

高 T_c 超导体的室温飞秒时间分辨谱研究*

皮飞鹏 曾文生 朱德瑞 林位株 莫 党

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 本文研究了室温下 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x=0.1, 0.4, 0.8$) 和 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 外延膜的飞秒瞬态反射谱. 结果表明, 瞬态反射信号 $\Delta R(t)$ 的符号和弛豫时间与载流子浓度密切相关, 对超导的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 样品进行不同程度的去氧处理或者用 Pr 替代 Y 后, $\Delta R(t)$ 的符号由正变负, 弛豫时间由小于 100 fs 增加到大于 1 ps, 说明在高 T_c 氧化物超导体中, 载流子浓度的减少使载流子-声子耦合强度降低.

关键词 高 T_c 超导体, 飞秒脉冲, 时间分辨谱

分类号 O433.54, O511.1

在常规超导体中, 成对机制主要是电子-声子相互作用, 电声相互作用的强度对常规超导体的超导电性具有决定性的意义. 用飞秒 (泵浦-探测) 时间分辨谱, 通过测量非平衡载流子的能量弛豫速度, 可以测量电声耦合常数 $\lambda^{[1]}$. 这个理论在常规超导体中已经得到了证实^[2,3]. 在高 T_c 氧化物超导体中, 尽管主要的成对机制可能不是载流子-声子耦合, 但是能量弛豫速度可能仍然与成对相互作用相关.

高 T_c 超导体的室温飞秒时间分辨谱已经用推广的 Hubbard 模型得到了比较好的定性解释, 并用 Allen 理论估算了载流子-声子耦合常数 $\lambda^{[4,5]}$. 而临界温度附近的飞秒谱的研究也得到了许多有意义的结果^[6~8], 处于超导态的载流子受激后的弛豫行为明显区别于正常态受激载流子的弛豫行为, 但是对这种区别的理论解释还存在分歧, 这可能主要是缺乏足够的实验数据和对超导电性的物理机制缺乏了解.

本文我们报道了超导的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 外延膜以及用 Pr 替代 Y 的非超导膜的室温飞秒谱的研究结果, 还首次报告经过不同程度去氧处理的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x=0.4, 0.8$) 薄膜的室温飞秒研究的有意义的结果.

1 原理和实验方法

在飞秒泵浦-探测实验中, 当用一束由锁模激光器输出的超快泵浦脉冲 (脉宽 ≤ 100

收稿日期: 1993-06-02

* 国家自然科学基金和国家超导研究发展中心资助项目

fs) 照射样品时, 泵浦脉冲加热样品中的载流子, 在很短的时间内 (<1 ps), 载流子被激发而偏离和晶格的热平衡, 这样, 载流子的温度将升高到远高于晶格的温度, 产生一种局域的非平衡. 然后, 通过声子发射, 载流子将能量向晶格转移, 载流子和晶格逐渐达到热平衡, 而达到平衡的速度是由载流子-声子耦合强度决定的.

根据 Allen 的理论^[1], 金属中非平衡载流子 (电子) 的能量弛豫速度可近似写为

$$\frac{\partial T_e}{\partial t} = \gamma_T(T_L - T_e)$$

其中 $\gamma_T = 3\hbar\lambda\langle\omega^2\rangle/\pi k_B T_e$, k_B 为 Boltzmann 常数, T_e 为电子温度, T_L 为晶格温度, 而 λ 为电声耦合常数.

因此, 测量非平衡载流子的弛豫过程就可以得到载流子声子耦合常数 λ .

在实验中, 将探测飞秒脉冲相对于泵浦脉冲适当延迟, 由于随着电子态的抽空和填充, 样品对探测脉冲的瞬态吸收会发生变化, 通过测量不同延迟时间样品对探测束的瞬态吸收的变化就可以得到非平衡载流子的能量弛豫过程的情况. 通常, 我们测量样品对探测束的瞬态反射信号的变化或者瞬态透射信号的变化, 只是后者的符号与前者相反, 也与样品的瞬态吸收相反.

