系直到 300 K 以上仍然存在，该奇异金属行为到目前为止仍然是一个十分难以理解的问题。此外，铜氧化物超导体在欠掺杂和最佳掺杂区域还存在赝能隙相<sup>[46]</sup>。对于赝能隙相，目前主流有两种观点，第一种观点是赝能隙是由超导库伯对的预配对所导致的<sup>[47]</sup>，另一种认为赝能隙与超导无关，而是与其它对称性破缺机制有关。铜氧化物超导体如此丰富的相图来自于铜氧化物超导体中强的电子-电子关联作用。

如何理解相图的变化规律，以及各个相与高温超导之间的联系，都是高温超导研究中的关键内容。

铜氧化物超导体的物理性质也与传统超导体存在很大区别。例如：传统超导体的  $2\Delta/k_B T_c$  值在 3.5 左右，而铜氧化物超导体的该值可以达到 10 以上<sup>[4]</sup>；最佳掺杂样品的正常态电阻在极大温度区间内呈线性关系。铜氧化物超导体特殊的配对对称性也是其有别于传统超导体的地方。传统超导体的自旋波函数是自旋单态，空间波函数是对称的角动量为 0 的态（s 波），因此超导能隙是各向同性的，对应的超导能隙扫描隧道谱实为 U 型。而铜氧化物超导体自旋波函数是反对称的自旋三重态，空间波函数是角动量为 2 的态（d 波），超导能隙是各向异性的，且超导能隙具有 4 个能隙为 0 的节点，对应的超导能隙隧道谱实为 V 型<sup>[4]</sup>。后来的相位敏感实验也验证了铜氧化物超导体的 d 波对称性<sup>[48]</sup>。

众多奇特的性质催生了很多相关理论(例如 RVB 模型，t-J 模型等)，但至今还没有任何一个理论可以完美解释铜氧化物超导体的所有性质。

### 1.3.2 铁基超导体简介

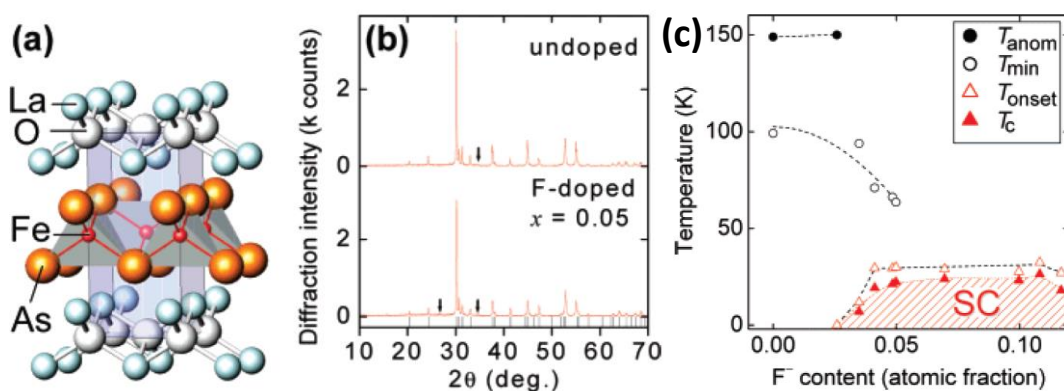


图 1.14 LaOFeAs 的晶体结构和超导相图。(a) LaFeAsO 母体的晶体结构，(b) LaFeAsO 母体和 LaFeAsO<sub>0.95</sub>F<sub>0.05</sub> 的 X 射线衍射谱，(c) LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> 的超导相图<sup>[49]</sup>。

**Figure 1.14** The lattice structure and superconducting phase diagram of LaOFeAs. (a) The crystal structure of LaFeAs parent compound. (b) The XRD patterns of LaFeAsO parent compound and LaFeAsO<sub>0.95</sub>F<sub>0.05</sub>, respectively. (c) The superconducting phase diagram of LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub><sup>[49]</sup>.

高温超导体除了铜基超导体，还有铁基超导体。2008 年，日本东京技术研究所的 Hosono 研究组发现<sup>[49]</sup>，在 LaOFeAs 材料中掺杂 F 元素后，最高可以达到 26 K 的超导转变温度（如图 1.14）。这一报道在凝聚态物理学界引起了一股研究

热潮。很快地，其它结构的铁基超导体，比如  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $A = \text{Ba}, \text{Rb}$  等) 体系<sup>[50]</sup>、 $\text{FeSe}$  体系<sup>[51]</sup>、 $\text{LiFeAs}/\text{NaFeAs}$  体系<sup>[52]</sup>、以及多插层体系也被合成出来。这是独立于铜氧化物超导体之外的另一类高温超导体，为人们研究超导开辟了一个新的方向。目前块材的铁基超导体最高超导  $T_c$  为  $55 \text{ K}$ <sup>[53]</sup>。

铁基超导体和铜基超导体的掺杂依赖存在一定的相似性，如图 1.15 所示。在这两类体系中，均存在一个零掺杂附近的磁有序区域，进行一定程度的电子或空穴掺杂后，磁有序减弱直至消失，同时出现了超导电性<sup>[54]</sup>。进一步观察可以发现，二者仍然存在比较明显的差异，铁基超导体在弱掺杂区域具有结构相变，而铜基超导体则不存在结构相变。

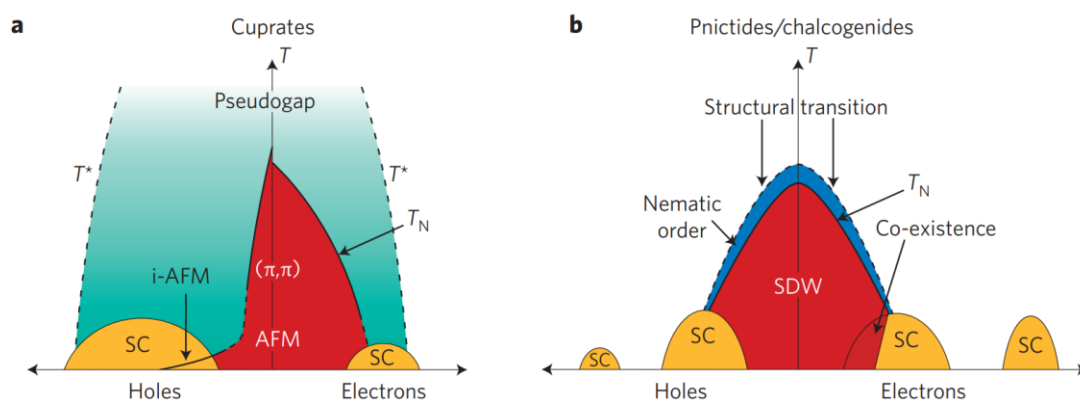


图 1.15 铜基和铁基超导体的相图比较。(a)铜基超导体的掺杂相图，(b)铁基超导体的掺杂相图<sup>[54]</sup>。

**Figure 1.15** The comparison of phase diagrams between cuprates and iron-based superconductors. (a) Doping phase diagram of cuprates. (b) Doping phase diagram of iron-based superconductors<sup>[54]</sup>.

铁基超导体为层状结构，由反氧化铅型的  $\text{FeAs}$  或  $\text{FeSe}$  导电层以及  $\text{LaO}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Li}$  等构成的绝缘层交替堆叠而成（如图 1.16）。在  $\text{FeAs}/\text{FeSe}$  超导层中， $\text{Fe}$  原子位于中间， $\text{As}$  或  $\text{Se}$  原子沿  $c$  方向上下错开一定距离，而在  $ab$  面内  $\text{Fe}$  原子和  $\text{As}/\text{Se}$  原子为四方格子排列。各类铁基超导体的晶格  $ab$  轴长度十分接近，主要差别在于  $c$  方向层间距， $\text{FeSe}$  超导体由于没有插层，层间距最小，为  $5.5 \text{ \AA}$ ， $\text{LaOFeAs}$  超导体层间距最大，为  $8.7 \text{ \AA}$ 。

铁基超导体母体在低温下几乎都存在结构相变。例如， $\text{FeSe}$  在  $90 \text{ K}$  附近会发生从四方晶系到正交晶系的转变<sup>[55]</sup>； $\text{LaOFeAs}$  母体在  $160 \text{ K}$  以下同样也会由

四方相变为正交相<sup>[56]</sup>；NaFeAs 母体 50 K 发生四方相到正交相的转变<sup>[57]</sup>；BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 母体 140 K 发生该转变<sup>[58]</sup>，且该结构相变温度附近均伴随着磁性的转变。而且非常奇特的是，随着元素掺杂的增加，结构相变温度逐渐降低并消失，在这一过程中超导相开始出现并且超导  $T_c$  增加。

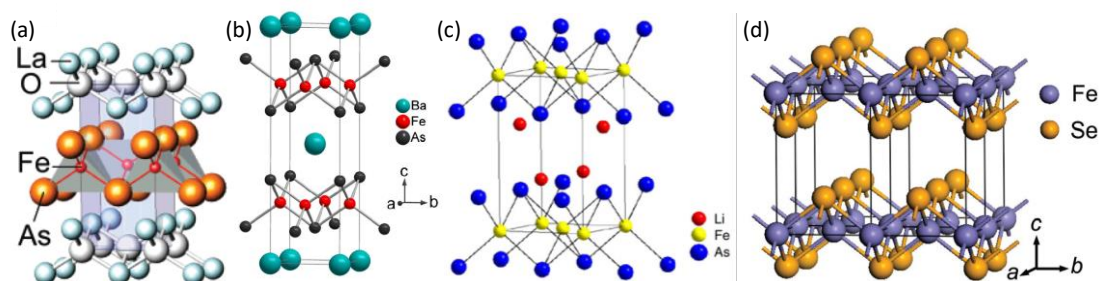


图 1.16 几种主要的铁基超导体的晶格结构。(a)LaOFeAs<sup>[49]</sup>，(b)BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub><sup>[50]</sup>，  
(c)LiFeAs<sup>[52]</sup>，(d)FeSe<sup>[51]</sup>。

Figure 1.16 The lattice structures of several iron-based superconductors. (a) LaOFeAs<sup>[49]</sup>, (b) BaFeAs<sup>[50]</sup>, (c) LiFeAs<sup>[52]</sup>, and (d) FeSe<sup>[51]</sup>.

铁基超导体的电子结构已经被理论计算和实验观测所确定。与铜基超导体不同，铁基超导体属于多带系统，即参与超导的电子由多个电子轨道所贡献<sup>[59]</sup>。实验中也观察到了铁基超导体相对复杂的费米面结构。对于 FeAs 超导体，其在  $\Gamma$  点存在多个空穴型费米面，M 点周围存在较弱的费米面结构，围绕  $\Gamma$  点的费米面由 Fe 原子的  $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  和  $d_{z^2}$  轨道组成，围绕 M 点的费米面则由  $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  以及  $d_{x^2-y^2}$  轨道构成<sup>[59-62]</sup>。FeSe 超导体的费米面结构相对简单，其在  $\Gamma$  点周围有时可能存在 1-2 个空穴型费米面，围绕 M 点有一个电子型费米面<sup>[63-65]</sup>。与 FeAs 超导体不同之处在于，在  $T_c$  较高的 FeSe 超导体中， $\Gamma$  点周围的费米面往往较小甚至没有。这些费米面沿  $c$  轴方向的色散很小，这一现象说明 FeSe 超导体具有很显著的二维特性。图 1.17 中展示了典型的 FeAs 和 FeSe 超导体的电子结构。

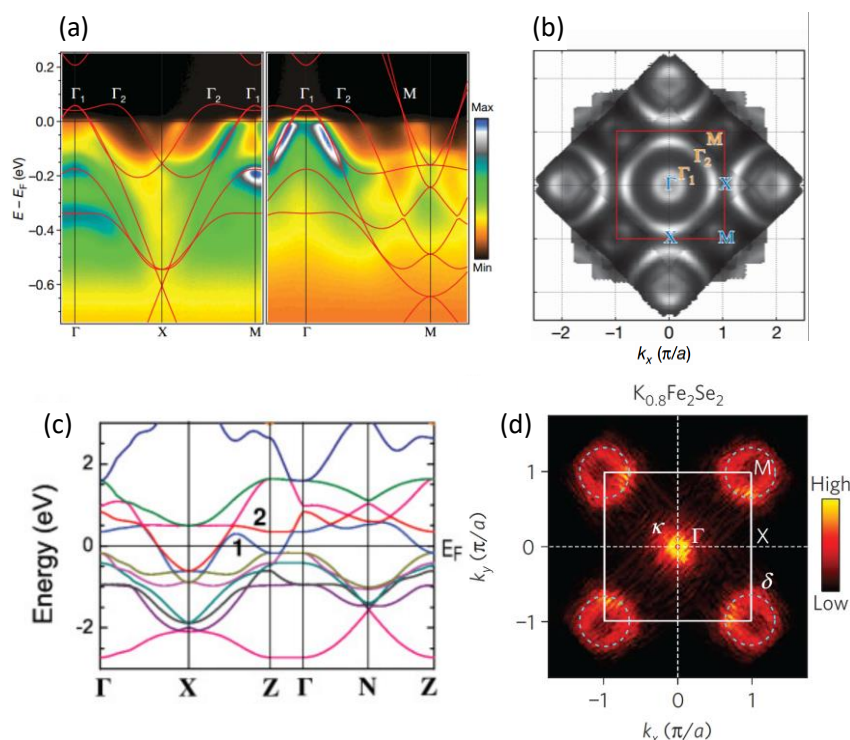


图 1.17 铁基超导体的典型能带结构及费米面。(a) LaOFeP 沿高对称方向的 ARPES 测量结果<sup>[61]</sup>, (b) LaOFeP 的费米面结构<sup>[61]</sup>, (c) KFe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> 的正常态能带结构<sup>[66]</sup>, (d) K<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> 的费米面结构<sup>[65]</sup>。

**Figure 1.17** The typical band structure and Fermi surface of iron-based superconductors. (a) The ARPES measurement along high symmetry directions of LaOFeP<sup>[61]</sup>. (b) Fermi surface geometry of LaOFeP<sup>[61]</sup>. (c) The normal state band structure of KFe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub><sup>[66]</sup>. (d) Fermi surface structure of K<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub><sup>[65]</sup>.

### 1.3.3 铁基界面超导

界面效应在新型半导体和量子态中起着非常重要的作用,其最典型的例子就是 GaAlAs/GaAs 异质结中由于界面效应导致在两种材料的界面形成的二维电子气<sup>[67]</sup>以及 LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 界面处产生的二维超导<sup>[68]</sup>。既然界面效应会诱导出许多体态所不具有的新奇现象,如果将高温超导做成薄膜,增强其界面效应,是否会产生出更奇特的现象,甚至提升超导  $T_c$  呢? 2012 年,清华大学薛其坤研究组成功制备出生长在 SrTiO<sub>3</sub> (001)面上的单层 FeSe 超导样品(图 1.18)。与 FeSe 块材相比,单层 FeSe 的超导转变温度达到了 40 K 以上,其超导能隙也达到了 20.1 meV,远高于体相 FeSe 的 2.2 meV<sup>[69]</sup>。进一步研究表明,在生长良好的情况下,单层 FeSe 的超导转变温度可以达到 65 K<sup>[70,71]</sup>,甚至被报道可以超过 100 K<sup>[72]</sup>。

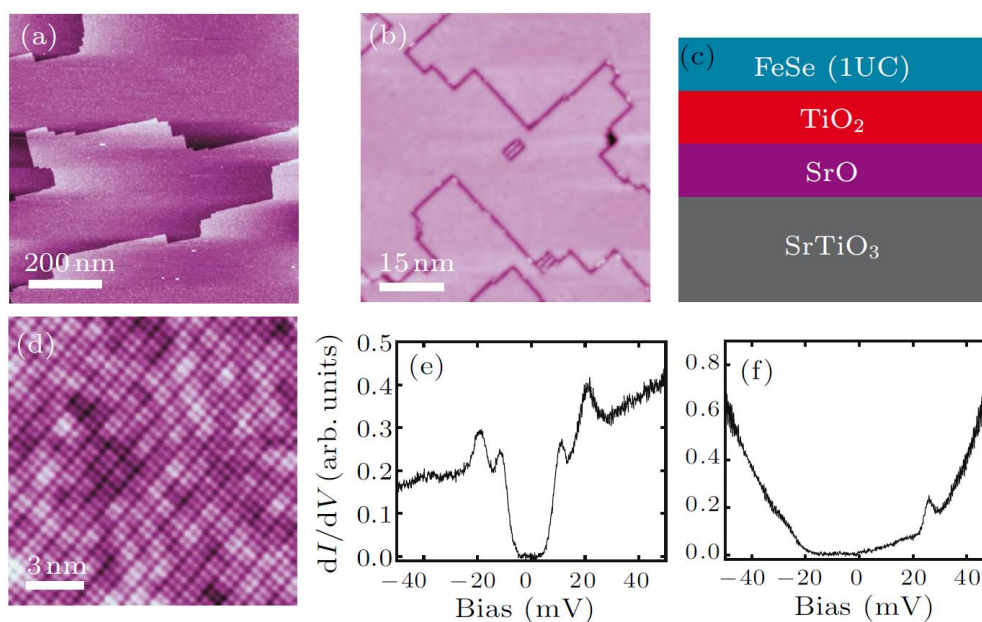


图 1.18 单层 FeSe 的样品堆垛示意、实空间形貌表征、以及隧穿谱表征<sup>[69]</sup>。

**Figure 1.18** The illustration of sample stacking, real space morphology and scanning tunneling spectrum characterization<sup>[69]</sup>.

对单层 FeSe 的电子结构研究表明,其电子结构与块材的 FeSe 存在很大的区别。在  $\Gamma$  处没有观察到空穴口袋,只有 M 点存在 1 个电子型口袋<sup>[73]</sup>。此外,对空穴口袋的光电子能谱研究显示了明显的各向同性现象(如图 1.19),这些结果表明单层 FeSe 和块材可能具有不同的超导机理,FeSe/SrTiO<sub>3</sub> 界面对这种高温度的超导转变的形成十分重要。目前对于单层 FeSe 的超导转变温度增强原理主要有两种解释,一是衬底的电子掺杂效应<sup>[74,75]</sup>;另一个是界面诱导的电声子耦合增强效应<sup>[73]</sup>。

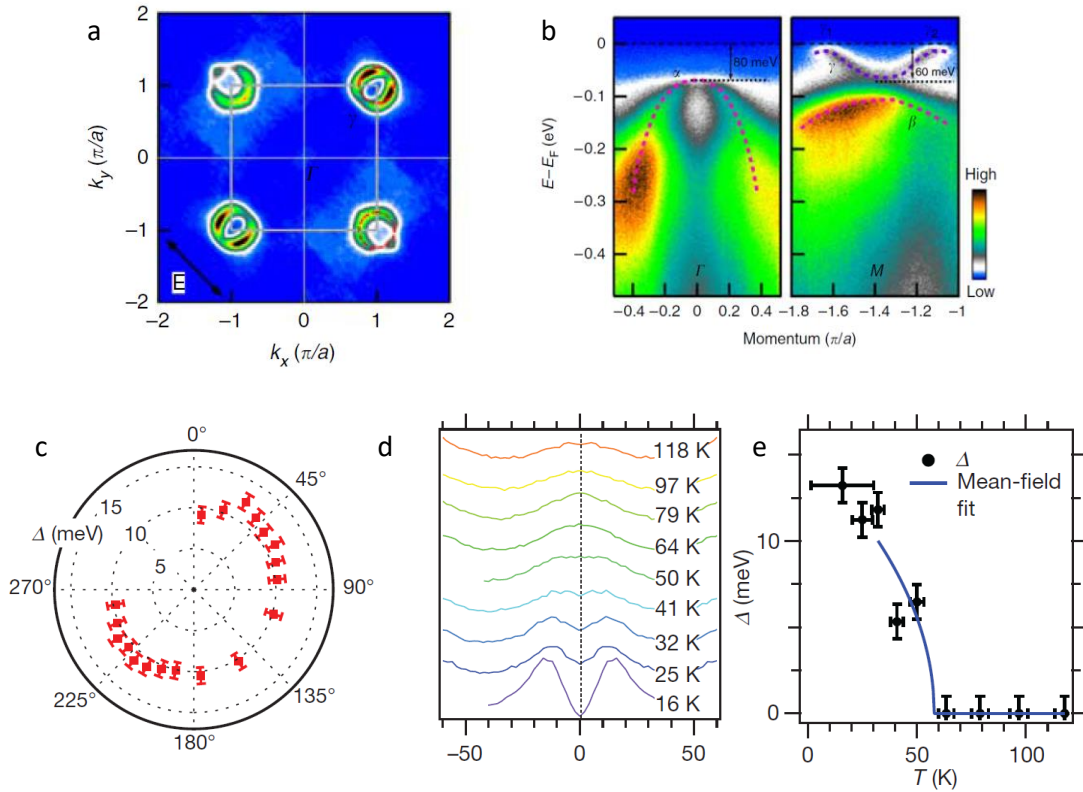


图 1.19 单层 FeSe 的 ARPES 研究。(a)单层 FeSe 的费米面形状<sup>[76]</sup>。(b) $\Gamma$  点和  $M$  点附近的电子态密度分布<sup>[76]</sup>。(c)超导能隙的角度依赖<sup>[73]</sup>。(d)不同温度下的超导能隙<sup>[73]</sup>。(e)超导能隙大小的温度依赖<sup>[73]</sup>。

**Figure 1.19** The ARPES investigations on monolayer FeSe. (a) The Fermi surface of monolayer FeSe<sup>[76]</sup>. (b) The electron density of states around  $\Gamma$  and  $M$  points<sup>[76]</sup>. (c) The angle-dependence of SC gap<sup>[73]</sup>. (d) The SC gap at different temperatures<sup>[73]</sup>. (e) Temperature dependence of gap size<sup>[73]</sup>.

早期人们实验研究的主要是 FeAs 超导体。在最佳掺杂的 FeAs 超导体中，费米面同时存在布里渊区中心的空穴型口袋以及边界上的电子型口袋，而且两种不同的费米口袋大小也比较相近<sup>[59]</sup>。根据这一结果，理论上提出了  $s^\pm$  配对的概念<sup>[77,78]</sup>。 $s^\pm$  配对的体系中，电子之间靠排斥势形成库伯对，这导致布里渊区内存在能隙符号相反的两个费米面。 $s^\pm$  配对的实验验证方法主要包括准粒子干涉和扫描隧穿谱，在 FeAs 超导体中的  $s^\pm$  配对也得到了证实<sup>[79]</sup>。然而，后来发现的 FeSe 基超导体，如  $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 、 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 、以及单层 FeSe 体系中，空穴型费米面很小甚至没有，主要的费米面为电子型，这一结果对  $s^\pm$  配对模型提出了挑战。但随着更深入的研究，人们在  $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$  种发现了两层费米面套叠并杂化的

情形<sup>[80]</sup>，两套费米面对应两个不同的能隙。更进一步的研究指出内外两层费米面对应的能隙符号是相反的<sup>[81]</sup>，FeSe 超导体的配对对称性仍然可以用扩展的  $s^{\pm}$  配对模型来描述。

#### 1.3.4 铁基超导与电声子耦合的联系

铁基超导体因为其超导转变温度和对应的电声子耦合强度不满足麦克米兰方程，因此被许多人认为其超导起因不是电声子耦合<sup>[82]</sup>。然而在另一方面，由于铁基超导体随掺杂和温度变化呈现出的相图很复杂，对铁基超导机理的研究比较困难，到底是哪一种相互作用在铁基超导中起主导，现在还没有一个定论。到目前为止，已经有一定的实验研究结果支持铁基超导与电声子耦合之间的联系。2009 年，科大陈仙辉组在 FeAs 超导体中发现了显著的同位素效应<sup>[83]</sup>。实验中发现，如果将  $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$  和  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  中的 Fe56 替换为 Fe54 时，样品的超导  $T_c$  会升高 0.5 K，铁原子对应的同位素系数为 0.35（图 1.20(a)）。由于替换同位素的唯一结果是原子质量变化导致的声子频率改变，样品的电子结构、晶格参数、磁性等方面都保持不变，超导  $T_c$  的变化显然是由于声子频率的改变而引起的。这一结果强烈地表明电声子耦合和铁基超导存在紧密的联系。

2016 年，物理所郭建东组研究了  $\text{SrTiO}_3$  衬底上生长的不同厚度的 FeSe 薄膜的电子能量损失谱。他们发现，随着 FeSe 样品厚度的增加， $\text{SrTiO}_3$  衬底的 F-K 声子穿透到表面时的强度迅速降低，并且该声子信号强度的变化规律和 FeSe 薄膜的超导能隙大小的演化规律几乎完全相同（图 1.20(b)）<sup>[84]</sup>。这一结果也暗示着声子在铁基超导中扮演着重要角色。

迄今为止，有比较多的实验证据是支持电声子耦合和铁基超导之间的联系。但是大部分的研究都是局限于某一个铁基超导体系，对各类铁基超导体和电声子耦合之间的普遍规律还研究得非常少。而超快光谱刚好可以比较直接地研究材料中的电声子耦合。通过选取合适的体系，都采用超快光谱方法研究其电声子耦合强度，通过对比电声子耦合强度和超导  $T_c$  的关系，也许可以获取铁基超导体和电声子耦合之间统一规律的相关信息。

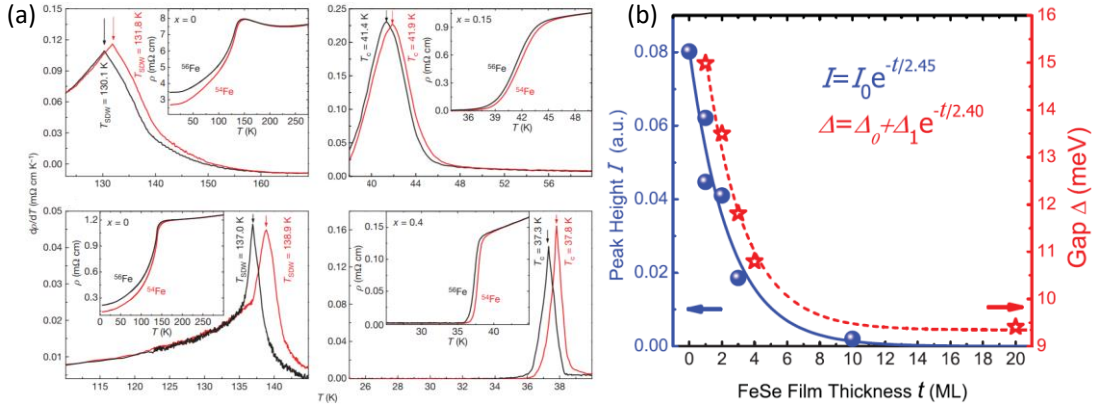


图 1.20 铁基超导体和电声子耦合的联系。(a)  $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$  和  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  中的同位素效应<sup>[83]</sup>。(b) FeSe 薄膜上 F-K 声子的强度和超导能隙大小的比较<sup>[84]</sup>。

Figure 1.20 The relationship between iron-based superconductors and electrophonon coupling. (a) The isotopic effect of  $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$  and  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ <sup>[83]</sup>. (b) Comparison of F-K phonon strength and superconducting energy gap size on FeSe thin films<sup>[84]</sup>.

#### 1.4 拓扑半金属简介

“拓扑”是一个数学名词，它描述的是几何图形在连续的变化中仍然能保持不变的一些特征，目前已经成为了数学领域里非常成熟的一门学科。但是在凝聚态物理领域，对材料的拓扑性质的研究则相对要晚很多。这方面最早的研究起于上世纪 80 年代对整数量子霍尔效应(Quantum hall effect, QHE)的研究。在该研究中，德国 Klaus von Klitzing 研究组在二维电子气中惊奇地发现了量子化的电导平台<sup>[85]</sup>，并因此获得了 1985 年的诺贝尔物理学奖。在深入的研究中，人们发现，如果采用数学中已经发展成熟的拓扑理论应用于凝聚态物理中，那么这些量子化的效应可以很好地被描述。最直接的例子就是数学中的“陈数”(Chern Number)，根据拓扑理论计算出来的结果，刚好对应于材料的量子化霍尔电导。这些发现促使物理学家们发展出了一整套研究量子材料的拓扑性质的理论体系，相关的研究成果也在最近十几年成为了凝聚态物理研究的热点内容。2016 年，David J. Thouless, F. Duncan M. Haldane 和 J. Michael Kosterlitz 三位物理学家因为拓扑的先驱性研究获得了诺贝尔物理学奖。

与通常的物态不同，拓扑量子态是另外一种全新的物质分类下的状态。通常的物态，是根据朗道的对称性破缺理论来进行分类和研究的，其中一个非常重要

的参数就是局域序参量。根据该局域序参量从零变为非零值，可以判断物质内部是否发生相变。拓扑相变的判断方法则截然不同，它需要用“全局序参量”来描述系统，仅靠局域序参量是不够的。拓扑非平庸体系具有十分奇特的拓扑保护的电子边缘态、狄拉克费米子、外尔费米子和马约拉纳费米子等等。这些受拓扑保护的电子态，在未来的低能耗电子元器件和新型存储器件方面具有十分重要的应用前景。

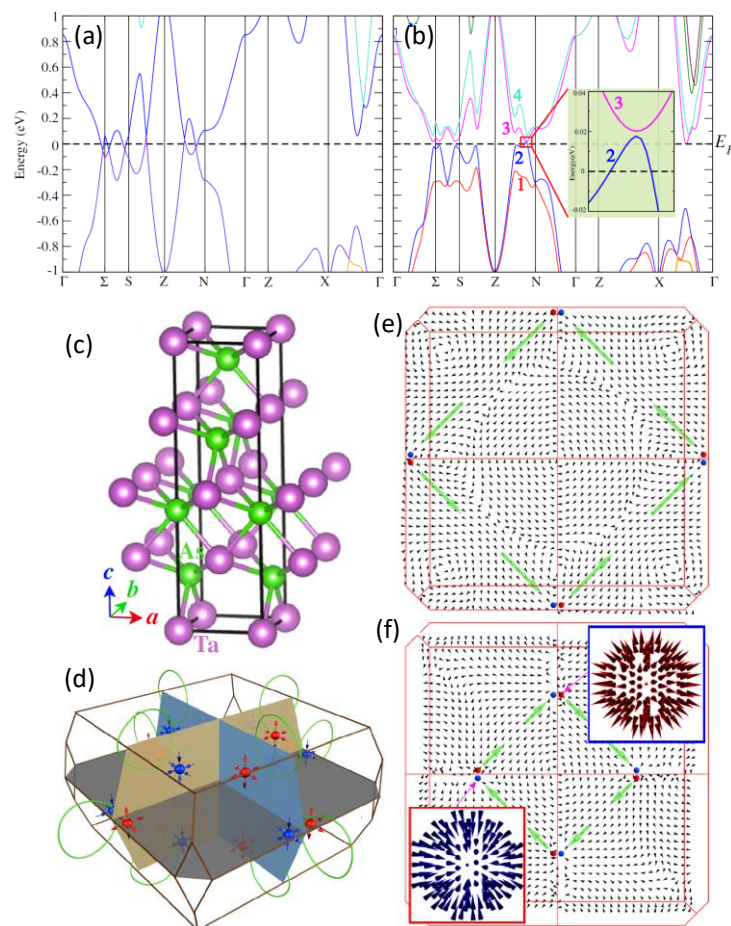


图 1.21 TaAs 的理论预言。(a) 不考虑自旋轨道耦合计算得到的 TaAs 电子结构。(b) 考虑自旋轨道耦合计算得到的 TaAs 电子结构。(c) TaAs 晶体结构。(d) 动量空间中节线环和外尔点的位置。(e)(f)  $k_z = 0$  和  $0.592\pi$  平面上的贝瑞曲率分布<sup>[86]</sup>。

**Figure 1.21** Theoretical prediction of TaAs. (a) The calculated band structure of TaAs without the spin-orbit coupling. (b) The calculated band structure of TaAs including the spin-orbit coupling. (c) Crystal structure of TaAs. (d) Nodal rings and Weyl points in momentum space. (e), (f) The Berry curvature distribution at  $k_z = 0$  and  $0.592\pi$  planes, respectively<sup>[86]</sup>.

