

基于强场太赫兹脉冲的扫描隧道显微镜

谷建强*, 安有文

天津大学精密仪器与光电子工程学院太赫兹研究中心, 天津 300072

摘要 纳米尺度上的超快动力学研究对现代纳米技术的应用具有重要的指导意义。太赫兹辐射在电磁波谱中独特的位置使其被广泛应用于各种物性的研究。然而衍射极限的存在限制了太赫兹辐射在纳米和亚纳米尺度上的应用。为了应对这一挑战,太赫兹扫描隧道显微镜(THz-STM)应运而生。通过原子级针尖来增强并束缚住太赫兹辐射,将太赫兹成像的空间分辨率提升了多达6个数量级。为了进一步推动国内THz-STM相关研究的发展,重点介绍了THz-STM的发展历程、基本原理、系统构成以及潜在应用,包括在半导体和单分子中的超快动力学研究,并对该领域的下一步发展进行了展望。

关键词 显微; 太赫兹扫描隧道显微术; 泵浦探测技术; 太赫兹显微技术

中图分类号 O439 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/CJL230787

1 引言

太赫兹(THz)辐射在电磁波谱中具有独特的地位,使其成为探索各种物理特性的热门选择,如固体中的集体电荷、自旋和晶格振荡,小极性分子的旋转和大生物分子的结构振动等^[1-7],换言之,太赫兹波可以广泛应用于物质材料的超快动力学研究。然而由于衍射极限的存在,太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)的空间分辨率仅为亚毫米量级,无法实现原子尺度上的精准探测和控制^[8]。为了突破衍射极限的限制,在微观层面上探究太赫兹波与物质相互作用的本质,太赫兹扫描隧道显微镜技术(THz-STM)应运而生^[9]:通过将自由空间中的太赫兹波耦合到扫描隧道显微镜(STM)探针上,在针尖附近产生极强的太赫兹电场,实现了对探针偏置电压的动态调制。THz-STM不但保留了传统STM的原子级空间分辨率,而且将时间分辨率提升至亚皮秒量级。从此,分子振动^[10-11]、载流子热化^[12]、拓扑绝缘体^[13]、电荷密度波^[14-15]、激子^[16-17]、极化声子^[18]、磁振子^[19]等基本凝聚态现象的相关研究都将拥有一种新的研究利器。

这种将超快太赫兹脉冲耦合到扫描探针显微镜的方法可以追溯到本世纪初^[20-24],即第一代结构紧凑的太赫兹源和探测器问世之时^[25-30]。通过用超快的太赫兹脉冲照射锐利的金属探针尖端,使入射电场被束缚在探针尖端周围,与样品发生局部相互作用,从而改变太赫兹脉冲的频谱信息。这样针尖与样品交界处发生

的瞬态相互作用就被编码到了反射的太赫兹脉冲中,随后再通过对该脉冲电场强度的采样测量出来^[31-36]。这种技术就是散射型太赫兹扫描近场光学显微技术(THz-s-SNOM)。

不同于探测样品局部介电函数的THz-s-SNOM,THz-STM直接测量的物理量为隧道电流,直白地说就是用太赫兹脉冲泵浦激发、用隧道电流探测,探测的实质是局部表面电子态密度。但超快太赫兹脉冲产生的平均隧道电流大小强烈依赖于太赫兹脉冲的峰值电场强度和脉冲数量,因此为了观测到稳定的隧道电流信号需要高重复频率的强场太赫兹源。伴随着飞秒激光器和强场太赫兹技术的不断发展,2013年,加拿大阿尔伯塔大学Hegmann教授团队的Cocker等^[9]利用大面积光电导天线在大气条件下成功研发了世界上第一个THz-STM系统。随后,Cocker与Huber教授团队^[10]在2016年开发了基于波面倾斜产生强场太赫兹辐射的超高真空低温THz-STM,并实现了对单个并五苯分子的时间分辨STM成像。同年,Takeda教授团队的Yoshioka等^[37]也基于铈酸锂晶体中的波面倾斜光整流效应产生强场太赫兹脉冲,在大气条件下研究THz-STM系统中太赫兹脉冲载波包络相位与电子隧穿行为的关系。紧接着,在2017年,Hegmann教授团队的Jelic等^[38]在超高真空低温条件下,利用THz-STM系统以原子精度探索了硅表面的超快非平衡隧道动力学。2020年,Huber教授团队的Peller等^[39]利用THz-STM成功地在双稳态酞菁镁(MgPc)分子的分子框架中诱导单分子产生

收稿日期: 2023-05-04; 修回日期: 2023-06-20; 录用日期: 2023-07-11; 网络首发日期: 2023-07-18

基金项目: 国家自然科学基金(61975143, 62027820)

通信作者: *gjg@tju.edu.cn

相干受阻旋转,为后续在单个分子或原子上进行相干操纵开辟了新的局面。这些重要的研究节点一步步展示了 THz-STM 在纳米领域、生化领域和材料领域的无限可能。

THz-STM 凭借着它超高的空间分辨率和时间分辨率为研究微观世界中的超快动力学提供了新的途径,诞生短短几年时间,就在全世界范围内吸引了众多团队加入这一新的赛道。然而到目前为止,国内的高校和科研机构在 THz-STM 领域的研究都还处于起步阶段。为了进一步推动国内 THz-STM 相关研究的发展,本文梳理总结了 THz-STM 研究的主要工作和重要进展,希望吸引更多国内研究人员加入到 THz-STM 的相关研究中,从而助力我国太赫兹技术和显微技术更好地交叉融合,全面创新。本文在介绍 THz-STM 系统的原理和构成的基础上,总结了 THz-STM 在半导体表面研究中的重要工作,介绍了 THz-STM 在单分子研究中的重要应用,并对该技术的下一步发展进行了展望。

2 THz-STM 系统的基本原理及构成

2.1 THz-STM 系统的原理

THz-STM 系统的探测原理与传统的 STM 一致,都是量子隧道效应。量子隧道效应是典型的量子效应,即当微观粒子的总能量小于势垒高度时,该粒子仍能穿越这一势垒。在探针尖端和样品之间发生电子隧穿时会产生隧道电流,隧道电流会反映出一些隧道结附近电子波函数的相关信息。虽然波函数的概念可以很容易地应用于单个原子和分子,但对于大块整体结构并不合适,因此 THz-STM 和 STM 都可以被理解为探测的是局部电子态密度(LDOS)^[40-41]。通常情况下,隧道电流流过隧道结的过程可以通过一维方形势垒的标准解来解释。如图 1 所示,在这个简化的模型中,隧道电流与电子通过一个高度为 φ_0 (与样品的费米能级有关并且约等于材料的工作函数^[38],即 $\varphi_0 = \varphi_s = \varphi_t$) 的一维方形势垒的透射率

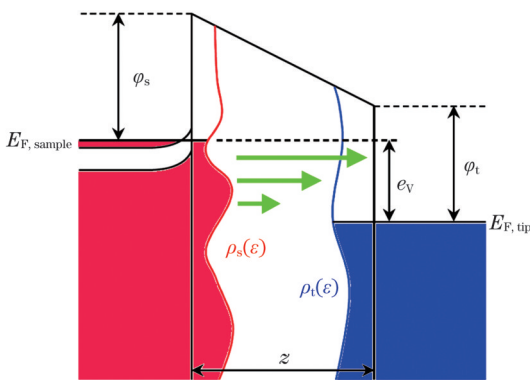


图 1 隧道结能级图。施加的偏置电压使费米能级移动了 e_v
Fig. 1 Energy level diagram of tunneling junction. Applied bias shifts Fermi level by e_v