飞秒时间分辨谱的测量装置如图 1 所示. 飞秒脉冲列由同步泵浦染料激光器产生, 中心波长 630 nm (相当于光子能量 1.98 eV), 脉冲全半宽度为 150 fs, 重复速率为 100 MHz, 飞秒脉冲列经分束器分为泵浦束和探测束, 光强比为 10:1. 泵浦光聚焦于样品上加热载流子, 引起的瞬态响应通过延迟的探测束测量, 探测束的延迟是通过由计算机控制的步进电机实现的. 泵浦束和探测束会聚于样品同一点上, 并且偏振方向正交, 以通过在探测器前放置偏振片的方法挡掉大部分由泵浦光引起的杂散光. 信号是经样品反射的探测束的光强变化 ΔR 随着探测光相对于泵浦光的延迟时间 t 的变化. 为了进行锁相放大, 我们将泵浦束斩波, 斩波频率为 2.7 kHz, 探测束的反射信号由光电管接收后经差分锁相放大进入微机控制的实验数据获取和处理系统进行分析处理.

实验中所用样品是外延生长于 ZrO_2 衬底上的 2000 Å 厚的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x = 0.1, 0.4, 0.8$) 和 $Pr-Ba_2Cu_3O_{6.9}$ 薄膜, 通过电阻和直流电极化率测量, 超导的 $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ 样品的超导临界温度 $T_c \approx 89$ K.

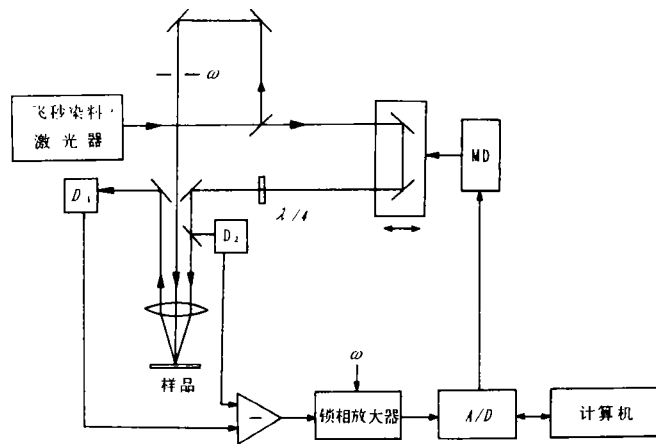


图 1 飞秒泵浦-探测实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of femtosecond pump-probe experimental setup

MD 为可变延迟线驱动器, ω 为斩波器, $\lambda/4$ 为 1/4 波片, D_1, D_2 为探测器

2 实验结果与讨论

室温下， $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 和 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 样品的瞬态反射信号作为延迟时间的函数 $\Delta R(t)$ 如图 2 所示。图中正信号对应于超导的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 样品，而负信号对应于不超导的 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 样品，两个信号已按振幅归一化。结果表明，在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 中用 Pr 替代 Y 引起 $\Delta R(t)$ 的变号。这个结果也为 Kazeroonian 等^[9]报导过。我们可以用推广的 Hubbard 模型解释。

实验中观察到的探测束的瞬态反射信号来源于样品吸收的变化，这种吸收对应于 Cu-O 面上的空穴吸收光子后从 $\text{Cu}d^9/d^{10}$ 带上的填充态向 O_p 带上空态的跃迁。按照 Hubbard 模型(如图 3)，Cu 的 d 带劈裂为两个带，而空穴 Fermi 面居于 O_p 带中的某处，但是其精确位置并不知道，并且随着空穴浓度变化，也就随着氧含量变化。

