

超快光电子显微技术在纳米光子学中的应用

孙泉^{1,2*}, 祖帅¹, 上野贡生¹, 龚旗煌³, 三泽弘明^{1**}

¹北海道大学电子科学研究所, 日本 札幌 001-0020;

²吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012;

³北京大学物理学院, 北京 100871

摘要 对超快光电子显微技术的基本原理和主要应用进行了简单介绍。着重介绍了超快光电子显微镜在纳米光子学, 特别是在表面等离激元光子学领域中的研究进展, 主要包括近场成像、近场光谱以及时间分辨的动力学过程。这些研究有助于更直观深刻地理解表面等离激元的基本性质、不同模式之间的相互作用, 以及更好地设计及拓展表面等离激元的应用。最后, 对该技术的应用前景进行了展望。

关键词 超快光学; 近场; 光电子显微技术; 表面等离激元; 飞秒激光; 时间分辨测量

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0508001

Applications of Ultrafast Photoemission Electron Microscopy in Nanophotonics

Sun Quan^{1,2*}, Zu Shuai¹, Ueno Kosei¹, Gong Qihuang³, Misawa Hiroaki^{1**}

¹Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Sapporo 001-0020, Japan;

²College of Electronic Science & Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China;

³Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract A brief overview of the basic principles and main applications of ultrafast photoemission electron microscopy is presented in this paper. Then, the progress of our research on ultrafast photoemission electron microscopy, including near-field imaging, near-field spectroscopy, and time-resolved ultrafast dynamics, in the field of nanophotonics, particularly in the field of surface plasmonics, is highlighted. These studies not only help to deepen understanding of the fundamental properties of surface plasmons and the interaction among different modes but also benefit the design and development of surface plasmonic applications. Finally, further potential applications of this technique are prospected.

Key words ultrafast optics; near field; photoemission electron microscopy; surface plasmons; femtosecond laser; time-resolved measurements

OCIS codes 320.7100; 240.6680; 350.4238; 190.4180

1 引言

纳米科学技术的蓬勃发展也伴随着显微成像技术的不断进步, 特别是电子显微镜因其高空间分辨率已经成为在纳米尺度研究物质科学的最有力的实验手段之一。电子显微镜当中扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)是人们最熟悉的两种电子显微镜。他们都是利用高

能电子束聚焦在样品表面, 通过扫描聚焦电子束并收集二次电子或者透射电子进行成像。还有一种低能电子显微镜(Low Energy Electron Microscope, LEEM), 它是利用从固体样品表面反射回来的低能电子进行成像。反射的低能电子经过物镜被加速到一定的高能量后, 经过一系列电磁透镜或静电透镜, 最后被投影成像^[1]。LEEM的成像没有扫描过程, 能对表面结构进行动态成像。如果把 LEEM 的样品激发方式由低能电子束换成光束, 当激发光的光

收稿日期: 2018-12-27; 修回日期: 2019-01-25; 录用日期: 2019-02-18

基金项目: 日本学术振兴会科学研究费补助金特别推进研究(18H05205)、国家自然科学基金重大科研仪器研制项目(11527901)、吉林省“长白山学者计划”

* E-mail: quansun@es.hokudai.ac.jp; ** E-mail: misawa@es.hokudai.ac.jp

子能量超过样品表面的逸出功时就会有光电子发射出来,此时可以利用 LEEM 的成像系统对光电子的分布进行实时成像,这就是要介绍的光电子显微镜(Photoemission Electron Microscope, PEEM)^[2]。

光电子显微镜作为一种表面显微表征技术在表面科学、材料物理、催化反应等领域有着广泛的应用^[3-6]。其研究对象起初主要是固体的表面,如薄膜材料,后来又发展到纳米结构材料。由于要克服样品表面的逸出功,起初 PEEM 的激发光源多是紫外(Ultraviolet, UV)或者 X 射线光源。近年来利用非线性的光发射原理,可见或近红外波段的飞秒激光也被用来作为 PEEM 的激发光源。飞秒激光的超短持续时间特性使得时间分辨的 PEEM 研究成为可能,也就有了下面要介绍的超快 PEEM。

2 PEEM 及超快 PEEM 的基本原理

2.1 PEEM 的原理及发展简史

1887 年德国物理学家赫兹首先报道了紫外光照射到金属电极上可以帮助产生电火花,进一步的研究发现在紫外光的照射下金属表面发射出电子,这种现象被称为光电效应。爱因斯坦在 1905 年提出了光子假说,给出了光电效应实验的理论解释:当入射光子的能量大于材料的逸出功时,表面的电子才能发射出来。PEEM 正是对表面发射出来的光电子通过一系列电子光学元件进行成像。PEEM 有三个基本组成部分:激发光源、电子光学透镜系统及探测记录系统。PEEM 的雏形被认为是 1933 年布鲁赫等^[7]报道的一种由静电三极管物镜(双电极和样品)、微通道板/荧光屏探测单元以及一个简单的样品位移台组成的发射显微镜(图 1(a),其中 A 为阴极管, B₁、B₂ 为抗漫散射光管, C 为阳极, Q 为石英高压灯, L 为石英透镜, O 为物镜, S 为荧光屏)。后来此设计不断改进,如三极管物镜被四极管物镜替代、引入投影镜来改变放大倍数、增加像散校正元件来校正轴向像散从而提高成像的质量等。以上只是实现了对样品表面的光电子分布的实空间成像。如果能把物镜的后焦面投影到探测元件上则可以对光电子的角分布进行成像。这一概念是指在物镜和投影镜之间增加一个中间透镜,即利用中间透镜把物镜后焦面的像成像到投影透镜的物面上。中间透镜的引入还可以进一步拓宽放大倍率的变化范围。基于这一设计思想的早期代表性仪器是 Engel 等^[8]设计的如图 1(b)所示的 PEEM,其中 S 为样品, O 为物镜, I 为中间透镜, P 为投影透镜, F 为安装用法