2008 年,美国加州理工大学的 David Hsieh 研究组研究用 ARPES 研究了 Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 的电子结构,证实了其 Dirac 表面态的存在<sup>[9]</sup>。紧接着,其它的拓扑绝缘体,如 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 等一系列材料体系被理论预言以及实验验证<sup>[87,88]</sup>。人们对实际拓扑体系的认识开始突飞猛进。在拓扑绝缘体之后,拓扑半金属的概念也进入了人们的视野。拓扑半金属可以分为狄拉克半金属,外尔半金属,和节线半金属。狄拉克半金属可以看成是三维结构的石墨烯,其体能带在费米面附近是三维线性色散的狄拉克锥,狄拉克点可以看作是两条线性能带的交点。与石墨烯不同的是,狄拉克半金属的狄拉克锥受拓扑对称性保护,微扰无法打开能隙<sup>[89]</sup>。此外,外尔半金属存在表面态,为非闭合形状,被称为费米弧<sup>[12]</sup>。

当狄拉克半金属的时间或空间反演对称性被破坏时,材料中的能带发生退简并,狄拉克锥劈裂成两个外尔锥,狄拉克半金属进而转变为外尔半金属。与狄拉克半金属相同,外尔半金属中的外尔点也受到拓扑保护,不会被微扰破坏,而且外尔半金属也有费米弧状的表面态。但是外尔半金属和狄拉克半金属相比存在不同点:外尔锥是有手性的,且成对出现。外尔点可以看作是倒空间的磁单极子,外尔锥上的电子可以用外尔方程描述,其行为可以看成无质量的外尔费米子。

早在 1929 年,德国物理学家外尔预言了外尔费米子的存在。但在过去的几十年里并没有在自然界找到该粒子。直到 2011 年,南京大学万贤纲课题组预言烧绿石结构 R<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(R 为稀土金属)中的电子满足外尔方程,该材料为外尔半金属<sup>[12]</sup>。但可惜的是,该材料具有较强的磁性,导致 ARPES 方法很难观测其能带结构。同年,中科院物理所方忠研究组预测了 HgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 为磁性外尔半金属<sup>[90]</sup>。之后科学家们先后预言了多种外尔半金属体系:LaBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub><sup>[91]</sup>, TlBi(S<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>2</sub><sup>[92]</sup>, 等等。此外,人们还希望通过破坏 Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub><sup>[93]</sup>, Na<sub>3</sub>Bi 和 Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> 的时间反演对称性来获得外尔半金属。但由于磁性带来的实验难度、Weyl 点未必精准的落在费米面面上,以及 Weyl 点附近的态密度太低等原因,人们一直未能直接实验验证外尔半金属的存在。2015 年,物理所方忠、戴希、翁红明研究组预言 TaAs 家族体系材料是外尔半金属材料(图 1.21)<sup>[86]</sup>。计算结果表明, TaAs 体系中包含 12 对外尔点。特别的是, TaAs 保留了时间反演对称性,没有磁性,这使得 ARPES 可以直接用于测量电子结构。该工作提出后不久,物理所陈根富组成功生长出了大块的 TaAs 并系统研究了其输运特性,发现了明显的负磁阻现象和 Shubnikov

de Haas 振荡（图 1.23）<sup>[94]</sup>，这一现象与理论预言的外尔点的性质完全吻合。同一时期，物理所丁洪研究组和普林斯顿大学 Hasan 研究组分别利用 ARPES 对 TaAs 单晶样品进行了能带结构测量，证实了 TaAs 中外尔锥的存在（图 1.22）<sup>[10,11]</sup>。

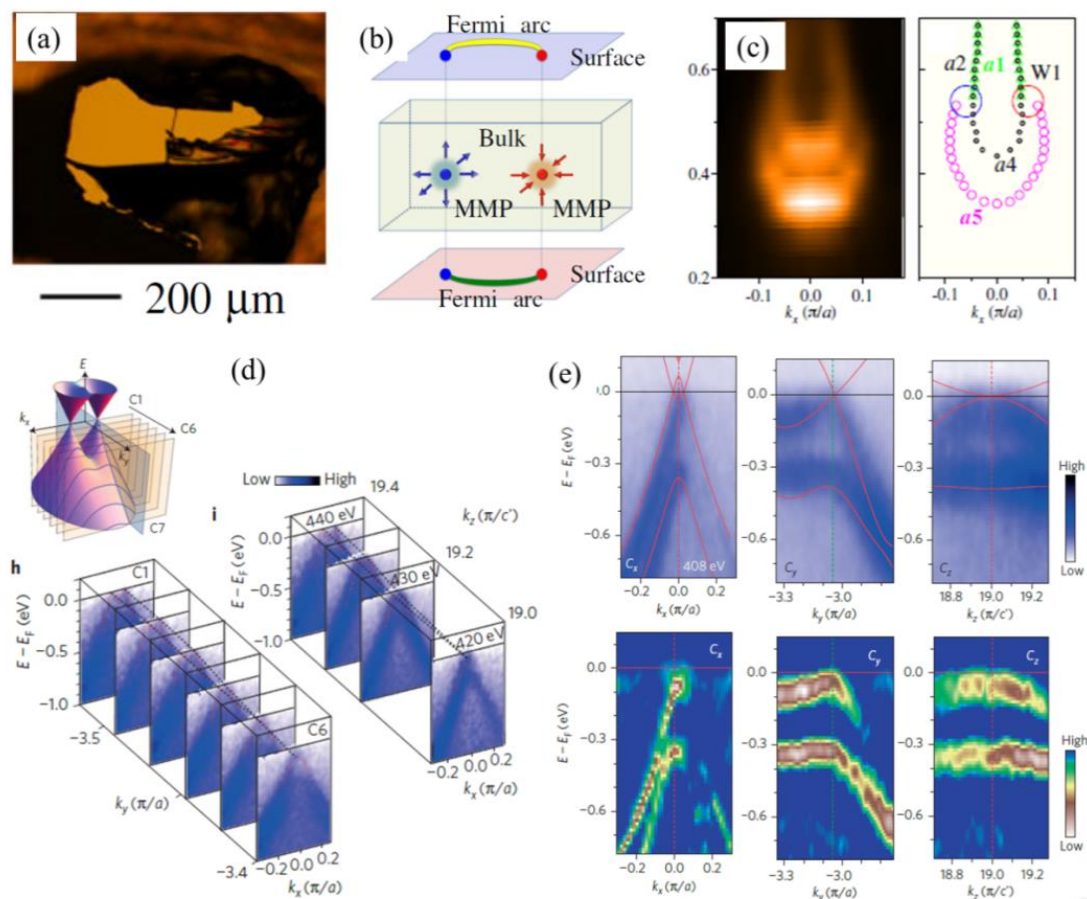


图 1.22 TaAs 单晶的 ARPES 测量结果。(a) TaAs 单晶光学表征。(b) 费米弧及外尔点在表面投影示意图。(c)费米弧测量结果和相应示意图<sup>[11]</sup>。(d), (e)使用软 X 射线 ARPES 对外尔点 W1(d)和 W2(e)的观测<sup>[95]</sup>。

**Figure 1.22** ARPES measurement of TaAs single crystal. (a) Optical characterization of TaAs single crystal. (b) Schematic diagram of Fermi arc and Weyl points at surface. (c) Fermi arc measurement and corresponding schematic diagram<sup>[11]</sup>. (d), (e) Observation of Weyl cones W1 and W2 by using soft X-ray ARPES<sup>[95]</sup>.

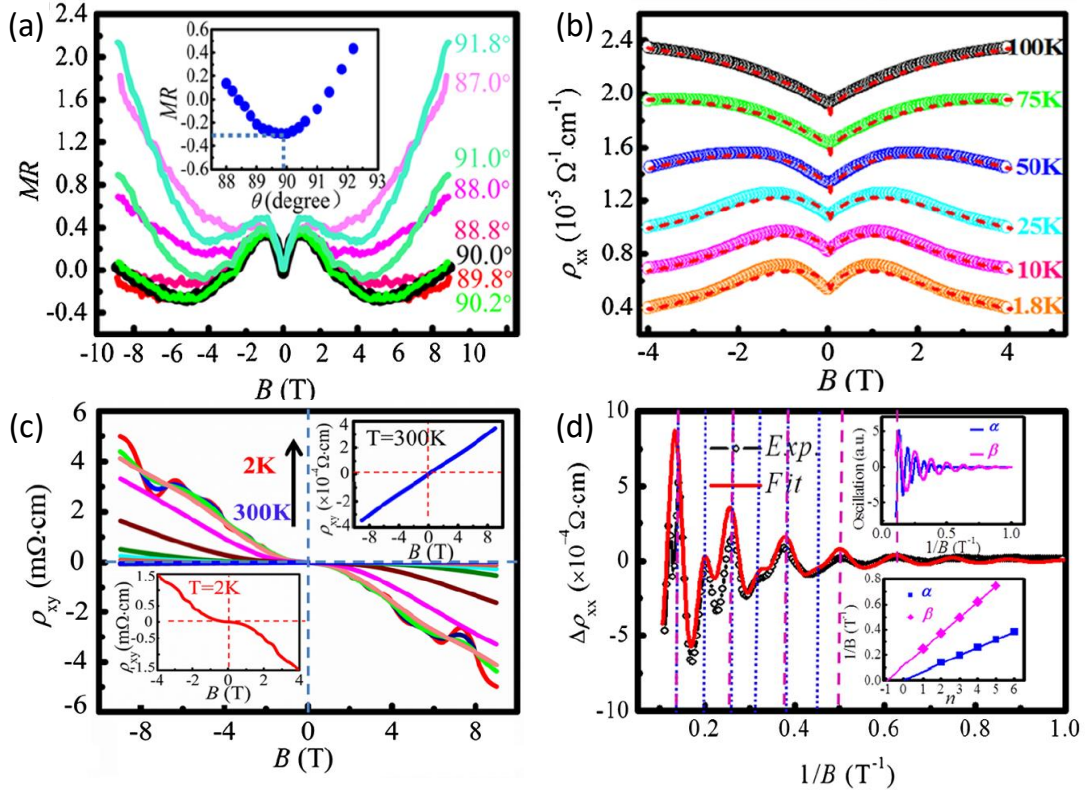


图 1.23 TaAs 的输运测量。(a)不同角度下的磁阻测量。(b) 不同温度下的磁阻测量。(c) 从 2 到 300 K 区间内的霍尔电阻率测量。左下和右上的插图分别展示了 2 和 300 K 时的霍尔电阻率。(d) 振荡分量  $\rho_{xx}$  在 1.8 K, 通过减去在 20 K 下  $\rho_{xx}$  的测量结果。空心点为实验数据, 红线为双振荡的拟合曲线<sup>[94]</sup>。

**Figure 1.23** Transport measurement of TaAs. (a) Magnetoresistance measurements with different angles. (b) Magnetoresistance measurements with different temperatures. (c) Hall resistivity measured from 2 to 300 K. The lower-left and the upper-right insets show the Hall resistivity at 2 and 300 K, respectively. (d) Oscillatory components of  $\rho_{xx}$  at 1.8 K, obtained by subtracting the  $\rho_{xx}$  at 20 K. The open circles are the experimental data, and the red line is the best fit of two oscillatory frequency components<sup>[94]</sup>.

随着实验技术的发展, 人们开始尝试用 ARPES 测量磁性外尔半金属的能带结构。最近, 牛津大学陈昱霖组利用 ARPES 技术, 首次成功地观察到了磁性外尔半金属  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  的能带结构<sup>[96]</sup>。通过在  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  的表面掺杂 K 原子, 使得电子浓度增加, 费米面抬升至 Weyl 点处。利用光电子能谱, Weyl 点附近的能带结构成功地被观察到 (图 1.24)。随着技术的发展, 以前因为磁性而无法研究电子结构的磁性外尔半金属的能带性质也会被逐渐揭开。

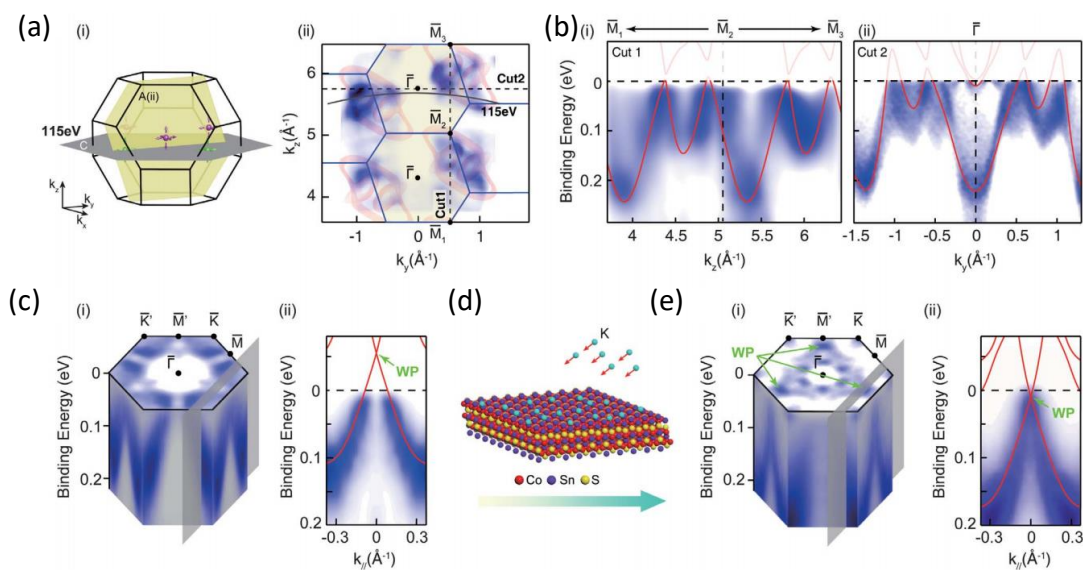


图 1.24  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  单晶的 ARPES 研究。(a) ARPES 测量的动量空间中的平面以及光子发射强度分布，(b) 两个高对称方向的光电子能谱，(c) Weyl 点附近的能带结构，(d) 原位电子掺杂示意图，(e) 掺杂后 Weyl 点的光电子能谱表征<sup>[96]</sup>。

Figure 1.24 The ARPES investigation on  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  single crystal. (a) The measured plane and corresponding photoemission intensity distribution. (b) Photoemission spectrum along two high-symmetry directions. (c) The band structure around the Weyl point. (d) Illustration of the in situ electron doping (e) Photoemission characterization around Weyl point after doping<sup>[96]</sup>.

超快光谱在研究拓扑半金属方面也具有独特优势。在一些拓扑材料中，其拓扑相关的能带位置可能处于费米面以上，导致无法被 ARPES 探测到，而超快光谱方法刚好可以研究激发态的信息。另外，利用超快光谱方法方便探测电声子耦合过程的优点，还可以研究拓扑半金属中的拓扑特性对电声子耦合的性质有无影响。而目前对于拓扑半金属的电声子耦合的实验研究极少，这是对拓扑体系研究的一个被忽视的方面，值得深入研究和探讨。

## 1.5 小结

本章简单地介绍了时间分辨超快光谱、高温超导体、电声子耦合和拓扑半金属的基础背景和研究现状。时间分辨超快光谱的研究范围不断扩大，独特的优势正不断被体现，其衍生出来的时间分辨技术也日新月异。利用最新的时间分辨超快光谱技术，对高温超导体和拓扑半金属的研究甚至调控，具有十分重要的科学

价值。虽然迄今为止，时间分辨超快光谱仍然有这样或那样的不足，但是利用超快光谱研究高温超导体及拓扑量子材料的激发态仍然具有光明的前景。

## 1.6 本论文的主要工作和结构

本论文主要介绍高温超导体和拓扑半金属的时间分辨超快光谱研究，主要内容包括：第二章介绍插层铁基超导体(Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 的超快动力学和电声子耦合研究；第三章介绍拓扑 Weyl 半金属 TaAs 的超快动力学和电声子耦合研究；第四章介绍本文主要的实验技术和相关仪器；第五章为对论文内容的总结和展望。

## 第 2 章 $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ 的准粒子动力学及电声子耦合研究

### 2.1 背景介绍

与传统超导体不同，高温超导体几乎都具有准二维的结构。对于铜氧化物超导体，其超导层为  $\text{CuO}$  层，相邻的超导层之间为非超导绝缘层。类似地，铁基超导体中， $\text{FeSe}$  层和  $\text{FeAs}$  层为导电层，相邻导电层之间插入  $\text{LaO}$  层、 $\text{K}$  原子层等绝缘层，如图 2.1。不同种类的高温超导体的结构上的相似性似乎暗示着其中存在统一的超导机理。然而目前对铁基高温超导体的统一超导机理的认知，仍然处于迷雾之中。单层界面高温超导体和其块材形态时差异巨大的超导转变温度也让人们对其超导机理十分感兴趣。在这之中，通过选取合适的研究体系，也许能够探知单层和体态超导温度巨大差异的原因，进而能够对高温超导体的超导机理产生更深入的认识。

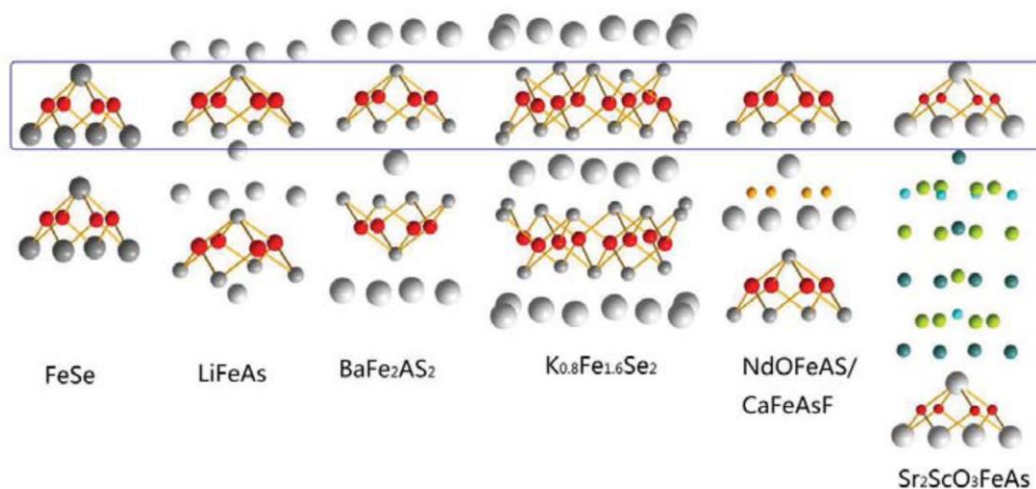
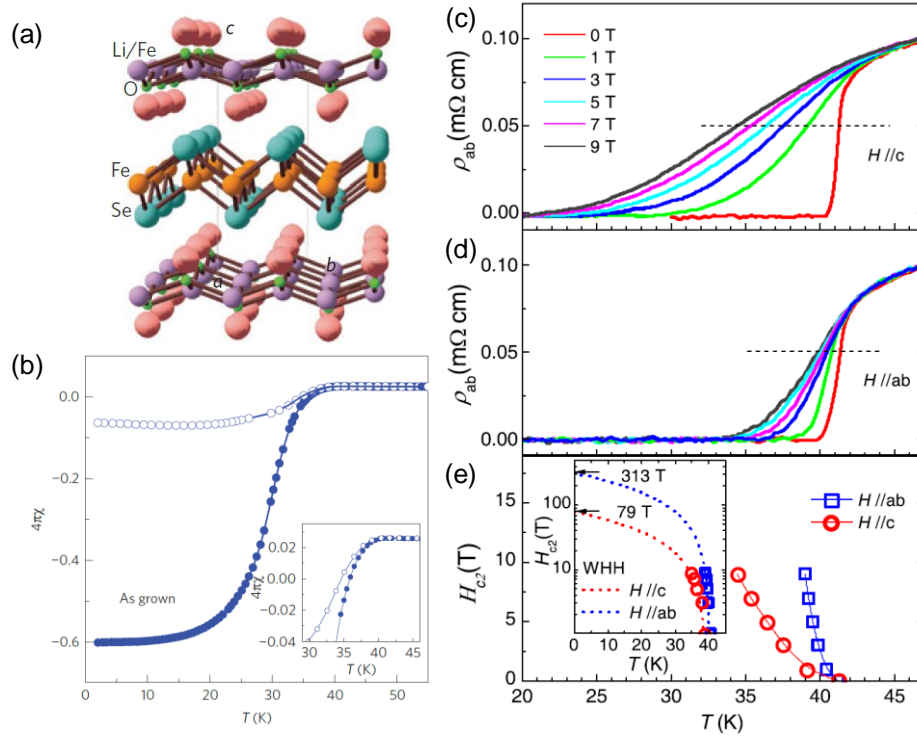


图 2.1 各类铁基超导体的晶格结构。它们都具有相同结构的超导层<sup>[97]</sup>。

**Figure 2.1** The lattice structures of various kinds of iron-based superconductors. They have superconductivity layers with the same structure<sup>[97]</sup>.

2015 年，中科大陈仙辉和物理所董晓莉研究组各自独立生长出了一种全新的插层铁基高温超导体  $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$  (如图 2.2)<sup>[98-100]</sup>。它由交错的  $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}$  和  $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}$  层堆叠而成，其晶体结构与  $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$  类似，但属于  $P4/nmm$  空间

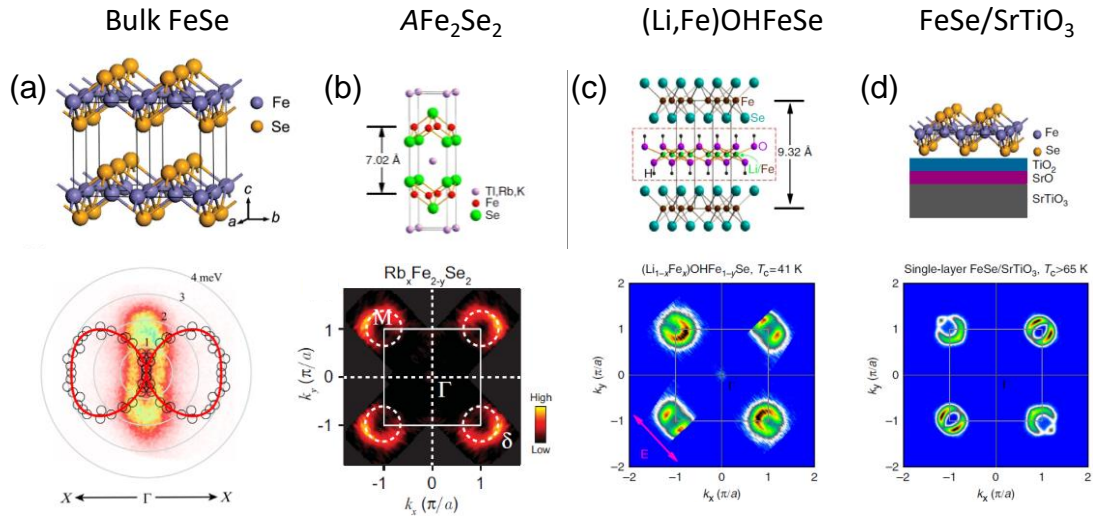
群而非  $I4/mmm$  空间群。(Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)OHFe<sub>1-y</sub>Se 具有 42 K 的超导转变温度, 介于块材 FeSe 和单层 FeSe 之间, 其载流子主要是电子, 其在 0 K 下超导能隙大小约为 14 meV<sup>[80,101,102]</sup>, 对应的  $2\Delta/k_B T_c = 8$ , 明显大于传统超导体 (对于传统超导体,  $2\Delta/k_B T_c$  大致为 3.5<sup>[37]</sup>)。对不同方向的电阻率测量表明, (Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)OHFe<sub>1-y</sub>Se 的电阻率具有明显的各向异性, 即沿  $c$  轴方向的电阻率  $\rho_c$  远大于  $ab$  面内的电阻率  $\rho_{ab}$ , 且这种各向异性在低温下更加明显, 在 120 K 时,  $\rho_c/\rho_{ab}$  可以达到 2500 倍。变磁场运输测量的外延预测也给出了高达 79 T 和 313 T 的沿  $c$  轴和沿  $ab$  面的临界磁场强度 (图 2.2(c-e))。这些实验都说明了 (Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)OHFe<sub>1-y</sub>Se 中具有高度的二维特性。



**图 2.2** (Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)OHFe<sub>1-y</sub>Se 的晶格结构及运输表征。(a) (Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)OHFe<sub>1-y</sub>Se 晶格结构示意图。(b) (Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)OHFe<sub>1-y</sub>Se 变温磁化率, 其中空心点和实心点分别为非零场冷和零场冷结果<sup>[98]</sup>。(c) 沿  $c$  方向加磁场情形下的运输结果。(d) 沿  $ab$  面内加磁场情形下的运输结果。(e) 不同磁场方向及温度下的临界磁场强度总结<sup>[100]</sup>。

**Figure 2.2** The lattice structure and transport characterization of (Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)OHFe<sub>1-y</sub>Se. (a) Lattice structure of (Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)OHFe<sub>1-y</sub>Se. (b) The susceptibility of (Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)OHFe<sub>1-y</sub>Se, where the open and solid circles are non-zero cooling and zero cooling result<sup>[98]</sup>. (c) Transport measurement with  $c$ -axis magnetic field. (d) Transport measurement with  $ab$ -plane magnetic field. (e) Temperature-dependent critical field with  $c$ -axis or  $ab$ -plane direction<sup>[100]</sup>.

基于 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ 与块材 $\text{FeSe}$ 、 $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  ( $\text{A} = \text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Tl/K}$ )、以及单层 $\text{FeSe}$ 相似的晶体结构，人们很快就想到比较这几个体系之间的电子结构。 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ 是一个典型的块材铁基超导体，但是其电子能带结构又和 $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 以及单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 类似， $\Gamma$ 点处无费米面结构，只在 $\text{M}$ 点处存在电子型口袋（图 2.3）<sup>[101,102]</sup>。因此， $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ 在块材 $\text{FeSe}$ 、 $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  ( $\text{A} = \text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Tl/K}$ )和单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 超导体之间形成了一个关键的桥梁。某种程度上可以说， $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ 为深入了解这些材料的统一超导机理提供了一个极好的平台。不仅如此，最近 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ 中马约拉纳零能模的发现<sup>[103]</sup>也揭示了该体系和拓扑超导的关联。



**图 2.3** 各类 $\text{FeSe}$ 基超导体的晶体结构及对应的费米面结构。从左至右，材料中相邻超导层间距逐渐增加，可以观察到一定的连续性<sup>[51,101,102,104,105]</sup>。

**Figure 2.3** The crystal and Fermi surface structures of several  $\text{FeSe}$ -based superconductors. The layer distance increases from left to right, where the continuity can be observed<sup>[51,101,102,104,105]</sup>.

## 2.2 样品表征

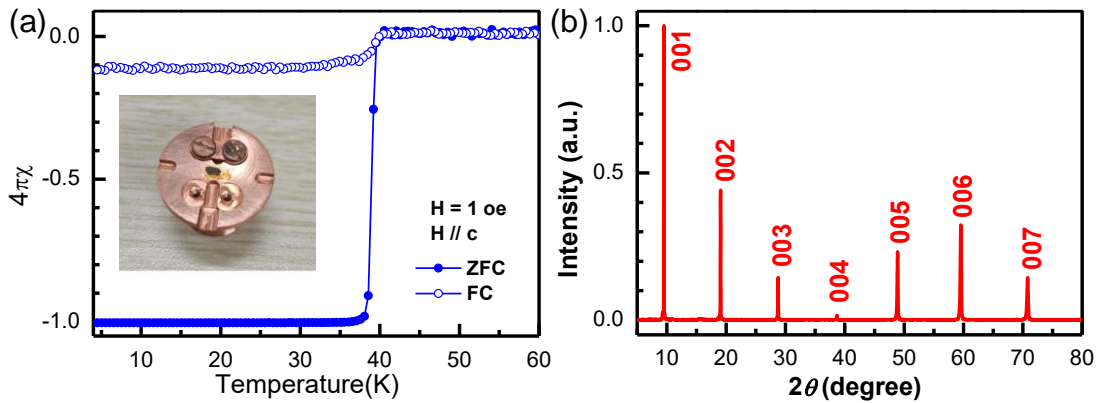


图 2.4 (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 样品的基本表征。(a) (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 的磁化率测量结果，显示其超导转变温度在 40 K 左右。小图为样品及铜托的照片示意。(b) 单晶样品的 XRD 衍射结果，表明为很好的单晶样品，且正上方为(001)面。

**Figure 2.4** The basic characterization of (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se sample. (a) The susceptibility measurement of (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se, illustrating the SC T<sub>c</sub> at about 40 K. Inset: sketch of sample and holder. (b) Single crystal XRD pattern, demonstrating the decent monocrystalline result, where the top surface is (001) facet.

我们的(Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 单晶样品是通过热液离子交换方法生长的，具体方法见[100]，其表征结果如图 2.4 所示，可以清晰地分辨出 40 K 的超导转变温度。实验过程中样品距离温度传感器不到 0.5 cm，这保证了温度测量的准确性。

## 2.3 超导转变的动力学证据

### 2.3.1 温度依赖的准粒子动力学

我们先测量了低 pump fluence 下(Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 样品从 7 K 到 100 K 的温度依赖的时间分辨超快动力学（采用的 pump fluence 为 21 μJ/cm<sup>2</sup>, probe 光的 fluence 为 8.3 μJ/cm<sup>2</sup>），结果如图 2.5 所示。图 2.5(a)为几条典型温度点的差分反射率测量结果，每条曲线之间做了竖直平移。可以看到，动力学明显存在一正一负两个分量，其中负分量占主导地位。两个分量的寿命分别约为 1 ps 和 10 ps 量级。当温度升高到 40 K 以上时，慢分量幅度明显减小，说明样品中的电子结构可能发生了改变。图 2.5(b)为晶格结构示意图。为了让变温动力学结果更清楚地展示，在图 2.5 (c)中，我们用渐变的颜色表示差分反射率的变化，并让差分

反射率作为温度以及延迟时间的函数(为了清晰起见,延迟时间采用了对数坐标)。我们可以看到,在 40 K 附近,颜色呈现出了明显的改变。这种颜色变化与单层 FeSe 超导体和许多其他高温超导体系的超快实验结果相似<sup>[24]</sup>。40 K 的相变温度也与其他实验方法报道的 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$  的超导  $T_c$  很接近<sup>[98-100]</sup>。

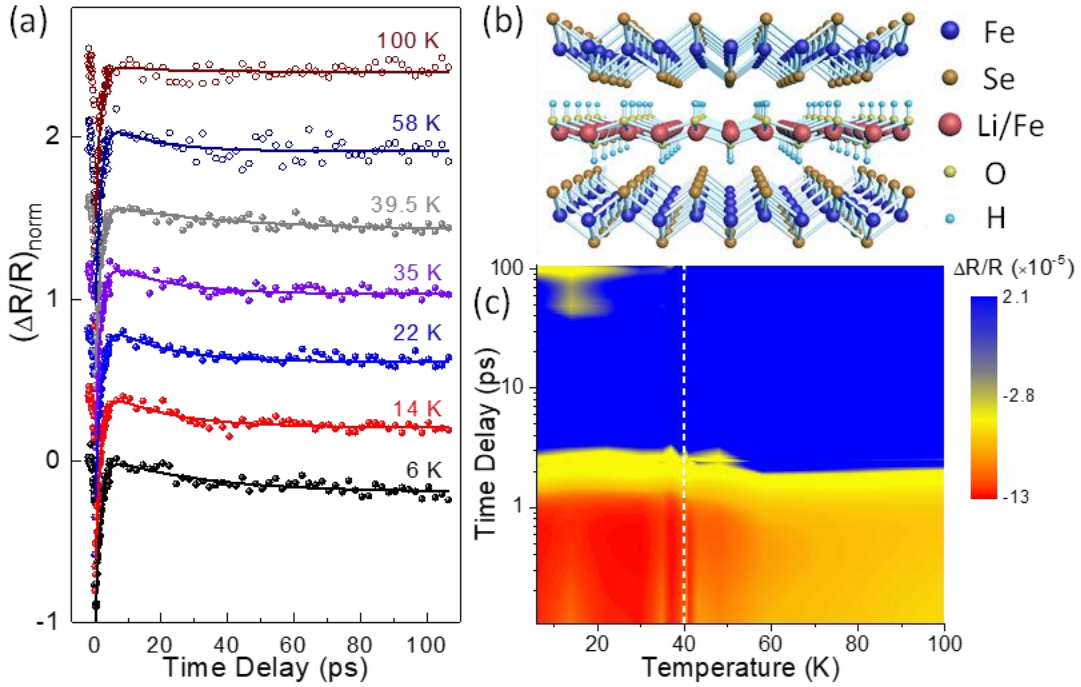


图 2.5  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的超快动力学。(a)归一化的变温时间分辨相对反射率变化,扫描曲线均作垂直平移。球体:超导  $T_c$  以下的扫描数据。空心圆:超导  $T_c$  以上的扫描数据。实线:双  $e$  指数拟合结果。(b)晶体结构示意图,对称性为  $P4/nmm$ 。(c)  $\Delta R/R$  的二维彩图,作为 probe 光延迟时间以及温度的函数。40 K 附近的颜色转变揭示了可能的超导转变(用白虚线标记)。

**Figure 2.5** Ultrafast QP dynamics in  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ . (a) Normalized time-resolved differential reflectivity  $\Delta R/R$  at different temperatures (offset for clarity). Spheres: scanning data below SC  $T_c$ ; open circles: scanning data above SC  $T_c$ ; solid curves: 2-exponential fittings. (b) Schematic lattice structure with  $P4/nmm$  symmetry. (c) Colormap of  $\Delta R/R$  as a function of both the probe beam delay time and temperature. The color change at 40 K reveals a likely SC phase transition (indicated by a white dashed line).