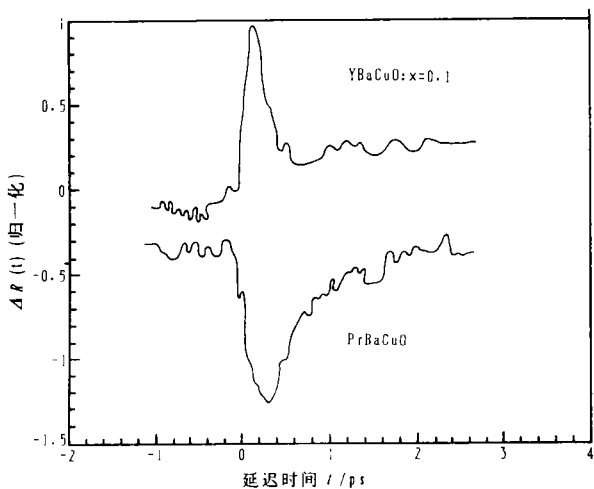


图 2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 和 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 的瞬态反射信号 $\Delta R(t)$ 随延迟时间的变化。信号已按振幅归一化
Fig. 2 The transient reflectivity signals $\Delta R(t)$ VS delay time for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ and $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$. The amplitudes of the signals are normalized

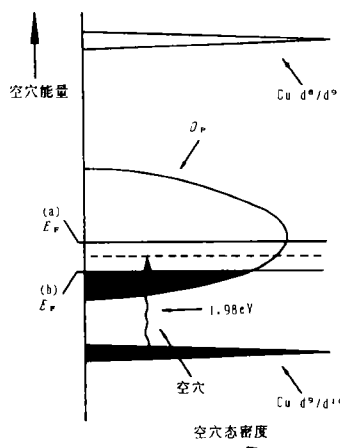


图 3 Cu-O 面能带示意图

Fig. 3 Schematic of energy states present in the Cu-O plane. E_F is the Fermi level for holes $E_F^{(a)}$, $E_F^{(b)}$ 分别为超导样品和非超导样品的空穴 Fermi 面

泵浦脉冲的作用是加热载流子空穴，当载流子气体的温度被泵浦光所升高时，Fermi 分布的尾部在能量上扩展很远，即出现 Fermi 面的模糊，打开了 Fermi 面以下的态而填充了 Fermi 面以上的态。我们知道，样品对探测光的吸收表现为空穴吸收光子(能量 ≈ 1.98 eV)向 O_p 带中的 Fermi 面附近的终态的激发，因此，如果空穴的 Fermi 面高于可探测态(图 3 中的 $E_F^{(a)}$)，那么 Fermi 面的模糊显然有利于吸收，于是 $\Delta R(t) > 0$ ；与此相反，如果空穴 Fermi 面稍低于可探测态(图 3 中的 $E_F^{(b)}$)，那么 Fermi 面的模糊将关闭一部分跃迁终态，引起负的 $\Delta R(t)$ 。前者对应于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 超导样品的情况，而后者对应于 Pr-

$\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 非超导样品的情况, 因为用 Pr 替代 Y 的直接影响是载流子空穴从 Cu-O 面向 Y 位转移, 降低了 Cu-O 面上的空穴浓度, 空穴 Fermi 面由 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 的高于探测态的位置降低到可探测态之下。

飞秒瞬态反射信号的符号对于空穴 Fermi 面相对于探测态的位置相当敏感, 因而对于高 T_c 氧化物超导体的 Cu-O 面上载流子的浓度也就相当敏感. 因此, 将超导的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 样品进行去氧处理以降低 Cu-O 面上载流子空穴的浓度, 一定能观察到瞬态反射信号符号的变化, 实验结果证实了这点。

我们将超导的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 样品在 450°C 真空下退火 10 min 进行去氧处理, 由电同阻测量知道, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中 x 变为约 0.4, 处理过的样品得到了负的 $\Delta R(t)$ (如图 4 (b)). Brorson 等^[4]也报道了类似的结果。