兰, D 为减速管透镜, AP 为附属真空泵连接口, M 为通道板电子倍增器, h 代表普朗克常数, ν 代表入射光的频率。Engel 的这一装置以及其他早期类似设计的装置都可以通过合适的法兰安装到高真空腔体或装置上。同时, PEEM 相关技术也被逐渐发展成独立的显微镜装置,并被 Focus、Specs、Elmitec 等公司商业化,功能也不断丰富。例如, Elmitec 公司的第三代 PEEM(PEEMIII)可以配备半球形电子能量分析器,调节电子光学元件的不同设置可实现对表面光电子分布的实空间[图 1(c)]和光电子衍射的倒空间[图 1(d)]进行成像,也可以对上面两个空间的光电子选择一定能量范围来成像,还可以直接得到选择区域的光电子能谱从而实现光电子的能量分析[图 1(e)]^[9]。这也使得 PEEM 在表面科学以及本文要讨论的纳米光子学研究领域有着越来越广泛的应用。关于 PEEM 的原理及发展历史更详细的介绍可以参阅 Bauer 的专著《Surface Microscopy with Low Energy Electrons》^[3]。

2.2 超快 PEEM 及其主要应用

激发光源是 PEEM 的重要组成部分,如前所述,通常紫外光或者 X 射线被用作激发光,相应地 PEEM 也分别被称作 UV-PEEM 和 X-PEEM。随着超快飞秒激光技术的发展,飞秒激光,特别是基于钛蓝宝石的波长为 800 nm 附近的飞秒激光及其倍频光被用作 PEEM 的激发光。对于 800 nm 波长的飞秒激光来说,其光子能量要低于绝大多数材料的逸出功,但是飞秒激光的强峰值功率使得非线性光电子发射成为可能。特别地,结合抽运探测技术,飞秒激光作为激发光的 PEEM 又可以被用作超快时间分辨的研究。因此这类 PEEM 通常也被称为超快 PEEM。

超快 PEEM 已经被用于表面物理、半导体物理、磁性材料、纳米光子学、表面催化等许多领域^[3-6],特别是用于金属纳米结构、半导体材料中载流子的超快动力学过程的研究。这里将主要介绍本课题组建立的超快 PEEM 系统,以及近年来利用超快 PEEM 在纳米光子学(特别是表面等离子体光子学)中的研究工作。图 2 显示了超快 PEEM 测量装置的示意图,其中 MCP 为微通道板, CCD 为电荷耦合器件。主体为德国 Elmitec 公司的附带球差校正装置和半球能量分析器的 PEEM,最高成像空间分辨率和光电子的能量分辨率分别为 4 nm 和 140 meV。通过优化电磁成像系统以及半球能量分析器, PEEM 成像的空间分辨率和能量分辨率可以

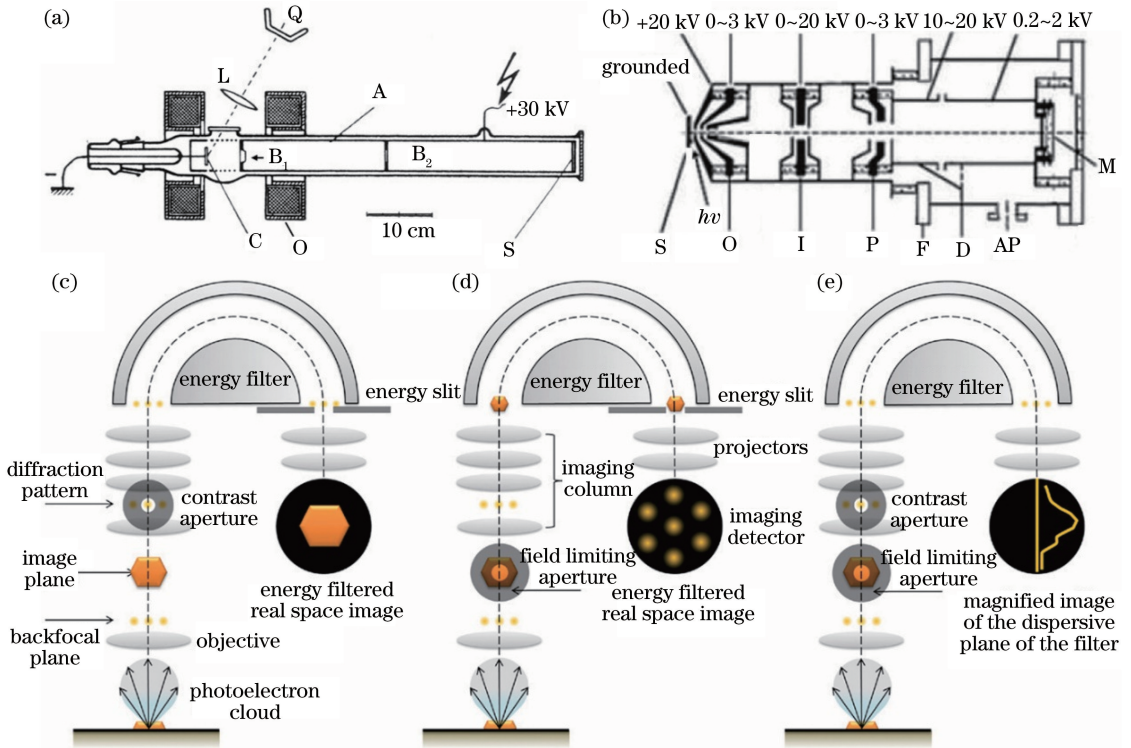


图 1 不同 PEEM 装置的示意图。(a)最初的光电子显微镜^[7]；(b) Engle 设计的 PEEM 系统^[8]；(c)测量表面光电子实空间分布的 PEEM 原理图；(d)测量表面光电子倒空间分布的 PEEM 原理图；(e)光电子能量分析的 PEEM 原理图^[9]