成正比。

负的样品电压偏置使样品的费米能级 ($E_{F, \text{sample}}$) 高于探针的费米能级 ($E_{F, \text{tip}}$)。图 1 中绿色箭头越长表示电子隧穿概率越高。探针和样品的态密度分别由 $\rho_t(\epsilon)$ 和 $\rho_s(\epsilon)$ 表示 (阴影为填充状态)。电子通过势垒发生隧穿的概率可以通过求解一维定态薛定谔方程来确定:

$$[\varphi_0 - \epsilon]\psi(z) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z), \quad (1)$$

式中: ϵ 为和费米能级相关的电子能 (在左中右三个分离的区域内始终有 $\varphi_0 > \epsilon$); m 为电子质量; \hbar 为约化普朗克常数; z 为位置坐标; $\psi(z)$ 为波函数。

隧穿概率与势垒宽度 z_0 和衰减常数 κ 呈指数关系^[42]:

$$T = \frac{4k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa z_0) + 4k^2\kappa^2} \approx \left(\frac{4k\kappa}{k^2 + \kappa^2} \right)^2 \exp(-2\kappa z_0), \quad (2)$$

式中: k 为入射电子和透射电子的波数 (和费米波矢相关), $k = \sqrt{2m\epsilon}/\hbar$; κ 为势垒内波函数衰减为原来的 $1/e$ 时对应的衰减常数, $\kappa = \sqrt{2m(\varphi_0 - \epsilon)}/\hbar$ 。

因此,理论上探测到的隧道电流可表示为

$$I = I_0 \exp\left(-2z_0 \sqrt{\frac{2m(\varphi_0 - \epsilon)}{\hbar^2}}\right). \quad (3)$$

正是式 (3) 中隧道电流对尖端和样品之间距离的指数依赖性,使得 STM 能够以极高的空间分辨率探测局部表面形貌。在现有的 STM 测量中,已经可以制作出的扫描探针尖端可达原子级别,STM 在超高真空(UHV)腔中已经能够达到亚埃级 ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) 的分辨率^[10, 43-49]。

具体对于 THz-STM 来说,诱导电子发生隧穿的因素是入射到探针尖端的太赫兹脉冲产生的时变电场,而不是直流电压。尽管太赫兹脉冲的光斑尺寸要远大于探针尖端,但因为探针与样品的极小间距,使得仅探针尖端下方的太赫兹电场得到了极大的增强 ($10^5 \sim 10^7$ 倍)^[9-10, 37-39, 50-59] 和局域,这使得 THz-STM 的空间分辨率与传统 STM 仍可以处于同一个数量级,从而实现原子级分辨率的强太赫兹辐射与物质相互作用过程研究。此外,由于隧道结处电流-电压关系 (I - V 曲线) 的非线性,仅当太赫兹脉冲产生的电场到达峰值附近时,电子会从尖端或样品隧穿出来形成可以探测到的瞬态电流,因此隧道电流的持续时间会小于太赫兹脉冲的持续时间,即在亚皮秒量级。为了发挥这一超快时间分辨特性,THz-STM 需要采用自相关测量或是利用两束相对延时可调的太赫兹脉冲分别聚焦到隧道结处,即采用泵浦探测的方法来捕捉样品的瞬态过程。

2.2 THz-STM 系统的构成

THz-STM 系统主要由强场太赫兹源和传统 STM 构成。由于缺乏紧凑高效的强场太赫兹源,因此目前的两种方案分别为:采用大面积光电导天线产生强太赫兹脉冲并结合自相关测量的方法进行探测^[9,38],或是利用波面倾斜光整流技术在铌酸锂晶体中产生强场太赫兹脉冲并结合泵浦探测的方式进行探测^[60]。两种方案仅是使用的太赫兹源、泵浦探测以及检测太赫兹波时域波形方案存在差别。两种方案中 STM 探针的具体角色相同,包括:(1) STM 探针与空气-样品共同构成隧道结,即探测区域;(2) 束缚并增强入射的太赫兹脉冲;(3) 探测太赫兹脉冲产生的隧道电流。

Jelic 等^[38]采用的是第一种方案,具体光路图如图 2 所示。首先,来自钛宝石再生放大器的超快激光脉冲激发大面积光电导天线产生一个线偏振太赫兹脉冲。天线安装在带有线栅偏振器的电动旋转台上,偏振器随着平台旋转,以确保发射的太赫兹脉冲是线偏振光

且可以自由调整偏振方向。为了实现太赫兹自相关测量,太赫兹脉冲通过聚甲基丙烯酸酯 (TPX) 透镜转为准直光束,随后进入由高阻硅片和两个金反射镜构成的迈克耳孙干涉仪,通过电动平移台控制反射镜前后移动,可以实现泵浦和探测脉冲之间的相对延时扫描。如果需要获得最大的太赫兹脉冲电场幅值,则可以将硅分束器替换成金反射镜。最后,太赫兹脉冲被金反射镜引导至超高真空腔中,并由 TPX 透镜聚焦,与水平面呈 35° 夹角入射到 STM 尖端上。需要注意的是,为将太赫兹脉冲与 STM 隧道结耦合,入射的太赫兹脉冲偏振方向需要与 STM 尖端方向平行。对太赫兹脉冲进行表征时,可在图 2 中黄色虚线位置放置镀金反射镜将太赫兹光束引导穿过左侧的熔融石英片,经 TPX 透镜聚焦至 ZnTe 晶体上,构成一个基于电光采样的太赫兹时域光谱系统,由一束较低能量的同步激光脉冲采样探测得到太赫兹脉冲的时域电场。Hegmann 教授团队先后分别利用该系统观测到了金纳米岛^[9]和 Si(111)-(7×7) 表面^[38]的超快隧穿图像。

