

高时空分辨太赫兹扫描隧道显微镜近场成像发展

李洪波^{1,2,3,4,5}, 徐靖银^{4,5}, 魏文寅^{4,5}, 李恩恩^{1,2,3,4,5}, 张凯^{4,5}, 李鸿^{4,5}, 吴一戎^{1,2,3,4,5},
王天武^{1,2,3,4,5*}, 方广有^{1,2,3,4,5**}

¹中国科学院空天信息创新研究院, 北京 100094;

²中国科学院电磁辐射与探测技术院重点实验室, 北京 100190;

³中国科学院大学电子电气与通信工程学院, 北京 100049;

⁴中国科学院广东大湾区空天信息研究院, 广东 广州 510700;

⁵广东省太赫兹量子电磁学重点实验室, 广东 广州 510700

摘要 太赫兹 (THz) 近场成像是突破光学衍射极限实现太赫兹超分辨成像的重要方法, 对研究材料表面的超快动力学过程具有重要的意义。扫描隧道显微镜 (STM) 是一种能实现原子级分辨的设备, 但引入时间尺度, 面临诸多困难。早期从 STM 固有电学方法发展的时间分辨方法的分辨率受限于电信号传输带宽, 基于光信号耦合的泵浦探测方法则面临微带线传输带宽和严重的热效应等限制。在此背景下, THz-STM 以低热效应、高隧穿效率、高稳定性等独有的优势为实现 100 fs 量级和 0.1 nm 级超高时空分辨成像提供了解决方案, 成为太赫兹近场超分辨成像的研究热点。介绍时间分辨 STM 到 THz-STM 的发展历史, 着重介绍 THz-STM 的基本原理和现状, 为了解 THz-STM 技术在太赫兹近场超分辨成像中的应用和发展提供了思路。

关键词 太赫兹; 近场成像; 高时空分辨; 扫描隧道显微镜

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231383

Progress of High Spatiotemporal Resolution Terahertz Scanning Tunneling Microscope for Near-Field Imaging

Li Hongbo^{1,2,3,4,5}, Xu Jingyin^{4,5}, Wei Wenyin^{4,5}, Li En'en^{1,2,3,4,5}, Zhang Kai^{4,5}, Li Hong^{4,5},
Wu Yirong^{1,2,3,4,5}, Wang Tianwu^{1,2,3,4,5*}, Fang Guangyou^{1,2,3,4,5**}

¹Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China;

²Key Laboratory of Electromagnetic Radiation and Sensing Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

³School of Electronic, Electrical and Communication Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

⁴Greater Bay Area Branch of Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510700, Guangdong, China;

⁵Guangdong Provincial Key Laboratory of Terahertz Quantum Electromagnetics, Guangzhou 510700, Guangdong, China

Abstract Terahertz (THz) near-field imaging is an important technique that surpasses the diffraction limit of optics to achieve super-resolution THz imaging; therefore, it is crucial to investigate ultrafast dynamics processes on material surfaces. Although scanning tunneling microscope (STM) achieves atomic-level resolution, it imposes various challenges related to time scales. Early time-resolved methods derived from the inherent electrostatic approach of STM were limited by the bandwidth of electrical signal transmission. Furthermore, pump-probe methods based on optical signal coupling were restricted by the microstrip line bandwidth and severe thermal effects. Hence, due to having unique low thermal

收稿日期: 2023-05-26; 修回日期: 2023-06-24; 录用日期: 2023-08-01; 网络首发日期: 2023-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(61988102, 12274424, 11904056)、广东省重点研发计划(2019B090917007)、广东省科技计划项目(2019B090909011)、广州市基础与应用基础研究项目(202102020053)

通信作者: *wangtw@aircas.ac.cn; **gyfang@mail.ie.ac.cn

effect, high tunneling efficiency, and high stability, THz-STM has emerged as an imaging solution with both ultra-high temporal and spatial resolution of 100 fs and 0.1 nm, respectively. Besides, this technology has become a research hotspot in the field of terahertz near-field super-resolution imaging. This study discusses the developmental history from time-resolved STM to THz-STM, focusing on the fundamental principles and current status of THz-STM. It aims to offer guidance on the application and development of THz-STM technology in terahertz near-field super-resolution imaging.