Fig. 1 Schematics of different PEEM systems. (a) Initial photoemission microscope^[7]；(b) PEEM system designed by Engle^[8]；(c) principle diagram of PEEM for measurement of surface photoemission in real space；(d) principle diagram of PEEM for measurement of surface photoemission in reciprocal space；(e) principle diagram of PEEM for energy analysis of photoemission electrons^[9]

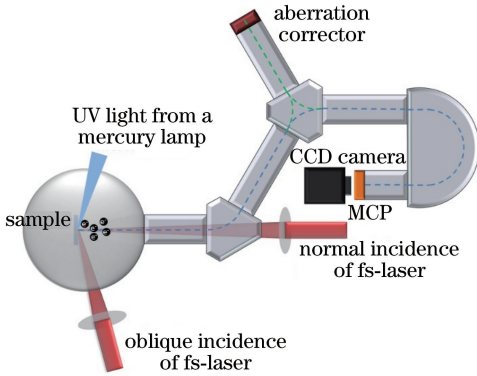


图 2 超快 PEEM 系统示意图

Fig. 2 Schematic of ultrafast PEEM system

得到进一步提高。该系统设置了 3 个激发光源，其中 2 个为飞秒激光振荡器：美国 Spectra-Physics 公司的 Tsunami 系统，脉宽 100 fs 左右，中心波长可调 (720 ~ 920 nm)；奥地利 Femtolasers 公司的 Rainbow 系统，脉宽 7 fs，频谱覆盖 650 ~ 1000 nm，中心波长在 800 ~ 850 nm。飞秒激光可以正入射或者斜入射 (入射角为 74°)。此外，还有一个汞灯光源可以出射截止波长为 254 nm 的紫外光。

3 超快 PEEM 用于研究表面等离子激元

3.1 近场成像

表面等离子激元通常是指金属表面自由电子的集体振荡，它通常分为金属纳米粒子支持的局域表面等离子激元共振 (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) 与局域在金属与电介质界面传播的表面等离子极化激元 (Surface Plasmon Polariton, SPP)。表面等离子激元模式的近场成像一直是研究热点，同时也是难点，因其近场局域效应要求成像技术的分辨率能够超过光学衍射极限。早期，研究人员借助双光子聚合、烧蚀等间接方法来对 LSPR 模式进行近场成像。这些间接的方法分辨率不够高，并且双光子聚合所覆盖的聚合物本身就在一定程度上改变了 LSPR 的性质，烧蚀的方法也会对结构和衬底有一定的破坏。因此，一些直接成像的方法被应用到表面等离子激元特别是 LSPR 模式的近场成像中。其中，代表性的方法有扫描近场光学显微镜 (Scanning Near-Field Optical Microscopy, SNOM)^[10-11]、阴极荧光 (Cathodoluminescence,

CL)^[12-13]、电子能量损失谱(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)^[14-15]等尖端技术。这些方法都能够达到 10 nm 量级的高空间分辨率,但也都有一定的局限性。首先,这些技术都需要利用探针或聚焦的电子束扫描样品,从而获得图像,所需时间较长且需要一定的处理。其次,SNOM 的探针或者 CL 和 EELS 的聚焦电子束都会或多或少侵扰样品从而改变 LSPR 的性质。

超快 PEEM 技术应用到近场成像领域在某种程度上弥补了上述方法的一些局限性。CL 及 EELS 技术需要高能的聚焦电子束来激发,而 PEEM 是直接利用光从远场来激发,并且直接对表面等离子激元结构发射的电子分布进行成像,不需要任何扫描步骤。而且,引入超快光谱技术,可以获得表面等离子激元共振的超快动力学过程。由于成像获得的电子分布和样品表面的近场分布相关,PEEM 图像在一定程度上直接反映了样品表面的近场分布。

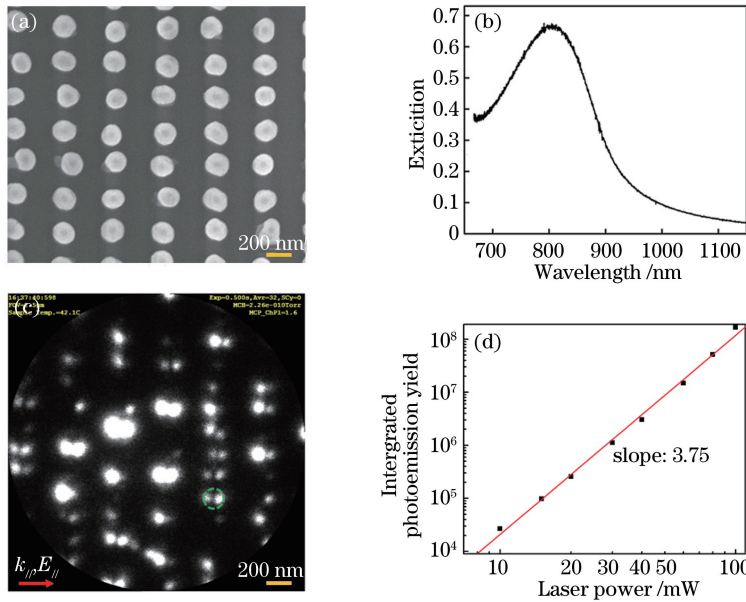


图 3 用 PEEM 对金纳米粒子进行近场成像^[6]。(a)掺铌二氧化钛衬底上金纳米粒子的 SEM 图像;(b)金纳米粒子的消光光谱;(c)中心波长 800 nm 的飞秒激光激发下金纳米粒子的 PEEM 图像;(d)积分光电子强度和激发激光功率之间的关系

Fig. 3 Near-field mapping of gold nanoparticles (Au NPs) by PEEM^[6]. (a) SEM image of Au NPs on Nb-doped TiO₂ substrate; (b) extinction spectrum of Au NPs; (c) PEEM image of Au NPs upon irradiation by femtosecond laser pulse with central wavelength of around 800 nm; (d) relationship between excitation laser power and integral photoemission intensity