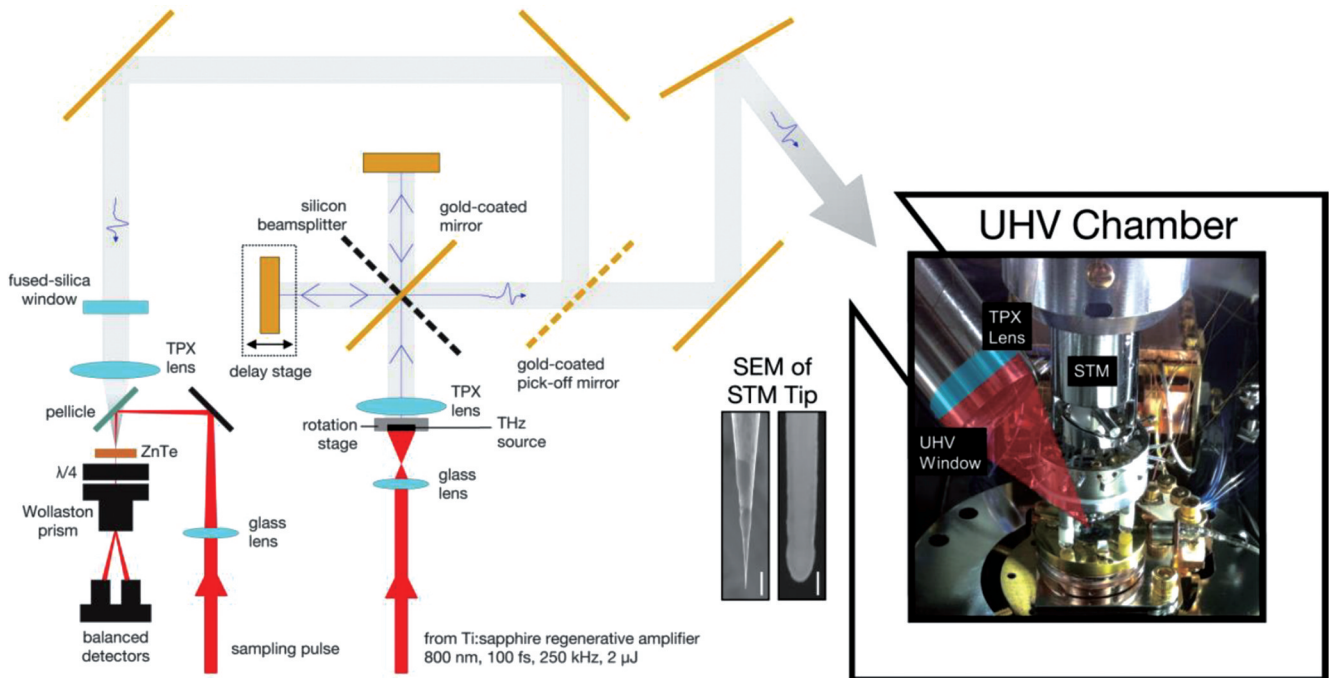


图 2 基于大面积光电导天线的 THz-STM 系统光路图^[38]

Fig. 2 Optical setup for THz-STM based on large-area photoconductive antenna^[38]

德国斯图加特大学的 Loth 教授团队^[60]采用的是第二种方案,光路如图 3 所示,近红外光束路径用红色表示,太赫兹光束路径用绿色表示。来自光纤放大器的飞秒激光脉冲以 20 W 的功率进入光路,随后被分束器分成三束光,约 10 W 的功率用于产生泵浦太赫兹脉冲,约 10 W 的功率用于产生探测太赫兹脉冲,10 mW 的功率用于对太赫兹脉冲的电光采样。泵浦太赫兹脉冲与探测太赫兹脉冲的相对延时由泵浦激光光路上的电动延迟线来实现。两束高功率近红外脉冲波前被衍

射光栅倾斜成 64° 入射到铌酸锂晶体中,分别产生泵浦和探测强太赫兹脉冲,随后被透镜组聚焦到 STM 尖端上。但该方案在探测太赫兹时域波形时采用的并非铌酸锂中直接出射的太赫兹脉冲,而是从 STM 尖端散射出来的光,相当于是一种 THz-STM 系统与 THz-TDS 技术直接结合的方案。此外,该系统采用的飞秒放大器产生的激光脉冲频率可以在 0.5~41 MHz 之间调整,因而可以实现对不同重复频率下的 THz-STM 测量信号的研究。

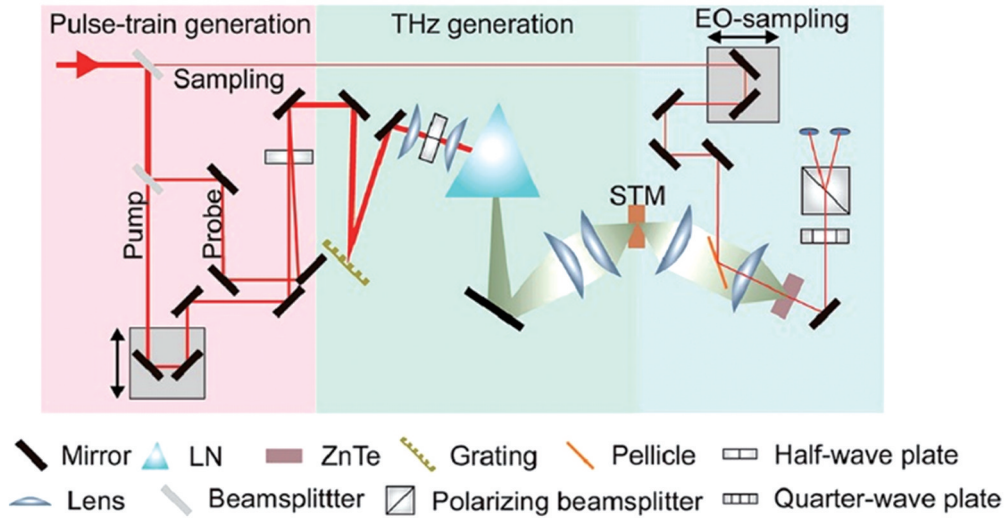


图 3 基于铌酸锂晶体中光整流效应的 THz-STM 系统光路图^[60]

Fig. 3 Optical setup for THz-STM based on optical rectification in lithium niobate crystal^[60]

3 用于探索半导体表面的 THz-STM

2013年, Cocker等^[9]首次利用大气环境下的 THz-STM 系统对 GaAs 基底上的 InAs 纳米点进行了光泵浦-太赫兹探测实验, 成功观察到单个 InAs 纳米点捕获载流子超快过程图像。但是由于当时实验条件的限制, STM 中的直流偏置需要全程开启, 且空间分辨率仅为 2 nm, 时间分辨率为 0.5 ps。为了更好地理解材料系统中太赫兹脉冲诱导隧道电流的性质, 2017年, Jelic等^[38]将 STM 转移至超高真空腔中, 成功用太赫兹脉冲产生的电场完全替代了 STM 的直流偏置, 获得了更高的时空分辨率, 并在 Si(111)-(7×7) 表面上进

行了超快隧穿成像。如图 4(a) 所示, 通过调节相邻两束太赫兹脉冲的相对延时 Δt , 以 375 fs 的时间分辨率扫描图像, 实验结果直观清晰地展示了 1.5 ps 内发生的动态隧穿过程。图 4(a) 中不同相对延迟 Δt 下隧穿电流图像的显著变化展示了 THz-STM 强大的时间分辨能力。这种时间分辨能力的本质在于加载在探针上的不再是直流偏置电压而是太赫兹脉冲电场, 即 THz-STM 系统中测量的隧道电流, 实际上是在 375 fs 内由太赫兹脉冲电场引发的瞬态隧道电流经后续整流电路而获得的, 因此才具有了时间上的分辨率。值得注意的是, 与传统 STM 系统相比, 在设定相同的平均隧道电流的情况下获取图像时, 太赫兹脉冲诱导的隧道电

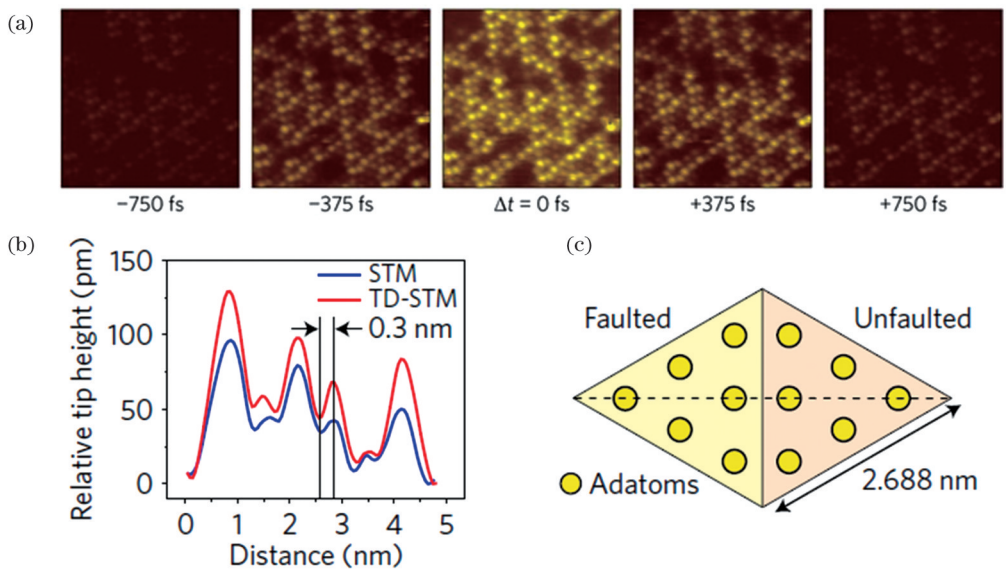


图 4 硅表面 THz-STM 扫描结果^[38]。(a) 由恒高模式获得的光泵浦-太赫兹探测 STM 图像, 图片尺寸为 13 nm×13 nm; (b) 横向线扫描获得的相对高度曲线; (c) Si(111)-(7×7) 表面单晶胞重建图