Key words terahertz; near-field imaging; high spatiotemporal resolution; scanning tunneling microscope

1 引言

传统光学显微镜需要用单个或数个透镜组合对样品的散射光进行收集,通过视网膜或感光元件进行成像,其逆过程则是平行光通过一组凸透镜聚焦到样品上的某一点。但从波动光学可知,由于镜头衍射的原因,焦点处并非是一个“点”,而是一个与物镜孔径、光学波长和成像距离有关的艾里斑。对于两个足够靠近的艾里斑,存在一个分辨光斑的最小距离,也就是瑞利判据给出的光学衍射分辨率极限,即

$$\Delta = 0.61 \frac{\lambda}{N.A.}, \quad (1)$$

式中: $N.A.$ 是物镜的数值孔径,与物镜折射率、孔径大小及成像距离有关; λ 是光中心波长。显然,这个衍射极限制约下的光学成像分辨率难以突破光束自身的波长大小,传统光学应用的光波长大都在 100 nm 量级,已无法满足人们对微观世界的探索需求。为突破衍射极限,满足更高空间分辨率的应用需求,超分辨成像技术已成为人们最关注的重要技术之一。目前超分辨成像的方法有很多,有变形反射镜^[1]、微球透镜技术^[2]、孔径探针近场成像技术和散射探针近场成像技术^[3]等。结合这些方法,目前已经研制出了荧光显微系统^[4]、基于原子力显微镜的散射太赫兹近场成像系统^[5]、空间分辨最高可达埃量级的太赫兹耦合的扫描隧道显微镜系统^[6],这些系统获得了突破传统分辨率极限的优秀成果。在太赫兹成像领域,如图 1 所示,成像方法已经从传统光学聚焦远场成像方法发展到了孔径局域成像、散射式近场探针成像和太赫兹耦合的扫描隧道显微镜成像等多种近场成像方法,空间分辨率突破了亚波长量级,进入到原子级尺度,其中,太赫兹扫描隧道显微镜