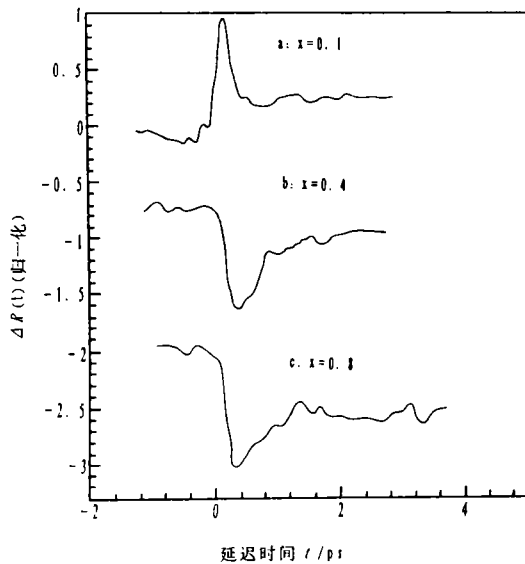


图 4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的瞬态反射信号 $\Delta R(t)$ 随延迟时间的变化

Fig. 4 $\Delta R(t)$ VS. delay time for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

(a: $x=0.1$, b: $x=0.4$, c: $x=0.8$)

在图 2 和图 4 中, 我们除了看到 $\Delta R(t)$ 符号的变化外, $\Delta R(t)$ 的弛豫时间也随着载流子浓度的降低而明显增加, 超导的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 样品的弛豫时间估计小于 100 fs, 而在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x=0.4$) 及不超导的 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 样品中弛豫时间增加到大于 1 ps。

我们知道, 在声子中介的常规超导体中, 能量弛豫速度和超导温度相关联^[1], 弛豫时间和 T_c 都是由电声耦合强度所决定的. 当载流子声子耦合较强时 (λ 较大), T_c 高, 而瞬态弛豫快; 相反, 较弱的耦合 (λ 较小), 则有较低的 T_c 和较长的弛豫时间. 尽管目前对高 T_c 氧化物超导体的耦合机制还没有深入的认识, 但是从我们的实验结果中, 可以定性地看到载流子弛豫时间和 T_c 间存在某种对应关系, 载流子弛豫是由载流子声子耦合决定的, 这种耦合可能同样也在成对机制中起某种作用。

为了进一步了解载流子浓度与载流子弛豫的关系, 将上述退火的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \sim 0.4$) 样品再一次在较高的温度 (550°C) 下真空退火 10 min, 这时 $x \sim 0.8$. 这个样品的瞬态反射信号 $\Delta R(t)$ 也示于图 4 (c). 可以看到, $\Delta R(t)$ 的弛豫时间明显增加, 说明载流子浓度越低, 载流子声子耦合也越弱, 非平衡载流子的能量弛豫时间也越长. 进一步说明对于

高 T_c 氧化物超导体, Allen 关于非平衡载流子弛豫与电声耦合强度的关系的理论至少定性上是正确的. 实际上, 已有一些作者根据瞬态反射(透射)信号的弛豫过程, 由 Allen 理论估算了不同超导体中载流子声子耦合常数 λ 的值^[4,5].

不同温度下特别是超导临界温度 T_c 上下的飞秒瞬态谱的研究, 对于了解由正常态向超导态转变时载流子行为的变化及超导电性的机制可能有帮助, 特别是考虑到在稍低于临界温度的样品, 在泵浦脉冲的激发下, 成对载流子可能因为激发而首先拆散, 然后经过能量弛豫重新配对. 目前, 尽管已有一些作者进行了这方面的工作^[6~8], 但其结果和对结果的解释还存在互相矛盾的情况, 这可能一方面是因为实验数据不够充分, 另一方面对超导机制缺乏更清楚的认识. 因此, 更多的这方面的工作是必要的, 这对于进一步了解高 T_c 超导体中载流子相互作用的机制是有意义的, 这也是我们下一步的工作.