Fig. 4 THz-STM scanning results on silicon surface^[38]. (a) STM images obtained using optical pump-terahertz probe with constant-height tip, in which image size is 13 nm×13 nm; (b) relative height curve obtained by horizontal line scan; (c) unit cell for Si(111)-(7×7) surface reconstruction

流峰值会比传统 STM 系统中的隧道电流峰值高近 10^7 倍^[38],这在传统 STM 中是无法实现的。图 4(b)中传统 STM 和 THz-STM 扫描结果的高度一致性,则进一步证明了超快太赫兹脉冲驱动的极强隧道电流可以局域在单个原子上。图 4(c)展示了根据上述扫描数据进行单晶胞表面重建获得的图像,即 Si(111) 表面上的单晶胞可以被分为有无缺陷两个部分,每个部分都包含了 6 个硅原子。实验结果表明,在太赫兹频率下,类金属 Si(111)-(7×7) 表面不能有效地屏蔽外部电场,导致太赫兹隧穿电导与稳态电导存在本质上的不同,同时也证明了超快太赫兹脉冲诱导的能带弯曲和表面态的非平衡充电为体态打开了新的传导途径。由此可见,THz-STM 系统在研究太赫兹与半导体超快相互作用上具有不逊于传统 STM 的空间分辨率和皮秒量级的时间分辨能力,有助于我们深入理解半导体对太赫兹波的响应过程,为太赫兹器件在现代科学的应用提供了极佳的研究平台。

2021 年, Cocker 团队 Ammerman 等^[43]在美国密歇根州立大学利用铌酸锂晶体产生强场太赫兹辐射搭建

了一套超高真空 THz-STM 系统,创造性地将 THz-STM 与扫描隧道光谱(STS)技术相结合,提出了一种从 THz-STs 测量中提取底层微分电导的算法,揭示了金表面上 7 个原子宽的石墨烯纳米带(7-AGNR)在超低高度下的高度局域化的波函数。图 5(a)展示了由太赫兹脉冲诱导的电荷分布波函数,分别选取波腹和波节两个位置进行研究,先通过 STM 本身的反馈回路使探针尖端位于 7-AGNR 上方 z_0 处,随后关闭反馈回路和直流电压,再将探针下降一定高度进行测量。通过不断改变太赫兹脉冲峰值强度和极性来记录 STM 中检测到的隧道电流强度,接着利用模型拟合提取两个位置上的微分电导曲线[图 5(b)]。根据该曲线数据绘制的二维图形可以与 THz-STM 扫描得到的图像以及密度泛函理论(DFT)计算完美吻合,这使得绘制 7-AGNR 的价带和导带上电子密度的三维图像成为了可能。为了证实这一点,他们进一步对该样品进行了光波驱动扫描隧道层析成像,结果如图 5(c)所示。该工作充分地新材料系统中的原子级精度超快科学研究奠定了基础。

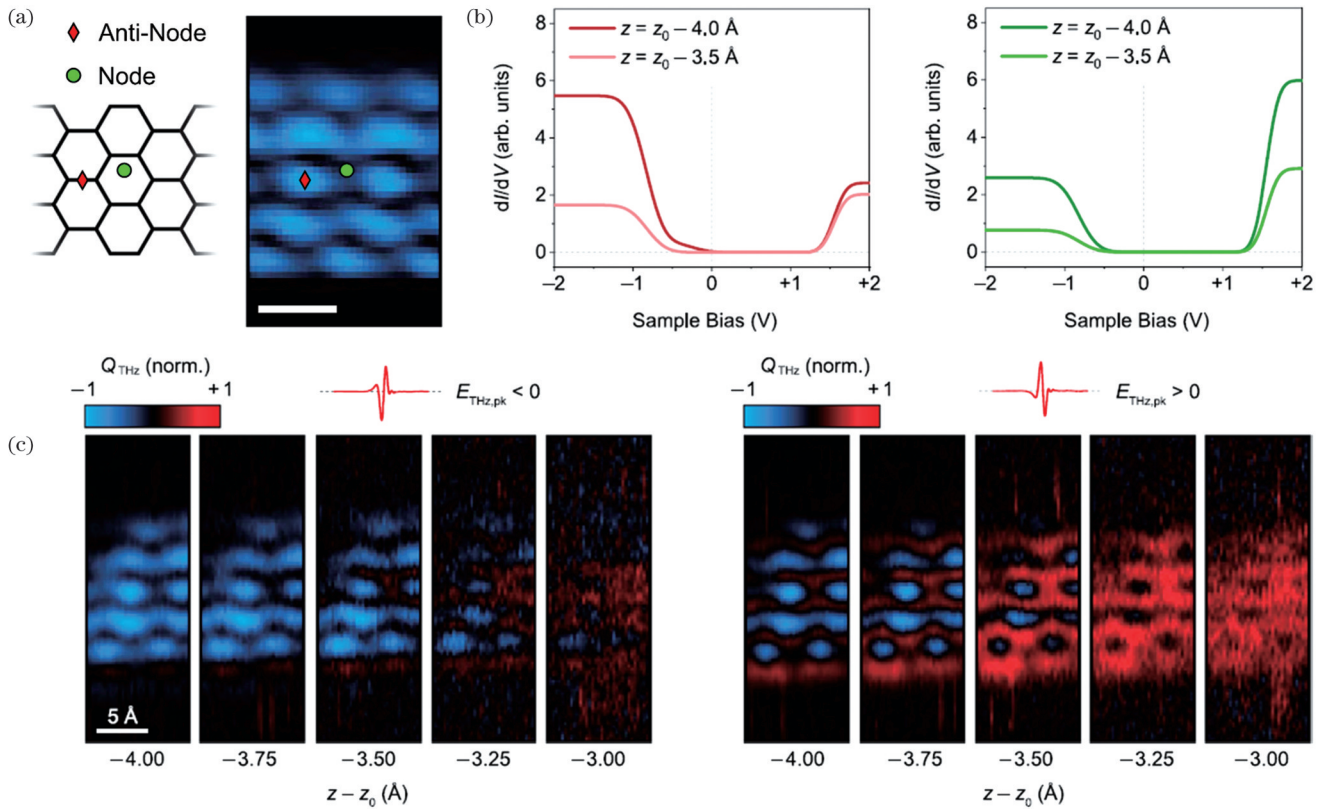


图 5 原子级精度的石墨烯纳米带的 THz-STs^[43]。(a) THz-STs 在 7-AGNR 物理结构图上对应的探针位置(左)和太赫兹诱导电荷分布图(右),红色菱形为波腹位置,绿色圆圈为波节位置;(b)分别从波腹(左)和波节(右)位置测量数据拟合曲线提取出来的微分电导曲线;(c)太赫兹脉冲峰值强度为 -180 V/cm (左)和 $+180 \text{ V/cm}$ (右)下的光波驱动扫描隧道层析成像