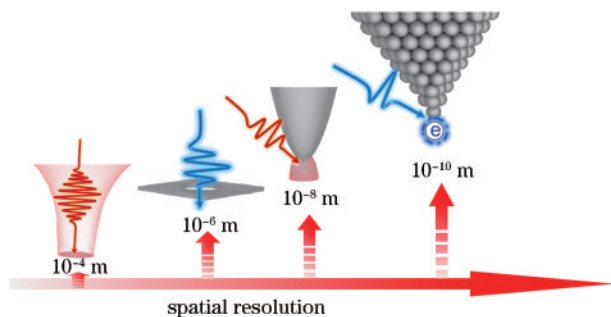


图 1 近场超分辨成像技术发展历程

Fig. 1 Development of near-field super-resolution imaging techniques

的出现和发展造就了目前最高的时空分辨记录,并以卓越的光电特性逐渐成为前沿研究中的科学利器。

扫描隧道显微镜(STM)是基于基本的量子力学隧穿原理对样品表面进行原子级成像和隧道谱研究的科学仪器。自其发明以来^[7],已在多个领域有着广泛而深刻的应用^[8-11],揭示了材料基本特性的方方面面,包括利用 STM 进行物质表面电荷密度波分析^[12-14],利用 STS 谱研究半导体材料^[15]、拓扑绝缘体^[16]、超导体^[17]、磁性材料^[18]特征等。这些研究丰富了人类对材料微观特性的认知,促进了现代科学理论的发展,但 STM 仍然不具备从时间尺度上对材料表面的微观动力学现象进行观测和表征的能力,而材料表面的诸如电子、空穴、层间激子、声子、库伯对、自旋极化子、等离激元等粒子和准粒子的动力学行为却决定了材料本身的一些基本特性^[8, 19-20],包括导电特性、导热特性、磁性特征、超导特性等。因此,同时从空间和时间尺度上研究微观材料表面的动力学过程对新型器件开发研究有着极其深刻的意义。时间分辨扫描隧道显微镜的发展历经了数十年,从 STM 固有电学方法出发研究样品表面动力学过程的实验是早期探索时间分辨 STM 的一些有益尝试,但电路结构限制了其时间分辨率只能在 ms 量级^[21-23]。为了观测飞秒量级的动力学过程,泵浦探测的概念被引入到了 STM 的测量当中,并衍生了光电导栅控 STM (PG-STM)^[24-25]、混合结 STM (junction-mixing STM)^[26-28]、纯电学泵浦探测^[18, 29]等技术手段,其中研究最广泛的一类泵浦探测手段是基于短脉冲激光的激光耦合 STM^[30-31]。传统意义上进行激光耦合会导致很强的热效应^[32-33],可能掩盖光激发的效应,因此特殊的调制手段和严苛的实验环境是必要的准备,shaken pulse pare excited STM 等概念^[34-35]逐渐发展起来,并诞生了一系列重要的研究,它们在百飞秒量级和原子级分辨尺度上对表面动力学过程进行了观测^[36-38]。这类强激光耦合方法取得了很多重要的发现,但是相关实验的开展依赖严苛的实验环境和复杂的调制技术,而且热效应的存在大大降低了信号的信噪比,使得信号的提取存在很大困难。另外,这种激光测量会显著改变样品的本征特性^[39],难以进行原位表征,强激光能量也可能造成精细结构样品的损坏。为此,启发于混合结 STM 中 ps 电压脉冲优秀的隧穿电流诱导能力,太赫兹脉冲耦合的扫描隧道显微镜出现在国际研究中^[6],以前所未有的时空分辨率和实验易操作性逐渐成为备受瞩目的关注对象。

太赫兹 (THz) 光, 是一种覆盖频段 0.1~10 THz 的电磁波, 它的单光子能量低, 仅有 meV 量级, 而且穿透性强, 不易被金属、塑料等遮挡物吸收反射, 因此在安全检查^[40]、无损探伤^[41]等领域有着广泛的应用。除此之外, 蛋白质等生物大分子和一些有机分子的吸收频谱往往在 THz 量级, 这意味着 THz 能敏感地探测到这类分子的行为, 在生物医学^[42]和药物研究中有重要应用前景。在通信领域, 6G 网络的部署离不开更高频的载波频段选取, 而 THz 则作为重要候选者有望成为 6G 网络建设中的核心研究对象。在材料基础特性的研究中, 太赫兹也有着天然的优势, 因为材料中的非平衡动力学过程大都发生在 ps 量级, 例如 InAs 量子点的光生载流子寿命就在 1 ps 附近^[43], 因此利用 THz 来研究半导体等材料中的粒子行为已经成为新型材料研究开发的重点。所有这些 THz 新兴领域的研究, 都离不开高功率高稳定性 THz 源的发展和 THz 探测新方法的研究, 目前基于电子学的太赫兹量子级联激光器^[44]、自由电子激光器^[45]、真空电子学器件^[46]、共振隧穿二极管^[47]和基于光子学的自旋电子学器件^[48]、光电导天线^[49-51]、光整流^[52-54]、空气(液体)等离子体^[55-57]等太赫兹源取得了显著的进展, 尤其是后三者, 得益于飞秒激光技术的进步, 已经成为实验室中常用的太赫兹源, 为太赫兹结合 STM 实现超高时空分辨能力提供了技术基础。THz 与 STM 结合实现了前所未有的时间和空间分辨能力, 并且可以在大气常温环境中对材料表面特性进行表征和研究^[6], 极大规避了传统光耦合 STM 研究中的复杂苛刻条件。THz-STM 的出现和发展距今不过只有短短十年左右, 但相关实验已经展现了 THz-STM 在材料表面超快动力学特征研究方面的优势和潜力, 包括突破衍射极限实现埃级空间分辨率的太赫兹成像^[6, 58-60]、调控单分子并对其动力学过程进行观测的泵浦探测实验^[59, 61]、在半导体材料中实现 nm 尺度内载流子的弛豫过程观测^[6, 62]等。这种新兴工具的出现, 为更高时间精度、更小空间尺度下研究材料中准粒子的行为提供了强有力的技术支持, 并有望为新理论、新材料、新器件的研究发展提供助力。