为了进一步验证图 2.5(c)中的颜色变化代表超导转变,我们定量分析了  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的激发态准粒子动力学。图 2.5(c)中的动力学曲线可以用双  $e$  指数函数  $\Delta R/R = A_{\text{fast}} \exp(-t/\tau_{\text{fast}}) + A_{\text{slow}} \exp(-t/\tau_{\text{slow}}) + y_0$  很好地拟合,这表明

电子弛豫过程存在两个分量。拟合得到的两个  $e$  指数分量的幅度和寿命分别为  $A_{\text{fast}}$ ,  $A_{\text{slow}}$ , 以及  $\tau_{\text{fast}}$ ,  $\tau_{\text{slow}}$ 。其中, 快分量  $A_{\text{fast}}\exp(-t/\tau_{\text{fast}})$  主要反映 EPC 过程, 慢分量  $A_{\text{slow}}\exp(-t/\tau_{\text{slow}})$  主要反映声子-声子散射过程, 这两个分量共同描述了激发态准粒子的弛豫。第三项  $y_0$  在扫描范围内为常数。实际上, 它可能是一个寿命比扫描范围长得多的分量<sup>[106,107]</sup>, 这可能是由于声学支声子之间的散射造成的。这里我们主要关注快分量和慢分量。由于我们采用了较低的 pump fluence, 被激发的准粒子相比于基态库伯对的数量几乎可以被忽略, 所有物理过程都可以近似认为是微扰行为。

接下来我们定量研究准粒子动力学两个分量的幅度和寿命的温度依赖性。对于快分量, 从图 2.6 (a) 可以看到,  $A_{\text{fast}}$  在低温下近似为常数, 当温度升高到 40 K 时,  $A_{\text{fast}}$  开始减小, 这一温度依赖行为与单层 FeSe/SrTiO<sub>3</sub> 的动力学快分量比较类似<sup>[24]</sup>。相应的寿命  $\tau_{\text{fast}}$  在整个温度范围内几乎是一个常数 (图 2.6 (b))。之前我们提到, 快分量对应 EPC 过程, 并不直接反映超导转变, 因此  $A_{\text{fast}}$  和  $\tau_{\text{fast}}$  的温度依赖在 40 K 附近没有出现突变是符合预期的。不同于快分量, 慢分量幅度  $A_{\text{slow}}$  在 39.5 K 附近经历了一个明显的下降, 并在 40 K 以上保持一个较低值。而这一行为与单层 FeSe/SrTiO<sub>3</sub><sup>[24]</sup> 和 (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub><sup>[108]</sup> 等超导体的变温动力学很类似。产生这一现象的原因是温度趋于  $T_c$  时, 超导能隙减小加上温度升高, 热激发的准粒子数量 (图 2.6(c) 小图) 大大增加, 会极大地阻碍基态准粒子的光激发。

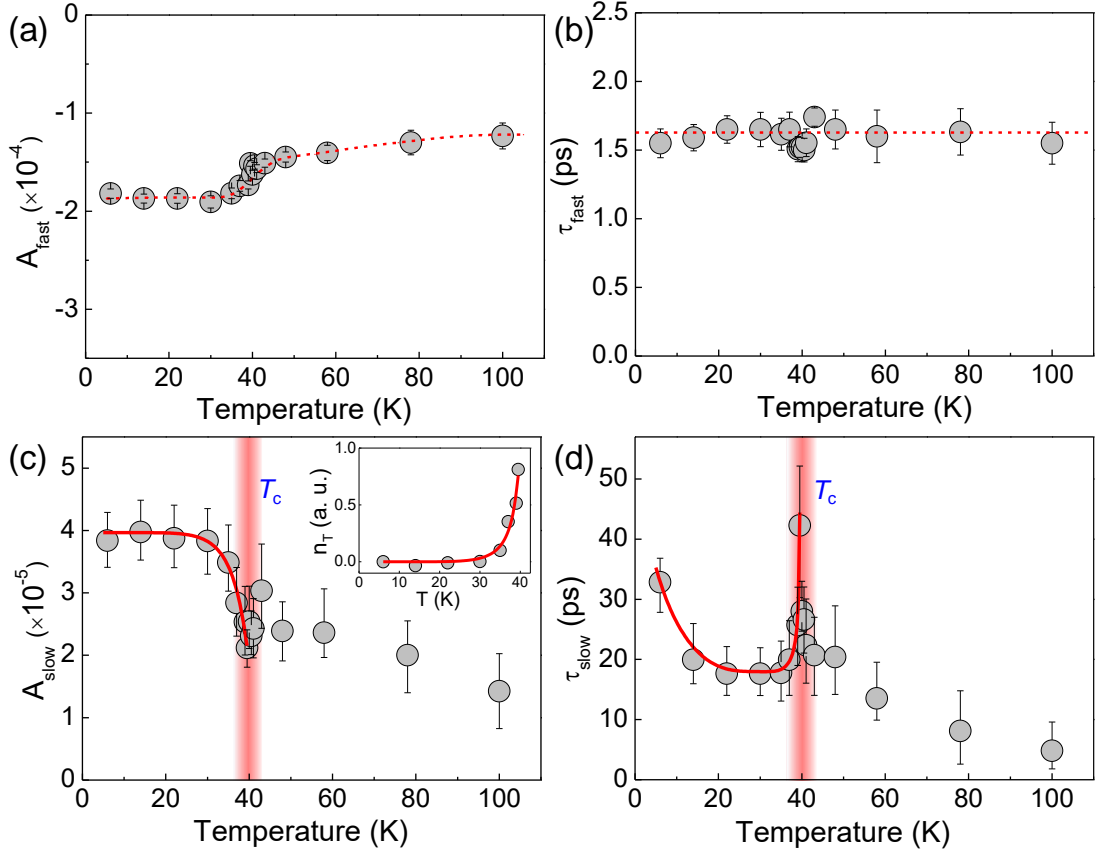
与此同时,  $\tau_{\text{slow}}$  在 39.5 K 时出现了一个峰值, 显示出发散的趋势, 当温度高于 40 K 时,  $\tau_{\text{slow}}$  又迅速减小到 20 ps 以下。慢分量的这一行为是超导体中典型的声子瓶颈效应<sup>[21]</sup>。当动力学的某一个分量在同一温度点同时出现幅度突然降低和寿命极大值, 则表明在该温度点打开了一个能隙。为了进一步验证超导转变, 我们利用专门描述超导体超快动力学的 Rothwarf-Taylor (RT) 模型<sup>[21]</sup> 和扩展推导<sup>[109,110]</sup> 定量分析  $A_{\text{slow}}$  和  $\tau_{\text{slow}}$  对温度的依赖关系:

$$A_{\text{slow}}(T) \propto \left[ \sqrt{\Delta(T)T} \exp\left(-\frac{\Delta(T)}{k_B T}\right) + C \right]^{-1} \dots\dots\dots(2.1)$$

$$\tau_{\text{slow}}(T) \propto \{[\delta + 2n_T(T)][\Delta(T) + \alpha T \Delta(T)^4]\}^{-1} \dots\dots\dots(2.2)$$

式中,  $C$ 、 $\delta$ 、 $\alpha$  均为拟合参数。

基于 RT 模型的函数拟合曲线分别绘制在图 2.6(c)和图 2.6(d)中(红色实线)。对  $A_{\text{slow}}$  和  $\tau_{\text{slow}}$  的拟合结果显示,  $T_c = 39.7 \pm 0.5 \text{ K}$ ,  $\Delta(0) = 14.3 \pm 1.2 \text{ meV}$ , 这与其它实验手段得到的结果相符<sup>[80,101,102]</sup>。基于 RT 模型的分析, 我们得到  $\Delta(0)/k_B T_c$  的值为 4.1, 这一结果远大于 BCS 理论的预测值 ( $\Delta(0)/k_B T_c = 1.76$ )。需要强调的是, 在这里, 超导转变的证据和相关参数是通过探测激发态准粒子超快动力学得到的, 而不是通过测量静态费米表面性质得到的。



**图 2.6** 超导相变的准粒子动力学定量证据。(a, b)快分量的幅度  $A_{\text{fast}}$  和寿命  $\tau_{\text{fast}}$  的温度依赖。(c, d)慢分量的幅度  $A_{\text{slow}}$  和寿命  $\tau_{\text{slow}}$  的温度依赖。插图: 热激发准粒子密度。(c)和(d)中的红色实线: 基于唯象 Rothwarf-Taylor 模型的理论模型拟合。(a)和(b)中的虚线: 视觉引导线。(c)和(d)中的红色竖条: 超导相变发生的温度区域。

**Figure 2.6** Quantitative QP dynamic evidence of the SC phase transition. (a, b) Amplitude  $A_{\text{fast}}$  and lifetime  $\tau_{\text{fast}}$  of the fast relaxation component and their temperature dependence. (c, d) Amplitude  $A_{\text{slow}}$  and lifetime  $\tau_{\text{slow}}$  of the slow relaxation component and their temperature dependence. Inset: thermal carrier density. Red solid curves in (c) and (d): theoretical data fitting based on the phenomenological Rothwarf-Taylor model. Dashed curves in (a) and (b): guides to the eyes. Red vertical bars in (c) and (d): temperature region where SC phase transition occurs.

### 2.3.2 弱探测的证明

在高温超导体的超快动力学研究中,弱探测条件往往是非常重要的。当 pump fluence 过高时,往往会引入额外的热效应或其它因素,对相变或有序态的测量产生干扰,甚至直接对样品产生破坏。对于如何保证弱探测,需要两个条件:无热效应和超导态无破坏。下面我分别对这两个方面进行讨论。

#### 2.3.2.1 无热效应

我们首先研究了低温情形下 fluence 依赖的准粒子动力学,如图 2.7 所示。时间零点处的干涉信号被移除,以便分辨出真正的动力学信号。我们测量了 fluence 从 4.2 到 70  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  的信号,如下图所示。此外,我还研究了不同温度的 fluence 依赖行为。图 2.7(b)总结了不同温度下  $|\Delta R/R|_{\text{max}}$  的 fluence 依赖,可以看到,从 6 K 到 60 K,动力学幅度在 70  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  以下均满足线性关系。

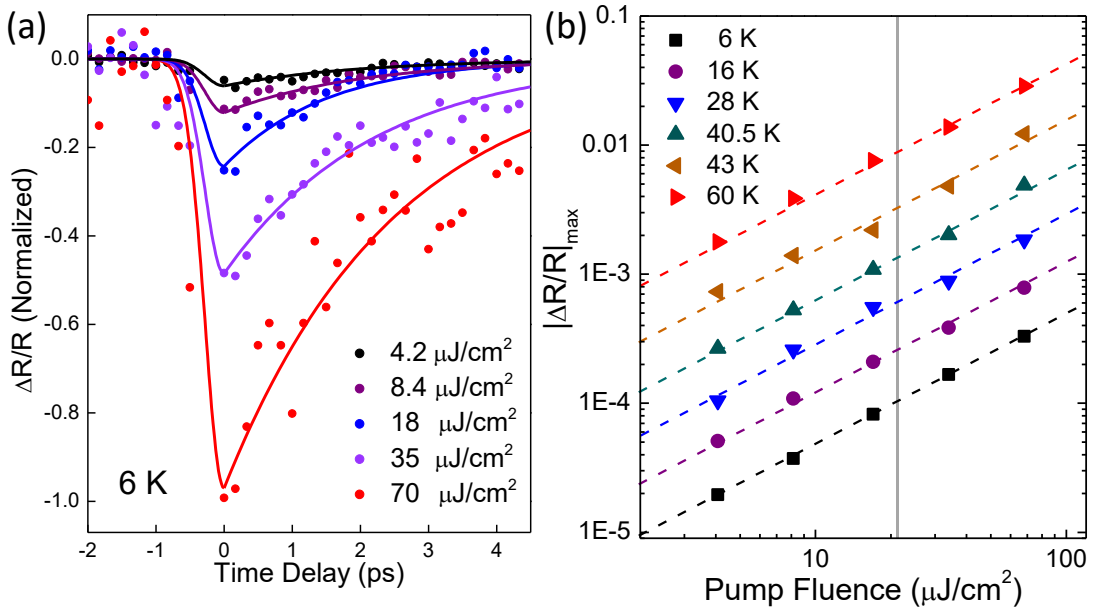


图 2.7 弱探测情形。(a) 6 K 下微分反射率( $\Delta R/R$ )的 fluence 依赖。实线:视觉引导。(b)  $|\Delta R/R|_{\text{max}}$  在各个温度的 fluence 依赖(作竖直平移便于区分)。虚线:斜率为 1 的拟合曲线。灰色垂直线:研究超导相变时采用的激光 fluence。

**Figure 2.7** Weak detection condition. (a) Fluence dependence of the differential reflectivity ( $\Delta R/R$ ) at 6 K. Solid curves: visual guides. (b) Fluence dependence of  $|\Delta R/R|_{\text{max}}$  obtained from (a) for various temperatures (offset for clarity). Dashed lines: the fitted curves with a slope of 1. Gray vertical line: laser fluence used to obtain the QP dynamics data.

我们测量的 fluence 依赖的超快动力学(图 2.7)对于验证我们的变温实验所用的激光 fluence ( $21 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ )是否满足弱探测条件是很重要的。图 2.7 (b) 中的结果还表明, 对于从  $4.2$  到  $70 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  的激光 fluence 范围, 光激发准粒子的密度与 fluence 大小成正比。因此, 我们的变温动力学实验使用的 fluence ( $21 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ )是合适的, 没有引入热效应。

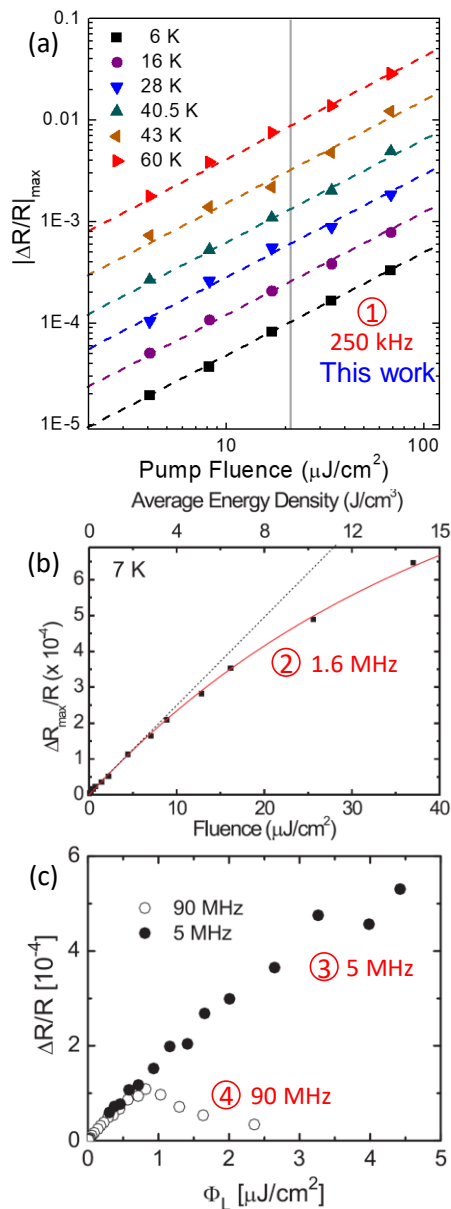


图 2.8 不同重复频率下的 fluence 阈值。重复频率用红色字体标注。(a)提取自图 2.7(b)。

(b)摘自文献[111]。(c)摘自文献[112],阈值功率均根据出现饱和现象的位置读出。

**Figure 2.8** Fluence thresholds of  $\Delta R/R_{\max}$  at different laser repetition rates. The repetition rate values are in red. (a) Taken from Fig. 2.7(b). (b) Adapted from ref. [111]. (c) Adapted from ref. [112]. The threshold values are taken when the linear dependence yields to the saturation.

不同的激光重复频率对热效应有显著的影响。我们将我们的数据与其它实验结果进行了比较（图 2.8）：可以看出，在相同的 fluence 下，对于高重复率实验，热效应更为显著。随着重复频率的增加（从①到④）， $\Delta R/R$  饱和现象变得更加突出，其对应的饱和阈值分别为  $>70 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $4.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  和  $0.8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，如图 2.9 所示。可以清楚地看到，较低的重复频率允许更高的 pump fluence。

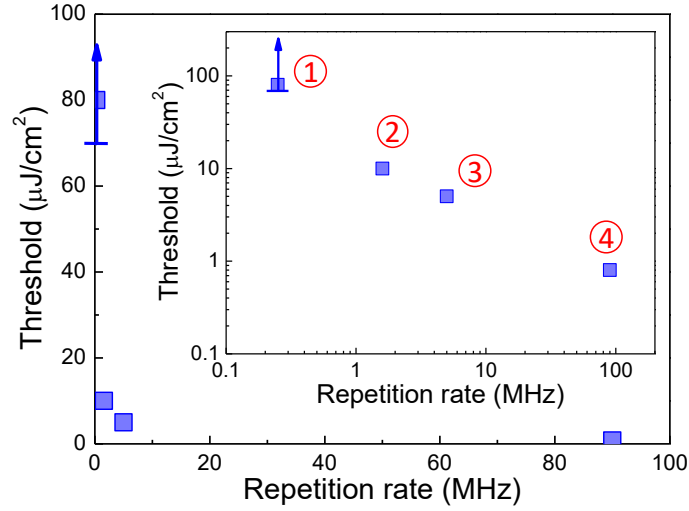


图 2.9 重复频率依赖的 fluence 阈值。插图中标注的序号与上图中的序号相互对应。该 fluence 阈值反映了材料中可能的热效应在低重频实验中更小。

**Figure 2.9** Fluence threshold distributions depending on the repetition rates. The numbers in the inset correspond to those values in Fig. 2.8. Fluence threshold usually reflects possible thermal effect in the material, which is less in an experiment with a lower repetition rate.

### 2.3.2.2 超导态无破坏

我们估计了在激光脉冲注入时，被激发的准粒子的比例。实验采用的 pump fluence 为  $21 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，反射率测得为  $R = 0.31$ ，被样品吸收的 pump fluence 为  $(1 - R)F$ 。当通过一个穿透深度  $l_s = 25 \text{ nm}$  后，有效 pump fluence 减少到  $1/e$  倍。则 fluence 被吸收的部分为  $(1 - 1/e)(1 - R)F$ 。我们采用  $S$  表示激光光斑的有效横截面积，则吸收的激光能量为  $(1 - 1/e)(1 - R)FS$ ，它发生在  $l_s S$  的体积内，而每个光子会激发两个准粒子。因此，我们确定单位体积内光激发准粒子的密度为

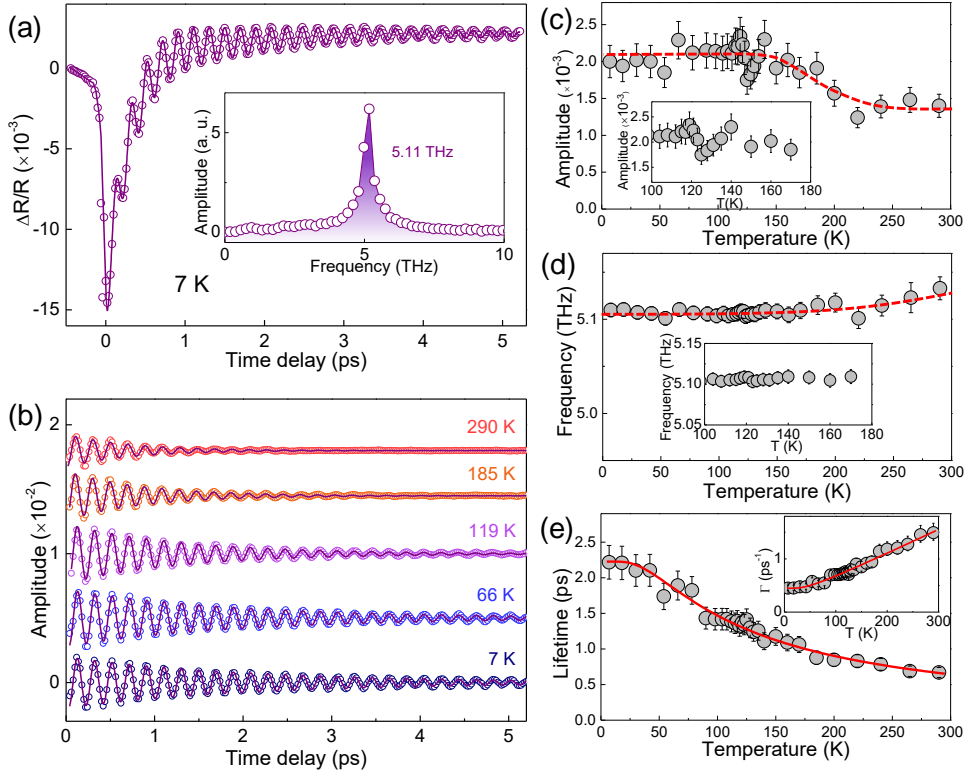
$$\rho_{QP} = 2(1 - 1/e)(1 - R)FS/(\hbar\omega l_s S) = 3 \times 10^{25} m^{-3}. \dots\dots\dots(2.3)$$

那么每个元胞内激发态准粒子的数量为：

$$F_{QP} = (\rho_{QP} \times V_{UC})/unit\ cell = 3.9 \times 10^{-3}/unit\ cell, \dots\dots\dots(2.4)$$

其中  $V_c$  是每个原胞的体积。晶格参数  $a$ 、 $b$  和  $c$  分别取为 3.7827、3.7827 和 9.3184 Å<sup>[100]</sup>。这一结果清楚地表明，每个原胞中只有 0.39% 的超导基态电子被 pump 脉冲所激发。因此，在超快动力学研究中，超导基态没有被破坏。

#### 2.4 得到 EPC 强度 $\lambda_{A1g}$



**图 2.10** 高 fluence 下的准粒子动力学及相干态声子。(a) 7 K 温度下典型的时间分辨相干态声子振动，它叠加在电子弛豫动力学上。插图：快速傅里叶变换，结果表明在 5.11 THz 处有一个清晰的峰值。(b) 特定温度下提取的声子振荡。(c-e) 声子振幅、频率和寿命对温度的依赖关系。虚线：视觉引导。实曲线：非谐衰减效应拟合结果。(e) 插图：声子寿命的倒数以及拟合结果；(c, d) 插图：相应的放大结果。

**Figure 2.10** The QP dynamics and coherent optical phonon at high fluence. (a) A typical time-resolved coherent optical phonon vibration at 7 K, which is superimposed on the electronic relaxation. Inset: the fast Fourier transform result showing a clear peak at 5.11 THz. (b) Extracted phonon oscillations at several temperatures. (c-e) Temperature dependence of the phonon amplitude, frequency, and lifetime. Dashed curves: visual guides. Solid curves: fitted results of anharmonic decay. Insets in (c-e): magnified views (c, d) and the corresponding phonon decay rate (e).

通过测量较高 pump fluence 下的准粒子弛豫速率, 我们可以得到样品的 EPC 强度  $\lambda$  的信息。1987 年, P. B. Allen 给出了描述光激发后准粒子弛豫的唯象模型, 它形象地阐明了准粒子弛豫速率和 EPC 强度之间的关系<sup>[41]</sup>。它可以应用于超导体和许多其他固体。准粒子热弛豫速率  $\gamma_T (= (T_L - T_e)/dT_e/dt)$  由 EPC 强度  $\lambda$  和电子温度  $T_e$  共同决定:

$$\gamma_T = \left( 3\hbar\lambda \langle \Omega^2 \rangle / \pi k_B T_e \right) \left( 1 - \hbar^2 \langle \Omega^4 \rangle / \left( 12 \langle \Omega^2 \rangle k_B T_e T_L \right) + \dots \right) \dots \dots \dots (2.5)$$

在该公式中  $\lambda \langle \Omega^2 \rangle$  是 Eliashberg 函数的二阶矩,  $T_L$  为晶格温度,  $\Omega$  为声子频率。在超快动力学中, 实验我们可以测量电子温度  $T_e$  和准粒子热弛豫速率  $\gamma_T$ 。

### 2.4.1 热弛豫速率

超快光谱实验测量的是差分反射率的变化, 和电子温度弛豫速率有一定区别。

根据定义,  $\gamma_T = \left. \frac{1}{T_e - T_L} \frac{d(T_e - T_L)}{dt} \right|_{t \rightarrow 0}$  <sup>[41]</sup>。超快实验中, 可以认为电子和晶格温度之差与差分反射率大小成正比, 即  $(T_e - T_L) \propto \Delta R/R$ 。而在  $t \rightarrow 0$  时, 超快动力学的快分量占主导, 于是我们有  $\gamma_T = \left. \frac{1}{\Delta R} \frac{d(\Delta R)}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} \approx 1/\tau_{fast}$ 。因此, 我们可以通过测量时间分辨超快光谱实验中的  $\tau_{fast}$  直接得到  $\gamma_T$ 。通过拟合较低温度 ( $T_L = 7$  K) 的电子动力学 (不考虑声子振动部分), 经过去卷积后, 可以得到  $\tau_{fast} = 0.34 \pm 0.05$  ps。该值比单层 FeSe/SrTiO<sub>3</sub> 系统的寿命(0.23 ps)更长<sup>[24]</sup>, 比块材 FeSe 的寿命(1.75 ps)短<sup>[106]</sup>。

我们还研究了高 fluence 下准粒子寿命的温度依赖, 如图 2.11 所示。可以看到, 准粒子的寿命随着温度的升高而略有下降。我们将其归因于不同温度下穿透深度  $l_s$  的微小变化。为了验证这一点, 我们在图 2.11(c)中展示了变温的静态反射率, 可以看到, 反射率随着温度升高而缓慢升高, 这表明在室温下, 穿透深度略小, 导致相对较低的  $T_e$ , 从而引发更短的寿命。另一方面, 反射率高也意味着注入能量减少, 也会一定程度上导致  $T_e$  降低。

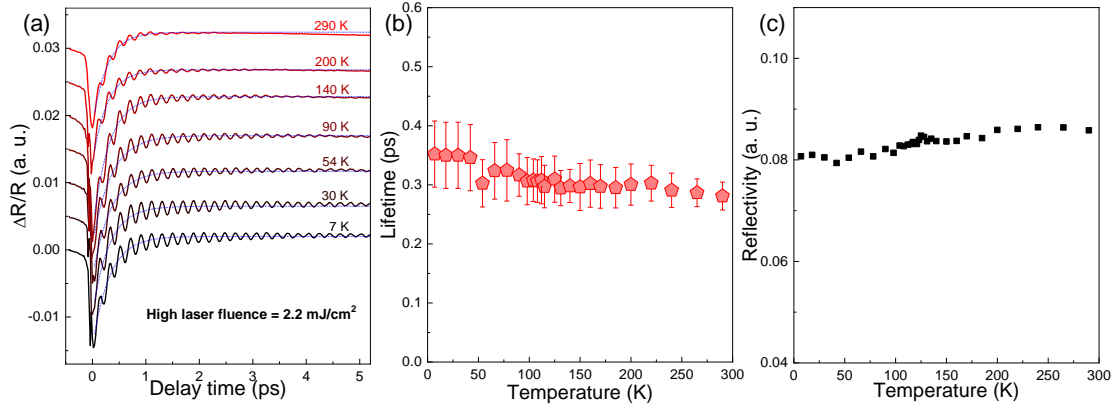


图 2.11 在  $2.2 \text{ mJ/cm}^2$  时准粒子动力学的温度依赖。(a)几个典型温度下的动力学曲线。蓝色虚线曲线为超快动力学的单指数拟合。(b)准粒子寿命的温度依赖性。(c)温度依赖的静态反射率。

**Figure 2.11** Temperature dependence of the QP dynamics at  $2.2 \text{ mJ/cm}^2$ . (a) The scanning traces at several typical temperatures. The blue short-dashed curves are single-exponential fits of the electronic ultrafast dynamics (fast component). (b) The temperature dependence of QP lifetime. (c) Temperature dependent static reflectivity.

根据 Allen 的研究结论，电子温度越高，热衰减速率就越低，对应的快分量寿命也就越长<sup>[41]</sup>。而电子温度又是和 pump fluence 直接相关的。按照这一想法，当快分量是由 EPC 引起的时候，快分量寿命应该和 pump 光的 fluence 是成正相关的。不仅如此，电子在温度  $T_e$  时的比热为  $\gamma T_e$ ，则电子温度从  $T_L$  升高到  $T_e$  所需的能量为  $\gamma T_e^2 - \gamma T_L^2$ ，则有：

$$F \propto \gamma T_e^2 - \gamma T_L^2 \approx \gamma T_e^2 \dots\dots\dots(2.6)$$

那么，快分量寿命和 pump fluence 满足如下关系：

$$\tau = 1/\gamma_T \propto T_e \propto \sqrt{F} \dots\dots\dots(2.7)$$

为了验证这一推测，我们测量了  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  在不同 fluence 下的动力学行为。如图 2.12 所示，可以看到，随着 pump fluence 从  $0.3 \text{ mJ/cm}^2$  不断升高，快分量是不断变缓的，这说明快分量寿命明显增加了。我们对动力学曲线(不包括相干态声子)进行拟合，得到对应的快分量寿命，画在图 2.12(c)中。我们用 (2.7)式对  $\tau_{\text{fast}}$  进行拟合，可以看到拟合曲线和数据符合得很好，这一结果有力地验证了快分量是由 EPC 引起的这一结论。

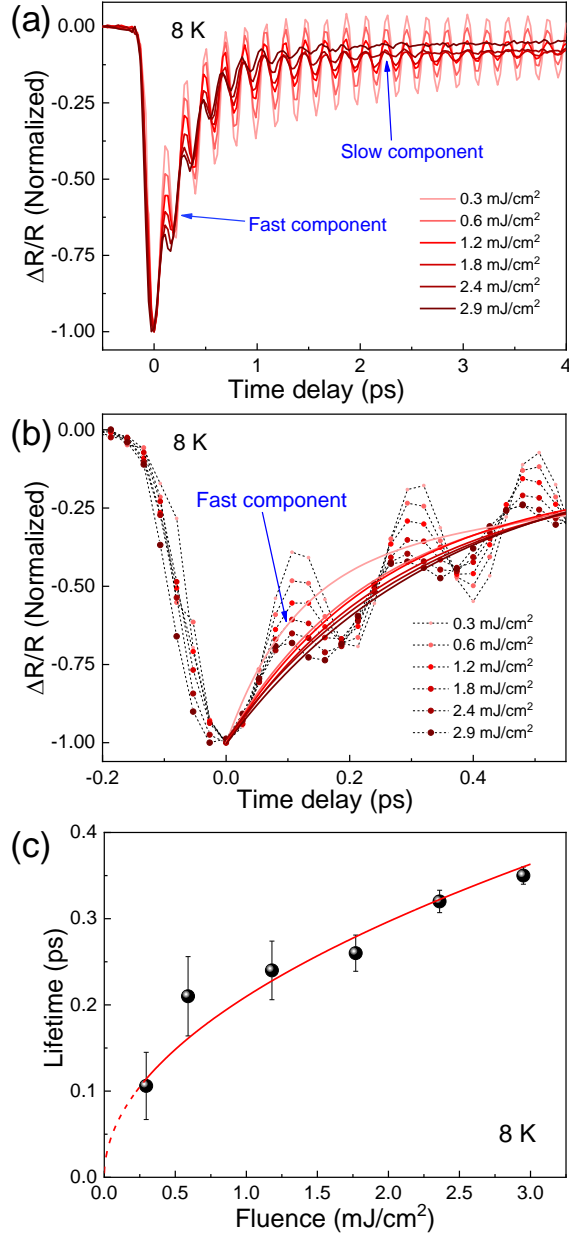


图 2.12  $\tau_{\text{fast}}$  在较高 fluence 区域的 fluence 依赖关系。(a) 8 K 温度下准粒子动力学的 fluence 依赖。(b) 动力学拟合曲线，其中曲线和对应数据采用了相同的颜色。(c)  $\tau_{\text{fast}}$  与 fluence 的依赖关系，虚线为拟合延长线。

**Figure 2.12** Fluence dependence of  $\tau_{\text{fast}}$  at relatively high fluence regime. (a) The normalized fluence-dependent QP dynamics at 8 K. (b) The curve fitting of the dynamics, where the experimental data and responding fit has the same color. (c) The fluence dependence of  $\tau_{\text{fast}}$ , and the dashed curve is the extension of solid curve.