Fig. 5 THz-STs of atomically precise graphene nanoribbons^[43]. (a) Tip positions for THz-STs overlaid on diagram of physical structure of 7-AGNR (left) and terahertz-induced charge distribution map (right), where diamonds denote anti-node position and circles represent node position; (b) differential conductance curves extracted from fitting curves of measured data at anti-node position (left) and node position (right), respectively; (c) lightwave-driven scanning tunneling tomography, acquired at $E_{\text{THz,pk}} = -180 \text{ V/cm}$ (left) and $E_{\text{THz,pk}} = +180 \text{ V/cm}$ (right)

4 用于单分子探测的 THz-STM

化学和材料学的一个重要目标是观察单个分子在其固有时间尺度上的运动情况,这就需要一种同时具有超快时间分辨率和原子级空间分辨率的测量手段,而对于太赫兹波段来说,THz-STM 系统是前途远大的研究平台。2016 年, Cocker 与 Huber 教授团队^[10]利用飞秒再生放大器结合倾斜脉冲波前光整流技术在铌酸锂晶体中产生强场太赫兹脉冲,在德国雷根斯堡大学搭建了一台具有太赫兹泵浦-太赫兹探测功能的 THz-STM 系统,通过线栅偏振器连续缩放太赫兹场的幅值且不改变波形,同时可连续改变泵浦、探测太赫兹脉冲的相对延时。借助此系统,对吸附在 Au(110) 基底 NaCl 单层岛上的一个并五苯分子开展了状态选择性隧穿机制的研究。该研究的核心创新点——超快、能量选择性隧穿机制——建立在轨道特定隧穿的基础上^[44],即 NaCl 和真空形成的双势垒几何结构导致了两种非常不同的隧穿机制。对于低偏置电压,隧穿电子不能进入分子轨道,必须在尖端和金属衬底之间单步隧穿。偏置电压一旦达到阈值,使得最低未占据分子轨道(LUMO)或最高已占据分子轨道(HOMO)在偏置电压窗口内,就会发生连续隧道效应。值得关注的是,在这个两步过程中,电子在隧穿第一个势垒后、隧穿第二个势垒之前,会暂时定位在 LUMO 中,这在提取出的微分电导曲线中会表现出一个峰值。

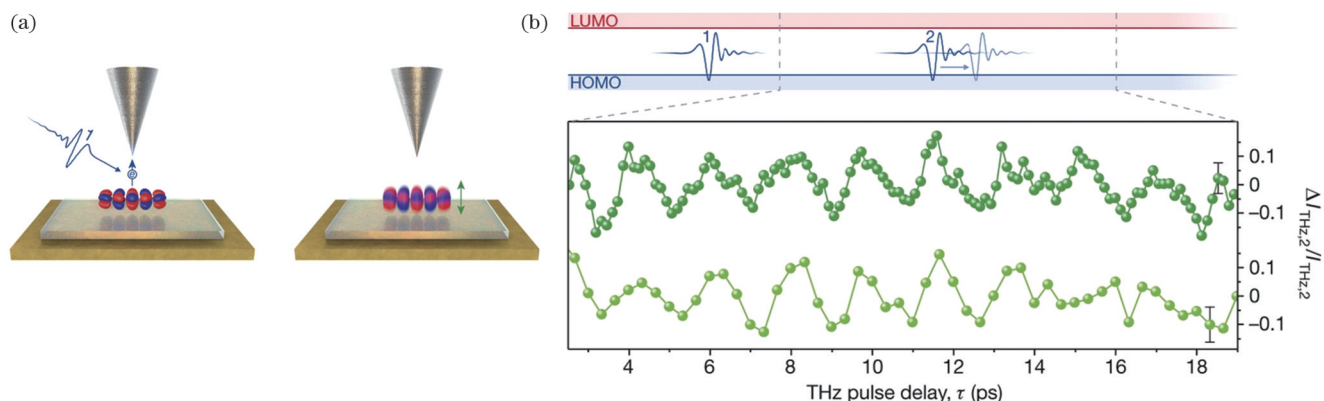


图 6 并五苯单分子运动的超快追踪^[10]。(a) 泵浦探测实验原理示意图; (b) 泵浦探测实验测量到的单个并五苯分子振动, 第二个脉冲产生的隧道电流出现了明显的相干振荡

Fig. 6 Ultrafast tracking of pentacene molecular motion^[10]. (a) Schematic of pump-probe experiment; (b) measurement of single pentacene molecule's dynamics in pump-probe experiment, where tunneling current due to the second pulse shows obvious coherent oscillations

2020 年, Huber 教授团队 Peller 等^[39]利用该套 THz-STM 系统,使太赫兹波直接对单个双稳态酞菁镁分子施加飞秒力,选择性地诱导其发生相干受阻旋转,实现了分子开关运动的相干调制。该工作选择了与之前研究不同的分析方式,即并非分析隧道电流而是观察单分子开关的结构变化。在平衡状态下, NaCl 层上的中性 MgPc 分子吸附在两个简并基态之一上,

为了充分理解这种现象,需要利用太赫兹脉冲取代 STM 的静态偏置电压,且当太赫兹电场波形的峰值与 HOMO 态所需电压相匹配时,会瞬间打开一个隧穿通道,使得 THz-STM 可以测量到隧道电流。此外,太赫兹波形的非对称特性使得该实验可以在不打开 LUMO 通道的情况下驱动 HOMO 通道隧穿,同时还可以获得一个持续时间远小于太赫兹脉冲持续时间的瞬态电流。实验中,先通过上述机制分别测量了并五苯分子 HOMO 态和 LUMO 态的 THz-STM 图像,结果均与 DFT 的预测结果契合得非常好。随后,他们在 THz-STM 的恒高模式下对样品施加一个相对延时连续可调的太赫兹泵浦、探测脉冲对,以 100 fs 的时间分辨率观测了超快太赫兹脉冲激发单个分子运动过程的图像。如图 6(a) 所示,通过精细调节泵浦太赫兹脉冲的强度,将并五苯分子 HOMO 态的一个电子引导隧穿至 STM 探针,丢失电子后的分子开始垂直运动。探测太赫兹脉冲通过净隧道电流的变化来检测分子高度。探测到的隧道电流以 0.5 THz 的频率振荡,如图 6(b) 所示。他们将这种振荡解释为分子的相干振动,并根据隧道电流和势垒高度估计其振幅为 ± 4 pm。该工作充分体现了 THz-STM 系统在分子运动、量子态超快追踪等相关研究上的强大能力,为在分子电路中观察单电子光波电子、单分子电影和在四维观察化学反应提供了非常可靠的理论和实践指导。

且该两个基态 $|l\rangle$ 和 $|r\rangle$ 是镜像对称的。当施加原子局部作用力 $F(t)$ 时,会相干地驱动分子在一个平面内发生旋转振荡,从而相干地控制瞬态开关转变。在恒高模式下,当 STM 针尖悬停在 MgPc 分子边缘的上方时,随着太赫兹脉冲不断地聚焦到隧道结处,每当其从一个稳态转变为另一个稳态时即可明显观察到隧道电流的大小变化,可以非常方便地记录太赫兹脉冲诱导