本文详细介绍了时间分辨 STM 的发展历史, 包括从固有电学方法到泵浦探测方法的发展, 并着重介绍了 THz-STM 的基本原理和发展情况, 详细描述了基于 STM 实现超高时空分辨成像的发展历史和背景, 旨在完整展现 THz-STM 这一新兴领域的技术优势和发展前景, 探讨其在太赫兹近场成像中的应用意义。

2 时间分辨 STM 发展

2.1 STM 固有电学方法

在时间尺度上研究 STM 的实验最早可追溯到利用 STM 本征的电子电路对隧穿电流信号进行时域表征的一些实验。例如, 1995 年, Lozano 等^[23]通过在恒高模式下观测隧穿电流的长时间变化来定性获取原子

的动力学特征。1996 年, Swartzentruber 等^[22]发明了一种新的原子跟踪技术用于测量硅二聚体在 Si(001) 表面的扩散, 该技术使用横向定位反馈将 STM 探头锁定在选择的 Si 原子位置上, 可以追踪原子经历的每一个事件, 如图 2 所示。在这之后, 高速逐帧成像方法开始发展起来。1997 年, Linderoth 等^[21]通过逐帧扫描 Pt100 单原子的一维扩散 STM 图像, 在时间尺度监测了原子的运动情况。同年, 利用高速 STM 成像技术, Wintterlin 等^[63]在 Ru(0001) 上观测了氧分子吸附的动态平衡波动现象。之后在 2005 年, Rost 等^[64]更是实现了 200 frame/s 的高速 STM 成像系统, 并提出了将恒高模式和恒流模式的混合模式应用于 STM 的方法, 大大提升了成像速度。同年, Besenbacher 等^[65]综述了 STM 在表面动态过程研究中的应用, 包括吸附引起的物质转移、单原子表面扩散、氧化还原反应等, 展现了时间分辨 STM 研制早期人们对表面动力学过程观测的一些尝试, 但由于电路带宽的限制, 这类实验的时间分辨能力往往局限在 ms 量级, 对于微观动力学飞秒量级时间尺度的观测显然是远远不够的。

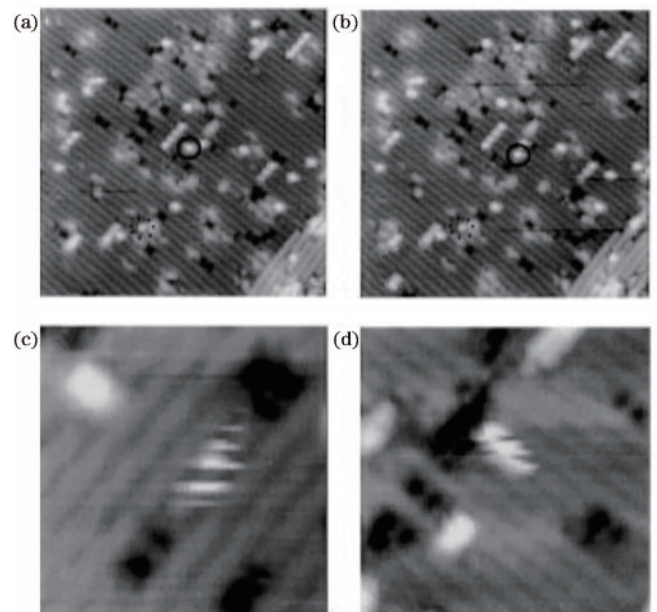


图 2 Si 黏附二聚体的扩散^[22]。(a) (b) 温度为 65 °C 时, Si 黏附二聚体的扩散; (c) (d) 70 Å 和 90 Å 尺度下观测 Si 二聚体被基底缺陷捕获

Fig. 2 Diffusion of Si-atom dimers^[22]. (a) (b) Diffusion of Si-atom dimers at a temperature of 65 °C; (c) (d) observation of Si dimer captured by substrate defects at different scales of 70 Å and 90 Å, respectively

2.2 泵浦探测方法

为了进一步提升 STM 时间分辨能力, 泵浦探测的概念出现在了时间分辨 STM 的研制中。这一概念起源于超快激光脉冲光谱研究, 并最早由 Weiss 等^[24]在 1993 年的光电导栅控 STM 成像中首次展示, 如图 3(a) 所示, 通过分别将激光照射在针尖和传输线上