### 2.4.2 电子温度 $T_e$ 估算

在 pump 光激发后, 固体中激发态电子的温度  $T_e$  可以达到  $10^3$  K 量级, 同时晶格温度  $T_L$  仍然维持环境温度。沿着光传播方向  $z$ , 激光 fluence  $F(z)$  经历了指数衰减:

$$F(z) = F_0 e^{-z/l_s}, \dots\dots\dots(2.8)$$

其中,  $z$  是样品深度,  $l_s$  为激光穿透深度,  $F_0 = (1 - R)F$  是样品表面的能量密度。因此, 在深度  $z$  处样品吸收的能量密度为  $Q(z) = -\frac{dF(z)}{dz} = (1/l_s)F_0 e^{-z/l_s}$ 。

初始温度为晶格温度  $T_L$ 。电子比热为  $C_e = \kappa_v T_e$ , 因此有:

$$Q(z) = \int_{T_L}^{T_e} C_e dT_{electron} = \int_{T_L}^{T_e} \kappa_v T_{electron} dT_{electron} = (1/2)\kappa_v(T_e^2 - T_L^2), \dots(2.9)$$

其中  $\kappa_v = \kappa \times \rho_n$  为单位体积内的比热系数,  $\kappa$  为比热系数,  $\rho_n$  为摩尔密度。因此, 我们可以得到:

$$T_e(z) = \sqrt{T_L^2 + \frac{2(1-R)F}{\kappa_v l_s} e^{-z/l_s}}. \dots\dots\dots(2.10)$$

由于  $T_e$  是深度  $z$  的函数, 我们只考虑在第一个穿透深度内的平均电子温度。因此, 有:

$$T_e = \left\langle \sqrt{T_L^2 + \frac{2(1-R)F}{\kappa_v l_s} e^{-z/l_s}} \right\rangle. \dots\dots\dots(2.11)$$

一些铁基超导体的穿透深度已经被报道。Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 的穿透深度为 26 nm<sup>[111]</sup>, FeSe 的穿透深度为 24-26 nm<sup>[106,113]</sup>, 这两种不同类型的铁基超导体的穿透深度基本相同。由于(Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 也是具有类似晶格和电子结构的插层铁基超导体, 我们估计其穿透深度和 Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 以及 FeSe 类似, 我们取  $l_s = 25$  nm。

测量(Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 的反射率十分困难, 因为该材料的表面并不是光学平整的, 激光照射到样品表面会发生漫反射导致总的反射光无法被有效收集。我们在低温下测量了生长的(Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 薄层样品的 800 nm 的反射率, 为  $R = 0.31$ 。

我们使用了较高的激发功率密度(2.2 mJ/cm<sup>2</sup>)在温度为 7 K 时计算  $T_e$ 。我们根据报道的文献, 估计(Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 的电子比热系数  $\kappa = 100$  mJ·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup> [98]。由于有  $T_L^2 \ll \frac{2(1-R)F}{\kappa_v l_s} e^{-z/l_s}$ , 可以有

$$T_e = \left\langle \sqrt{T_L^2 + \frac{2(1-R)F}{\kappa_v l_s} e^{-z/l_s}} \right\rangle \approx (548.5 + \frac{T_L^2}{1074}) K \dots\dots\dots(2.12)$$

代入  $T_L = 7$  K, 我们得到  $T_e = 548.5$  K。此外, (2.12)式的函数形式也画在了图 2.13 中。可以看到,  $T_L$  的变化并不会引起  $T_e$  的明显变化。当  $T_L$  很低时,  $T_e$  基本维持常数。

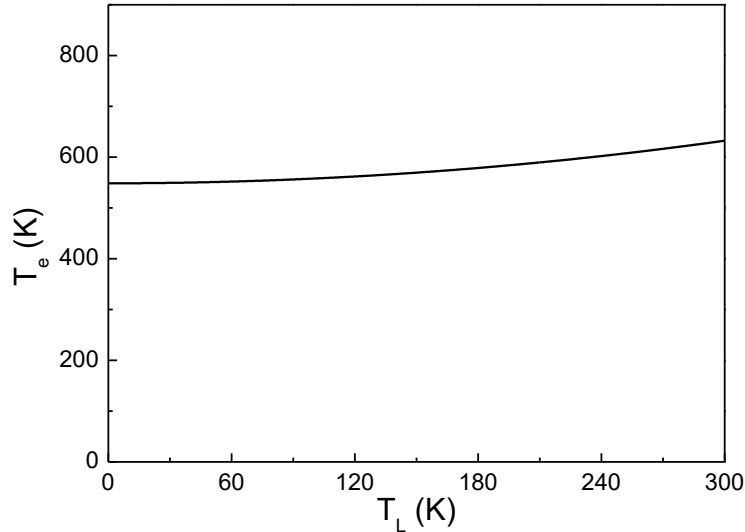


图 2.13 (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 中  $T_e$  随  $T_L$  的温度依赖。曲线根据式(2.12)绘制。可以看到, 在低温下,  $T_e$  几乎是常数。

**Figure 2.13** The  $T_L$  dependence of  $T_e$  in (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se. This curve is plotted according to Eq. (2.12). It can be seen that  $T_e$  is nearly a constant at a low temperature.

### 2.4.3 声子频率

对于得到 EPC 强度, 声子频率的信息也很重要。高 fluence 实验中, 除了寿命很短的快分量之外, 还可以观察到很明显的相干振荡。我们通过  $e$  指数拟合减掉电子动力学背底, 提取相干振荡进行分析。该振荡的傅里叶变换结果显示其频率为 5.11 THz (即 21.2 meV 或 171 cm<sup>-1</sup>), 这一频率与其它铁基超导体的 A<sub>1g</sub> 声子频率十分接近<sup>[114-117]</sup>, 因此我们将发现的相干态声子归因为 Se 原子的 A<sub>1g</sub> 模式。相干态声子的振幅在时域呈  $\cos(\Omega t)$  的形式, 说明该声子为位移电荷激发机制<sup>[29]</sup>。我们将不同温度的声子振荡提取出来并比较, 可以看到, 声子的振幅随着温度升高有所降低, 并且寿命出现了大幅度衰颓。进一步地, 我们用  $e$  指数衰减的三角函数拟合声子振荡, 得到相干态声子各个参数的温度依赖关系。声子的振幅、频率和寿命见图 2.10(c-e)。声子振幅在 0-140 K 范围没有明显变化, 在 140 K 以上

缓慢减小；声子频率在全温度范围内几乎不变；比较特别的是声子寿命，声子寿命的温度依赖完全符合非简谐效应的规律。声子的非简谐效应，指频率为  $\Omega$  的声子经过散射分裂为两个频率为  $\Omega/2$  的声子<sup>[118]</sup>。图 2.10(c-e)显示，在 100-180 K 的温度范围内没有观察到结构相变迹象。相干态声子数据的平滑性也证实了我们的变温实验(包括准粒子动力学的实验)是可靠的 (例如，没有显著的样品移动)。

#### 2.4.4 获得 EPC 强度 $\lambda$

基于以上的参数，我们可以在晶格温度较低以及高 pump fluence 的情况下获得 EPC 强度  $\lambda$ 。我们主要考虑  $A_{1g}$  声子模式的贡献，该声子频率为 5.11 THz (即 21.2 meV 或 171 cm<sup>-1</sup>)。由此，基于(2.1)式和以上各参数，我们得到  $\lambda_{A_{1g}} = 0.22 \pm 0.04$ 。

#### 2.5 区分 $\lambda$ 和 $\lambda_{A_{1g}}$

需要注意的是，我们观察到了  $A_{1g}$  声子这一事实，并不意味着该声子模式就是库伯对的配对胶水。到目前为止，对于具体哪一只声子模式对 EPC 强度  $\lambda$  起主要贡献，人们还没有达成共识。如果我们用探测到的  $A_{1g}$  声子频率 (21.2 meV) 代入  $\lambda$  的计算公式，我们就可以获得一个名义 EPC 强度  $\lambda_{A_{1g}} = 0.22 \pm 0.04$ ，它和一些文献中的 EPC 强度  $\lambda$  的定义是不一样的。根据公式(2.1)，要得到真正意义上的  $\lambda$  需要用声子频率的平方平均代入计算，但是要精确得到这一声子频率，并不是那么简单。事实上， $\lambda_{A_{1g}}$  的名义值在超导体的超快研究中经常报道，然而往往使用符号  $\lambda$  来表示，导致无法区分<sup>[24,106,119]</sup>。

我们认为， $\lambda_{A_{1g}}$  和  $\lambda$  的值实际上是可以联系起来的，关键在于声子频率的选取。超快实验中，直接测得的量是  $\lambda \langle \Omega^2 \rangle$ ， $\lambda$  的值与声子频率的平方成反比。在理论工作中，也存在关系  $\lambda \propto 1 / \langle \Omega^2 \rangle$ <sup>[36]</sup>。Allen-Dynes 方程经常被用来判断某个材料是否是 BCS 型超导体<sup>[120]</sup>，在该方程中一般使用整体平均的对数声子频率  $\Omega_{\log}$  来代表平均声子频率，我们也将该声子频率近似认为是平均频率，于是近似有  $\lambda \langle \Omega^2 \rangle = \lambda \langle \Omega_{\log}^2 \rangle = \lambda \Omega_{\log}^2$ 。在此基础上，我们假设  $\lambda \langle \Omega^2 \rangle \equiv \lambda_{A_{1g}} \langle \Omega_{A_{1g}}^2 \rangle = \lambda_{A_{1g}} \Omega_{A_{1g}}^2$  ( $\Omega_{A_{1g}}$  为  $A_{1g}$  声子频率)。因此， $\lambda_{A_{1g}}$  和  $\lambda$  满足关系

$$\lambda_{A_{1g}} = \lambda (\Omega_{\log}^2 / \Omega_{A_{1g}}^2) \dots\dots\dots(2.13)$$

根据(2.13)式, 对于某一个铁基超导体, 如果知道  $\Omega_{\log}$  和  $\Omega_{A1g}$ , 那么就可以根据  $\lambda$  得到  $\lambda_{A1g}$ 。我们通过(2.13)式提取了一些铁基超导体的  $\lambda_{A1g}$  的值。具体数值见表 2.1。

在这里, 我们仔细分析了已有的报道结果, 明确区分了  $\lambda_{A1g}$  和  $\lambda$ 。我们发现: (1)通过区分  $\lambda_{A1g}$  和  $\lambda$ , 我们现在能够比较好地分别比较实验结果与理论计算结果; (2)  $\lambda_{A1g}$  的值都是基于实验结果, 因此值得考虑和比较; (3) 值得注意的是,  $\lambda_{A1g}$  和  $\lambda$  均与  $T_c$  表现出正相关性, 但在这之前,  $\lambda_{A1g}$  和  $\lambda$  的结果经常是混合在一起考虑的, 使得这一正相关没有被发现。

表 2.1 通过  $\lambda$  的理论值提取  $\lambda_{A1g}$

Table 2.1 Retrieving  $\lambda_{A1g}$  from the theoretical  $\lambda$  values

| Material   | $\Omega_{\log}$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\lambda$             | $\Omega_{A1g}$ (cm <sup>-1</sup> ) | $(\Omega_{\log}/\Omega_{A1g})^2$ | $\lambda_{A1g}$       | $T_c$ (K) |
|--|-------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------|
| FeSe   | 113 <sup>[63]</sup>                 | 0.17 <sup>[63]</sup>  | 180 <sup>[117]</sup>               | 0.394                            | 0.067                 | 8         |
| NaFeAs   | 100 <sup>[121]</sup>                | 0.27 <sup>[121]</sup> | 163 <sup>[122]</sup>               | 0.376                            | 0.1                   | 9         |
| FeSe <sub>0.5</sub> Te <sub>0.5</sub>                              | 110 <sup>[123]</sup>                | 0.3 <sup>[123]</sup>  | 170                                | 0.419                            | 0.13                  | 14.5      |
| LaFe <sub>1.85</sub> AsO <sub>0.875</sub> F <sub>0.125</sub>       | 141 <sup>[82]</sup>                 | 0.35                  | 201 <sup>[115]</sup>               | 0.46                             | 0.16 <sup>[124]</sup> | 26        |
| CaFe <sub>1.85</sub> Co <sub>0.15</sub> As <sub>2</sub>            | 107 <sup>[125]</sup>                | 0.36 <sup>[125]</sup> | 189 <sup>[114]</sup>               | 0.321                            | 0.115                 | 16        |
| LiFeAs   | 120 <sup>[121]</sup>                | 0.29 <sup>[121]</sup> | 185 <sup>[126]</sup>               | 0.42                             | 0.12                  | 18        |
| K <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>                     | 125 <sup>[127]</sup>                | 0.34 <sup>[127]</sup> | 174 <sup>[128]</sup>               | 0.516                            | 0.175                 | 30        |
| Ba <sub>0.6</sub> K <sub>0.4</sub> Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> | 124 <sup>[129]</sup>                | 0.47 <sup>[129]</sup> | 187 <sup>[130]</sup>               | 0.44                             | 0.207                 | 38        |

## 2.6 EPC 在铁基超导中的普遍作用

有相关研究表明, EPC 在特定类型的铁基高温超导体中起着积极的作用, 特别是在单层体系中<sup>[24,69,84]</sup>。在这里, 我们考虑所有种类的铁基超导体。我们把已经被报道的各类最佳掺杂铁基超导体的  $T_c$  和  $\lambda_{A1g}$  共同画在图 2.14 中(具体值见表 2.2)。为了避免由于不同的实验方法带来的系统性差异, 我们主要总结利用时间分辨超快光谱获得的  $\lambda_{A1g}$  值 (包括时间分辨 ARPES, 用红色球和方块表示。包括我们实验得到的 3 个数据点以及[24,106,119,131-133]报道的结果), 以及理论结果<sup>[63,121,123-125,127,129]</sup> (用蓝色球体和方块表示)。请注意, 其中的一些数据点是由  $\lambda_{A1g} = \lambda(\Omega_{\log}^2/\Omega_{A1g}^2)$  关系得到。此外, 我们对 Fe<sub>1.05</sub>Te<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub> ( $T_c = 10$  K) 和 Fe<sub>1.01</sub>Te<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub> ( $T_c = 13.5$  K) 单晶进行了超快光谱实验, 采用了和文献[134]相同的实验条件, 得

到这两个样品的准粒子寿命分别为  $0.31 \pm 0.05$  ps 和  $0.27 \pm 0.05$  ps, 同样根据(2.5)式得到  $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$  和  $\text{Fe}_{1.01}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$  的  $\lambda_{A_{1g}}$  值分别为  $0.11 \pm 0.03$  和  $0.13 \pm 0.03$  (图 2.15)。此外, 我们还重新分析了文献[106]中块材 FeSe 的准粒子动力学数据, 通过对动力学去卷积, 确定快分量寿命为 2.04 ps, 进而将  $\lambda_{A_{1g}}$  值修正为 0.14。

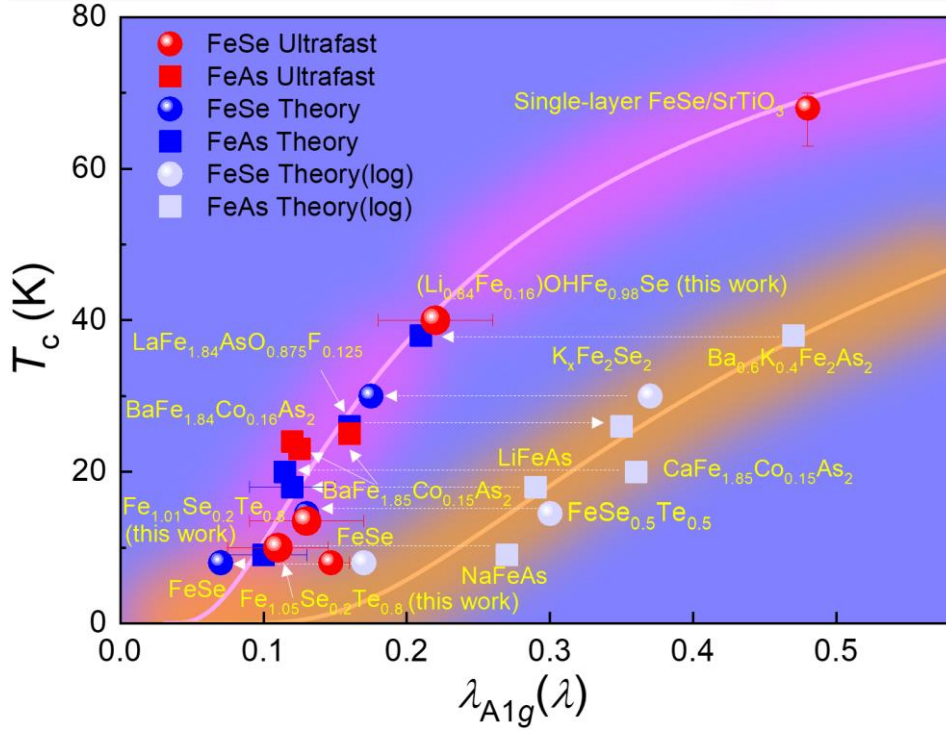


图 2.14 铁基超导体 EPC 强度与超导  $T_c$  呈正相关。红色球(方块): 基于超快光谱得到的 FeSe (FeAs)超导体的  $\lambda_{A_{1g}}$  (包括我们实验得到的 3 个数据点以及[24,106,119,131-133]报道的结果)。蓝色球(方块): 基于理论计算得到的 FeSe (FeAs)超导体的  $\lambda_{A_{1g}}$  [63,121,123-125,127,129]。浅灰色球(方块): 基于理论计算得到的 FeSe (FeAs)的  $\lambda$ 。粉色(橙色)曲线: Allen-Dynes 公式的修改版, 使用  $\lambda_{A_{1g}}(\lambda)$  和  $\Omega_{A_{1g}}(\Omega_{\log})$ 。白色虚线箭头: 表示从  $\lambda$  得到  $\lambda_{A_{1g}}$ , 反之亦然。

**Figure 2.14** Positive correlation between the EPC strength  $\lambda_{A_{1g}}(\lambda)$  and SC  $T_c$  in iron-based superconductors. Red spheres (squares): ultrafast spectroscopy results of FeSe (FeAs)-based superconductors [three data from this work,[24,106,119,131-133]]. Blue sphere (squares): retrieved theoretical calculation results of FeSe (FeAs)-based superconductors [63,121,123-125,127,129]. Light gray spheres (squares): theoretical results of  $\lambda$  for FeSe (FeAs)-based superconductors. Pink (orange) curve: ansatz modified version of Allen-Dynes formula using  $\lambda_{A_{1g}}(\lambda)$  and  $\Omega_{A_{1g}}(\Omega_{\log})$ . White dashed arrows: indications of retrieving  $\lambda_{A_{1g}}$  from  $\lambda$ , or vice versa.

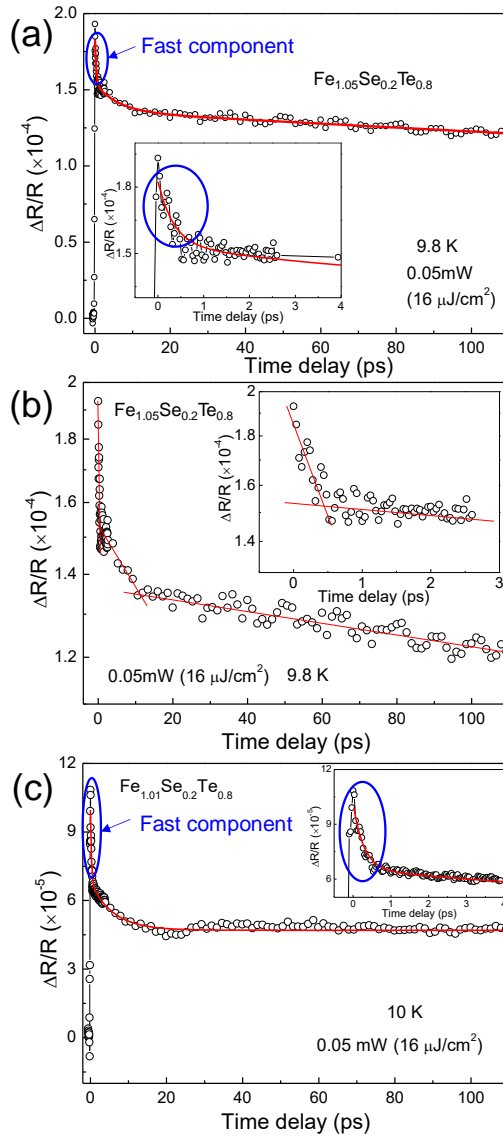


图 2.15 Fe<sub>1.05</sub>Te<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub> 和 Fe<sub>1.01</sub>Te<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub> 的超快动力学。(a) Fe<sub>1.05</sub>Te<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub> 在 9.8 K 时的扫描数据。(b) 相同数据的 y 轴对数图。红色实线为动力学多分量的引导线。(c) 10 K 时 Fe<sub>1.01</sub>Te<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub> 的扫描数据。(a) 和 (c) 中的红色实线为多指数函数拟合曲线。插图是放大视图。快分量用蓝色圆圈标记。

**Figure 2.15** Ultrafast dynamics of Fe<sub>1.05</sub>Te<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub> and Fe<sub>1.01</sub>Te<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub>. (a) The scanning trace of Fe<sub>1.05</sub>Te<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub> at 9.8 K. (b) The y-axis logarithmic scale plot of the same data shown in (a). The red solid lines are guides to the eyes for the multi-components of the dynamics. (c) The scanning trace of Fe<sub>1.01</sub>Te<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub> at 10 K. The red solid curves in (a) and (c) are fitted curves with multi-exponential functions. The inset figures are the corresponding zoom-in views. The fast components are marked by blue circles.

值得注意的是, 所有的数据点均位于图 2.14 中以粉色曲线为中心的紫色条纹区域内, 表明  $T_c$  与  $\lambda_{A_{1g}}$  呈正相关关系。粉色曲线是基于  $\lambda_{A_{1g}}$  和  $\Omega_{A_{1g}}$  的修改版的 Allen-Dynes 公式<sup>[120]</sup>, 其中  $\Omega_{A_{1g}}$  根据各类铁基超导体的声子频率平均取为  $176 \text{ cm}^{-1}$ :

$$T_c = \frac{1.5\Omega_{A_{1g}}}{1.2} \exp \left[ -\frac{1.04(1+6.5\lambda_{A_{1g}})}{6.5\lambda_{A_{1g}} - \mu^* (1+0.62 \times 6.5\lambda_{A_{1g}})} \right] \dots\dots\dots(2.14)$$

同样, 我们还可以将  $\lambda$  的理论结果也画在图 2.14 中(以浅灰色方块或球体表示), 这些数据点均位于一个以橙色曲线为中心的棕色条纹区域(基于  $\lambda$  和  $\Omega_{\log}$  的 Allen-Dynes 公式的另一个修改版), 其中  $\Omega_{\log}$  取为  $120 \text{ cm}^{-1}$ :

$$T_c = \frac{2.31\Omega_{\log}}{1.2} \exp \left[ -\frac{1.04(1+2.7\lambda)}{2.7\lambda - \mu^* (1+0.62 \times 2.7\lambda)} \right] \dots\dots\dots (2.15)$$

由于本文明确地区分了  $\lambda_{A_{1g}}$  和  $\lambda$ , 并且系统地考虑了各类铁基超导体的 EPC 强度, 因此我们可以利用现有的理论和实验结果, 建立铁基超导体的  $T_c$  和  $\lambda_{A_{1g}}$  之间的相关性。需要注意的是, 正相关的结果本身(而不是 Allen-Dynes 公式的细节)是最重要的发现。对 Allen-Dynes 公式的修正可以归因于不同实验方法之间复杂的系统性误差。例如, 基于非平衡激发态光载流子弛豫的实验结果与基于平衡基态电子隧穿的结果之间可能存在系统性差异。

表 2.2 图 2.14 中铁基超导体的  $T_c$  和  $\lambda_{A_{1g}}$  的值

Table 2.2 The  $T_c$  and  $\lambda_{A_{1g}}$  values of iron-based superconductors in Fig. 2.14

| Superconductors   | $T_c$ (K)             | $\lambda_{A_{1g}}$            |
|---|-----------------------|-------------------------------|
| Bulk FeSe   | 8 <sup>[51]</sup>     | 0.07 <small>提取自[63]</small>   |
| Bulk FeSe   | 8 <sup>[51]</sup>     | 0.14 <small>提取自[106]</small>  |
| NaFeAs  | 9 <sup>[57]</sup>     | 0.1 <small>提取自[121]</small>   |
| Fe <sub>1.05</sub> Se <sub>0.2</sub> Te <sub>0.8</sub>  | 10                    | 0.11 ± 0.03                   |
| Fe <sub>1.01</sub> Se <sub>0.2</sub> Te <sub>0.8</sub>  | 13.5                  | 0.13 ± 0.03                   |
| FeSe <sub>0.5</sub> Te <sub>0.5</sub>                   | 14.5 <sup>[135]</sup> | 0.13 <small>提取自[123]</small>  |
| LiFeAs  | 18 <sup>[52]</sup>    | 0.12 <small>提取自[121]</small>  |
| CaFe <sub>1.85</sub> Co <sub>0.15</sub> As <sub>2</sub> | 20 <sup>[125]</sup>   | 0.115 <small>提取自[125]</small> |
| BaFe <sub>1.85</sub> Co <sub>0.15</sub> As <sub>2</sub> | 23 <sup>[133]</sup>   | 0.125 <sup>[133]</sup>        |

|  |                           |                            |   |
|--|---------------------------|----------------------------|---|
| <b>BaFe<sub>1.84</sub>Co<sub>0.16</sub>As<sub>2</sub></b>          | 24 <sup>[119]</sup>       | 0.12 <sup>[119]</sup>      | — |
| <b>BaFe<sub>1.85</sub>Co<sub>0.15</sub>As<sub>2</sub></b>          | 25 <sup>[131]</sup>       | 0.16 <sup>[131]</sup>      | — |
| <b>LaFe<sub>1.85</sub>AsO<sub>0.875</sub>F<sub>0.125</sub></b>     | 26 <sup>[49]</sup>        | 0.16 <sup>[124]</sup>      | — |
| <b>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub></b>                   | 30 <sup>[105]</sup>       | 0.175 <sup>提取自 [127]</sup> | — |
| <b>Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub></b> | 38 <sup>[50]</sup>        | 0.21 <sup>提取自 [129]</sup>  | — |
| <b>(Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se</b>   | 39.7 ± 0.5                | 0.22 ± 0.04                | — |
| <b>1UC FeSe/SrTiO<sub>3</sub></b>                                  | 68(-5/+2) <sup>[24]</sup> | 0.48 <sup>[24]</sup>       | — |

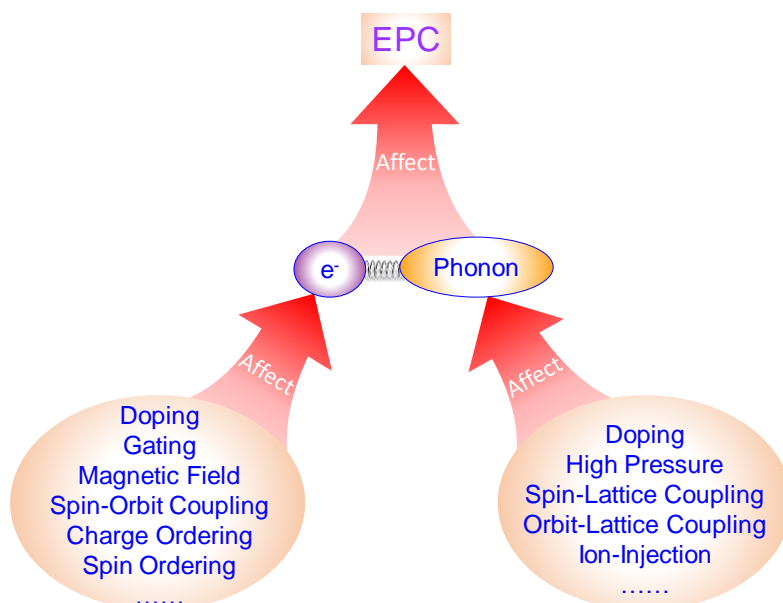


图 2.16 电子状态、声子或同时的改变都会影响 EPC。电子态会受掺杂、偏压、磁场、自旋序、电荷序、自旋轨道耦合等因素的影响；掺杂、高压、自旋晶格耦合、轨道-晶格耦合、离子注入等因素都会对声子产生影响。

**Figure 2.16** The EPC can be affected by modifications in the electronic states, phonons, or both. The electronic states can be affected by doping, gating, magnetic field, spin ordering, charge ordering, spin-orbit coupling, etc.; the phonons can be affected by doping, high pressure, spin-lattice coupling, orbit-lattice coupling, ion injection, etc.