分子开关状态转换的概率。值得注意的是,分子转动的方向取决于向分子注入电子时 STM 探针的精确平面位置,但诱导分子转动的概率与位置无关。后续的泵浦探测实验证明了单个 MgPc 分子的开关概率可以受到超快力脉冲的影响。如图 7(a)所示,泵浦太赫兹脉冲强度被调整至电子隧穿阈值以下,仅作为一个超快电磁力脉冲,探测太赫兹脉冲则将电子注入 LUMO 态诱导隧道电流产生,从而检测单分子开关状态。通过调节两束脉冲的相对延时 τ ,记录了同一位置下开关概率 p 关于 τ 的函数关系曲线。图 7(b)的实验结果表明,当泵浦电场峰值弱到不足以激发 LUMO 态发生

电子隧穿时,太赫兹脉冲虽然不会明显增强开关概率的均值 \bar{p} ,但仍然可以强烈地影响探测脉冲的开关概率振幅 p_{pp} ,即虽然需要局部电子注入来触发开关事件,但由于超快电场力的存在,低于隧道阈值的泵浦脉冲仍可以在系统中诱导分子产生相干运动。该工作首次在实验上证明了 THz-STM 系统在操纵单分子相干运动方面的强大能力,使人类可以直观深入地理解分子甚至是原子尺度上电磁波与物质发生相互作用的过程和机理,同时也为后续解决和操纵化学反应的动力学、强相关材料的相变以及生物分子系统的量子特性铺平了道路。



图 7 亚周期原子力相干控制单分子开关^[39]。(a)泵浦探测实验原理示意图;(b)开关运动概率曲线的平均值 \bar{p} (左)和振幅 p_{pp} (右)关于泵浦太赫兹脉冲产生的等效电压 V_{THz}^{pump} 的函数关系

Fig. 7 Sub-cycle atomic-scale forces coherently control single-molecule switch^[39]. (a) Schematic of pump-probe experiment; (b) mean \bar{p} (left) and amplitude p_{pp} (right) of switching probability curves as functions of equivalent voltage V_{THz}^{pump} generated by pumping terahertz pulses

5 结束语

综上所述,虽然 THz-STM 系统正式问世仅仅 10 年,但凭借其超高的时空分辨能力,相关的实验探索与理论研究已经有了非常显著的进展,相信未来还会在纳米尺度上的物理、化学和生物等领域大放异彩。一个比较可能的途径是使用太赫兹脉冲诱导的瞬态电流来主动控制表面上粒子的内部和外部自由度,如电荷态^[61-66]、旋转态^[67-74]、振动态^[10]、分子取向^[45]、多体跃迁^[46]、横向位置^[75-76]和局部场发射^[77]等。通过这种

方式,太赫兹脉冲充当了原子、分子和其他带电准粒子之间随时间相互作用的超快开关。另一种可能是参考现代的 STM/原子力显微镜 (AFM) 系统^[49, 63, 78]或许可以敲开 THz-STM 系统探测绝缘样品的大门。其他需要探索的途径包括:时间分辨太赫兹脉冲诱导电致发光^[79],太赫兹隧道电流诱导单光子发射^[80],超快原子力显微镜^[81]和多探针 THz-STM 系统^[82-83]。总之,随着强场太赫兹脉冲产生技术、太赫兹泵浦探测技术和 STM 技术的深入结合,THz-STM 的前景非常光明。

参 考 文 献

- [1] Kampfrath T, Tanaka K, Nelson K A. Resonant and nonresonant control over matter and light by intense terahertz transients[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(9): 680-690.
- [2] Ulbricht R, Hendry E, Shan J E, et al. Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2011, 83(2): 543-586.
- [3] Spies J A, Neu J, Tayvah U T, et al. Terahertz spectroscopy of emerging materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(41): 22335-22346.
- [4] Dhillon S S, Vitiello M S, Linfield E H, et al. The 2017 terahertz science and technology roadmap[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(4): 043001.
- [5] Joyce H J, Boland J L, Davies C L, et al. A review of the electrical properties of semiconductor nanowires: insights gained from terahertz conductivity spectroscopy[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2016, 31(10): 103003.
- [6] Jepsen P U, Cooke D G, Koch M. Terahertz spectroscopy and imaging: modern techniques and applications[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2011, 5(1): 124-166.
- [7] 朱亦鸣, 施辰君, 吴旭, 等. 生物医学检测中太赫兹光谱技术的算法研究[J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 0130001.
- Zhu Y M, Shi C J, Wu X, et al. Terahertz spectroscopy algorithms for biomedical detection[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(1): 0130001.
- [8] 江雪雷, 许颖. 利用太赫兹时域光谱对覆盖层下钢板锈蚀厚度的无损检测[J]. *光学学报*, 2022, 42(13): 1312001.
- Jiang X L, Xu Y. Nondestructive testing of corrosion thickness of steel plates under coatings by terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(13): 1312001.
- [9] Cocker T L, Jelic V, Gupta M, et al. An ultrafast terahertz scanning tunnelling microscope[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(8): 620-625.
- [10] Cocker T L, Peller D, Yu P, et al. Tracking the ultrafast motion of a single molecule by femtosecond orbital imaging[J]. *Nature*, 2016, 539(7628): 263-267.
- [11] Scholes G D, Fleming G R, Chen L X, et al. Using coherence to enhance function in chemical and biophysical systems[J]. *Nature*, 2017, 543(7647): 647-656.
- [12] Bernardi M, Vigil-Fowler D, Lischner J, et al. *Ab initio* study of hot carriers in the first picosecond after sunlight absorption in silicon[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(25): 257402.
- [13] Reimann J, Schlauderer S, Schmid C P, et al. Subcycle observation of lightwave-driven Dirac currents in a topological surface band[J]. *Nature*, 2018, 562(7727): 396-400.
- [14] Porer M, Leierseder U, Ménard J M, et al. Non-thermal separation of electronic and structural orders in a persisting charge density wave[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(9): 857-861.
- [15] Eichberger M, Schäfer H, Krumova M, et al. Snapshots of cooperative atomic motions in the optical suppression of charge density waves[J]. *Nature*, 2010, 468(7325): 799-802.
- [16] Jailaubekov A E, Willard A P, Tritsch J R, et al. Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(1): 66-73.
- [17] Hong X P, Kim J, Shi S F, et al. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS_2/WS_2 heterostructures[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 682-686.
- [18] Basov D N, Fogler M M, de Abajo F J G. Polaritons in van der Waals materials[J]. *Science*, 2016, 354(6309): aag1992.
- [19] Baierl S, Hohenleutner M, Kampfrath T, et al. Nonlinear spin control by terahertz-driven anisotropy fields[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(11): 715-718.
- [20] van der Valk N C J, Planken P C M. Electro-optic detection of subwavelength terahertz spot sizes in the near field of a metal tip[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(9): 1558-1560.
- [21] Chen H T, Kersting R, Cho G C. Terahertz imaging with nanometer resolution[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(15): 3009-3011.
- [22] Chen H T, Kraatz S, Cho G C, et al. Identification of a resonant imaging process in apertureless near-field microscopy[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(26): 267401.
- [23] Wang K L, Mittleman D M, van der Valk N C J, et al. Antenna effects in terahertz apertureless near-field optical microscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(14): 2715-2717.
- [24] Planken P C M, van der Valk N C J. Spot-size reduction in terahertz apertureless near-field imaging[J]. *Optics Letters*, 2004, 29(19): 2306-2308.
- [25] Auston D H, Cheung K P, Smith P R. Picosecond photoconducting Hertzian dipoles[J]. *Applied Physics Letters*, 1984, 45(3): 284-286.
- [26] Smith P R, Auston D H, Nuss M C. Subpicosecond photoconducting dipole antennas[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1988, 24(2): 255-260.
- [27] Xu L, Zhang X C, Auston D H. Terahertz beam generation by femtosecond optical pulses in electro-optic materials[J]. *Applied Physics Letters*, 1992, 61(15): 1784-1786.
- [28] Wu Q, Zhang X C. Free-space electro-optic sampling of terahertz beams[J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(24): 3523-3525.
- [29] Sun F G, Wagoner G A, Zhang X C. Measurement of free-space terahertz pulses via long-lifetime photoconductors[J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 67(12): 1656-1658.
- [30] Jepsen P U, Jacobsen R H, Keiding S R. Generation and detection of terahertz pulses from biased semiconductor antennas[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1996, 13(11): 2424-2436.
- [31] Moon K, Park H, Kim J, et al. Subsurface nanoimaging by broadband terahertz pulse near-field microscopy[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(1): 549-552.
- [32] Eisele M, Cocker T L, Huber M A, et al. Ultrafast multi-terahertz nano-spectroscopy with sub-cycle temporal resolution[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(11): 841-845.
- [33] Huber M A, Mooshammer F, Plankl M, et al. Femtosecond photo-switching of interface polaritons in black phosphorus heterostructures[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(3): 207-211.
- [34] Wagner M, Fei Z, McLeod A S, et al. Ultrafast and nanoscale plasmonic phenomena in exfoliated graphene revealed by infrared pump-probe nanoscopy[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 894-900.
- [35] Wagner M, McLeod A S, Maddox S J, et al. Ultrafast dynamics of surface plasmons in InAs by time-resolved infrared nanospectroscopy[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4529-4534.
- [36] Ni G X, Wang L, Goldflam M D, et al. Ultrafast optical switching of infrared plasmon polaritons in high-mobility graphene[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(4): 244-247.
- [37] Yoshioka K, Katayama I, Minami Y, et al. Real-space coherent manipulation of electrons in a single tunnel junction by single-cycle terahertz electric fields[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(12): 762-765.
- [38] Jelic V, Iwaszczuk K, Nguyen P H, et al. Ultrafast terahertz control of extreme tunnel currents through single atoms on a silicon surface[J]. *Nature Physics*, 2017, 13(6): 591-598.
- [39] Peller D, Kastner L Z, Buchner T, et al. Sub-cycle atomic-scale forces coherently control a single-molecule switch[J]. *Nature*, 2020, 585(7823): 58-62.
- [40] Hasegawa Y, Avouris P. Direct observation of standing wave formation at surface steps using scanning tunneling spectroscopy[J]. *Physical Review Letters*, 1993, 71(7): 1071-1074.
- [41] Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas[J]. *Nature*, 1993, 363(6429): 524-527.
- [42] Voigtländer B. Scanning tunneling microscopy[M]//Scanning probe microscopy. Nanoscience and technology. Heidelberg: Springer, 2015: 279-308.
- [43] Ammerman S E, Jelic V, Wei Y, et al. Lightwave-driven scanning tunnelling spectroscopy of atomically precise graphene