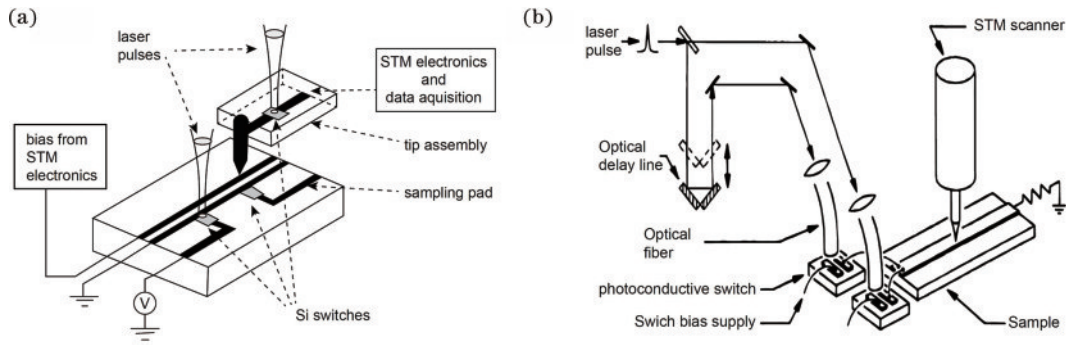


图 3 光电导栅控 STM 和混合结 STM 的概念图。(a) 泵浦光和探测光以一定时延分别照射样品与针尖, 利用光电导偏压实现隧穿结电流控制的光路^[24]; (b) 两束激光以一定光程差同时照射到样品端激发 ps 脉冲电压对的光路^[26]

Fig. 3 Conceptual diagram of photoconductive-gated STM and junction-mixing STM. (a) Optical path of pump light and probe light illuminating the sample and tip with a certain time delay, utilizing photoconductive bias to control the tunneling current^[24]; (b) optical path of two laser beams simultaneously illuminating the sample end with a certain optical path difference, exciting picosecond pulse voltage^[26]

样品的光电导开关上, 两束激光将在针尖和样品端分别引起随时间变化的偏压。因此, 在 STM 隧穿电流中可以通过改变两束激光的相对时延在隧穿电流中引入时间分辨。在该实验中, 他们报道了 2 ps 的时间分辨和 5 nm 的空间分辨能力, 并在 1996 年, 将时间分辨率提高到了 900 fs^[25]。但 1996 年 Groeneveld 等^[66]指出这种光电导栅控方式检测的实际上是一个充放电的电容效应, 因此光电导栅控电流本质上反映的是位移电流而不是携带样品信息的隧穿电流, 并不是真正意义上对针尖附近样品表面超快动力学的观测。

在隧穿电流意义上进行时间分辨的实验早期出现在对针尖直接进行调制的实验中。1993 年 Freeman 等^[67]通过使用局部磁场线圈驱动的涡流式针尖来提供针尖-样品之间的距离调制, 从而直接控制隧穿距离, 实现了对瞬态隧穿电流信号的观测。但更为广泛的一类方法是 Nunes 等^[26]在 1993 年提出的混合结 STM 的思路, 如图 3(b) 所示。在混合结 STM 中, 两束激光以一定光程差同时照射到样品端激发 ps 脉冲电压对, ps

脉冲电压对通过微带线传输到 STM 隧穿结, 维持针尖偏压恒定, 保证了偏压的调制特性, 从而克服了电容效应。基于混合结的思路, 人们进一步对这个结构进行优化, 将时空分辨率提升到了 nm 和 ps 量级^[27-28, 43, 68], 然而混合结 STM 存在微带线, 微带线限制了其进一步的发展。

上述方法都是间接耦合光, 利用泵浦探测原理实现了时间分辨, 直接耦合光进行时间分辨的实验最早在 1990 年由 Hamers 等^[31]实现, 他们耦合 590 nm 的亚 ps 光到针尖, 通过斩波调制解调的方式研究了光照引起的样品表面电荷势, 如图 4(a) 所示。然而这种斩波调制的模式会引起针尖强烈的热膨胀效应, 这个针尖的热膨胀效应由 Grafström^[32]在 1991 年系统研究过, 他们发现热膨胀会随着斩波频率增加而减弱, 并在不同照射功率和样品上都观测到了这种现象, 如图 4(b) 所示。值得一提的是, 光照引起的隧穿电流信号往往是非常小的, 因此非常容易淹没在这种热效应中, 虽然采取双波长照射等方法可以缓解这一问题^[33], 但光照