图 4 给出了另外两个近场成像的例子,其中图 4(a)和(b)都是边长为 200 nm 的金纳米方块的 PEEM 图像^[16]。图 4(a)显示了只有飞秒激光在 LSPR 波长处激发得到的 PEEM 图像,图 4(b)显示了飞秒激光和汞灯发出的 UV 光共同激发得到的 PEEM 图像。当 UV 光照射到样品表面时,由于其

图 3 给出了一个简单的例子,圆盘状金纳米粒子[图 3(a)]的 LSPR 波长在 800 nm 左右[图 3(b)],利用 PEEM 可以对这一结构进行近场成像^[6]。图 3(c)显示了利用中心波长也在 800 nm 附近的飞秒激光激发得到的 PEEM 图像,其中 $k_{//}$ 和 $E_{//}$ 分别表示入射激光脉冲的面内波矢分量和面内偏振分量。如果用 UV 光(汞灯)照射,看到的是和扫描电镜图[图 3(a)]类似的图像,也就是金结构表面较均匀发射出光电子,这是由于在成像视野范围内入射光是均匀照射的(入射光斑远大于视野范围)。可是从图 3(c)可以看到基本上每个金纳米粒子对应两个亮点,仔细研究发现它们正好处于激发光偏振方向的两个极点上,这反映了金纳米粒子在共振激发下这两处的局域场得到了大幅的增强。正是这种近场增强效应促进了非线性的光电子发射,从光电子强度与激发激光的强度依赖关系[图 3(d)]可以确认四光子光电子发射起了主导作用。

光子能量可以高出金纳米材料的逸出功,金纳米材料表面电子在吸收一个光子后就能逸出成为光电子。因此 UV-PEEM 的图像可以给出样品的结构形貌,为 LSPR 的近场成像提供参考。从该图像上可以清晰地看到,对于方块金属纳米结构,其偶极 LSPR 引起的共振增强局域在其四个角上。对于

图 4(a)和(b)中的简单结构,即使没有 UV 光的照射也能推测出近场增强(LSPR 热点)的位置,但对于稍微复杂的结构如果没有 UV 光的照射,就比较难确定 LSPR 热点的位置。对于图 4(c)的插图所示的由两个方块角对角排列形成的二聚体来说,在

LSPR 对应波长的飞秒激光激发下,可以产生很强的热点[图 4(c)]。如果同时用 UV 光激发,如图 4(d)所示,可以判断出最主要的近场增强是在两个方块之间的间隙处^[6]。后文还会结合近场光谱给出结构更复杂的近场成像的例子。

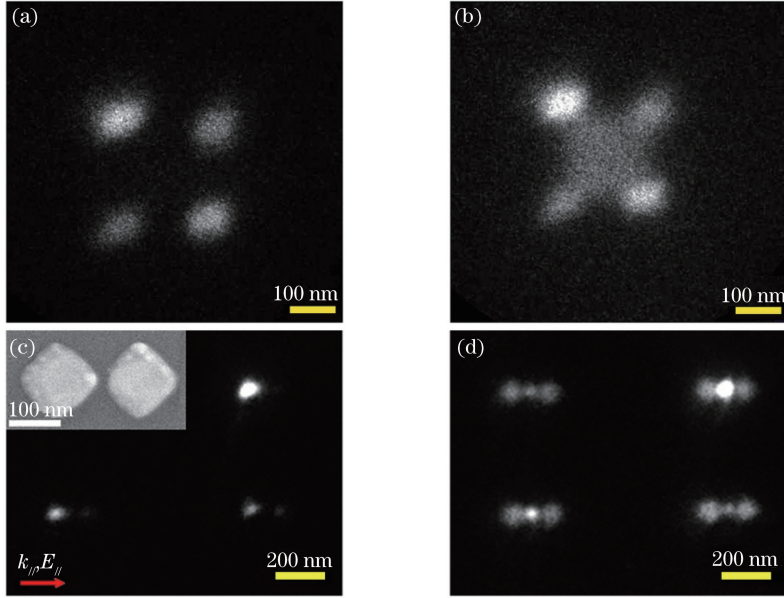


图 4 近场成像。(a)飞秒激光共振激发的金纳米方块^[16]PEEM 图像;(b)同时用飞秒激光和 UV 光照射下的金纳米方块^[16] PEEM 图像;(c)飞秒激光共振激发的二聚体^[6]PEEM 图像;(d)同时用飞秒激光和 UV 光照射下的二聚体^[6]PEEM 图像
Fig. 4 Near-field imaging. (a) PEEM image of Au nanoblock resonantly excited by fs-laser^[16]; (b) PEEM image of Au nanoblock simultaneously irradiated by fs-laser and UV light^[16]; (c) PEEM image of dimer resonantly excited by fs-laser^[6]; (d) PEEM image of dimer simultaneously irradiated by fs-laser and UV light^[6]

3.2 近场光谱

利用中心波长可调谐的飞秒激光作为激发光源可以得到光电子发射强度随激发波长变化的关系,由于光电子发射强度和近场的强度有关,因此光电子发射强度和激发波长之间的依赖关系也在一定程度上反映了表面等离激元结构的近场光谱信息。Schertz 等^[17]就利用这种技术揭示了金纳米粒子距离金膜很近时存在的表面等离激元暗模式,这种暗模式在远场光谱中是观测不到的。接下来介绍利用一台中心波长可调谐(720~920 nm)的飞秒激光振荡器(Tsunami, Spectra-Physics, USA)对一些表面等离激元结构的近场光谱性质进行研究。

第一个例子还是非常简单的金纳米方块。对于 ITO 玻璃衬底上边长为 200 nm、厚度为 30 nm 的金纳米方块,在正入射激发光照射的条件下,远场消光谱显示了表面等离激元电偶极共振的峰在 860 nm 左右。由于对称性的原因,此时电荷反对称分布的电四极模式不能被激发。但是在斜入射的条件下,由于激发光引入的相位延迟,该电四极