- nanoribbons[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 6794.
- [44] Repp J, Meyer G, Stojković S M, et al. Molecules on insulating films: scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(2): 026803.
- [45] Liljeroth P, Repp J, Meyer G. Current-induced hydrogen tautomerization and conductance switching of naphthalocyanine molecules[J]. *Science*, 2007, 317(5842): 1203-1206.
- [46] Schulz F, Ijäs M, Drost R, et al. Many-body transitions in a single molecule visualized by scanning tunnelling microscopy[J]. *Nature Physics*, 2015, 11(3): 229-234.
- [47] Kalf F E, Rebergen M P, Fahrenfort E, et al. A kilobyte rewritable atomic memory[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(11): 926-929.
- [48] Drost R, Ojanen T, Harju A, et al. Topological states in engineered atomic lattices[J]. *Nature Physics*, 2017, 13(7): 668-671.
- [49] Achal R, Rashidi M, Croshaw J, et al. Lithography for robust and editable atomic-scale silicon devices and memories[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2778.
- [50] Yoshioka K, Katayama I, Arashida Y, et al. Tailoring single-cycle near field in a tunnel junction with carrier-envelope phase-controlled terahertz electric fields[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(8): 5198-5204.
- [51] Yoshida S, Hirori H, Tachizaki T, et al. Subcycle transient scanning tunneling spectroscopy with visualization of enhanced terahertz near field[J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(6): 1356-1364.
- [52] Tian Y, Yang F, Guo C Y, et al. Recent advances in ultrafast time-resolved scanning tunneling microscopy[J]. *Surface Review and Letters*, 2018, 25(Supp01): 1841003.
- [53] Peller D, Roelcke C, Kastner L Z, et al. Quantitative sampling of atomic-scale electromagnetic waveforms[J]. *Nature Photonics*, 2021, 15(2): 143-147.
- [54] Müller M, Martín Sabanés N, Kampfrath T, et al. Phase-resolved detection of ultrabroadband THz pulses inside a scanning tunneling microscope junction[J]. *ACS Photonics*, 2020, 7(8): 2046-2055.
- [55] Luo Y, Jelic V, Chen G, et al. Nanoscale terahertz STM imaging of a metal surface[J]. *Physical Review B*, 2020, 102(20): 205417.
- [56] Lange S L, Noori N K, Kristensen T M B, et al. Ultrafast THz-driven electron emission from metal metasurfaces[J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 128(7): 070901.
- [57] Kang T, Bahk Y M, Kim D S. Terahertz quantum plasmonics at nanoscales and angstrom scales[J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(2): 435-451.
- [58] Du S Q, Yoshida K, Zhang Y, et al. Terahertz dynamics of electron-vibron coupling in single molecules with tunable electrostatic potential[J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(10): 608-612.
- [59] Cocker T L, Jelic V, Hillenbrand R, et al. Nanoscale terahertz scanning probe microscopy[J]. *Nature Photonics*, 2021, 15(8): 558-569.
- [60] Abdo M, Sheng S X, Rolf-Pissarczyk S, et al. Variable repetition rate THz source for ultrafast scanning tunneling microscopy[J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(3): 702-708.
- [61] Taucer M, Livadaru L, Piva P G, et al. Single-electron dynamics of an atomic silicon quantum dot on the H-Si(100)-(2×1) surface[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(25): 256801.
- [62] Repp J, Meyer G, Olsson F E, et al. Controlling the charge state of individual gold adatoms[J]. *Science*, 2004, 305(5683): 493-495.
- [63] Rashidi M, Vine W, Dienel T, et al. Initiating and monitoring the evolution of single electrons within atom-defined structures[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(16): 166801.
- [64] Rashidi M, Taucer M, Ozfidan I, et al. Time-resolved imaging of negative differential resistance on the atomic scale[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117(27): 276805.
- [65] Rashidi M, Lloyd E, Huff T R, et al. Resolving and tuning carrier capture rates at a single silicon atom gap state[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 11732-11738.
- [66] Olsson F E, Paavilainen S, Persson M, et al. Multiple charge states of Ag atoms on ultrathin NaCl films[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(17): 176803.
- [67] Yan S C, Malavolti L, Burgess J A J, et al. Nonlocally sensing the magnetic states of nanoscale antiferromagnets with an atomic spin sensor[J]. *Science Advances*, 2017, 3(5): e1603137.
- [68] Yan S C, Choi D J, Burgess J A J, et al. Control of quantum magnets by atomic exchange bias[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(1): 40-45.
- [69] Paul W, Yang K, Baumann S, et al. Control of the millisecond spin lifetime of an electrically probed atom[J]. *Nature Physics*, 2017, 13(4): 403-407.
- [70] Natterer F D, Yang K, Paul W, et al. Reading and writing single-atom magnets[J]. *Nature*, 2017, 543(7644): 226-228.
- [71] Natterer F D, Donati F, Patthey F, et al. Thermal and magnetic-field stability of holmium single-atom magnets[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(2): 027201.
- [72] Loth S, Eitzkorn M, Lutz C P, et al. Measurement of fast electron spin relaxation times with atomic resolution[J]. *Science*, 2010, 329(5999): 1628-1630.
- [73] Hsu P J, Kubetzka A, Finco A, et al. Electric-field-driven switching of individual magnetic skyrmions[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(2): 123-126.
- [74] Baumann S, Paul W, Choi T, et al. Electron paramagnetic resonance of individual atoms on a surface[J]. *Science*, 2015, 350(6259): 417-420.
- [75] Heinrich A J, Lutz C P, Gupta J A, et al. Molecule cascades[J]. *Science*, 2002, 298(5597): 1381-1387.
- [76] Swart I, Sonnleitner T, Niedenführ J, et al. Controlled lateral manipulation of molecules on insulating films by STM[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 1070-1074.
- [77] Esat T, Friedrich N, Tautz F S, et al. A standing molecule as a single-electron field emitter[J]. *Nature*, 2018, 558(7711): 573-576.
- [78] Huff T, Labidi H, Rashidi M, et al. Binary atomic silicon logic[J]. *Nature Electronics*, 2018, 1(12): 636-643.
- [79] Kuhnke K, Große C, Merino P, et al. Atomic-scale imaging and spectroscopy of electroluminescence at molecular interfaces[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(7): 5174-5222.
- [80] Zhang L, Yu Y J, Chen L G, et al. Electrically driven single-photon emission from an isolated single molecule[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 580.
- [81] Schumacher Z, Spielhofer A, Miyahara Y, et al. The limit of time resolution in frequency modulation atomic force microscopy by a pump-probe approach[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(5): 053111.
- [82] Martins B V C, Smeu M, Livadaru L, et al. Conductivity of Si(111)-(7×7): the role of a single atomic step[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(24): 246802.
- [83] Just S, Blab M, Korte S, et al. Surface and step conductivities on Si(111) surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115(6): 066801.