值得注意的是，体超导体、单层超导体和插层铁基超导体都服从这两种 Allen-Dynes 公式；FeSe 和 FeAs 超导体也遵循同样的关系（图 2.14）。这一结果强烈地表明，所有类型的铁基超导体可能具有共同的超导起源，在这之中 EPC 发挥着普遍的作用。我们推测，铁基超导体中的 EPC 可能和传统的 EPC 存在区别。此外，我们并不排除其他相互作用对超导机理起的作用（例如，自旋相互作用）。

用或电荷调制可能通过修改电子态或声子影响 EPC) (图 2.16)。如图 2.16 所示, 各种类型的激发态、相互作用、或扰动都可能会影响电子态或声子, 或两者皆有。每一种都会导致 EPC 强度的改变。因此, 它们也可能以间接的方式通过影响 EPC 强度来影响超导  $T_c$ 。因此, 在排除声子作为配对胶水之前, 最好先仔细研究 EPC。

铁基超导体的机理研究方面, 有许多的实验和理论研究更倾向于认为自旋涨落是铁基超导的起因, 例如  $s^{\pm}$  配对模型建议自旋涨落作为库伯对配对胶水<sup>[77,78]</sup>, 不同铁基超导体中玻色模能量与超导  $T_c$  成正相关<sup>[136]</sup>, 中子自旋共振峰能量与  $T_c$  正相关等。这些实验研究都体现了自旋涨落和超导转变温度的联系, 并不能用传统超导体中的 BCS 理论来解释。然而, 并不乏一些支持相反结论的实验证据<sup>[137]</sup>。而且, 在实验中如果只观察自旋涨落随样品的变化, 而没有观察电声子耦合强度的变化就排除电声子耦合的作用, 显然是不够严谨的。例如, 在某些强关联体系中具有很强的自旋-晶格相互作用<sup>[2,83]</sup>, 磁涨落的变化很有可能导致电声子耦合强度的变化, 使得超导  $T_c$  被间接影响。目前看来, 这种可能性是完全存在的。

需要强调的是, 我们测量的不太可能是其他类型的电子-玻色子耦合(或它们的总和), 原因包括: (1) 在我们的实验中, 我们没有使用圆偏振光 pump-probe 构型, 而这种构型是研究磁性或自旋相关动力学经常需要的; (2) 声子和其他配对胶水的准粒子寿命有很大的不同, 这可以在我们的时间分辨测量中被区分出来。而我们只观察到一个快分量, 结合 fluence 依赖实验可以确定, 该快分量只能是由 EPC 引起的; (3) 快分量在磁转变温度以上 (一般小于 160 K) 至室温都存在, 且整个温度范围内无明显变化。

## 2.7 小结

通过时间分辨近红外 pump-probe 方法, 我们系统地研究了铁基超导体  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的超快动力学。我们在  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  样品中观察到了两个动力学分量, 其中快分量对应于电声子耦合, 慢分量对应于声子-声子散射。在温度达到 40 K 时, 慢分量的幅度迅速减小, 同时寿命出现了发散, 这是典型的发生超导转变时准粒子弛豫的声子瓶颈现象。利用 RT 模型拟合慢分量的幅度和寿命, 我们得到了  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的超导转变温度为  $39.7 \pm 0.5$

K, 超导能隙  $\Delta(0) = 14.3 \pm 1.2$  meV。同时, 根据高 fluence 下的电子动力学, 我们得到了(Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 的 EPC 强度为  $\lambda_{A1g} = 0.22 \pm 0.04$ 。我们首次区分了长期以来被混淆的两种 EPC 强度的定义  $\lambda$  和  $\lambda_{A1g}$ 。通过比较各类铁基超导体的 EPC 强度和超导  $T_c$ , 我们发现在铁基超导体中二者普遍呈正相关, 我们的研究结果表明电声子耦合可能在铁基超导中扮演着重要的角色。

## 第 3 章 Weyl 半金属 TaAs 的准粒子动力学及电声子耦合研究

### 3.1 相关介绍

Weyl 半金属作为新型量子材料，表现出了许多独特的拓扑性质，如手性磁效应<sup>[138]</sup>、费米弧表面态<sup>[12]</sup>、光电流（图 3.1）<sup>[139]</sup>等。其中，TaAs 是一种典型的非磁性 Weyl 半金属，它在大气中可以稳定存在，并在动量空间中具有 12 对分开的、具有相反手性的 Weyl 点<sup>[140]</sup>。因为 TaAs 非磁性的特点，其电子结构可以被 ARPES 测量<sup>[11]</sup>。输运和红外光谱研究表明，TaAs 的电子性质在 5-300 K 范围内没有出现突变。TaAs 的红外光谱研究表明 TaAs 的光电导率具有窄的 Drude 响应和对频率的明显线性依赖关系，且 Drude 谱重与温度呈  $T^2$  关系<sup>[141]</sup>。二次谐波研究还表明 TaAs 具有极大的二阶非线性系数<sup>[142]</sup>。然而，目前对 TaAs 的研究主要集中在其基态性质上。对于 TaAs 的激发态性质，特别是它的动力学性质，相关研究仍然很少<sup>[143]</sup>。利用超快光谱，人们研究了拓扑半金属的超快动力学，例如室温下的准粒子动力学<sup>[143]</sup>、相干态光学支声子<sup>[144]</sup>和激光脉冲诱导的拓扑相变<sup>[145]</sup>。然而，目前对 TaAs 中变温准粒子动力学和低温下 EPC 的研究仍然很少，对其激发态的认识十分缺乏。

既然拓扑半金属 TaAs 的基态结构目前已经清楚，那么其特殊的拓扑性质是否会在准粒子动力学上有所体现呢？是否和其它的强关联系统具有可比性呢？其弛豫过程是否还能反映 EPC 呢？为了解决上述问题，我们采用时间分辨 pump-probe 超快光谱方法研究了拓扑 Weyl 半金属 TaAs。我们发现，TaAs 的动力学由两个寿命分别为 0.48 ps 和 250 ps 的分量组成。我们分别研究了动力学随温度和 pump fluence 的依赖关系，获得了 TaAs 的 EPC 强度信息  $\lambda \langle \Omega^3 \rangle / \langle \Omega \rangle^2 \approx 5.2 \text{ ps}^{-1}$ ，并且还在中等激发功率密度区间内细致研究了快分量寿命与激发功率密度的关系。此外，我们还通过偏振依赖实验观察到了面内各向同性的超快动力学响应<sup>[146]</sup>。

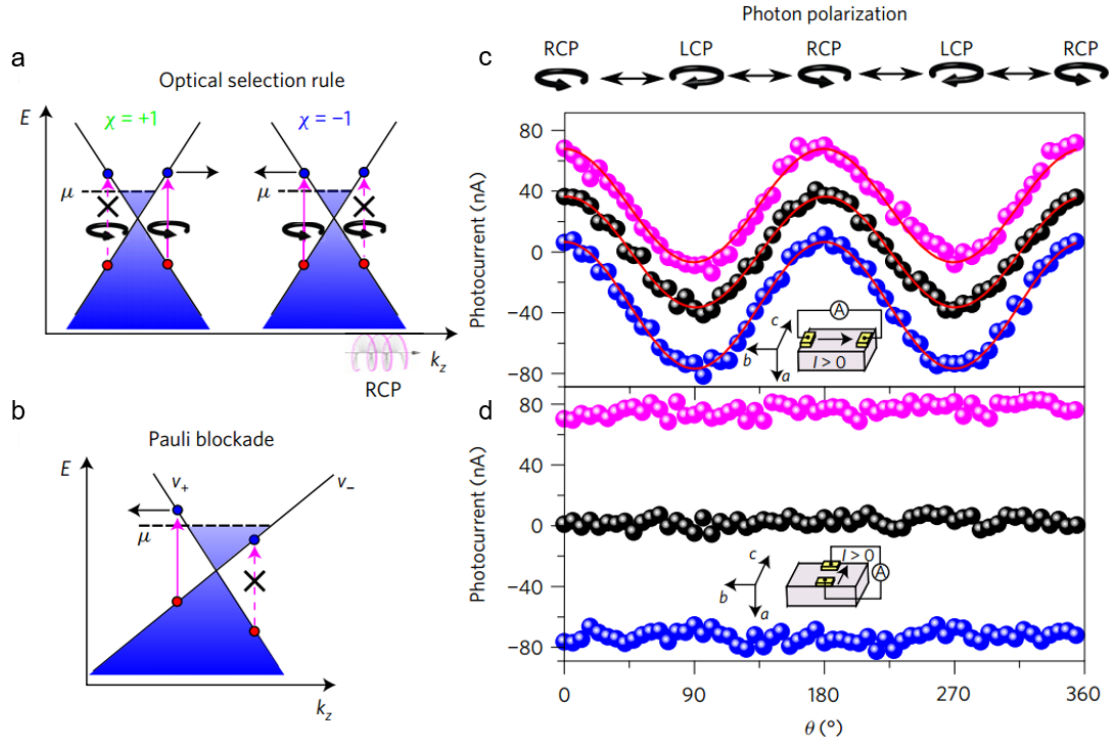


图 3.1 TaAs 单晶中探测到的光电流信号以及相应的物理原理图<sup>[139]</sup>。

**Figure 3.1** The detected photocurrent in TaAs single crystal and corresponding schematic diagram of physical principles<sup>[139]</sup>.

### 3.2 实验设置及样品表征

在我们的实验中，我们使用了中心波长为 800 nm、脉冲宽度为 70 fs、重复频率为 250 kHz 的超快脉冲激光。pump 光经过偏硼酸钡晶体倍频，其光子能量为 3.1 eV，而 probe 光能量保持在 1.55 eV。需要注意的是，本实验中采用了双波长构型，因为双波长构型可以更好地过滤探测器接收的杂散 pump 光以提高信噪比（单色波长滤光使用偏振片，过滤光相对强度不低于  $10^{-4}$ ，而双波长构型使用的滤波片很容易降低到  $10^{-6}$  以下）。pump 光和 probe 光同时聚焦并重合在样品表面，聚焦后的光斑直径分别为 74 和 70  $\mu\text{m}$ （此处采用  $1/e^2$  强度直径定义，即光斑中心点到相对强度降低至  $1/e^2$  处的距离作为半径），由光束质量分析仪精确测得。probe 光在到达样品之前，从中额外分出了一束参考光。从样品表面反射的 probe 光和参考光被平衡探测器的两个进光口分别收集，通过内部差分电路将信号相减，用以压制激光功率涨落引起的噪声。

我们的实验包括三个部分：温度依赖实验, pump fluence 依赖实验, 以及 probe 偏振角度依赖实验。在温度依赖和 probe 偏振角度依赖实验中, pump fluence 维持在  $171 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ; 功率依赖实验中, pump fluence 从  $17.1$  到  $342 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  变化。在整个实验过程中, probe fluence 保持在  $4.8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。

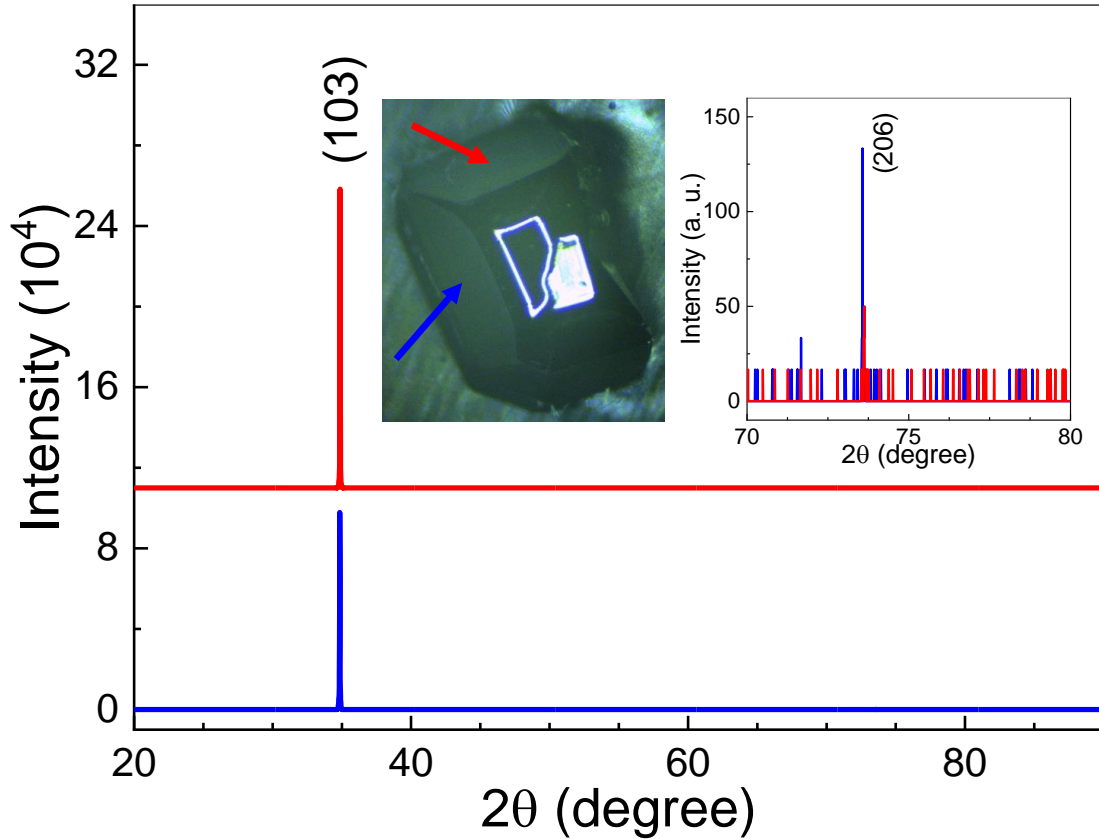


图 3.2 TaAs 单晶样品的 XRD 图样。左插图：红色和蓝色箭头分别表示测量的样品表面。白亮区域为光照反射。我们实验测量的区域是其左侧黑色晶面。右插图：(206)衍射峰放大图。

**Figure 3.2** XRD pattern of our TaAs single crystal. Left inset: the red and blue arrows mark the measured sample surfaces, respectively. The white area on the sample surface is due to the reflection of the illumination. We probe the darker area enclosed by a closed white edge. Right inset: zoom-in view of (206) facet diffraction peaks.

我们的 TaAs 单晶大小约为  $1 \times 1 \times 1.5 \text{ mm}^2$ , 采用化学气象沉积法生长而成, 其空间群为  $I4_1md$ , 无中心反演对称性(图 3.3(a)插图)。其单胞  $ab$  轴长度为  $3.43 \text{ \AA}$ ,  $c$  轴为  $11.64 \text{ \AA}$ 。在光学显微镜下可以观察到各个规则的晶面。为了得到非常平整的样品表面, 我们将 TaAs 单晶的顶面进行了抛光。为了鉴定 TaAs 的晶面

指数，我们对 TaAs 样品进行了 X 射线衍射(XRD)测量。由于样品的顶面轻微抛光过，不具有原子级平整度，而且面积也很小，难以获得明显的 XRD 信号。我们选取了两个面积较大的侧面（如图 3.2 插图所示，用蓝色和红色箭头标出）。图 3.2 中显示了两个晶面的 XRD 谱，两条曲线均在 35 度左右存在一个很强的尖峰，74 度附近也均出现了一个较弱的衍射峰。通过与标准卡片以及已发表文献的对比<sup>[147]</sup>，我们确定这两个表面为(103)和(013)晶面。根据单晶样品的外形以及对称性，我们可以确定进行实验的顶面为(001)面。

### 3.3 温度依赖的动力学

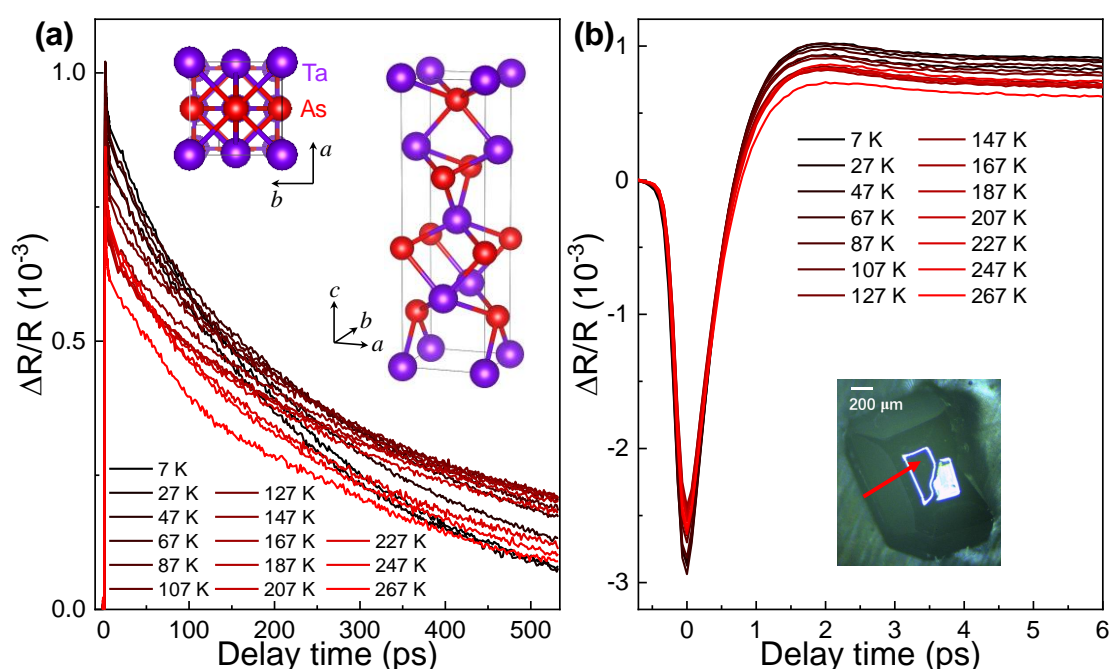


图 3.3 不同温度下 TaAs 的准粒子动力学。(a) 不同温度下 TaAs 的相对差分反射率。插图：TaAs 的晶体结构示意图。(b) 动力学过程最初部分的放大图。插图：TaAs 单晶样品的光学显微照片。

**Figure 3.3** The QP dynamics of TaAs at different temperatures. (a) Relative differential reflectivity of TaAs at different temperatures. Inset: schematic crystal structure of TaAs. (b) Zoom-in view of the scanning traces of the initial dynamics. Inset: optical microscope image of our TaAs single crystal.

我们首先测量了 TaAs 温度依赖的时间分辨超快动力学，结果如图 3.3 所示。当激发光脉冲到达样品表面（即时间零点）时，瞬时的差分反射率( $\Delta R/R$ )突然减

少, 继而在 2 ps 的时间范围内迅速增加并变为正数, 随后出现了一个很长寿命的弛豫过程。由此可以看出, 动力学过程主要包含两个动力学分量。此外, 在准粒子动力学上还叠加了一个小的振荡, 我们把它归结于 TaAs 中的相干态声学支声子。总的来说, 在实验的温度范围内, 准粒子动力学没有表现出显著的变化。这一结果也表明 TaAs 在测量的温度区间内没有发生相变。

在上一章我们提到, 准粒子动力学的弛豫过程可以用  $e$  指数来描述。但是由于激光脉冲在时域内是有限的高斯包络, 而非理想的  $\delta$  函数, 当脉冲宽度和动力学特征时间相比不能忽略时, 就必须考虑激发的卷积效果, 需要用带卷积的函数进行拟合。我们将扫描到的动力学轨迹用如下带卷积的双  $e$  指数函数进行拟合:

$$f(t) = \left[ A_{fast} \exp(t / \tau_{fast}) + A_{slow} \exp(t / \tau_{slow}) + A_{ph} \exp(t / \tau_{ph}) \cos(\omega t + \varphi) + A_0 \right] \otimes \left[ \frac{1}{\tau_{res} \sqrt{\pi}} \exp(-(t / \tau_{res})^2) \right] \quad (3.1)$$

式中第一个中括号内分别包含快分量、慢分量、以及声子振荡分量。而

$\frac{1}{\tau_{res} \sqrt{\pi}} \exp(-(t / \tau_{res})^2)$  则是高斯响应函数, 这一项一般是由 pump 和 probe 光的时域脉宽引起的。我们的拟合结果与实验数据符合得非常好 (图 3.4(a) 的小图)。

变温动力学的拟合结果如图 3.4 所示, 在这里我们主要关注电子动力学分量。可以看到, 快分量的幅度  $A_{fast}$  随着温度的升高略有下降; 其寿命  $\tau_{fast}$  在 100 K 以下基本不变, 在温度高于 100 K 时略有增加。从图 3.4(c) 可以看出, 随着温度的升高, 慢分量幅度先减小, 然后趋于稳定。在图 3.4(d) 中可以看到, 慢分量的寿命在整个温度范围几乎是常数。通常, 快分量主要反映电声子散射<sup>[41]</sup>, 慢分量主要表现声子-声子散射。有趣的是, 在我们的实验中, 动力学慢分量的寿命很长, 达到了 250 ps 左右, 比其他许多材料要大出近一个数量级<sup>[148]</sup>。这种长寿命的声子-声子散射表明 TaAs 中的声子模式具有很长的寿命。根据我们的实验结果, 我们预期在拉曼散射实验中声子峰会十分尖锐, 这一点也与之前的拉曼研究报道相符合<sup>[149]</sup>。

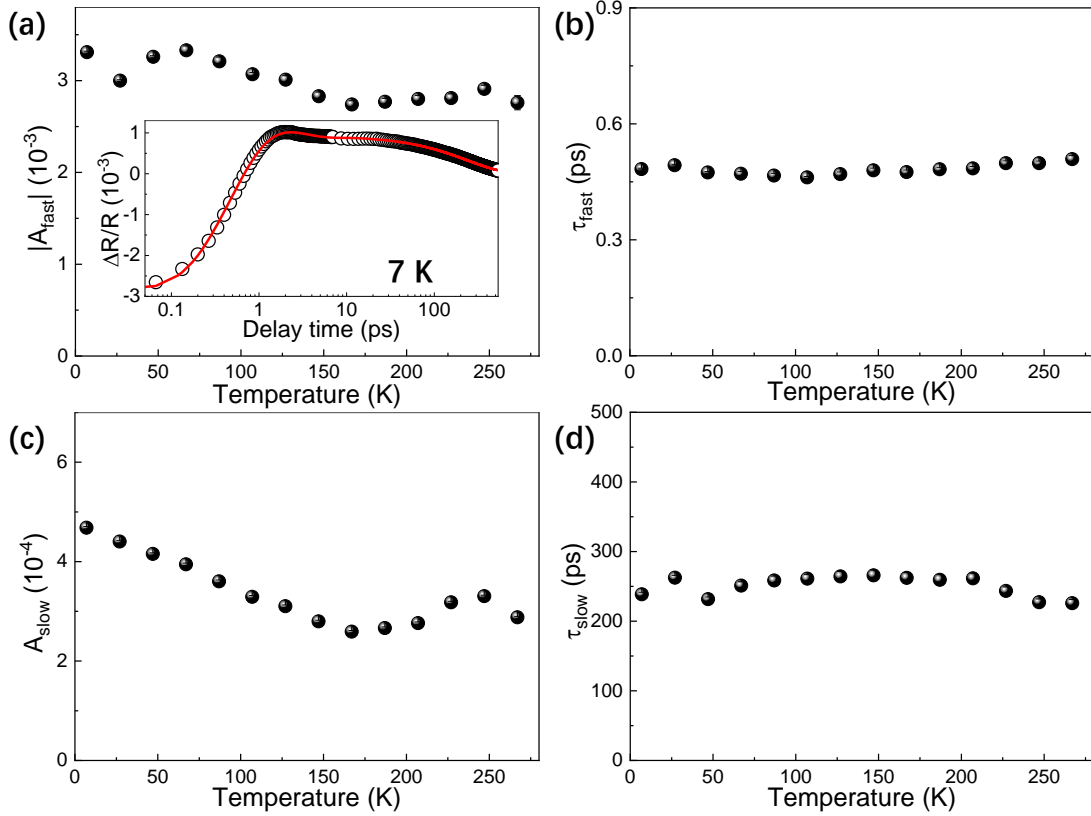


图 3.4 两个动力学分量的幅度和寿命的温度依赖。通过对图 3.3 中的数据进行了拟合而得到。(a)  $A_{\text{fast}}$ , (b)  $\tau_{\text{fast}}$ , (c)  $A_{\text{slow}}$ , and (d)  $\tau_{\text{slow}}$ 。插图: 7 K 的扫描数据以及拟合曲线。

**Figure 3.4** Temperature dependence of the amplitudes and lifetimes of the two components. They are obtained by fitting the data in Fig. 3.3. (a)  $A_{\text{fast}}$ , (b)  $\tau_{\text{fast}}$ , (c)  $A_{\text{slow}}$ , and (d)  $\tau_{\text{slow}}$ . Inset: scanning trace at 7 K and the corresponding fitting curve.

### 3.4 Fluence 依赖的动力学

我们还进行了 7 K 下的 pump fluence 依赖实验，其归一化（相对于时间零点处的值）的结果如图 3.5 所示。可以看到，随着 pump fluence 的增加，快分量动力学过程变慢，慢分量也出现了相同的趋势，而  $t=0$  之前的上升沿几乎没有变化。在图 3.5(b) 的插图中，我们展示了  $|\Delta R/R|_{\text{max}}$  的 pump fluence 依赖，可以看到  $|\Delta R/R|_{\text{max}}$  与 pump fluence 存在一个明显的正比例关系，并且在达到  $257 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  时开始偏离，出现饱和现象。相比之下，其它的一些强关联体系的饱和 fluence 阈值只有  $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  及以下的量级<sup>[111]</sup>。这一点在很大程度上是由于我们的激光系统具有相对较低的重复频率（250 kHz）。在 fluence 相同时，重复频率越高，激光功率也就越高，热效应就越明显，从而更容易导致饱和现象<sup>[112]</sup>。

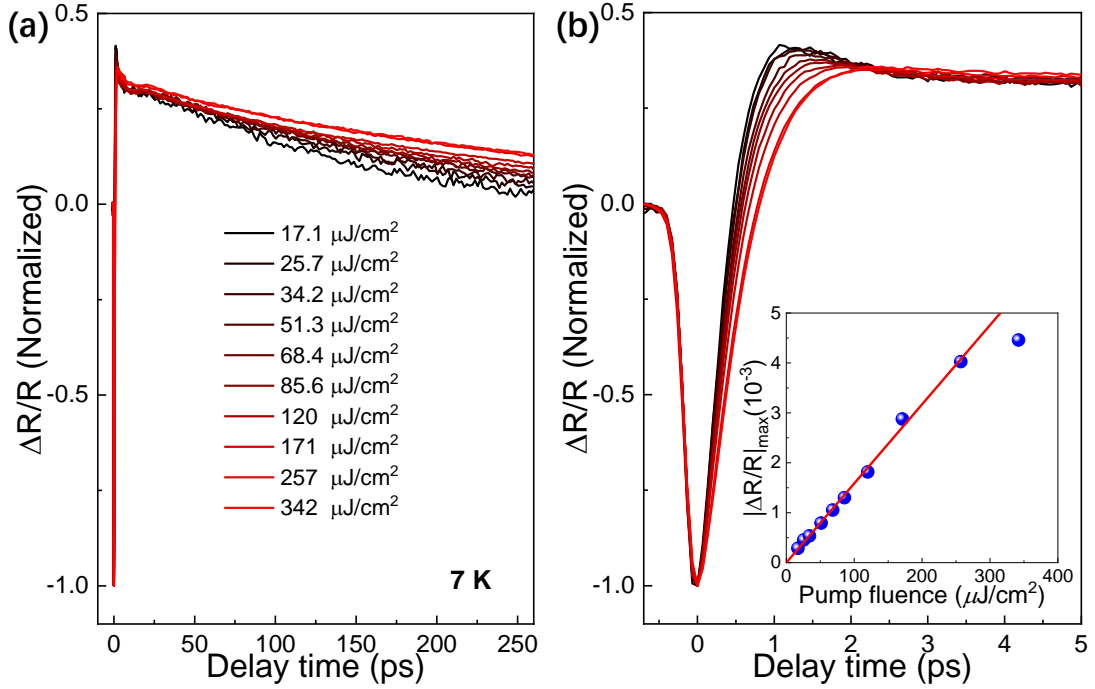


图 3.5 7 K 下超快动力学的 pump fluence 依赖。(a) 不同 pump fluence 的归一化扫描轨迹。(b)为(a)图的放大。插图： $|\Delta R/R|_{\text{max}}$  的 pump fluence 依赖，红线为线性拟合。曲线的颜色变化(从黑色到红色)表示 pump fluence 的增加。

**Figure 3.5** Pump fluence dependence of the ultrafast dynamics at 7 K. (a) Normalized  $\Delta R/R$  scanning traces under various fluence excitations. (b) Zoom-in view of the scanning traces in (a). Inset: pump fluence dependence of  $|\Delta R/R|_{\text{max}}$ , where the red line is a linear fitting. Color change (from black to red) marks the increasing pump fluence.

我们同样使用(3.1)式拟合 pump fluence 依赖的动力学曲线，并得到了快、慢分量的幅度和寿命的 pump fluence 依赖关系，如图 3.6 所示。随着 fluence 的增大，两个分量的幅度均线性增大，这一结果也验证了我们之前观察到的差分反射率信号与准粒子密度成正比的事实。在整个 pump fluence 范围内，快分量和慢分量的寿命均随 fluence 增加而增加，但后者的功率依赖要弱得多。从图 3.6(d)可以看出，在较高的 fluence 下，声子-声子散射速率几乎是恒定的。

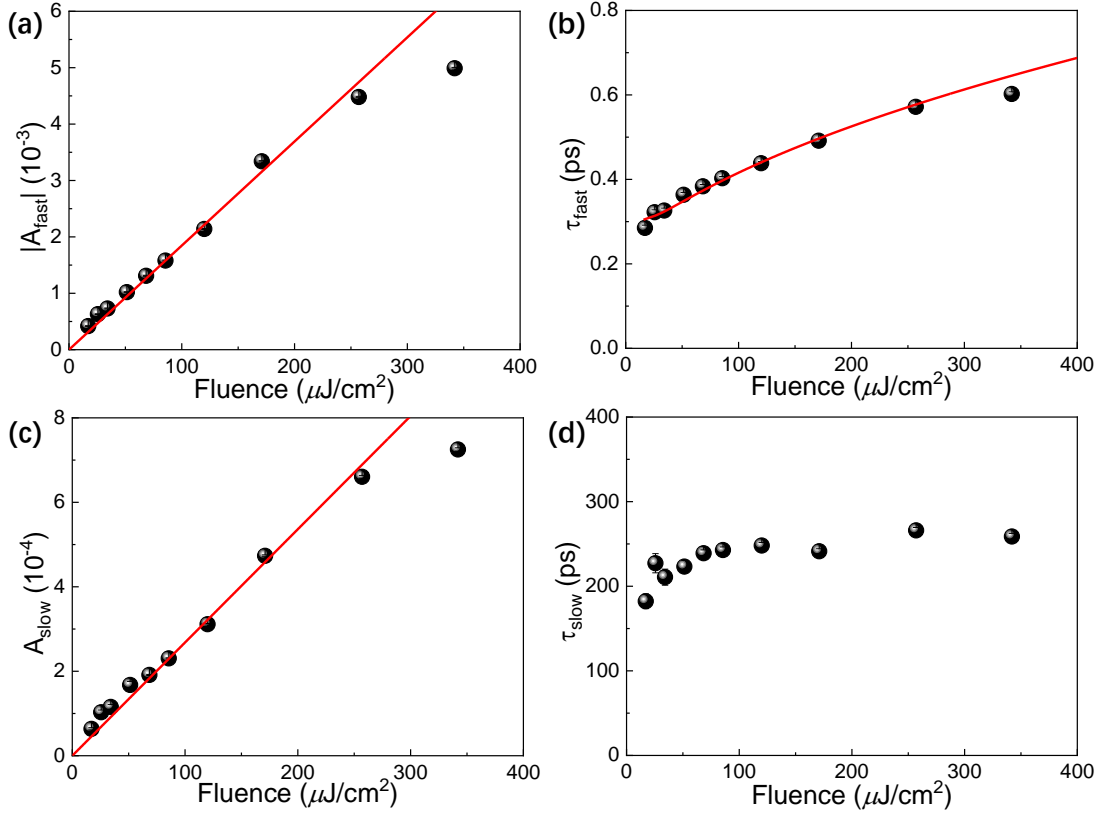


图 3.6 7 K 下快分量和慢分量的 pump fluence 依赖。(a)  $A_{\text{fast}}$ , (b)  $\tau_{\text{fast}}$ , (c)  $A_{\text{slow}}$ , (d)  $\tau_{\text{slow}}$ 。(a)和 (c)中的红实线: 数据线性拟合, 不包括 342  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  的数据点。(b)中的实线: 使用公式 (3.11)的拟合结果。

**Figure 3.6** Pump fluence dependence of the fast and slow components at 7 K. (a)  $A_{\text{fast}}$ , (b)  $\tau_{\text{fast}}$ , (c)  $A_{\text{slow}}$ , and (d)  $\tau_{\text{slow}}$ . Red solid lines in (a)&(c): linear fitting of data, excluding the point at 342  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Red solid curve in (b): fitting result using Eq. (3.11).