子模式可以被有效激发^[16]。进一步通过 PEEM 的研究发现,从近场增强的角度也可以看出偶极子和四极子模式被选择性地激发。从 720 nm 到 920 nm(步长为 10 nm)改变飞秒激光波长,同时维持相同的激光功率,在不同激发光偏振态(p 偏振, p-pol, 入射光偏振方向平行于入射面; s 偏振, s-pol, 入射光偏振方向垂直于入射面)的情况下分别进行 PEEM 测量,把得到的 PEEM 图像上的光电子强度进行积分,得到它与激发波长的关系曲线[图 5(a)]。从中可以看到,对于 p 偏振激发光激发,近场增强主要对应于电偶极模式,相反地,对于 s 偏振激发光激发,近场增强则对应于四极子模式。如果把不同偏振对应的曲线作相对归一化[图 5(b)],可以进一步发现在远场不易被观察到的电四极模式甚至比电偶极模式的近场增强更强。图 5(c)和(d)分别给出了两个模式峰值波长处对应的 PEEM 图(近场分布)。通过系统的研究,可以发现这里不对称的场分布主要是由于不同模式的叠加干涉引起的^[18]。

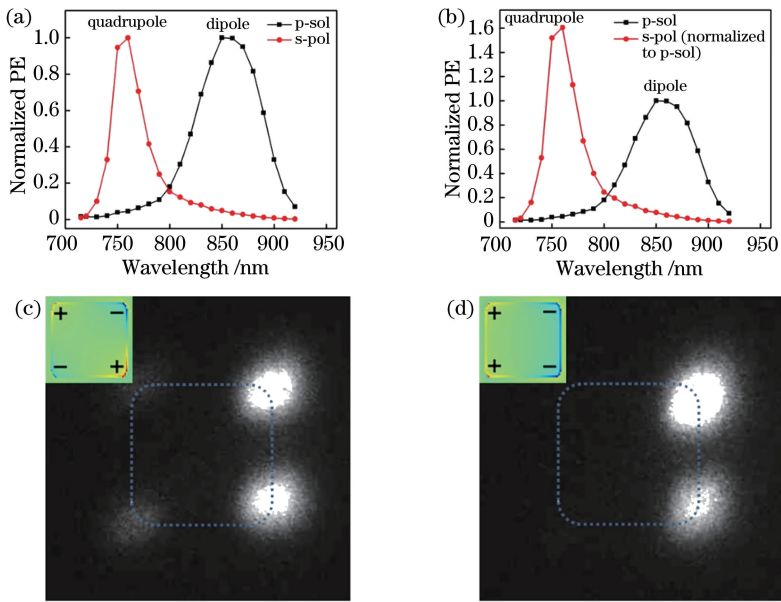


图 5 斜入射下金纳米方块的近场光谱性质^[16]。(a)不同偏振下各自归一化的光电子强度随激发光波长的关系;(b)不同偏振下光电子强度随激发光波长的关系(相对于 p 偏振下峰值强度进行归一化);(c)四极子模式峰值波长处对应的 PEEM 图,插图为数值模拟得到的电荷分布;(d)偶极子模式峰值波长处对应的 PEEM 图,插图为数值模拟得到的电荷分布

Fig. 5 Near-field spectral property of Au nanoblocks upon oblique incidence^[16]. (a) Photoemission (PE) intensity as a function of excitation wavelength for both p- and s- polarized light with normalization done for each curve; (b) PE intensity as a function of excitation wavelength for both p- and s- polarized light with both curves normalized for peak in curve for p-pol; (c) PEEM images obtained at peak wavelength for quadrupole and inset indicating numerically simulated charge distribution for each mode; (d) PEEM images obtained at peak wavelength for dipole modes and inset indicating numerically simulated charge distribution for each mode

一些复杂结构所支持的 LSPR 模式也可以用 PEEM 进行研究,这里以金 dolmen 结构为例进行介绍^[19-20]。该结构的形貌如图 6 中的 UV-PEEM 图所示。通过 PEEM 对不同波长的飞秒激光激发下的近场进行成像,并且得到了如图 6(a)所示的近场光谱(光电子强度随激发波长变化的曲线)。可以发现近场光谱的两个峰以及中间的谷对应的近场分

布截然不同,通过模式杂化模型可以对获得的近场光谱以及相应的近场模式分布给予解释。这一研究展示了 PEEM 在分辨复杂表面等离子激元结构的模式上的强大功能。此外,还可以通过这种扫描激发波长进行 PEEM 成像的方法获得金纳米材料的异质三聚体结构^[21]以及存在强耦合的多层结构^[22]的近场光谱信息。

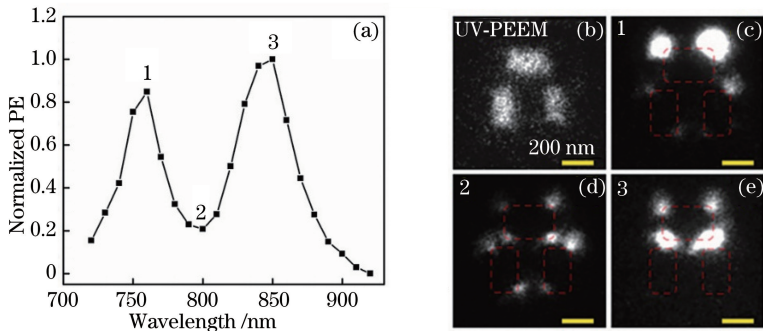


图 6 Dolmen 结构的近场光谱^[19]。(a)光电子强度随激发光波长的依赖关系;(b) UV 光照射下的 PEEM 图像;(c)~(e)图(a)中标示的三个特征波长处的飞秒激光激发的 PEEM 图