Scanning Tunneling Microscope Based on Strong-Field Terahertz Pulse

Gu Jianqiang*, An Youwen

Center for THz Waves, College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University,
Tianjin 300072, China

Abstract

Significance The application of modern nanotechnology has been greatly facilitated by the studies of ultrafast dynamics at the nanoscale. Terahertz radiation occupies a unique position in the electromagnetic spectrum, making it a popular choice for the exploration of various physical properties. Through advancement in femtosecond laser technology and terahertz radiation source, the intensity of terahertz radiation has seen a tremendous increase, broadening its range of applications. In recent years, terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) has achieved remarkable commercial success. Consequently, terahertz radiation has become a key diagnostic tool in the development of new technologies. However, the diffraction limit of hundred microns hinders the use of terahertz radiation at the nano- and sub-nanoscale, thus emphasizing the imperative for the development of terahertz microscopy to further promote terahertz technologies.

In 1981, the first scanning tunneling microscope (STM) was conceived in Zurich, enabling the real-time observation of individual atomic arrangements on matter surfaces and elucidating the physical and chemical properties related to the electrons' behavior of the surface. This breakthrough was recognized by the global scientific community as one of the world's top ten scientific and technological achievements of the 1980s. However, the time-resolution of STM is limited to milliseconds, making it impossible to track ultrafast dynamics in materials. To address this challenge, terahertz scanning tunneling microscopy (THz-STM) was developed. By using an atomic-scale tip to enhance and confine terahertz radiation, the spatial resolution of terahertz imaging can be improved by up to six orders of magnitude. This review outlines the historical progression, fundamental principles, system configuration, and potential applications of THz-STM, including ultrafast dynamics studies in semiconductor surfaces and single molecules. Finally, prospects for future advancements in this field are discussed.

Progress THz-STM utilizes quantum tunneling effect akin to the conventional STM, but with the difference that it couples terahertz pulses to the STM tip, by using the time-varying terahertz electric field instead of the direct current (DC) bias voltage. Consequently, a comparable spatial resolution to that of STM is attained, along with sub-picosecond temporal resolution by adjusting the relative delay between the pumping and probing pulses. A THz-STM system comprises two primary parts: a strong-field terahertz system and a traditional STM system. Currently, large-area photoconductive antennas (Fig. 2) and optical rectification in lithium niobate crystal (Fig. 3) are utilized to generate strong terahertz field. To implement the terahertz pump-probe technique, the optimal optics guides terahertz pulses to a Michelson interferometer, which splits a terahertz pulse into the pumping and probing pulses. Varied delay is achieved by adjusting the length of one of the arms of the interferometer.

THz-STM finds primary applications in semiconductor and molecular research. Ten years ago, when the first THz-STM system was demonstrated in University of Alberta, it was explored to conduct an optical pump-terahertz probe investigation on InAs nanodots on GaAs substrate, successfully observing the ultrafast dynamics of carriers captured by an InAs nanodot. Subsequently, Jelic *et al.* improved the system by operating the THz-STM system in an ultra-high vacuum chamber, which increased the spatial resolution to the angstrom level along with a temporal resolution on the order of hundreds femtoseconds, allowing for single unit cell reconstruction on the surface of Si(111)-(7×7) (Fig. 4). In 2021, the THz-STS was presented for graphene nanoribbons with atomic precision as well (Fig. 5). In particular, THz-STM offers captivating possibilities for single-molecule investigations. In 2016, Cocker *et al.* achieved single-electron tunneling on a pentacene molecule with a THz-STM system, which triggers molecular resonance (Fig. 6). Four years later, Peller *et al.* used THz-STM to achieve ultrafast control of single-molecule switching motion, proposing a more convenient observation method (Fig. 7).

Conclusions and Prospects This article reviews the development of THz-STM. The ultrahigh spatiotemporal resolution of THz-STM makes it possible for researchers to observe ultrafast dynamics at the atomic scale, thus promoting the fusion of terahertz technology with other research fields. It is believed that direct observation of the microscopic world and further understanding of some basic physical processes can be achieved through the use of THz-STM in the future. Furthermore, the incorporation of new technologies holds the potential to improve the performance of THz-STM. Promising avenues for further exploration include time-resolved terahertz pulse induced electroluminescence, terahertz tunnel current induced single photon emission, ultrafast atomic force microscopy and multi-probe THz-STM system. In particular, a static STM has been shown to be compatible with the magnetic field. Research can also be conducted to study the nature of metasurfaces and provide solutions to the practical challenges associated with them.

In conclusion, the THz-STM reviewed in this paper has immense potential for application and will be a significant presence in microphysical research, thus requiring more researchers to explore the field.

Key words microscopy; terahertz scanning tunneling microscopy (THz-STM); pump-probe technique; terahertz microscopy