接下来, 我们对图 3.6 (b)中的数据进行定量分析, 希望能够获得有关 EPC 强度的信息。我们在背景介绍和上一章里已经提到, 在时间分辨超快光谱中, 快分量通常是由于激发态准粒子与声子之间的散射引起的, 这一过程通常需要几百飞秒的时间。在实验过程中, 由于我们使用的 pump fluence 不够高, 没有达到 Allen 模型中估算 EPC 的前置条件, 使用公式 ( $1/\tau = 3\hbar\lambda\langle\Omega^2\rangle/\pi k_B T_e$ ) 计算得到的  $\lambda$  的值误差会很大 (该常用关系只在  $T_e \gg \theta_D$  时有效, 其中  $\theta_D$  是德拜温度, TaAs 的德拜温度  $\theta_D = 352 \text{ K}$ <sup>[147]</sup>。要达到  $T_e \gg \theta_D$ , 一般来说需要使 pump fluence 在  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  以上)。为了克服这个问题, 我们从<sup>[41]</sup>中的原始方程出发, 细致地探讨中

等 fluence 情形下（一般地，大于  $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  被认为是高 fluence，小于  $1 \mu\text{J} / \text{cm}^2$  被认为是低 fluence）准粒子弛豫和 EPC 强度的关系。

在唯象图像下，pump 激光脉冲将准粒子激发到激发态，使得激发态电子温度  $T_e$  远高于晶格温度  $T_L$ 。之后激发态准粒子将能量( $E = 1/2\gamma T_e^2$ )传递给声子，与原子发生能量交换。最后，这些激发态准粒子释放全部的额外能量并弛豫回基态。我们有

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial t} &= \frac{\partial(\frac{1}{2}\gamma T_e^2)}{\partial t} = \gamma T_e \frac{\partial T_e}{\partial t} \\ &= 2\pi N_c N(\varepsilon_F) \int_0^\infty d\Omega \alpha^2 F(\Omega) (\hbar\Omega)^2 [N(\Omega, T_L) - N(\Omega, T_e)] \quad \dots\dots\dots(3.2) \\ &= \pi N_c N(\varepsilon_F) \int_0^\infty 2d\Omega \alpha^2 F(\Omega) (\hbar\Omega)^2 \left[ \frac{1}{e^{\hbar\Omega/k_B T_L} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar\Omega/k_B T_e} - 1} \right] \end{aligned}$$

其中  $N_c$  为样品中的晶胞数量， $N(\varepsilon_F)$  为每个原胞中两个自旋在费米面处总的态密度， $\Omega$  代表声子频率， $\alpha^2 F(\Omega)$  为电声子耦合谱函数， $\gamma$  为电子比热系数

$$\gamma = \pi^2 N_c N(\varepsilon_F) k_B^2 / 3 \quad \dots\dots\dots(3.3)$$

对于 EPC 耦合谱函数，有

$$\int_0^\infty 2d\Omega \frac{\alpha^2 F(\Omega)}{\Omega} \Omega^n = \lambda \langle \Omega^n \rangle \quad \dots\dots\dots(3.4)$$

因此，如果将(3.4)式代入(3.2)式并近似认为

$$\frac{1}{e^{\hbar\Omega/k_B T_L} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar\Omega/k_B T_e} - 1} \approx \left\langle \frac{1}{e^{\hbar\Omega/k_B T_L} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar\Omega/k_B T_e} - 1} \right\rangle \approx \left[ \frac{1}{e^{\hbar\langle\Omega\rangle/k_B T_L} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar\langle\Omega\rangle/k_B T_e} - 1} \right] \quad (3.5)$$

可以有

$$\begin{aligned} \gamma T_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &\approx \pi N_c N(\varepsilon_F) \left( \int_0^\infty 2d\Omega \alpha^2 F(\Omega) / \Omega \cdot \hbar^2 \Omega^3 \right) \left\langle \frac{1}{e^{\hbar\Omega/k_B T_L} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar\Omega/k_B T_e} - 1} \right\rangle \quad \dots\dots\dots(3.6) \\ &\approx \pi N_c N(\varepsilon_F) \lambda \hbar^2 \langle \Omega^3 \rangle \left[ \frac{1}{e^{\hbar\langle\Omega\rangle/k_B T_L} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar\langle\Omega\rangle/k_B T_e} - 1} \right] \end{aligned}$$

其中  $\langle \Omega \rangle$  为平均声子频率。

另一方面，电子热弛豫速率  $\gamma_T = -\frac{1}{T_e - T_L} \frac{\partial T_e}{\partial t}$ 。根据(3.6)式，我们可以得到

$$\gamma_T = \frac{\pi N_c N(\varepsilon_F) \lambda \langle \Omega^3 \rangle \hbar^2}{\gamma T_e (T_e - T_L)} \left[ \frac{1}{e^{\hbar\langle\Omega\rangle/k_B T_e} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar\langle\Omega\rangle/k_B T_L} - 1} \right] \quad \dots\dots\dots(3.7)$$

对于中等 fluence 范围,  $T_e$  一般能达到 100 K 量级, 因此  $T_e \gg T_L$ ,  $T_e - T_L \approx T_e$ . 结合(3.3)式和(3.7)式, 我们得到

$$\gamma_T \approx \frac{3\lambda \langle \Omega^3 \rangle \hbar^2}{\pi k_B^2 T_e^2} \left[ \frac{1}{e^{\hbar \langle \Omega \rangle / k_B T_e} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar \langle \Omega \rangle / k_B T_L} - 1} \right] \dots\dots\dots(3.8)$$

激发态准粒子寿命  $\tau_{fast}$  是热弛豫速率  $\gamma_T$  的倒数。因此, 我们可以得到

$$\tau_{fast} = 1/\gamma_T = \frac{1}{\frac{3\lambda \langle \Omega^3 \rangle \hbar^2}{\pi k_B^2 T_e^2} \left[ \frac{1}{e^{\hbar \langle \Omega \rangle / k_B T_e} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar \langle \Omega \rangle / k_B T_L} - 1} \right]} \dots\dots\dots(3.9)$$

Fluence 为  $F$  的 pump 光的能量以转化率  $c$  转移到激发态准粒子中, 该过程发生在一个穿透深度  $l$  内, 导致电子能量从  $\frac{1}{2}\gamma T_L^2$  增加到  $\frac{1}{2}\gamma T_e^2$ 。于是我们有

$$cF/l = \frac{1}{2}\gamma(T_e^2 - T_L^2) \approx \frac{1}{2}\gamma T_e^2 \dots\dots\dots(3.10)$$

通过定义系数  $a = \sqrt{2c/\gamma l}$ , (3.10)式可以简化为

$$T_e = a\sqrt{F} \dots\dots\dots(3.11)$$

结合(3.9)式和(3.11)式, 我们最终得到

$$\tau_{fast} = \frac{1}{\frac{3\lambda \langle \Omega^3 \rangle \hbar^2}{\pi k_B^2 a^2 F} \left[ \frac{1}{e^{\hbar \langle \Omega \rangle / k_B a \sqrt{F}} - 1} - \frac{1}{e^{\hbar \langle \Omega \rangle / k_B T_L} - 1} \right]} \dots\dots\dots(3.12)$$

式中  $F$  是 pump fluence,  $\Omega$  是声子频率,  $a$  为拟合参数。利用(3.12)式, 图 3.6(b)中的  $\tau_{fast}$  可以拟合得非常好(图 3.6(b)中的红色曲线)。通过拟合我们得到了 TaAs 的 EPC 强度信息  $\lambda \langle \Omega^3 \rangle / \langle \Omega \rangle^2 \approx 5.2 \text{ ps}^{-1}$ , 如果近似认为  $\langle \Omega^3 \rangle \approx \langle \Omega \rangle^2 \langle \Omega \rangle$ , 并且将声子平均频率近似取为  $A_1$  或  $B_{1(1)}$  的频率, 那么我们可以得到名义的 EPC 强度  $\lambda_{A_1} = 0.11$ ,  $\lambda_{B_{1(1)}} = 0.16$ 。需要注意的是, (3.12)式也有适用范围, 必须在低温以及 fluence 适中的条件下使用。

### 3.5 偏振依赖的动力学

此外, 我们还研究了超快动力学的面内偏振依赖特性。我们测量了不同 probe 光偏振角度下超快动力学的响应过程。我们固定 pump 光的偏振方向不变, 改变探测光的偏振方向。相应的  $\Delta R/R$  扫描轨迹如图 3.7 所示, 动力学曲线在误差范围内几乎重合。  $|\Delta R/R|_{max}$  的值在不同的偏振角度下几乎不变, 尽管在  $60^\circ$  时存在

细微的变化。这表明，在我们选择的实验条件下，TaAs 在  $ab$  平面内的超快动力学响应几乎是各向同性的，尽管有其它实验方法表明 TaAs 的电子结构在  $ab$  面内存在一定的各向异性。

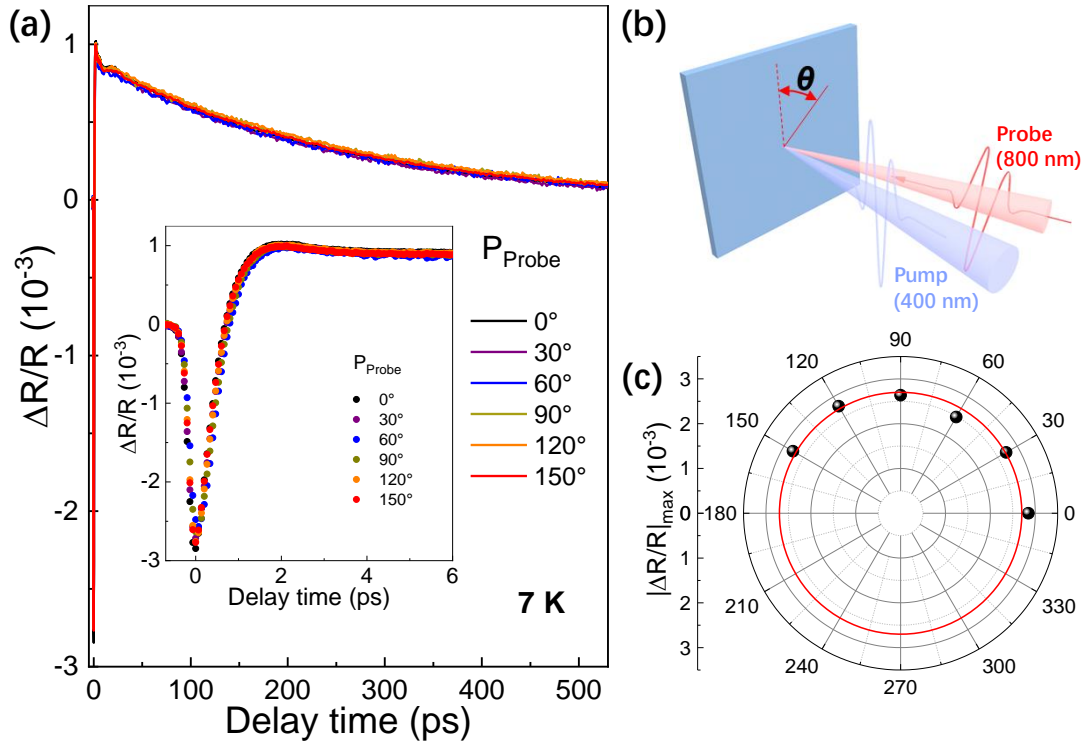


图 3.7 偏振依赖的超快动力学。(a) 面内的角分辨超快动力学测量，其中探测光的偏振角为  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ , 以及  $150^\circ$ 。插图：时间分辨数据的放大图。(b) 泵浦和探测光的构型示意图。(c) 不同偏振角度下  $|\Delta R/R|_{\max}$  的值。红线：常数拟合结果。

**Figure 3.7** Polarization-dependent ultrafast dynamics. (a) In-plane angle-resolved ultrafast dynamics, where the probe beam polarization angles are 0, 30, 60, 90, 120, and 150 degrees, respectively. Inset: zoom-in view of the time-resolved data. (b) Schematic configuration of the pump and probe beams. (c)  $|\Delta R/R|_{\max}$  values under different probe polarization angles. Red curve: constant fitting result.

需要注意的是，面内角度依赖的时间分辨超快实验目前报道的相对较少。pump 和 probe 光均为线偏振，理论上动力学就存在两束光的偏振角度依赖。但实际上，pump 光的角度变化并不会影响 probe 光的动力学行为，只有 probe 光的偏振才会影响动力学过程<sup>[150]</sup>。一般认为，面内的动力学的角度依赖反映了材料内的能带结构对称性以及有无面内磁有序<sup>[150]</sup>，当材料无面内磁有序且  $k_x$  和  $k_y$  方向能带结构基本等价时，超快动力学基本不随 probe 偏振角度变化。对于 TaAs，

它是无磁性材料，a、b 轴长度相等，且费米面结构近似为 4 重旋转对称<sup>[151]</sup>。不仅如此，可见光在金属中的穿透深度一般在 10 nm 以上，因此测量的动力学是多个原子层电子的共同结果。宏观看多个原子层，TaAs 的 *ab* 轴是等价的。这也说明我们的实验结果是可靠的。

### 3.6 小结

综上所述，我们对拓扑半金属 TaAs 中的时间分辨准粒子动力学和 EPC 进行了系统的研究。我们测量了 TaAs 的超快动力学行为对温度、pump fluence 以及偏振角度的依赖。我们发现 TaAs 的超快动力学存在两个分量，其寿命分别为 0.48 和 250 ps。我们的温度依赖实验结果表明，TaAs 在实验温度范围内(7–267 K)没有相变。pump fluence 依赖结果显示， $\tau_{\text{fast}}$  和 pump fluence 之间存在明显正相关，可以很好地用我们推导出的 EPC 模型来理解。值得注意的是，我们得到了 TaAs 的 EPC 强度  $\lambda \langle \Omega^3 \rangle / \langle \Omega \rangle^2 \approx 5.2 \text{ ps}^{-1}$ 。我们的 probe 偏振角度依赖结果表明了面内各向同性的超快动力学响应。我们的研究揭示了 TaAs 的非平衡激发态性质，验证了拓扑金属材料中的激发态粒子弛豫过程依然可以用普适的两温度模型来描述。此外，我们推导出的描述中等 pump fluence 下的准粒子弛豫公式也有助于理解其它材料中的 EPC 过程。同时也验证了拓扑材料中的 EPC 过程和其它关联体系是类似的。

## 第 4 章 实验技术

### 4.1 激光器

要完成飞秒量级的时间分辨超快实验, 具有飞秒级脉宽的脉冲激光是最根本的要求。理想情况下, 时域分布为  $\delta$  函数的激光打到样品上, 激发处于基态的准粒子, 随后准粒子发生弛豫, 最终回到基态。但实际的脉冲激光的脉宽并不为 0, 导致测量到的信号是预期的超快动力学与激光时域波形的卷积。这使得超快光谱的时域分辨率与激光脉宽直接相关。我们接下来介绍实验室已有的飞秒脉冲激光器。

#### 4.1.1 RegA9000 飞秒激光器

本论文的工作中使用了美国相干(Coherent)公司生产的飞秒脉冲激光器。其脉冲重复频率为 250 kHz (即每隔 4  $\mu$ s 发射一个激光脉冲), 中心波长为 800 nm。如图 4.1(b)所示, 激光器主要由 3 个部分组成: Micra 振荡器、展宽压缩器、以及再生放大器(RegA)。

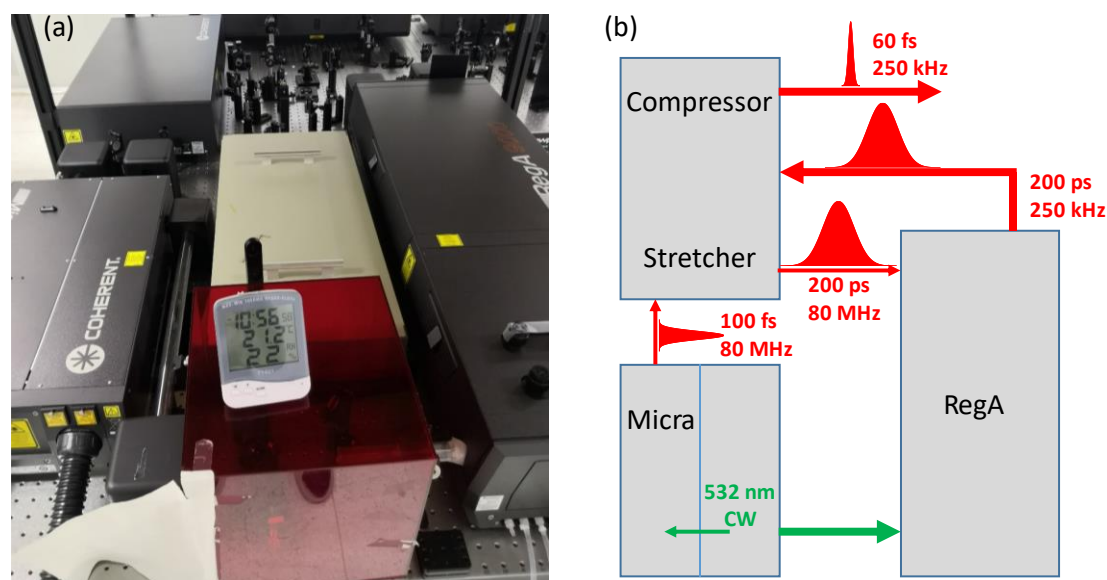


图 4.1 飞秒激光器。(a)飞秒激光器实物图。(b) 激光器结构示意图。

**Figure 4.1** Femtosecond laser. (a) The photo of femtosecond laser. (b) Schematic of laser components.

Micra 振荡器为激光器的最上游部分，它首先产生波长 532 nm，总功率 18 W 的连续激光。激光分成 5 W 的种子光和 13 W 的增益光，其中种子光打在钛蓝宝石晶体上，发生非线性效应，产生波长 800 nm，脉宽 100 fs，重复频率 80 MHz 的脉冲激光。该部分激光进入展宽器，其脉宽被展宽到 200 ps 并随后进入 RegA9000 再生放大器中。与此同时，13 W 的增益光也进入到 RegA9000 再生放大器中，经由钛宝石晶体产生 800 nm 的连续光。随后，展宽的种子光和连续光在增益介质中重合，种子光在谐振腔中来回反射，不断增益，以 250 kHz 的重复频率出射到压缩器中。经过压缩器内的光栅压缩，最终得到脉宽 50 fs 的飞秒脉冲激光。

#### 4.1.2 Tsunami 飞秒激光器

除了 250 kHz 的飞秒激光器外，我们还有一台 80 MHz 重复频率，800 nm 波长的飞秒激光器作为补充。当单脉冲能量一定时，重复频率越高，总功率就越高，最终采集到的信号强度也就越大。因此 80 MHz 的飞秒激光系统适合采集极弱的信号。但是总功率过大也会带来明显的热效应，使得超快信号失真。因此在信号信噪比满足要求时，尽量使用较低重复频率的激光源。

#### 4.2 低温恒温器

由于很多新奇的量子态及物理现象都只发生在低温，因此需要在低温下对样品进行光学测量。低温恒温器是物理实验中比较常见的控温设备之一。实验室具有两台美国 ARS 公司(Advanced Research Systems)的 LT3-OM 型低温恒温器，它采用液氮开循环的降温方式，即外接液氮存储罐，通过输液管道使液氮流经恒温器对样品进行降温，可以在 5 K – 350 K 温度范围内以  $\pm 0.1$  K 的精度连续控温。流过恒温器的液氮由回收管道进行回收。

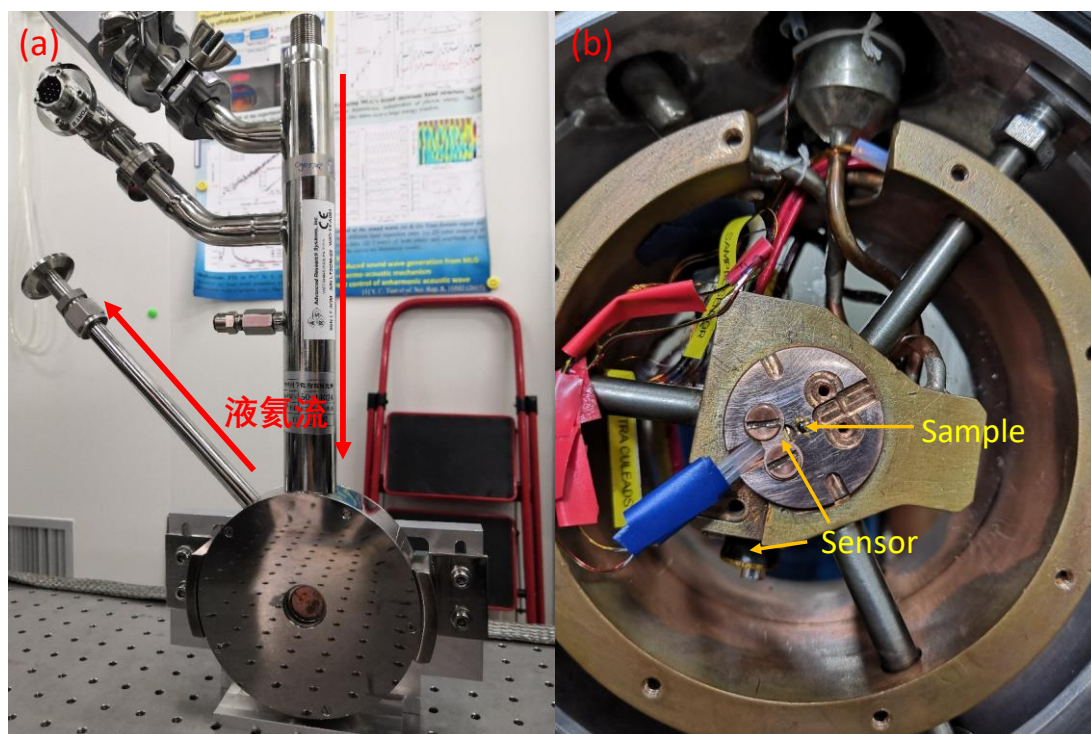


图 4.2 低温恒温器。(a) 低温恒温器实物图。(b) 低温恒温器内部结构。

Figure 4.2 The cryostat. (a) The photo of cryostat. (b) internal structure of cryostat.

低温恒温器大致构造如图 4.2，中心为铜制底座，由周围的 3 根不锈钢支撑柱与外廓相连。这样可以在保持稳定的同时尽量减少热传递。底座中心有一带内螺纹孔，需要自制样品托旋入。恒温器中含有两个温度传感器，一个已经固定在底座侧面，另一个会在实验时自行固定在样品托上。通过同时观测两个温度传感器的温度示数，可以判断温度读取是否正常。恒温器内部空间分为两部分：真空绝热腔和液氮管道。真空绝热腔与真空泵组相连，在降温时保持  $3 \times 10^{-5}$  Pa 以下的压强，以隔绝空气引起的热量交换。液氮管道一端与插入的液氮输液管相连，在底座内部缠绕多圈后接到回气管道内。

恒温器附带一根液氮（或液氮）输液管，实验时两端分别与液氮(液氮)罐和恒温器相连，传输低温液体。输液管外部具有一真空隔热层，同时还有氦气加压口以及参考气路接口。进行低温实验时，需要使液氮罐内部维持一定气压，才能将液氮压入低温恒温器，若气压不足，可通过氦气加压口向液氮罐内注入氦气维持压强。参考气路口和恒温器回气口均接入流量计，用以检测气路情况。若恒温器回气路流量很小而参考气路流量正常，则可以确定输液管内部堵塞，一般是由

于水蒸气遇到较冷的管道内壁而冻结。遇到这种情况需要将输液管拔出，置于室温下约 1 小时，等待冻结处融化后再插。

### 4.3 真空泵

低温实验和高温实验时，为了避免空气凝结以及氧化，必须要维持仪器内部的高真空环境。由于激光在固体中具有 10 nm 级的穿透深度，其表面吸附的少量气体分子通常不影响实验结果。样品周围只需要维持  $10^{-5}$  Pa 量级及以下的压强用于绝热即可。我们通常使用分子泵实现真空环境。

实验室最初拥有一台国产分子泵组，采用机械泵和分子泵级联。需要抽真空时，先打开机械泵，将恒温器内部压强抽到  $10^0 - 10^{-1}$  Pa 量级。随后维持机械泵工作，打开分子泵继续抽真空。先选择低速模式，等待分子泵转速达到 430 Hz 后改为高速模式，几分钟后分子泵转速可达到 720 Hz。分子泵高速模式下，可以将恒温器内部压强维持在  $10^{-5}$  Pa 量级，足以隔绝空气传热。

该分子泵组运行时存在一定振动，会给超快实验带来额外的噪声，而且其构造不太适用于长时间连续工作。为了在维持恒温器真空的同时不引入额外噪声，就需要更合适的分子泵。

我们的 Leybold 磁悬浮分子泵解决了普通分子泵存在的问题。它采用干泵和分子泵级联。干泵与普通机械泵相比不需要机油润滑，避免了油脂分子进入腔体影响真空度。分子泵旋转叶片采用磁悬浮控制，极大地减小了运行噪声，因此可以与低温超快实验同时进行。此外，由于磁悬浮方式使得叶片旋转时几乎无阻力，分子泵可以长时间运行。磁悬浮分子泵仍然存在缺点，与普通分子泵相比，其叶片降速缓慢，一般需要 2 个半小时。分子泵的外形见图 4.3。



图 4.3 分子泵外观。(a) KYKY 分子泵，(b) Leybold 磁悬浮分子泵。

**Figure 4.3** The molecular pumps. (a) KYKY molecular pump. (b) Leybold magnetic levitation molecular pump.

#### 4.4 光探测器

光学实验时，透射或反射光的强度或频谱是我们关心的物理量，我们使用光电探测器或者光谱仪收集并分析待测激光。下面介绍实验室常用的光学分析仪器。

在测量高 pump fluence 情形（一般大于  $1 \text{ mJ/cm}^2$ ）的实验时，我们使用美国 Thorlabs 公司的 DET-36A 型硅基光电探测器测量激光强度变化。该探测器适用波长为  $320 - 1000 \text{ nm}$ ，其光探测有效面积超过  $10 \text{ mm}^2$ ，具有很好的易用性。但该探测器由于无法避免激光本身带来的噪声，导致其信噪比有限，通常在 pump fluence 低于  $1 \text{ mJ/cm}^2$  时信噪比会低于 10。

在较低激光功率的超快光谱实验中，为了压制激光功率涨落引起的噪声，我们使用美国 Newport 公司的 Nirvana2007 型平衡光电探测器进行超快实验（如图 4.4 所示）。它具有两个探测口，分别收集信号光和参考光，通过内置放大电路对两路信号进行放大并相减。它具有内置的低频反馈回路，可控制其中一个接收器的电子增益，并保持信号臂和参考臂之间的自动平衡。由于信号光和参考光都来自于同一束激光，因此具有完全相同的功率涨落，二者信号相减后即可消除激光带来的噪声。实际的实验中，与无平衡的普通探测器相比，平衡探测器的信噪比普遍可以提高 1-2 个数量级。

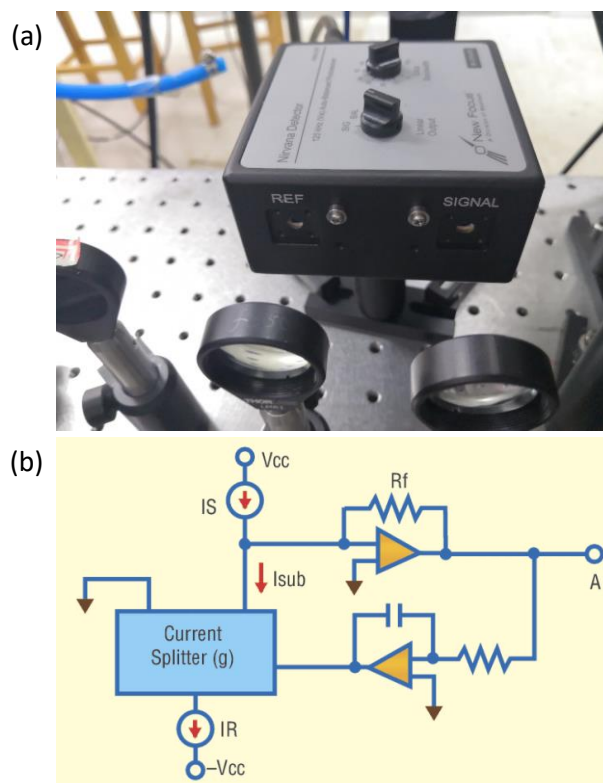


图 4.4 平衡探测器。(a) 平衡探测器实物。(b) 平衡探测器原理示意图。

Figure 4.4 Balance detector. (a) The photo of balance detector. (b) Schematic diagram of balance detector.

#### 4.5 光谱仪及其它元件

除了激光强度之外，激光的频谱也是一个十分重要的参数。激光的中心波长和谱宽直接影响了最终实验结果。不仅如此，激光器内部光路的优化也需要依据频谱进行调节。为了满足这些要求，我们使用美国海洋光谱公司的手持式光谱仪进行简易光谱测量。该光谱仪前端为一棒状，对准散射的激光，即可在电脑程序上实时读取频谱。其适用波长范围较大，完全涵盖了 350–900 nm 的实验常用激光波长范围。对于飞秒激光，其锁模（出射脉冲光）和未锁模（出射连续光）状态下频谱宽度完全不同，在特定情形下可以用来判断激光器是否正常锁模。

手持式光谱仪受制于精度限制，难以分析弱光信号（图 4.5 (a)）。需要正式采集数据时，一般使用法国 Horiba 公司的 iHR-550 型光谱仪(图 4.5 (b))。光谱仪通过反射式光栅对不同波长的光谱分量进行空间分离，打到探测器上分析能量密度。



图 4.5 光谱仪外观。(a) 手持式光谱仪，(b) iHR-550 型光谱仪。

**Figure 4.5** The appearance of spectrometers. (a) Hand-held spectrometer, (b) iHR-550 spectrometer.

与其它精密实验类似，超快光学实验也需要隔绝地面传导的微小振动。这些振动如果传递到光学元件上，会不可避免地给最终测量的光学信号引入额外噪声，降低信号质量。实验室的所有光学元件及光学测量都在美国 Newport 公司的 RS4000 调谐阻尼高性能光学平台上进行。每块光学平台的尺寸为  $1.2 \times 2 \text{ m}^2$ ，底部用 3 个气动隔振器支撑，使得其隔振频率低至 10 Hz。

光学实验时，照射到样品表面的激光强度是一个非常关键的实验参数，它直接关系到样品是否处于弱激发状态、样品是否会被打坏，等等。在超快实验中，激光能量以单个脉冲的形式传递给样品，单脉冲的 fluence 是主要关注的点。想要知道单脉冲 fluence，需要知道单脉冲的能量以及光斑面积，二者相除即得到单脉冲 fluence。单脉冲的能量通过测量激光功率，结合重复频率换算即可得到。激光由于是通过光学透镜聚焦在样品表面，其光斑直径小于  $100 \mu\text{m}$ ，难以直接得到。

光束质量分析仪解决了这个问题。美国 Thorlabs 公司的 BP209-VIS 双扫描狭缝式光束质量分析仪（图 4.6 (a)）非常适合分析近似高斯光束的横截面轮廓。如图 4.6 (b)所示，在 2 Hz 到 20 Hz 之间的扫描速率（可以使用软件设定）下，可以沿着指定的光束横截面的 X 轴和 Y 轴进行强度分布测量。20 Hz 的高扫描速率能够实时对准光学系统。该光束质量分析仪用于连续激光束以及大于 10 Hz 的脉冲光束。其适用波长为 200 – 1100 nm，可测光斑直径范围  $2.5 \mu\text{m} - 9 \text{ mm}$ ，

完全满足实验要求。通过光束质量分析仪，可以实时观测激光束聚焦情形，判断光斑质量，以进行相应调节，极大地方便了超快实验。

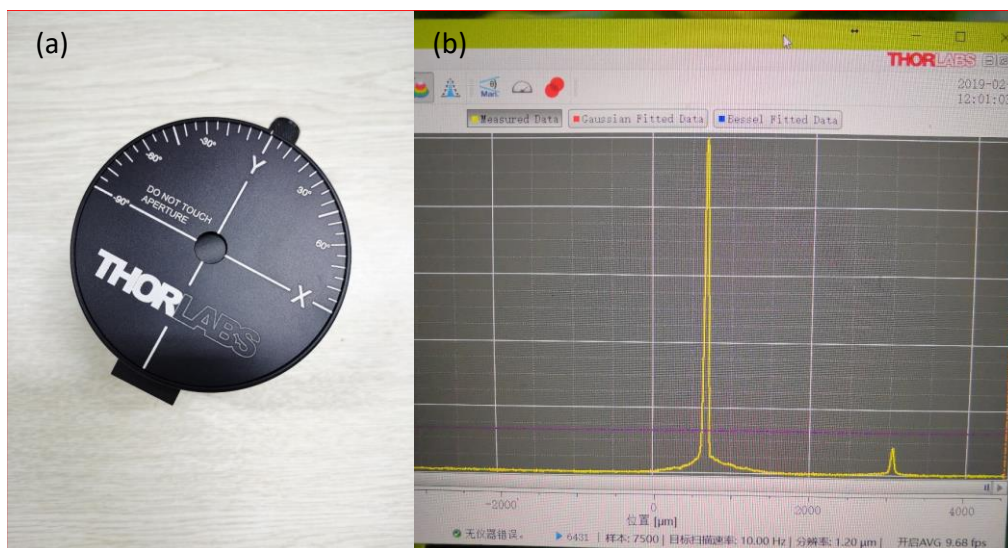


图 4.6 光束质量分析仪。(a)光束质量分析仪外观，(b)光强空间分布测量示例。

Figure 4.6 The beam quality analyzer. (a) Appearance of beam quality analyzer, (b) Example of spatial distribution measurement of laser intensity.