Fig. 6 Near-field spectrum of dolmen structure^[19]. (a) Photoemission (PE) intensity as a function of excitation wavelength; (b) UV-PEEM image; (c)-(e) three PEEM images obtained at three characterized wavelengths indicated in (a)

3.3 时间分辨测量

用飞秒激光作为激发光源的 PEEM 因为其激发的超快特性,也就可以很自然地与抽运探测技术结合起来进行时间分辨的 PEEM 测量。Kubo 等^[23]较早地利用双光子干涉时间分辨的 PEEM 装置研究了共振波长在 400 nm 左右的银纳米结构的超快动力学过程。在他们的实验中利用波长 800 nm 飞秒激光的倍频光作为激发光源,脉宽为 10 fs。通过改变完全相同的抽运光与探测光之间的时间延迟获取一系列 PEEM 图像。根据时间延迟的范围,近场的热点(光电子发射强度)的演变大致可以划分为三个阶段:1)抽运光与探测光脉冲重叠,这时候热点由于两束激光之间的干涉随激光的载波频率进行振荡;2)抽运光和探测光脉冲刚分开不久,此时抽运光激发的表面等离激元场和探测光或探测光激发的表面等离激元场发生干涉,热点按照表面等离激元的本征共振频率振荡,不同热点因其本征频率不同而不再同步;3)延迟大到探测光到达的时候抽运光激发的表面等离激元场已经衰减消失,这时两束光以及他们激发的表面等离激元场之间已经没有相干性,热点强度将保持不变。本课题组也搭建了基于马赫-曾德尔干涉仪的自相关干涉抽运探测系统(图 7),并将它应用于时间分辨的 PEEM 测量。

图 7 给出了干涉自相关抽运探测光路图,其中 PEEM 为光电子显微镜, MZI 为马赫-曾德尔干涉仪, fs-laser 为飞秒激光器。从飞秒激光出来的 7 fs 脉冲通过 MZI 形成抽运探测脉冲对。抽运和探测光之间的时间间隔可以用干涉仪中的光学延迟线来调节,其精确度可以通过检测两束光脉冲之间的相位来实现四分之一光脉冲载波周期的调节步长。对于 7 fs 的超短脉冲,利用两对啁啾镜以及一组棱镜对进行色散补偿以确保脉冲到达 PEEM 腔体中样品表面时也能维持原来的脉宽。

在时间分辨的 PEEM 测量中,通过改变时间延迟,记录一系列 PEEM 图像,并用其建立光电子发射热点的动态影像。从中可以看到这些热点先是剧烈振荡,然后振荡趋于缓和,最后维持稳定不变,符合前面介绍的三阶段物理图像。对于具有不同 LSPR 波长的两个结构[图 8(a)],在热点振荡变缓时可以看出它们不再同步[图 8(b)],这反映了它们各自不同的本征振荡频率^[6]。这一研究验证了时间分辨 PEEM 测量确实能分辨表面等离激元结构的微小振荡频率差别。通过分析光电子强度随时间演

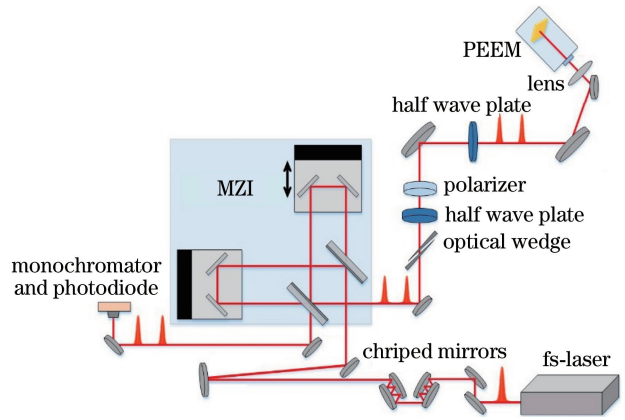


图 7 干涉自相关抽运探测光路图

Fig. 7 Optical path for interferometric pump-probe measurement

化的曲线,并借助简谐振子模型,可以进一步拟合得到 LSPR 模式失去相干性的时间(通常被称为退相干时间)。进一步,以可选择激发偶极子和四极子模式的金纳米方块为例,对同一个方块阵列使用不同偏振的入射光进行时间分辨测量,可以得到偶极子和四极子模式的干涉自相关曲线。经过拟合,可以得到偶极子和四极子模式的退相干时间分别为 5 fs 和 9 fs[图 8(c)和(d)]^[16]。四极子模式因为其反对称的电荷分布导致总的偶极矩减少从而远场辐射损耗被抑制,导致了较长的退相干时间。该工作第一次从实验上直接验证了同一个结构的四极子模式显著比偶极子模式的退相干时间长。

时间分辨的 PEEM 测量也可以应用到模式强耦合的表面等离激元体系^[22,24]。在一个金纳米方块/三氧化二铝/金膜/ITO 玻璃衬底组成的层叠结构里[图 9(a)],金纳米方块可以支持 LSPR 模式,同时也可以支持周期结构波矢补偿的金膜表面的 SPP 模式。LSPR 和 SPP 的频率(能量)可以通过改变金纳米方块的大小或者周期来实现。从远场和近场光谱两个角度可以证明当 LSPR 和 SPP 的频率接近时能通过强耦合形成新的模式,两个新的强耦合模式将是 LSPR 和 SPP 的混合态。进一步通过时间分辨的 PEEM 测量结合超快抽运探测技术可以研究强耦合模式的退相干时间,发现退相干时间和两原始模式的失谐量之间的反交叉关系[图 9(b)]。特别地,在失谐量接近零时,相较于 LSPR 模式,强耦合的退相干时间由 6 fs 提高到 10 fs,实现了对退相干时间的调控。这一研究成果对进一步发展基于表面等离激元的人工光合成、生物传感等应用具有一定的指导价值。