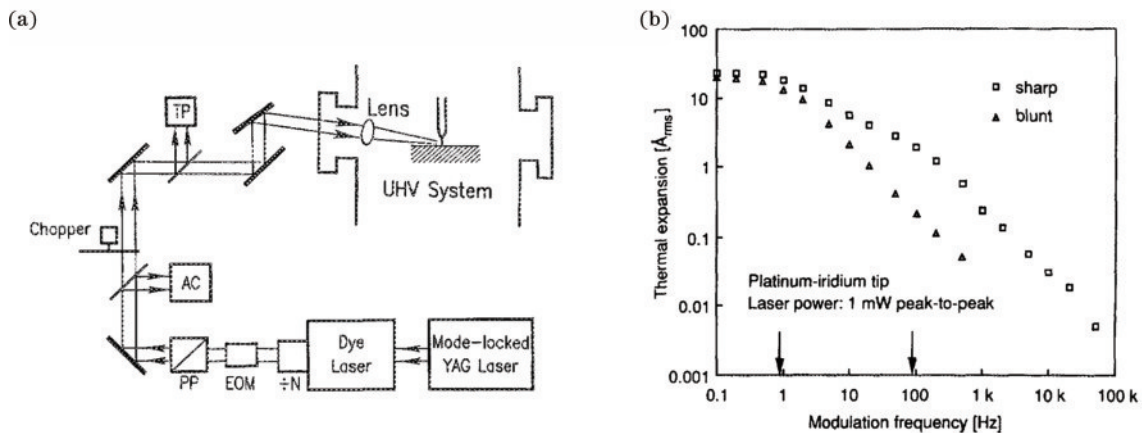


图 4 直接耦合光的实验及其热效应分析。(a) Hamers 等的实验^[31]; (b) 斩波频率与热膨胀效应的关系^[32]

Fig. 4 Direct coupling optical experiment and its thermal analysis. (a) Experiment operated by Hamers *et al.*^[31]; (b) relationship between chopping frequency and thermal expansion effect^[32]

引起的多光子发射和光电流等问题也会对光信号的提取造成困难^[69]。

因此,光照引起的隧穿电流的提取需要用到更加复杂的调制技术,其中比较著名的就是通过时间延迟实现光程调控的 shaken pulse pare excited(SPPX)技术,这最早由 Takeuchi 等^[34]在 2004 年实现。SPPX 提取光信号

的原理如图 5(a)所示。两束激光分别在隧穿电流中产生了各自的光电流,当扫描二者时延时,就能得到一个对称的尖峰,这个尖峰与延迟之间存在一定函数关系,如图 5(b)所示。当调制某一路的光程也就是延时的时