## 4.6 时间分辨超快光谱系统

接下来介绍我们的时间分辨超快光谱系统主要分为自由空间时间分辨超快光谱系统，微区时间分辨超快光谱系统，以及时间分辨 THz 光谱系统。

### 4.6.1 自由空间时间分辨超快光谱系统

对于尺寸大于 0.5 mm，且表面平整的样品，一般使用自由空间时间分辨超快光谱系统研究其超快动力学。该系统的光路结构如图 4.7 所示。飞秒激光器发出飞秒脉冲激光，经过分束镜分成强度近似相等的两束光，分别用于激发和探测样品中的激发态超快动力学过程。pump 光和探测光路中均安装有线性偏振片和半波片，用于连续调节两路激光的强度以及偏振方向。pump 路中包含有机电斩波器，通过间断地挡光给 pump 光施加周期性调制。对应的探测光反射率中也会出现相同频率的调制。将该调制频率传递给锁相放大器后，锁相放大器锁定光电探测器中该频率的信号进行放大，即可过滤掉与动力学无关的噪声。

探测光路中安装有回射器，置于高精度线性位移台上。调节探测光合适的入射角度，可以使得出射光的位置和角度不随回射器前后移动而改变。这样一来，

通过移动回射器的位置，就可以精确控制 pump 光和 probe 光之间的光程差。线性位移台的最小移动步长为  $1\ \mu\text{m}$ ，等效光程为  $2\ \mu\text{m}$ ，换算成光经过的时间为  $6.67\ \text{fs}$ 。

探测光进入回射器的准直十分关键，它直接影响到最终测量的超快动力学的可信度。当探测光满足准直要求时，整个测量过程中探测光空间位置保持不动，可以测量到真实的准粒子动力学过程。当探测光不够准直时，随着回射器的移动，探测光在空间中会发生平移，导致打在样品上的光斑在扫描过程中的位置改变，从而给动力学信号带来额外误差。保证探测光的准直性是得到可靠数据的基本要求。

调节准直的过程简述如下：探测光从回射器出射后，用一平面反射镜导出，让光打在几米远的墙上。大范围调节回射器的位置，观察墙上的光斑是否移动。通过调节探测光入射到回射器前的最后一个反射镜的角度，使得光斑位置不随回射器改变。另一种方法是使用一挡光板将引出的激光挡住一半，测量未挡住部分的功率。大范围调节回射器的位置，观察激光功率是否有变化。根据功率变化情况相应调节上游反射镜角度，直至激光功率几乎不变。后一种方法能够定量判断准直情况。

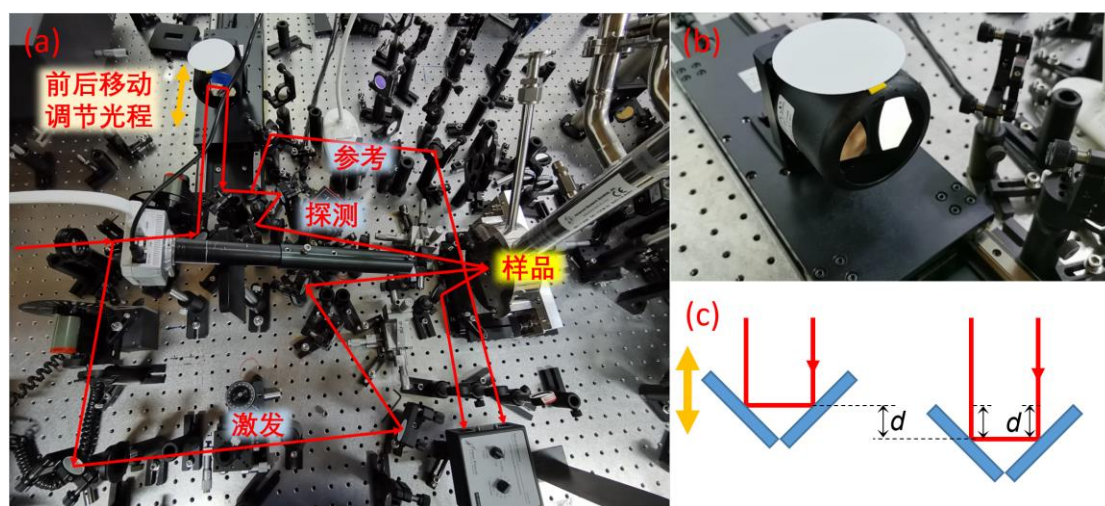


图 4.7 自由空间时间分辨超快光谱系统。(a) 时间分辨超快光谱系统，(b) 回射器，(c) 回射器移动调节光程示意。

**Figure 4.7** Free space time-resolved ultrafast system. (a) Time-resolved ultrafast spectroscopy. (b) Retroreflector. (c) Schematic of modulating light path by moving the retroreflector.

pump 光和 probe 光路最下游各经过一个双胶合消色差透镜聚焦并重合于样品表面。pump 路和 probe 路的透镜焦距分别为 12.5 cm 和 10 cm。实验时，需要让光束尽量垂直经过透镜中心，这样可以使光束更好地被聚焦。当激光处于非垂直入射时，光束聚焦后的直径会明显增大。

pump 光为近垂直入射，probe 光以约 15° 的入射角入射，反射的探测光导入平衡探测器中。探测器的入光口前需要加滤光片或偏振片用以过滤掉 pump 光，否则会导致差分反射率信号整体被抬高，甚至在时间零点处出现强烈干涉，严重干扰动力学测量。

pump 光的波长根据实际要求，可以采用 800 nm，或者用偏硼酸钡晶体倍频出 400 nm 波长的激光用于光激发。

#### 4.6.2 微区时间分辨超快光谱系统

对于尺寸小于 50  $\mu\text{m}$  的样品，自由空间超快光谱系统就变得无能为力。这种情况下我们需要使用微区时间分辨超快光谱系统。我在博士期间搭建了一套微区时间分辨超快光谱系统，如图 4.8 所示，微区系统使用焦距为 2 cm 的高倍物镜将 pump 光和 probe 光聚焦到样品表面，聚焦后的光斑直径约 2.4  $\mu\text{m}$ ，远小于自由空间的光斑直径。由于物镜到样品表面距离只有 2 cm，pump/probe 光分别入射的方法不能展开，只能采用共线聚焦的方式，即两束激光在物镜前重合光路，通过物镜聚焦到样品表面同一点。两束光均垂直入射，反射的 probe 光沿原路返回，一部分光透过分束镜，沿光路被导入光电探测器中。需要查看样品表面形貌或者激光照射位置时，可以通过翻转镜切换光路，将反射光导入摄像机中实时观察。由于光斑直径很小，相同的单脉冲能量对应的光通量密度要大很多，实验时必须使用很低的 pump 和 probe 功率（总功率小于 0.1 mW）。由于采用共线光路，反射的 pump 光不可避免地会和 probe 光一同进入光电探测器中。如果两束激光均采用 800 nm 波长，只能采用分偏振的方法滤掉 pump 光，但由于偏振片的消光比是有限值(10000: 1)，且激光经过多个光学元件后其偏振度也会明显降低，导致该方法过滤 pump 光效率有限。如果采用 400 nm pump, 800 nm probe 的方式，通过在探测器前加一长通滤波片，即可有效过滤掉 pump 光。因此微区实验通常采用后一种探测方式。

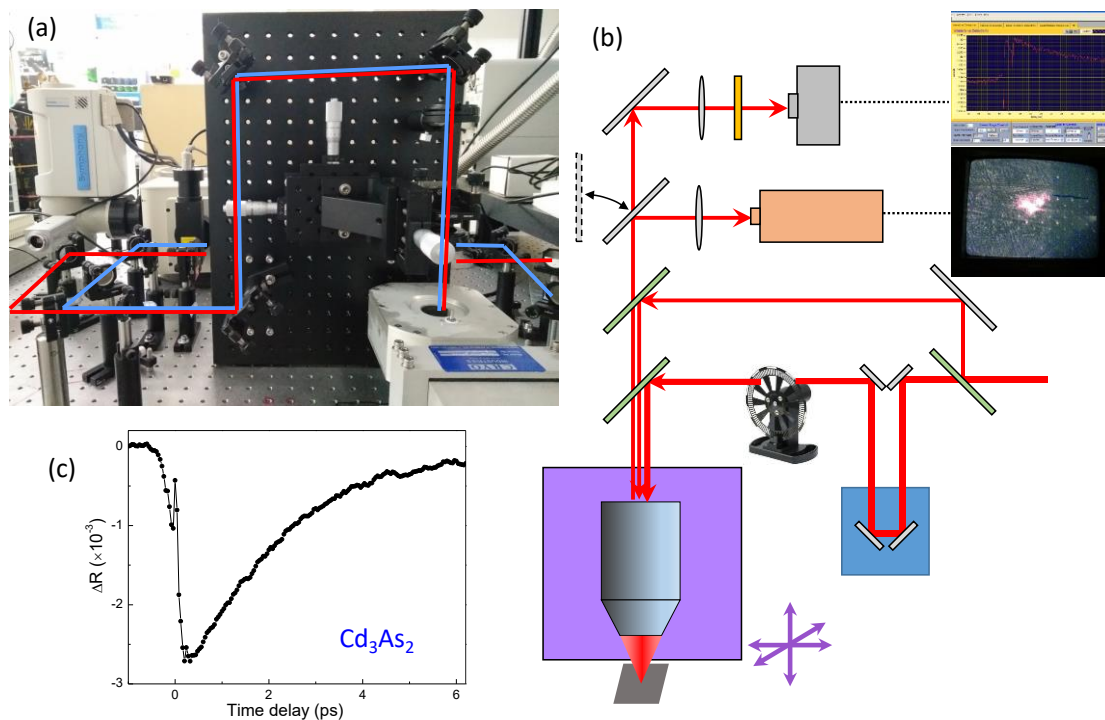


图 4.8 微区超快光谱系统。(a) 微区系统及主要光路，(b) 微区光路示意图，(c) 微区系统测量到的时间分辨动力学。

**Figure 4.8** The micro area ultrafast spectrum system. (a) Micro area system and main optical path, (b) Schematic diagram of micro area optical path, (c) Time-resolved dynamics measured by micro area system.



## 第 5 章 总结与展望

在本博士论文中,我首先研究了插层 FeSe 基超导体 $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的变温时间分辨超快动力学。在低 pump fluence 下,我观察到了在 40 K 附近发生的声子瓶颈现象,对应了样品中发生的超导转变。通过对变温过程中动力学慢分量的幅度和寿命的分析,我得到了 $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的超导参数 ( $T_c = 39.7 \pm 0.5$  K,  $\Delta(0) = 14.3 \pm 1.2$  meV)。此外,我还研究了高 pump fluence 下 $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的准粒子动力学过程。我们观察到了十分明显的声子振荡,对应于 Se 原子的  $A_{1g}$  声子模式。重要的是,我们通过分析高 pump fluence 下的动力学快分量过程,得到了 $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的 EPC 强度为  $\lambda_{A_{1g}} = 0.22 \pm 0.04$ , 变功率实验也有力地支持了这一点。更进一步地,我们总结了各类铁基超导体的 EPC 强度和超导  $T_c$ , 发现都呈正相关,且可以在同一幅图中用调整过的 Allen-Dynes 公式来描述。我们的研究表明,电声子相互作用在铁基超导中很可能扮演了十分重要的角色。

之后,我们还研究了另一个体系,拓扑外尔半金属 TaAs 在中等 pump fluence 下的时间分辨超快动力学。TaAs 的超快动力学主要包含两个分量,其中快分量寿命约为 0.5 ps,慢分量寿命约为 250 ps。在 7 K – 267 K 的温度范围内,动力学行为没有发生突变。我们还研究了 7 K 下超快动力学的 pump fluence 依赖。我们发现,随着 pump fluence 升高,快分量寿命明显增大,这是典型的电声子耦合行为。我们发展了适用于中等 fluence 情形的电声子耦合模型,给出了低温下 EPC 过程寿命与 pump fluence 的依赖关系,并很好地描述了我们的实验结果。通过与快分量寿命的比较,我们得到了 TaAs 的电声子耦合强度  $\lambda \langle \Omega^3 \rangle / \langle \Omega \rangle^2 \approx 5.2$  ps<sup>-1</sup>, 代入 TaAs 的  $A_1$  声子频率后,得到典型值  $\lambda_{A_1} = 0.11$ 。通过对 TaAs 的超快动力学研究,我们发展了在低温和中等 pump fluence 下得到电声子耦合强度的方法,这为以后研究其它材料的电声子耦合性质做了很好的铺垫。

铁基超导和拓扑半金属的研究,目前仍然有许许多多的疑难问题等着我们去解决。对于未来利用超快光谱研究相关体系,我个人存在以下几个方面的构想:

第一，铁基超导体中，不同能量的准粒子的激发和弛豫过程目前还处于迷雾之中。如果能够用多波长的超快光谱技术进行研究，也许可以得到准粒子弛豫的更丰富的信息，让我们更好地认识超快动力学过程。

第二，可以采用圆偏振光激发和探测铁基超导体的激发态自旋动力学，在动力学方面探究自旋和高温超导之间的联系。

第三，采用特殊的光路构型，激发特定模式的相干态声子模式，采用宽带超快光谱研究该模式声子振荡对超导态的调制，这样可以有力地分辨声子与超导的耦合效应，这对确定高温超导与电声耦合的关系十分重要。

第四，同样地，也可以探究声子振荡会对拓扑材料的拓扑态造成什么样的影响。特定模式的声子，也许会造成 Weyl 点的振荡，甚至瞬间重合形成 Dirac 点。

总的来说，高温超导和拓扑量子材料的研究，仍未尘埃落定。利用超快光谱的方法，也许能够另辟蹊径，解锁未知。在未来的科研之路中，我十分期待，能够在这一领域做出贡献，为科学的发展贡献属于自己的一份力量。

## 参考文献

- [1] Bardeen J. and Pines D., Electron-Phonon Interaction in Metals. *Physical Review* 99, 1140 (1955).
- [2] Hu L. L., Yang M., Wu Y. L., Wu Q., Zhaol H., Sun F., Wang W., He R., He S. L., Zhang H., Huang R. J., Li L. F., Shi Y. G., and Zhao J., Strong pseudospin-lattice coupling in  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ : Coherent phonon anomaly and negative thermal expansion. *Physical Review B* 99, 094307 (2019).
- [3] Lee P. A., Nagaosa N., and Wen X. G., Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Reviews of Modern Physics* 78, 17 (2006).
- [4] Fischer O., Kugler M., Maggio-Aprile I., Berthod C., and Renner C., Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics* 79, 353 (2007).
- [5] Schilling A., Cantoni M., Guo J. D., and Ott H. R., Superconductivity above 130-K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O System. *Nature* 363, 56 (1993).
- [6] Drozdov A. P., Eremets M. I., Troyan I. A., Ksenofontov V., and Shylin S. I., Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature* 525, 73 (2015).
- [7] Drozdov A. P., Kong P. P., Minkov V. S., Besedin S. P., Kuzovnikov M. A., Mozaffari S., Balicas L., Balakirev F. F., Graf D. E., Prakapenka V. B., Greenberg E., Knyazev D. A., Tkacz M., and Eremets M. I., Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature* 569, 528 (2019).
- [8] Liu Z. K., Jiang J., Zhou B., Wang Z. J., Zhang Y., Weng H. M., Prabhakaran D., Mo S. K., Peng H., Dudin P., Kim T., Hoesch M., Fang Z., Dai X., Shen Z. X., Feng D. L., Hussain Z., and Chen Y. L., A stable three-dimensional topological Dirac semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . *Nature Materials* 13, 677 (2014).
- [9] Hsieh D., Qian D., Wray L., Xia Y., Hor Y. S., Cava R. J., and Hasan M. Z., A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature* 452, 970 (2008).
- [10] Xu S. Y., Belopolski I., Alidoust N., Neupane M., Bian G., Zhang C. L., Sankar R., Chang G. Q., Yuan Z. J., Lee C. C., Huang S. M., Zheng H., Ma J., Sanchez D. S., Wang B. K., Bansil A., Chou F. C., Shibaev P. P., Lin H., Jia S., and Hasan M. Z., Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs. *Science* 349, 613 (2015).
- [11] Lv B. Q., Weng H. M., Fu B. B., Wang X. P., Miao H., Ma J., Richard P., Huang X. C., Zhao L. X., Chen G. F., Fang Z., Dai X., Qian T., and Ding H., Experimental Discovery of Weyl Semimetal TaAs. *Physical Review X* 5, 031013 (2015).
- [12] Wan X. G., Turner A. M., Vishwanath A., and Savrasov S. Y., Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates. *Physical Review B* 83, 205101 (2011).

- 
- [13] Fang C., Gilbert M. J., Dai X., and Bernevig B. A., Multi-Weyl Topological Semimetals Stabilized by Point Group Symmetry. *Physical Review Letters* 108, 266802 (2012).
- [14] Wang D. F., Kong L. Y., Fan P., Chen H., Zhu S. Y., Liu W. Y., Cao L., Sun Y. J., Du S. X., Schneeloch J., Zhong R. D., Gu G. D., Fu L., Ding H., and Gao H. J., Evidence for Majorana bound states in an iron-based superconductor. *Science* 362, 333 (2018).
- [15] Maiman T. H., Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature* 187, 493 (1960).
- [16] McClung F. J. and Hellwarth R. W., Giant Optical Pulsations from Ruby. *Applied Optics* 1, 103 (1962).
- [17] Demaria A. J., Stetser D. A., and Heynau H., Self Mode-Locking of Lasers with Saturable Absorbers - (Regenerative Pulse Oscillator Bleachable Dyes E). *Applied Physics Letters* 8, 174 (1966).
- [18] Shank C. V. and Ippen E. P., Subpicosecond Kilowatt Pulses from a Mode-Locked Cw Dye Laser. *Applied Physics Letters* 24, 373 (1974).
- [19] Strickland D. and Mourou G., Compression of Amplified Chirped Optical Pulses. *Optics Communications* 56, 219 (1985).
- [20] Perry J. W., Scherer N. F., and Zewail A. H., Picosecond Pump Probe Multiphoton Ionization of Isolated Molecules - Iv and Coherence. *Chemical Physics Letters* 103, 1 (1983).
- [21] Rothwarf A. and Taylor B. N., Measurement of Recombination Lifetimes in Superconductors. *Physical Review Letters* 19, 27 (1967).
- [22] Demsar J., Podobnik B., Kabanov V. V., Wolf T., and Mihailovic D., Superconducting gap  $\Delta_c$ , the pseudogap  $\Delta_p$ , and pair fluctuations above  $T_c$  in overdoped  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  from femtosecond time-domain spectroscopy. *Physical Review Letters* 82, 4918 (1999).
- [23] Kabanov V. V., Demsar J., Podobnik B., and Mihailovic D., Quasiparticle relaxation dynamics in superconductors with different gap structures: Theory and experiments on  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . *Physical Review B* 59, 1497 (1999).
- [24] Tian Y. C., Zhang W. H., Li F. S., Wu Y. L., Wu Q., Sun F., Zhou G. Y., Wang L. L., Ma X. C., Xue Q. K., and Zhao J. M., Ultrafast Dynamics Evidence of High Temperature Superconductivity in Single Unit Cell FeSe on SrTiO<sub>3</sub>. *Physical Review Letters* 116, 107001 (2016).
- [25] Torchinsky D. H., Mahmood F., Bollinger A. T., Bozovic I., and Gedik N., Fluctuating charge-density waves in a cuprate superconductor. *Nature Materials* 12, 387 (2013).
- [26] Hinton J. P., Koralek J. D., Lu Y. M., Vishwanath A., Orenstein J., Bonn D. A., Hardy W. N., and Liang R. X., New collective mode in  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  observed by time-domain reflectometry. *Physical Review B* 88, 060508(R) (2013).
- [27] Fausti D., Tobey R. I., Dean N., Kaiser S., Dienst A., Hoffmann M. C., Pyon S., Takayama T., Takagi H., and Cavalleri A., Light-Induced Superconductivity in a Stripe-Ordered Cuprate. *Science* 331, 189 (2011).
- [28] Stojchevska L., Vaskivskiy I., Mertelj T., Kusar P., Svetin D., Brazovskii S., and Mihailovic D., Ultrafast Switching to a Stable Hidden Quantum State in an Electronic Crystal. *Science* 344, 177 (2014).

- [29] Zeiger H. J., Vidal J., Cheng T. K., Ippen E. P., Dresselhaus G., and Dresselhaus M. S., Theory for Displacive Excitation of Coherent Phonons. *Physical Review B* 45, 768 (1992).
- [30] Merlin R., Generating coherent THz phonons with light pulses. *Solid State Communications* 102, 207 (1997).
- [31] Gerber S., Yang S. L., Zhu D., Soifer H., Sobota J. A., Rebec S., Lee J. J., Jia T., Moritz B., Jia C., Gauthier A., Li Y., Leuenerger D., Zhang Y., Chaix L., Li W., Jang H., Lee J. S., Yi M., Dakovski G. L., Song S., Glownia J. M., Nelson S., Kim K. W., Chuang Y. D., Hussain Z., Moore R. G., Devereaux T. P., Lee W. S., Kirchmann P. S., and Shen Z. X., Femtosecond electron-phonon lock-in by photoemission and x-ray free-electron laser. *Science* 357, 71 (2017).
- [32] Migdal A. B., Interaction between Electrons and Lattice Vibrations in a Normal Metal. *Soviet Physics JETP-USSR* 7, 996 (1958).
- [33] Eliashberg G. M., Interactions between Electrons and Lattice Vibrations in a Superconductor. *Soviet Physics JETP-USSR* 11, 696 (1960).
- [34] Kong Y., Dolgov O. V., Jepsen O., and Andersen O. K., Electron-phonon interaction in the normal and superconducting states of MgB<sub>2</sub>. *Physical Review B* 64, 020501(R) (2001).
- [35] Kittel C., *Introduction to solid state physics* (Wiley, 1976).
- [36] Mcmillan W. L., Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors. *Physical Review* 167, 331 (1968).
- [37] Bardeen J., Cooper L. N., and Schrieffer J. R., Theory of Superconductivity. *Physical Review* 108, 1175 (1957).
- [38] He Y., Hashimoto M., Song D., Chen S. D., He J., Vishik I. M., Moritz B., Lee D. H., Nagaosa N., Zaanen J., Devereaux T. P., Yoshida Y., Eisaki H., Lu D. H., and Shen Z. X., Rapid change of superconductivity and electron-phonon coupling through critical doping in Bi-2212. *Science* 362, 62 (2018).
- [39] Elsayedali H. E., Norris T. B., Pessot M. A., and Mourou G. A., Time-Resolved Observation of Electron-Phonon Relaxation in Copper. *Physical Review Letters* 58, 1212 (1987).
- [40] Kaganov M. I., Lifshitz I. M., and Tanatarov L. V., Relaxation between Electrons and the Crystalline Lattice. *Soviet Physics JETP-USSR* 4, 173 (1957).
- [41] Allen P. B., Theory of Thermal Relaxation of Electrons in Metals. *Physical Review Letters* 59, 1460 (1987).
- [42] Brorson S. D., Kazeroonian A., Moodera J. S., Face D. W., Cheng T. K., Ippen E. P., Dresselhaus M. S., and Dresselhaus G., Femtosecond Room-Temperature Measurement of the Electron-Phonon Coupling Constant-Lambda in Metallic Superconductors. *Physical Review Letters* 64, 2172 (1990).
- [43] Bednorz J. G. and Muller K. A., Possible High-Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter* 64, 189 (1986).
- [44] Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang Y. Q., and Chu C. W., Superconductivity at 93-K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure. *Physical Review Letters* 58, 908 (1987).

- [45] Chu C. W., Gao L., Chen F., Huang Z. J., Meng R. L., and Xue Y. Y., Superconductivity above 150-K in HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+Δ</sub> at High-Pressures. *Nature* 365, 323 (1993).
- [46] Ding H., Yokoya T., Campuzano J. C., Takahashi T., Randeria M., Norman M. R., Mochiku T., Kadowaki K., and Giapintzakis J., Spectroscopic evidence for a pseudogap in the normal state of underdoped high-T<sub>c</sub> superconductors. *Nature* 382, 51 (1996).
- [47] Emery V. J., Kivelson S. A., and Zachar O., Spin-gap proximity effect mechanism of high-temperature superconductivity. *Physical Review B* 56, 6120 (1997).
- [48] Tsuei C. C. and Kirtley J. R., Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Reviews of Modern Physics* 72, 969 (2000).
- [49] Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., and Hosono H., Iron-based layered superconductor La[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs (x=0.05-0.12) with T<sub>c</sub> = 26 K. *Journal of the American Chemical Society* 130, 3296 (2008).
- [50] Rotter M., Tegel M., and Johrendt D., Superconductivity at 38 K in the iron arsenide (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Physical Review Letters* 101 (2008).
- [51] Hsu F. C., Luo J. Y., Yeh K. W., Chen T. K., Huang T. W., Wu P. M., Lee Y. C., Huang Y. L., Chu Y. Y., Yan D. C., and Wu M. K., Superconductivity in the PbO-type structure α-FeSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 105, 14262 (2008).
- [52] Wang X. C., Liu Q. Q., Lv Y. X., Gao W. B., Yang L. X., Yu R. C., Li F. Y., and Jin C. Q., The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. *Solid State Communications* 148, 538 (2008).
- [53] Ren Z. A., Lu W., Yang J., Yi W., Shen X. L., Li Z. C., Che G. C., Dong X. L., Sun L. L., Zhou F., and Zhao Z. X., Superconductivity at 55K in iron-based F-doped layered quaternary compound Sm[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs. *Chinese Physics Letters* 25, 2215 (2008).
- [54] Basov D. N. and Chubukov A. V., Manifesto for a higher T<sub>c</sub>. *Nature Physics* 7, 272 (2011).
- [55] McQueen T. M., Williams A. J., Stephens P. W., Tao J., Zhu Y., Ksenofontov V., Casper F., Felser C., and Cava R. J., Tetragonal-to-Orthorhombic Structural Phase Transition at 90 K in the Superconductor Fe<sub>1.01</sub>Se. *Physical Review Letters* 103 (2009).
- [56] de la Cruz C., Huang Q., Lynn J. W., Li J. Y., Ratcliff W., Zarestky J. L., Mook H. A., Chen G. F., Luo J. L., Wang N. L., and Dai P. C., Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>FeAs systems. *Nature* 453, 899 (2008).
- [57] Parker D. R., Pitcher M. J., Baker P. J., Franke I., Lancaster T., Blundell S. J., and Clarke S. J., Structure, antiferromagnetism and superconductivity of the layered iron arsenide NaFeAs. *Chemical Communications*, 2189 (2009).
- [58] Rotter M., Tegel M., Johrendt D., Schellenberg I., Hermes W., and Pottgen R., Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Physical Review B* 78, 020503 (2008).
- [59] Ding H., Richard P., Nakayama K., Sugawara K., Arakane T., Sekiba Y., Takayama A., Souma S., Sato T., Takahashi T., Wang Z., Dai X., Fang Z., Chen G. F., Luo J. L., and Wang N. L., Observation of Fermi-surface-dependent nodeless superconducting gaps in Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Epl* 83, 47001 (2008).

- [60] Singh D. J., Electronic structure and doping in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  and  $\text{LiFeAs}$ : Density functional calculations. *Physical Review B* 78, 094511 (2008).
- [61] Lu D. H., Yi M., Mo S. K., Erickson A. S., Analytis J., Chu J. H., Singh D. J., Hussain Z., Geballe T. H., Fisher I. R., and Shen Z. X., Electronic structure of the iron-based superconductor  $\text{LaOFeP}$ . *Nature* 455, 81 (2008).
- [62] Borisenko S. V., Zabolotnyy V. B., Evtushinsky D. V., Kim T. K., Morozov I. V., Yaresko A. N., Kordyuk A. A., Behr G., Vasiliev A., Follath R., and Buchner B., Superconductivity without Nesting in  $\text{LiFeAs}$ . *Physical Review Letters* 105, 067002 (2010).
- [63] Subedi A., Zhang L. J., Singh D. J., and Du M. H., Density functional study of  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeSe}$ , and  $\text{FeTe}$ : Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity. *Physical Review B* 78, 134514 (2008).
- [64] Watson M. D., Kim T. K., Haghighirad A. A., Davies N. R., McCollam A., Narayanan A., Blake S. F., Chen Y. L., Ghannadzadeh S., Schofield A. J., Hoesch M., Meingast C., Wolf T., and Coldea A. I., Emergence of the nematic electronic state in  $\text{FeSe}$ . *Physical Review B* 91, 155106 (2015).
- [65] Zhang Y., Yang L. X., Xu M., Ye Z. R., Chen F., He C., Xu H. C., Jiang J., Xie B. P., Ying J. J., Wang X. F., Chen X. H., Hu J. P., Matsunami M., Kimura S., and Feng D. L., Nodeless superconducting gap in  $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$  ( $A = \text{K}, \text{Cs}$ ) revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Nature Materials* 10, 273 (2011).
- [66] Yan X. W., Gao M., Lu Z. Y., and Xiang T., Electronic and magnetic structures of the ternary iron selenides  $\text{AFe}_2\text{Se}_2$  ( $A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{or Tl}$ ). *Physical Review B* 84, 054502 (2011).
- [67] Thornton T. J., Pepper M., Ahmed H., Andrews D., and Davies G. J., One-Dimensional Conduction in the 2d Electron-Gas of a  $\text{GaAs-AlGaAs}$  Heterojunction. *Physical Review Letters* 56, 1198 (1986).
- [68] Reyren N., Thiel S., Caviglia A. D., Kourkoutis L. F., Hammerl G., Richter C., Schneider C. W., Kopp T., Ruetschi A. S., Jaccard D., Gabay M., Muller D. A., Triscone J. M., and Mannhart J., Superconducting interfaces between insulating oxides. *Science* 317, 1196 (2007).
- [69] Wang Q. Y., Li Z., Zhang W. H., Zhang Z. C., Zhang J. S., Li W., Ding H., Ou Y. B., Deng P., Chang K., Wen J., Song C. L., He K., Jia J. F., Ji S. H., Wang Y. Y., Wang L. L., Chen X., Ma X. C., and Xue Q. K., Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell  $\text{FeSe}$  Films on  $\text{SrTiO}_3$ . *Chinese Physics Letters* 29, 037402 (2012).
- [70] He S. L., He J. F., Zhang W. H., Zhao L., Liu D. F., Liu X., Mou D. X., Ou Y. B., Wang Q. Y., Li Z., Wang L. L., Peng Y. Y., Liu Y., Chen C. Y., Yu L., Liu G. D., Dong X. L., Zhang J., Chen C. T., Xu Z. Y., Chen X., Ma X., Xue Q. K., and Zhou X. J., Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65 K in single-layer  $\text{FeSe}$  films. *Nature Materials* 12, 605 (2013).
- [71] Tan S. Y., Zhang Y., Xia M., Ye Z. R., Chen F., Xie X., Peng R., Xu D. F., Fan Q., Xu H. C., Jiang J., Zhang T., Lai X. C., Xiang T., Hu J. P., Xie B. P., and Feng D. L., Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in  $\text{FeSe/SrTiO}_3$  thin films. *Nature Materials* 12, 634 (2013).