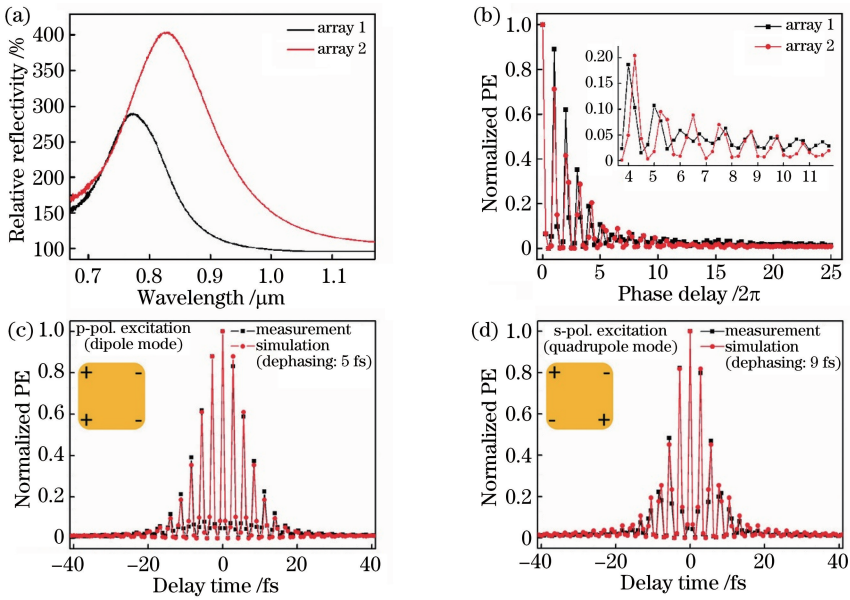


图 8 斜入射下金纳米方块的时间分辨的 PEEM 测量。(a)用于时间分辨 PEEM 测量的两种金纳米方块的反射光谱；(b)对应的不同相位延迟下光电子强度的演化^[6]；(c)偶极子模式的光电子强度随抽运探测时间延迟的变化关系；(d)四极子模式的光电子强度随抽运探测时间延迟的变化关系^[16]

Fig. 8 Time-resolved PEEM measurements of Au nanoblocks upon oblique incidence. (a) Reflection spectra of two Au nanoblocks for time-resolved PEEM measurement; (b) corresponding evolution of photoemission signal with phase delay^[6]; (c) photoemission intensity for dipole mode as a function of delay time between pump and probe pulses; (d) photoemission intensity for quadrupole mode as a function of delay time between pump and probe pulses^[16]

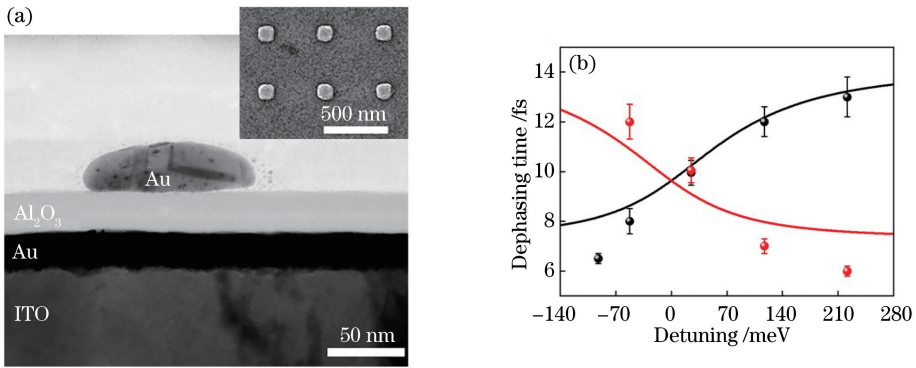


图 9 强耦合的表面等离激元纳米结构的时间分辨 PEEM 测量^[22]。(a)扫描透射电镜测量的样品截面图，插图显示了扫描电镜测量的样品俯视图；(b)退相干时间与两个耦合模式的失谐量之间的关系

Fig. 9 Time-resolved PEEM measurements of strong coupling plasmonic nanostructures^[22]. (a) Sectional view of sample imaged by scanning transmission electron microscope and inset indicating top view of sample imaged by scanning electron microscope; (b) evolution of dephasing time against detuning between two modes

4 结束语

主要介绍了光电子显微镜以及基于飞秒激光激发的超快光电子显微镜，并综述了本课题组利用超快光电子显微镜在纳米光子学领域开展的研究工作。特别是将超快 PEEM 在表面等离激元研究中的应用总结为三个方面并给予了介绍：1) 直接基于表面等离激元的近场增强属性，利用 PEEM 成像

功能进行近场模式的成像；2) 通过调节激发光波长获得近场光谱信息；3) 利用干涉自相关的抽运探测技术进行时间分辨的 PEEM 测量从而获得表面等离激元的退相干时间。研究的表面等离激元结构覆盖了从简单的单个金属粒子阵列到二聚体、多聚体以及更复杂的强耦合体系，研究的视角涉及空间、光谱、时间等多个维度。这些工作丰富了人们对表面等离激元的近场性质及超快动力学过程的理解，并

有利于拓展表面等离激元在非线性光学、人工光合成等领域的应用。下一步还将进一步利用 PEEM 的能量分析器并结合双色飞秒激光抽运探测技术^[4]来研究表面等离激元诱导的热电子的能量分布以及包括衰减和电荷转移在内的动力学过程,拓展表面等离激元热电子的应用。此外,超快 PEEM 还可以用于研究表面等离激元体系耦合产生的诸多新颖物理现象及其超快动力学过程,例如 Fano 共振和强耦合^[25]。同时,超快 PEEM 还可以拓展到二维材料体系,研究激子动力学过程和界面电荷转移^[26]。目前,国内北京大学、长春理工大学、中国科学院大连化学物理研究所等单位也建立了超快 PEEM 系统^[2],并在纳米光子学、二维材料等领域开展了研究工作^[27-28]。超快 PEEM 的应用一定会在国内外得到进一步发展,在包括超快科学、纳米光子学在内的多个领域发挥更大的作用。