3 结 论

本文采用飞秒泵浦-探测技术, 测量了“1 2 3”系高 T_c 氧化物超导体的瞬态光致反射信号 $\Delta R(t)$ 随延迟时间的变化, 特别是研究了用 Pr 替代 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 中的 Y 和对超导的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 样品进行不同程度的真空退火去氧处理的样品的瞬态谱. 结果表明, 对于超导样品, $\Delta R(t)$ 的弛豫时间小于 100 fs; 而通过去氧或用 Pr 替代 Y, 降低 Cu-O 面上的空穴浓度后, 引起了 $\Delta R(t)$ 符号由正到负的变化, 这是由于位于 O_p 能带内的空穴 Fermi 面的移动引起的, 说明 $\Delta R(t)$ 的符号对于 Fermi 面相对于探测终态的位置是敏感的. 载流子浓度降低之后, $\Delta R(t)$ 的弛豫时间明显增加, 而且空穴浓度越低, 弛豫时间越长, 这是由于局域载流子-声子耦合强度下降引起的. 由于载流子浓度降低的同时也降低了 T_c (或由超导变为不超导), 可以认为引起能量弛豫的载流子声子耦合机制可能在成对机制中也起某种作用. 高 T_c 氧化物超导体瞬态谱的进一步研究可能为了解高 T_c 超导电性的物理机制提供有用的信息.

感谢北京大学物理学系、介观物理国家实验室在实验上的大力支持.

参 考 文 献

- 1 Allen P B. *Phys Rev Lett*, 1987, 59: 1460
- 2 Broson S D, Kazeroonian A, Face D W *et al.* *Phys Rev Lett*, 1990, 64: 2172
- 3 Schoenlein R W, Lin W Z, Fujimoto J G *et al.* *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 1680
- 4 Broson S D, Kazeroonian A, Moodera J S *et al.* *Solid State Commun*, 1990, 74: 1305
- 5 Chekalin S V, Farztdinor V M, Golovlyov V V *et al.* *Phys Rev Lett*, 1991, 67: 3860
- 6 Eesley G L, Heremans J, Meyer M S *et al.* *Phys Rev Lett*, 1990, 65: 3445
- 7 Han S G, Vardeny Z V, Wong K S *et al.* *Phys Rev Lett*, 1990, 65: 2708
- 8 Chwalek J M, Uher C, Whitaker F J *et al.* *Appl Phys Lett*, 1990, 57: 1690
- 9 Kazeroonian A, Broson S D, Moodera J S *et al.* *Solid State Commun*, 1991, 78: 95

Room Temperature Femtosecond Time-Resolved Spectroscopy in High T_c Superconductors

Pi Feipeng* Zeng Wensheng Zhu Derei Lin Weizhu Mo Dang

Abstract Femtosecond time-resolved reflection spectroscopy in high T_c oxide superconductors $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x=0.1, 0.4, 0.8$) and $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ is studied. It is observed that the signs and the relaxation times of the reflectivity signals $\Delta R(t)$ are related to the carrier concentration. The signs of $\Delta R(t)$ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ are found to change from positive ($x=0.1$) to negative and the relaxation times are measured to increase from less than 100 fs to more than 1 ps, with increasing x and with substitution of Pr for Y. These results reveal that the carrier-phonon coupling reduces with the decrease of the carrier concentration.

Keywords high T_c superconductor, femtosecond pulses, time-resolved spectroscopy

· 简 讯 ·

英国科学文摘 (SA) 继续收录中山大学学报

据中国科学技术信息研究所 1993 年 12 月公布的《1992 中国科技论文统计与分析》(年度研究报告), 1992 年英国《科学文摘》(SA) 收录我国刊物 67 种, 总数与 1991 年相同. 中山大学学报(自然科学版) 继续为 SA 收录的刊物之一. 我国高校学报共有 12 家被 SA 收录, 按公布的序号排列为: ⑮湖南师范大学学报, ⑯北京大学学报, ⑰中山大学学报, ⑱大连理工大学学报, ⑲华中理工大学学报, ⑳东南大学学报, ㉑上海交通大学学报, ㉒哈尔滨工业大学学报, ㉓同济大学学报, ㉔清华大学学报, ㉕厦门大学学报, ㉖浙江大学学报.

其中, 湖南师范大学学报为 1992 年新收录刊物.

(张楚民)

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275