- [72] Ge J. F., Liu Z. L., Liu C. H., Gao C. L., Qian D., Xue Q. K., Liu Y., and Jia J. F., Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO<sub>3</sub>. *Nature Materials* 14, 285 (2015).
- [73] Lee J. J., Schmitt F. T., Moore R. G., Johnston S., Cui Y. T., Li W., Yi M., Liu Z. K., Hashimoto M., Zhang Y., Lu D. H., Devereaux T. P., Lee D. H., and Shen Z. X., Interfacial mode coupling as the origin of the enhancement of T<sub>c</sub> in FeSe films on SrTiO<sub>3</sub>. *Nature* 515, 245 (2014).
- [74] Zhang W. H., Li Z., Li F. S., Zhang H. M., Peng J. P., Tang C. J., Wang Q. Y., He K., Chen X., Wang L. L., Ma X. C., and Xue Q. K., Interface charge doping effects on superconductivity of single-unit-cell FeSe films on SrTiO<sub>3</sub> substrates. *Physical Review B* 89, 060506 (2014).
- [75] Bang J., Li Z., Sun Y. Y., Samanta A., Zhang Y. Y., Zhang W. H., Wang L. L., Chen X., Ma X. C., Xue Q. K., and Zhang S. B., Atomic and electronic structures of single-layer FeSe on SrTiO<sub>3</sub>(001): The role of oxygen deficiency. *Physical Review B* 87, 220503 (2013).
- [76] Liu D. F., Zhang W. H., Mou D. X., He J. F., Ou Y. B., Wang Q. Y., Li Z., Wang L. L., Zhao L., He S. L., Peng Y. Y., Liu X., Chen C. Y., Yu L., Liu G. D., Dong X. L., Zhang J., Chen C. T., Xu Z. Y., Hu J. P., Chen X., Ma X. C., Xue Q. K., and Zhou X. J., Electronic origin of high-temperature superconductivity in single-layer FeSe superconductor. *Nature Communications* 3, 931 (2012).
- [77] Mazin I. I., Singh D. J., Johannes M. D., and Du M. H., Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>. *Physical Review Letters* 101, 057003 (2008).
- [78] Kuroki K., Onari S., Arita R., Usui H., Tanaka Y., Kontani H., and Aoki H., Unconventional pairing originating from the disconnected Fermi surfaces of superconducting LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>. *Physical Review Letters* 101, 087004 (2008).
- [79] Yang H., Wang Z. Y., Fang D. L., Deng Q., Wang Q. H., Xiang Y. Y., Yang Y., and Wen H. H., In-gap quasiparticle excitations induced by non-magnetic Cu impurities in Na(Fe<sub>0.96</sub>Co<sub>0.03</sub>Cu<sub>0.01</sub>)As revealed by scanning tunnelling spectroscopy. *Nature Communications* 4, 2749 (2013).
- [80] Du Z. Y., Yang X., Lin H., Fang D. L., Du G., Xing J., Yang H., Zhu X. Y., and Wen H. H., Scrutinizing the double superconducting gaps and strong coupling pairing in (Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)OHFeSe. *Nature Communications* 7, 10565 (2016).
- [81] Du Z. Y., Yang X., Altenfeld D., Gu Q. Q., Yang H., Eremin I., Hirschfeld P. J., Mazin I. I., Lin H., Zhu X. Y., and Wen H. H., Sign reversal of the order parameter in (Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)OHFe<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Se. *Nature Physics* 14, 134 (2018).
- [82] Boeri L., Dolgov O. V., and Golubov A. A., Is LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> an electron-phonon superconductor? *Physical Review Letters* 101, 026403 (2008).
- [83] Liu R. H., Wu T., Wu G., Chen H., Wang X. F., Xie Y. L., Ying J. J., Yan Y. J., Li Q. J., Shi B. C., Chu W. S., Wu Z. Y., and Chen X. H., A large iron isotope effect in SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> and Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Nature* 459, 64 (2009).
- [84] Zhang S. Y., Guan J. Q., Jia X., Liu B., Wang W. H., Li F. S., Wang L. L., Ma X. C., Xue Q. K., Zhang J. D., Plummer E. W., Zhu X. T., and Guo J. D., Role of SrTiO<sub>3</sub> phonon penetrating

- into thin FeSe films in the enhancement of superconductivity. *Physical Review B* 94, 081116 (2016).
- [85] Vonklitzing K., Dorda G., and Pepper M., New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance. *Physical Review Letters* 45, 494 (1980).
- [86] Weng H. M., Fang C., Fang Z., Bernevig B. A., and Dai X., Weyl Semimetal Phase in Noncentrosymmetric Transition-Metal Monophosphides. *Physical Review X* 5, 011029 (2015).
- [87] Zhang H. J., Liu C. X., Qi X. L., Dai X., Fang Z., and Zhang S. C., Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics* 5, 438 (2009).
- [88] Xia Y., Qian D., Hsieh D., Wray L., Pal A., Lin H., Bansil A., Grauer D., Hor Y. S., Cava R. J., and Hasan M. Z., Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics* 5, 398 (2009).
- [89] Young S. M., Zaheer S., Teo J. C. Y., Kane C. L., Mele E. J., and Rappe A. M., Dirac Semimetal in Three Dimensions. *Physical Review Letters* 108, 140405 (2012).
- [90] Xu G., Weng H. M., Wang Z. J., Dai X., and Fang Z., Chern Semimetal and the Quantized Anomalous Hall Effect in  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ . *Physical Review Letters* 107, 186806 (2011).
- [91] Yan B. H., Zhang H. J., Liu C. X., Qi X. L., Frauenheim T., and Zhang S. C., Theoretical prediction of topological insulator in ternary rare earth chalcogenides. *Physical Review B* 82, 161108 (2010).
- [92] Lin H., Markiewicz R. S., Wray L. A., Fu L., Hasan M. Z., and Bansil A., Single-Dirac-Cone Topological Surface States in the  $\text{TlBiSe}_2$  Class of Topological Semiconductors. *Physical Review Letters* 105, 036404 (2010).
- [93] Kim H. J., Kim K. S., Wang J. F., Sasaki M., Satoh N., Ohnishi A., Kitaura M., Yang M., and Li L., Dirac versus Weyl Fermions in Topological Insulators: Adler-Bell-Jackiw Anomaly in Transport Phenomena. *Physical Review Letters* 111, 246603 (2013).
- [94] Huang X. C., Zhao L. X., Long Y. J., Wang P. P., Chen D., Yang Z. H., Liang H., Xue M. Q., Weng H. M., Fang Z., Dai X., and Chen G. F., Observation of the Chiral-Anomaly-Induced Negative Magnetoresistance in 3D Weyl Semimetal TaAs. *Physical Review X* 5, 031023 (2015).
- [95] Lv B. Q., Xu N., Weng H. M., Ma J. Z., Richard P., Huang X. C., Zhao L. X., Chen G. F., Matt C. E., Bisti F., Strocov V. N., Mesot J., Fang Z., Dai X., Qian T., Shi M., and Ding H., Observation of Weyl nodes in TaAs. *Nature Physics* 11, 724 (2015).
- [96] Liu D. F., Liang A. J., Liu E. K., Xu Q. N., Li Y. W., Chen C., Pei D., Shi W. J., Mo S. K., Dudin P., Kim T., Cacho C., Li G., Sun Y., Yang L. X., Liu Z. K., Parkin S. S. P., Felser C., and Chen Y. L., Magnetic Weyl semimetal phase in a Kagome crystal. *Science* 365, 1282 (2019).
- [97] Zhang A. M. and Zhang Q. M., Raman Scattering in Iron-Based Superconductors. *Modern Physics Letters B* 26 (2012).
- [98] Lu X. F., Wang N. Z., Wu H., Wu Y. P., Zhao D., Zeng X. Z., Luo X. G., Wu T., Bao W., Zhang G. H., Huang F. Q., Huang Q. Z., and Chen X. H., Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in  $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$ . *Nature Materials* 14, 325 (2015).

- [99] Dong X. L., Zhou H. X., Yang H. X., Yuan J., Jin K., Zhou F., Yuan D. N., Wei L. L., Li J. Q., Wang X. Q., Zhang G. M., and Zhao Z. X., Phase Diagram of (Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)OHFeSe: A Bridge between Iron Selenide and Arsenide Superconductors. *Journal of the American Chemical Society* 137, 66 (2015).
- [100] Dong X. L., Jin K., Yuan D. N., Zhou H. X., Yuan J., Huang Y. L., Hua W., Sun J. L., Zheng P., Hu W., Mao Y. Y., Ma M. W., Zhang G. M., Zhou F., and Zhao Z. X., (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se superconductor: Ion-exchange synthesis of large single-crystal and highly two-dimensional electron properties. *Physical Review B* 92, 064515 (2015).
- [101] Zhao L., Liang A. J., Yuan D. N., Hu Y., Liu D. F., Huang J. W., He S. L., Shen B., Xu Y., Liu X., Yu L., Liu G. D., Zhou H. X., Huang Y. L., Dong X. L., Zhou F., Liu K., Lu Z. Y., Zhao Z. X., Chen C. T., Xu Z. Y., and Zhou X. J., Common electronic origin of superconductivity in (Li,Fe)OHFeSe bulk superconductor and single-layer FeSe/SrTiO<sub>3</sub> films. *Nature Communications* 7, 10608 (2016).
- [102] Niu X. H., Peng R., Xu H. C., Yan Y. J., Jiang J., Xu D. F., Yu T. L., Song Q., Huang Z. C., Wang Y. X., Xie B. P., Lu X. F., Wang N. Z., Chen X. H., Sun Z., and Feng D. L., Surface electronic structure and isotropic superconducting gap in (Li<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)OHFeSe. *Physical Review B* 92, 060504 (2015).
- [103] Liu Q., Chen C., Zhang T., Peng R., Yan Y. J., Wen C. H. P., Lou X., Huang Y. L., Tian J. P., Dong X. L., Wang G. W., Bao W. C., Wang Q. H., Yin Z. P., Zhao Z. X., and Feng D. L., Robust and Clean Majorana Zero Mode in the Vortex Core of High-Temperature Superconductor (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFeSe. *Physical Review X* 8, 041056 (2018).
- [104] Liu D. F., Li C., Huang J. W., Lei B., Wang L., Wu X. X., Shen B., Gao Q., Zhang Y. X., Liu X., Hu Y., Xu Y., Liang A. J., Liu J., Ai P., Zhao L., He S. L., Yu L., Liu G. D., Mao Y. Y., Dong X. L., Jia X. W., Zhang F. F., Zhang S. J., Yang F., Wang Z. M., Peng Q. J., Shi Y. G., Hu J. P., Xiang T., Chen X. H., Xu Z. Y., Chen C. T., and Zhou X. J., Orbital Origin of Extremely Anisotropic Superconducting Gap in Nematic Phase of FeSe Superconductor. *Physical Review X* 8, 031033 (2018).
- [105] Guo J. G., Jin S. F., Wang G., Wang S. C., Zhu K. X., Zhou T. T., He M., and Chen X. L., Superconductivity in the iron selenide K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1.0). *Physical Review B* 82, 180520 (2010).
- [106] Luo C. W., Wu I. H., Cheng P. C., Lin J. Y., Wu K. H., Uen T. M., Juang J. Y., Kobayashi T., Chareev D. A., Volkova O. S., and Vasiliev A. N., Quasiparticle Dynamics and Phonon Softening in FeSe Superconductors. *Physical Review Letters* 108, 257006 (2012).
- [107] Hinton J. P., Thewalt E., Alpichshev Z., Mahmood F., Koralek J. D., Chan M. K., Veit M. J., Dorow C. J., Barisic N., Kemper A. F., Bonn D. A., Hardy W. N., Liang R. X., Gedik N., Greven M., Lanzara A., and Orenstein J., The rate of quasiparticle recombination probes the onset of coherence in cuprate superconductors. *Scientific Reports* 6, 23610 (2016).
- [108] Chia E. E. M., Talbayev D., Zhu J. X., Yuan H. Q., Park T., Thompson J. D., Panagopoulos C., Chen G. F., Luo J. L., Wang N. L., and Taylor A. J., Ultrafast Pump-Probe Study of Phase

- Separation and Competing Orders in the Underdoped (Ba, K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> Superconductor. *Physical Review Letters* 104, 027003 (2010).
- [109] Kabanov V. V., Demsar J., and Mihailovic D., Kinetics of a superconductor excited with a femtosecond optical pulse. *Physical Review Letters* 95, 147002 (2005).
- [110] Chia E. E. M., Zhu J. X., Lee H. J., Hur N., Moreno N. O., Bauer E. D., Durakiewicz T., Averitt R. D., Sarrao J. L., and Taylor A. J., Quasiparticle relaxation across the spin-density-wave gap in the itinerant antiferromagnet UNiGa<sub>5</sub>. *Physical Review B* 74, 140409 (2006).
- [111] Torchinsky D. H., McIver J. W., Hsieh D., Chen G. F., Luo J. L., Wang N. L., and Gedik N., Nonequilibrium quasiparticle relaxation dynamics in single crystals of hole- and electron-doped BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Physical Review B* 84, 104518 (2011).
- [112] Gedik N., Langner M., Orenstein J., Ono S., Abe Y., and Ando Y., Abrupt transition in quasiparticle dynamics at optimal doping in a cuprate superconductor system. *Physical Review Letters* 95, 117005 (2005).
- [113] Wen Y. C., Wang K. J., Chang H. H., Luo J. Y., Shen C. C., Liu H. L., Sun C. K., Wang M. J., and Wu M. K., Gap Opening and Orbital Modification of Superconducting FeSe above the Structural Distortion. *Physical Review Letters* 108, 267002 (2012).
- [114] Choi K. Y., Wulferding D., Lemmens P., Ni N., Bud'ko S. L., and Canfield P. C., Lattice and electronic anomalies of CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> studied by Raman spectroscopy. *Physical Review B* 78, 212503 (2008).
- [115] Hadjiev V. G., Iliev M. N., Sasmal K., Sun Y. Y., and Chu C. W., Raman spectroscopy of RFeAsO (R=Sm, La). *Physical Review B* 77, 220505 (2008).
- [116] Yang S. L., Sobota J. A., Leuenberger D., Kemper A. F., Lee J. J., Schmitt F. T., Li W., Moore R. G., Kirchmann P. S., and Shen Z. X., Thickness-Dependent Coherent Phonon Frequency in Ultrathin FeSe/SrTiO<sub>3</sub> Films. *Nano Letters* 15, 4150 (2015).
- [117] Gnezdilov V., Pashkevich Y. G., Lemmens P., Wulferding D., Shevtsova T., Gusev A., Chareev D., and Vasiliev A., Interplay between lattice and spin states degree of freedom in the FeSe superconductor: Dynamic spin state instabilities. *Physical Review B* 87, 144508 (2013).
- [118] Klemens P. G., Anharmonic Decay of Optical Phonons. *Physical Review* 148, 845 (1966).
- [119] Mansart B., Boschetto D., Savoia A., Rullier-Albenque F., Bouquet F., Papalazarou E., Forget A., Colson D., Rousse A., and Marsi M., Ultrafast transient response and electron-phonon coupling in the iron-pnictide superconductor Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Physical Review B* 82, 024513 (2010).
- [120] Allen P. B. and Dynes R. C., Transition-Temperature of Strong-Coupled Superconductors Reanalyzed. *Physical Review B* 12, 905 (1975).
- [121] Jishi R. A. and Alyahyaei H. M., Electronic and Lattice Dynamical Properties of the Iron-Based Superconductors LiFeAs and NaFeAs. *Advances in Condensed Matter Physics* 2010, 804343 (2010).
- [122] Um Y. J., Bang Y., Min B. H., Kwon Y. S., and Le Tacon M., Superconductivity-induced phonon renormalization on NaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>As. *Physical Review B* 89, 184510 (2014).

- [123] Li J. and Huang G. Q., Spin-phonon coupling in the superconductor FeTe<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> from first-principles calculations. *Solid State Communications* 159, 45 (2013).
- [124] Yndurain F., Coupling of magnetic moments with phonons and electron-phonon interaction in LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>. *Epl* 94, 37001 (2011).
- [125] Miao R. D., Bai Z., Yang J., Chen X., Cai D., Fan C. H., Wang L., Zhang Q. L., and Chen L. A., First-principles study on iron-pnictide superconductors Ca(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Solid State Communications* 154, 11 (2013).
- [126] Um Y. J., Park J. T., Min B. H., Song Y. J., Kwon Y. S., Keimer B., and Le Tacon M., Raman scattering study of the lattice dynamics of superconducting LiFeAs. *Physical Review B* 85, 012501 (2012).
- [127] Bazhiron T. and Cohen M. L., Spin-resolved electron-phonon coupling in FeSe and KFe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>. *Physical Review B* 86, 134517 (2012).
- [128] Mittal R., Gupta M. K., Chaplot S. L., Zbiri M., Rols S., Schober H., Su Y., Brueckel T., and Wolf T., Spin-phonon coupling in K<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub> and KFe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>: Inelastic neutron scattering and ab initio phonon calculations. *Physical Review B* 87, 184502 (2013).
- [129] Boeri L., Calandra M., Mazin I. I., Dolgov O. V., and Mauri F., Effects of magnetism and doping on the electron-phonon coupling in BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Physical Review B* 82, 020506 (2010).
- [130] Rahlenbeck M., Sun G. L., Sun D. L., Lin C. T., Keimer B., and Ulrich C., Phonon anomalies in pure and underdoped R<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (R=Ba, Sr) investigated by Raman light scattering. *Physical Review B* 80, 064509 (2009).
- [131] Ren Y. H., Gong Y., Nosach T., Li J., Tu J. J., Li L. J., Cao G. H., and Xu Z. A., Quasiparticle relaxation across the multiple superconducting gaps in the electron-doped BaFe<sub>1.85</sub>Co<sub>0.15</sub>As<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics* 111, 07E134 (2012).
- [132] Rettig L., Cortes R., Jeevan H. S., Gegenwart P., Wolf T., Fink J., and Bovensiepen U., Electron-phonon coupling in 122 Fe pnictides analyzed by femtosecond time-resolved photoemission. *New Journal of Physics* 15, 083023 (2013).
- [133] Avigo I., Cortes R., Rettig L., Thirupathaiiah S., Jeevan H. S., Gegenwart P., Wolf T., Ligges M., Wolf M., Fink J., and Bovensiepen U., Coherent excitations and electron-phonon coupling in Ba/EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> compounds investigated by femtosecond time- and angle-resolved photoemission spectroscopy. *Journal of Physics-Condensed Matter* 25, 094003 (2013).
- [134] Luo C. W., Wu I. H., Cheng P. C., Lin J. Y., Wu K. H., Uen T. M., Juang J. Y., Kobayashi T., Wen Y. C., Huang T. W., Yeh K. W., Wu M. K., Chareev D. A., Volkova O. S., and Vasiliev A. N., Ultrafast dynamics and phonon softening in Fe<sub>1+y</sub>Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> single crystals. *New Journal of Physics* 14, 103053 (2012).
- [135] Katayama N., Ji S. D., Louca D., Lee S., Fujita M., Sato T. J., Wen J. S., Xu Z. J., Gu G. D., Xu G. Y., Lin Z. W., Enoki M., Chang S., Yamada K., and Tranquada J. M., Investigation of the Spin-Glass Regime between the Antiferromagnetic and Superconducting Phases in Fe<sub>1+y</sub>Se<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan* 79 (2010).

- [136] Wang Z. Y., Yang H., Fang D. L., Shen B., Wang Q. H., Shan L., Zhang C. L., Dai P. C., and Wen H. H., Close relationship between superconductivity and the bosonic mode in  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  and  $\text{Na}(\text{Fe}_{0.975}\text{Co}_{0.025})\text{As}$ . *Nature Physics* 9, 42 (2013).
- [137] Kinouchi H., Mukuda H., Yashima M., Kitaoka Y., Shirage P. M., Eisaki H., and Iyo A., Antiferromagnetic Spin Fluctuations and Unconventional Nodeless Superconductivity in an Iron-Based New Superconductor  $(\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_{6-y})(\text{Fe}_2\text{As}_2)$ : As-75 Nuclear Quadrupole Resonance Study. *Physical Review Letters* 107, 047002 (2011).
- [138] Song Z. D., Zhao Jimin, Fang Z., and Dai X., Detecting the chiral magnetic effect by lattice dynamics in Weyl semimetals. *Physical Review B* 94, 214306 (2016).
- [139] Ma Q., Xu S. Y., Chan C. K., Zhang C. L., Chang G. Q., Lin Y. X., Xie W. W., Palacios T., Lin H., Jia S., Lee P. A., Jarillo-Herrero P., and Gedik N., Direct optical detection of Weyl fermion chirality in a topological semimetal. *Nature Physics* 13, 842 (2017).
- [140] Huang S. M., Xu S. Y., Belopolski I., Lee C. C., Chang G. Q., Wang B. K., Alidoust N., Bian G., Neupane M., Zhang C. L., Jia S., Bansil A., Lin H., and Hasan M. Z., A Weyl Fermion semimetal with surface Fermi arcs in the transition metal monpnictide TaAs class. *Nature Communications* 6, 7373 (2015).
- [141] Xu B., Dai Y. M., Zhao L. X., Wang K., Yang R., Zhang W., Liu J. Y., Xiao H., Chen G. F., Taylor A. J., Yarotski D. A., Prasankumar R. P., and Qiu X. G., Optical spectroscopy of the Weyl semimetal TaAs. *Physical Review B* 93, 121110 (2016).
- [142] Wu L., Patankar S., Morimoto T., Nair N. L., Thewalt E., Little A., Analytis J. G., Moore J. E., and Orenstein J., Giant anisotropic nonlinear optical response in transition metal monpnictide Weyl semimetals. *Nature Physics* 13, 350 (2017).
- [143] Weber C. P., Berggren B. S., Masten M. G., Ogloza T. C., Deckoff-Jones S., Madeo J., Man M. K. L., Dani K. M., Zhao L. X., Chen G. F., Liu J. Y., Mao Z. Q., Schoop L. M., Lotsch B. V., Parkin S. S. P., and Ali M., Similar ultrafast dynamics of several dissimilar Dirac and Weyl semimetals. *Journal of Applied Physics* 122, 223102 (2017).
- [144] Sun F., Wu Q., Wu Y. L., Zhao H., Yi C. J., Tian Y. C., Liu H. W., Shi Y. G., Ding H., Dai X., Richard P., and Zhao Jimin, Coherent helix vacancy phonon and its ultrafast dynamics waning in topological Dirac semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . *Physical Review B* 95, 235108 (2017).
- [145] Sie E. J., Nyby C. M., Pemmaraju C. D., Park S. J., Shen X. Z., Yang J., Hoffmann M. C., Ofori-Okai B. K., Li R. K., Reid A. H., Weathersby S., Mannebach E., Finney N., Rhodes D., Chenet D., Antony A., Balicas L., Hone J., Devereaux T. P., Heinz T. F., Wang X. J., and Lindenberg A. M., An ultrafast symmetry switch in a Weyl semimetal. *Nature* 565, 61 (2019).
- [146] Wu Q., Sun F., Zhang Q. Y., Zhao L. X., Chen G. F., and Zhao J. M., Quasiparticle dynamics and electron-phonon coupling in Weyl semimetal TaAs. *Physical Review Materials* 4, 064201 (2020).
- [147] Li Z. L., Chen H. X., Jin S. F., Gan D., Wang W. J., Guo L. W., and Chen X. L., Weyl Semimetal TaAs: Crystal Growth, Morphology, and Thermodynamics. *Crystal Growth & Design* 16, 1172 (2016).

- [148] Tian Y. C., Zhang W. H., Li F. S., Wu Y. L., Wu Q., Sun F., Zhou G. Y., Wang L. L., Ma X. C., Xue Q. K., and Zhao Jimin, Ultrafast Dynamics Evidence of High Temperature Superconductivity in Single Unit Cell FeSe on SrTiO<sub>3</sub>. *Physical Review Letters* 116, 107001 (2016).
- [149] Liu H. W., Richard P., Song Z. D., Zhao L. X., Fang Z., Chen G. F., and Ding H., Raman study of lattice dynamics in the Weyl semimetal TaAs. *Physical Review B* 92, 064302 (2015).
- [150] Stevens C. J., Smith D., Chen C., Ryan J. F., Podobnik B., Mihailovic D., Wagner G. A., and Evetts J. E., Evidence for two-component high-temperature superconductivity in the femtosecond optical response of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> . *Physical Review Letters* 78, 2212 (1997).
- [151] Yang L. X., Liu Z. K., Sun Y., Peng H., Yang H. F., Zhang T., Zhou B., Zhang Y., Guo Y. F., Rahn M., Prabhakaran D., Hussain Z., Mo S. K., Felser C., Yan B., and Chen Y. L., Weyl semimetal phase in the non-centrosymmetric compound TaAs. *Nature Physics* 11, 728 (2015).

## 致 谢

时光荏苒，白驹过隙。6年前刚加入组里的画面仿佛昨日，离开的日子却已近在眼前。在这6年的时间里，我学习了前沿的凝聚态物理知识，也掌握了超快实验方法。既经历了熬夜实验却采集不到理想信号的痛苦，也收获了最终文章发表的喜悦。在这段日子里，有许多人给予了我莫大的鼓励和支持。因为你们，我才能顺利地成长；因为你们，我的科研之路才不显得那么孤单。

首先我要衷心地感谢我的导师赵继民研究员。刚进组时，我对科研还十分懵懂，是您教导我科研的准则，指引我科研前进的方向，指出我研究中存在的不足。小到作图的注意事项，大到课题方向的选择，您都会细心地给我讲解。在您的指导下，我从一个科研小白成功地入门了。此外，在平时的生活中您也给予了诸多的关怀，当我科研遇到挫折，感到迷茫时，您总是能拨开我眼前的迷雾，让我找到行进的道路，使我重拾勇气和信心。您对科研一丝不苟的态度，为人处世的作风永远是我学习的榜样。

十分感谢王瑞师姐对我的帮助。实验室的微区光路搭建是在您的指导下完成的。LabView系统上的调试离不开师姐的大力相助。此外，您也解答了我实验上的诸多疑惑。师姐的科研素养让我十分敬佩。非常感谢田义超师兄和吴艳玲师姐，进组之初，是师兄和师姐教会了我仪器的操作和基本的实验技术。当我在实验中遇到问题时，师兄师姐的及时帮助和细致的讲解让我学到了很多。科研软件的使用部分也是在师兄师姐的指导下变得熟练起来。十分感谢胡立立师姐，师姐在科学上认真探究的精神和努力拼搏的劲头是我学习的榜样，平时也解答了我不少的疑惑。真诚地感谢孙飞同学，孙飞和我是一同进组的，我们经常在实验中交流实验技巧，互相帮助解决实验问题。平时，我们也会探讨科学问题，增进对各种概念的理解。我们互相鼓励，共同进步。你在科研上敏锐的嗅觉和迅捷的行动力让我印象深刻。感谢同组的张倩瑜，赵惠，田珍耘，加孜拉，姜聪颖，郝文杰，杨明卫，和杨乔同学，我的不少实验都是在你们的帮助和配合下才能完成的。

感谢超导4组的董晓莉老师热心提供高质量的超导样品。

感谢超导10组的陈根富老师和赵凌霄师兄提供的高质量拓扑半金属样品。

十分感谢超导4组的周花雪师姐。(Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 超导样品是师姐生长的。关于样品的很多疑问师姐也十分热心地向我解答。

感谢超导 4 组的倪顺利同学和刘少博同学提供的铁基超导样品。

感谢超导实验平台的杨立红老师,在样品的 XRD 测量上给予了关键的帮助,并解答了我的问题,让我对 XRD 测量有了深入认识。

非常感谢相干公司的李栋工程师,实验室的飞秒激光器的正常运行离不开李栋的专业维护。

特别感谢我的妻子刘丽霞女士,同时也是我的同学。我们在物理所相识、相恋。遇到困难,我们会相互交流,相互鼓励,共同进步。遇到喜讯,我们会一同庆祝,分享喜悦。除了科研上的探讨,你也给了我情感上的陪伴与支持。几度春秋,阴晴冷暖,我们携手度过。是你让我的生命变得完整。

最后,我要感谢生我养我的父母。是你们始终如一地支持我,鼓励我,让我能够在科研的道路上走下去,是我的坚强后盾。

2020 年 7 月

吴穹

## 作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

### 作者简历:

吴穹, 男, 1992年6月出生, 湖北省黄冈市人。中国科学院物理研究所、中国科学院大学凝聚态物理专业在读博士生。

2010年08月—2014年07月, 在清华大学物理系获得学士学位。

2014年09月—2020年09月, 在中国科学院物理研究所攻读博士学位。

### 获奖情况:

2017年, 中国科学院大学三好学生

2017年, 中国科学院物理研究所所长表彰奖

2018年, 中国科学院物理研究所所长表彰奖

### 已发表(或正式接受)的学术论文:

1. **Wu Qiong**, Zhou Huaxue, Wu Yanling, Hu Lili, Ni Shunli, Sun Fei, Zhou Fang, Dong Xiaoli, Zhao Zhongxian, and Zhao Jimin, Ultrafast Quasiparticle Dynamics and Electron-Phonon Coupling in  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ , Chinese Physics Letters (Express Letter) accepted.
2. **Wu Qiong**, Sun Fei, Zhang Qianyu, Zhao L. X., Chen G. -F., and Zhao Jimin, Quasiparticle Dynamics and Electron-Phonon Coupling in Weyl Semimetal TaAs, Physical Review Materials 4, 064201 (2020).
3. **吴穹**, 田义超, 吴艳玲, 赵继民, 高温超导体的超快光谱学, 《科学通报》62卷, 3995-4009页 (2017).
4. Hu L. L., Yang M., Wu Y. L., **Wu Q.**, Zhao H., Sun F., Wang W., He Rui, He S. L., Zhang H., Huang R. J., Li L. F., Shi Y. G., and Zhao Jimin, Strong Pseudospin-Lattice Coupling in  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ : Coherent Phonon Anomaly and Negative Thermal Expansion, Physical Review B 99, 094307 (2019).
5. Sun Fei, Yang M., Yang M. W., **Wu Q.**, Zhao H., Ye X., Shi Y. G., and Zhao Jimin, Coherent acoustic phonon and its chirping in Dirac semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , Chinese Physics Letters 35, 116301 (2018).
6. Sun Fei, **Wu Qiong**, Wu Y. L., Zhao H., Yi C. J., Tian Y. C., Liu H. W., Shi Y. G., Ding H., Dai

- X., Richard P., and Zhao Jimin, Coherent helix vacancy phonon and its ultrafast dynamics vaning in topological Dirac semimetal Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, *Physical Review B* 95, 235108 (2017).
7. Wang Wenhui, Wu Yanling, **Wu Qiong**, Hua Jiaojiao & Zhao Jimin, Coherent Nonlinear Optical Response Spatial Self-Phase Modulation in MoSe<sub>2</sub> Nano-Sheets, *Scientific Reports* 6, 22072 (2016).
  8. Tian Yichao, Zhang W. H., Li F. S., Wu Y. L., **Wu Q.**, Sun F., Zhou G. Y., Wang Lili, Ma Xucun, Xue Qi-Kun, and Zhao Jimin, Ultrafast Dynamics Evidence of High Temperature Superconductivity in Single Unit Cell FeSe on SrTiO<sub>3</sub>, *Physical Review Letters* 116, 107001 (2016).
  9. Wu Y. L., Zhu L. L., **Wu Q.**, Sun F., Wei J. K., Tian Y. C., Wang W. L., Bai X. D., Zuo Xu, and Zhao Jimin, Electronic origin of spatial self-phase modulation: Evidenced by comparing graphite with C<sub>60</sub> and graphene, *Applied Physics Letters* 108, 241110 (2016).
  10. Wu Yanling, **Wu Qiong**, Sun Fei, Cheng Cai, Meng Sheng, and Zhao Jimin, Emergence of electron coherence and two-color all-optical switching in MoS<sub>2</sub> based on spatial self-phase modulation, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 112, 11800 (2015).

#### 参加的研究项目:

1. 参与国家自然科学基金面上项目“新颖高温超导体的超快动力学研究”；
2. 参与中国科学院对外合作重点项目“强关联量子材料的中远红外超快光谱研究”；
3. 参与国家自然科学基金面上项目“拓扑量子态的超快动力学研究”。