参 考 文 献

- [1] Guo F Z. Low energy/photoemission electron microscopy[J]. *Physics*, 2010, 39(3): 211-218.
郭方准. 解说低能量/光电子显微镜 (LEEM/PEEM) [J]. *物理*, 2010, 39(3): 211-218.
- [2] Yang J H, Yang H, Gong Q H. Ultrafast time-resolved photoemission electron microscopy and its applications[J]. *Physics*, 2017, 46(12): 785-793.
杨京寰, 杨宏, 龚旗煌. 超快时间分辨光电子显微镜技术及应用[J]. *物理*, 2017, 46(12): 785-793.
- [3] BAUER E. Surface microscopy with low energy electrons[M]. New York: Springer, 2014.
- [4] Man M K L, Margiolakis A, Deckoff-Jones S, *et al.* Imaging the motion of electrons across semiconductor heterojunctions[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(1): 36-40.
- [5] Locatelli A, Aballe L, Montes T O, *et al.* Photoemission electron microscopy with chemical sensitivity: SPELEEM methods and applications[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2006, 38(12/13): 1554-1557.
- [6] Sun Q, Ueno K, Yu H, *et al.* Direct imaging of the near field and dynamics of surface plasmon resonance on gold nanostructures using photoemission electron microscopy [J]. *Light: Science & Applications*, 2013, 2(12): e118.
- [7] Brüche E. Elektronenmikroskopische abbildung mit lichtelektrischen elektronen [J]. *Zeitschrift für Physik*, 1933, 86(7/8): 448-450.
- [8] Engel W, Kordesch M E, Rotermund H H, *et al.* A UHV-compatible photoelectron emission microscope for applications in surface science [J]. *Ultramicroscopy*, 1991, 36(1/2/3): 148-153.
- [9] Montes T O, Locatelli A. Angle-resolved X-ray photoemission electron microscopy [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2012, 185(10): 323-329.
- [10] Fischer U C, Pohl D W. Observation of single-particle plasmons by near-field optical microscopy [J]. *Physical Review Letters*, 1989, 62(4): 458-461.
- [11] Fang Z Y, Peng Q, Song W T, *et al.* Plasmonic focusing in symmetry broken nanocorrals [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(2): 893-897.
- [12] Zu S, Han T Y, Jiang M L, *et al.* Deep-subwavelength resolving and manipulating of hidden chirality in achiral nanostructures [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3908-3916.
- [13] Kuttge M, Vesseur E J R, Koenderink A F, *et al.* Local density of states, spectrum, and far-field interference of surface plasmon polaritons probed by cathodoluminescence [J]. *Physical Review B*, 2009, 79(11): 113405.
- [14] Koh A L, Bao K, Khan I, *et al.* Electron energy-loss spectroscopy (EELS) of surface plasmons in single silver nanoparticles and dimers: influence of beam damage and mapping of dark modes [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(10): 3015-3022.
- [15] Nicoletti O, de la Peña F, Leary R K, *et al.* Three-dimensional imaging of localized surface plasmon resonances of metal nanoparticles [J]. *Nature*, 2013, 502(7469): 80-84.
- [16] Sun Q, Yu H, Ueno K, *et al.* Dissecting the few-femtosecond dephasing time of dipole and quadrupole modes in gold nanoparticles using polarized photoemission electron microscopy [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3835-3842.
- [17] Schertz F, Schmelzeisen M, Mohammadi R, *et al.* Near field of strongly coupled plasmons: uncovering dark modes [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(4): 1885-1890.
- [18] Yang J H, Sun Q, Yu H, *et al.* Spatial evolution of the near-field distribution on planar gold nanoparticles with the excitation wavelength across dipole and quadrupole modes [J]. *Photonics Research*, 2017, 5(3): 187-193.
- [19] Yu H, Sun Q, Ueno K, *et al.* Exploring coupled plasmonic nanostructures in the near field by photoemission electron microscopy [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(11): 10373-10381.
- [20] Yu H, Sun Q, Yang J H, *et al.* Near-field spectral properties of coupled plasmonic nanoparticle arrays

- [] . Optics Express, 2017, 25(6): 6883-6894.
- [21] Song H F, Sun Q, Li J, *et al.* Exotic mode suppression in plasmonic heterotrimer system [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(2): 1398-1405.
- [22] Yang J H, Sun Q, Ueno K, *et al.* Manipulation of the dephasing time by strong coupling between localized and propagating surface plasmon modes[J]. Nature Communications, 2018, 9: 4858.
- [23] Kubo A, Onda K, Petek H, *et al.* Femtosecond imaging of surface plasmon dynamics in a nanostructured silver film[J]. Nano Letters, 2005, 5(6): 1123-1127.
- [24] Shi X, Ueno K, Oshikiri T, *et al.* Enhanced water splitting under modal strong coupling conditions[J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(10): 953-958.
- [25] Cui J, Ji B Y, Lin J Q. Plasmonic fano resonance in metallic disk-like nanostructure system[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(6): 060002.
- 崔健, 季博宇, 林景全. 激发等离激元 Fano 共振的金属类圆盘纳米结构体系 [J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(6): 060002.
- [26] Shan H Y, Zu S, Fang Z Y. Research progress in ultrafast dynamics of plasmonic hot electrons [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(3): 030002.
- 单杭永, 祖帅, 方哲宇. 表面等离激元热电子超快动力学研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(3): 030002.
- [27] Ji B Y, Qin J, Tao H Y, *et al.* Subwavelength imaging and control of ultrafast optical near-field under resonant- and off-resonant excitation of bowtie nanostructures[J]. New Journal of Physics, 2016, 18(9): 093046.
- [28] Ji B Y, Wang Q, Song X W, *et al.* Disclosing dark mode of femtosecond plasmon with photoemission electron microscopy [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(41): 415309.