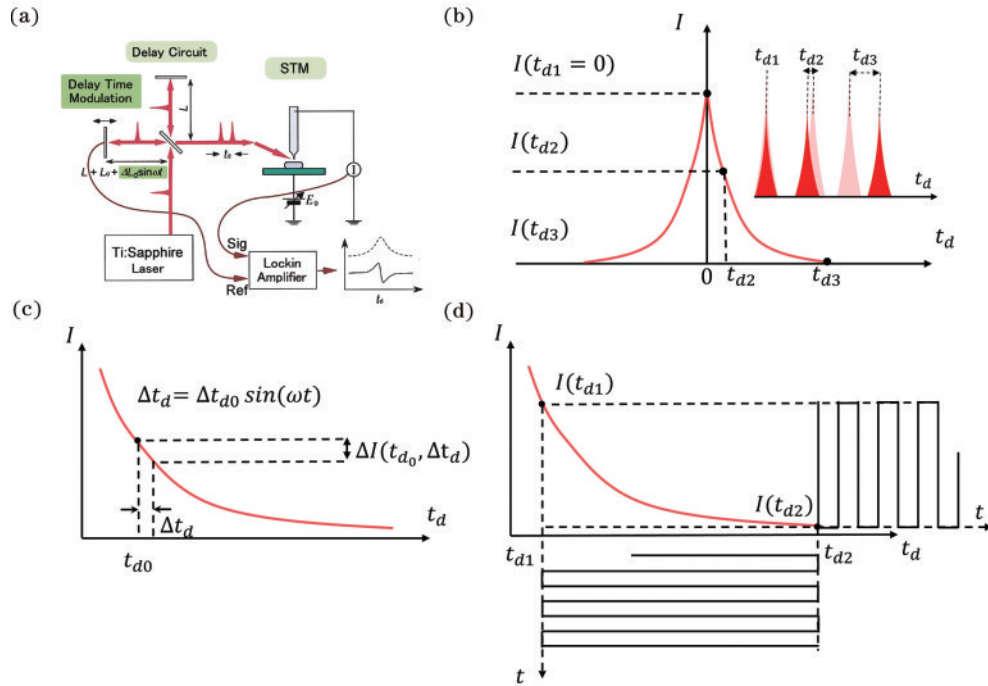


图 5 SPPX-STM 方法及其电流调制原理。(a) Takeuchi 等的实验图^[34]; (b) 自相关扫描的激光产生的一个对称的电流峰^[34]; (c) 延时正弦调制的情况^[34]; (d) 延时方波调制的情况^[35]

Fig. 5 Diagram of the SPPX-STM method and its current modulation principle. (a) Experiment operated by Takeuchi *et al.* ^[34]; (b) symmetrical current peak generated by autocorrelation scanning laser^[34]; (c) case of delayed sinusoidal modulation^[34]; (d) case of delayed square wave modulation^[35]

$$I[t_{d0} + \Delta t_{d0} \sin(\omega t)] = I(t_{d0}) + \frac{dI}{dt} \Delta t_{d0} \sin(\omega t) + o([\Delta t_{d0} \sin(\omega t)]^2), \quad (2)$$

式中: t_{d0} 为两束激光的初始相对时延; Δt_{d0} 为调制其中一束激光光程导致的时延; $o(\cdot)$ 为时延调制的高阶小量。显然,当解调信号后,能够得到光电流信号的一阶导数,进行积分后可以得到对应的光电流值^[70]。这种方法被用于探测 GaNAs 中无极化子载流子动力学过程^[71],实验结果表明,在表面光电压效应下,SPPX-STM 时间分辨光电流强度峰值之间存在非线性关系,表示出载流子密度的性质,是非热效应的一种光学时间分辨手段。但这种方式是间接提取光电流信号的,在 2010 年, Terada 等^[33]进一步利用一种脉冲选择器,这种方式可以 10 ns 为单位对光路进行延时调制,由于 10 ns 远远大于光电流时间分辨周期,通过控制 pulse picker 的选择速率可以实现类似方波调制的效果,从而直接获取到光电流,如图 5(d)所示,有

$$\Delta I(t_{d1}, t_{d2}) = [I(t_{d1}) - I(t_{d2})] h(t) \approx [I(t_{d1}) - I(\infty)] h(t), \quad (3)$$

式中: t_{d1} 是需要获取光电流信号的延时位置; $t_{d2} = t_{d1} + 10$ 的电流等效为无穷大延时处的电流; $h(t)$ 是方波调制函数。利用这个技术,他们研究了半导体中的空穴捕获过程。

利用 pulse picker 的 SPPX-STM 技术, Yoshida 等^[72]在 2012 年研究了探测光激发后 GaAs-PIN 结的载流子动力学的过程,实现了亚 ps 量级时间分辨和纳米级 STM 图像映射,成功地在实空间中可视化内建电势对载流子动态、扩散和漂移的影响,如图 6 所示。2013 年, Yoshida 等^[37]对具有间接带隙的层状半导体 p-WSe₂ 进行了瞬态光电流动力学过程的直接探测,成功地探测到常规方法无法探测到的表面短暂被困的多余少数载流子产生的短暂表面光电压。2013 年, Yoshida 课题组^[73]继续发表了单原子级别的瞬态载流子动力学探测的方法,利用 SPPX-STM 方法,成功地在单个 (Mn, Fe)/GaAs(110) 结构的间隙态中探测到光诱导电荷对的动力学效应,相关理论由 Yokota 等^[38]完成验证。在这个基础上,2014 年,他们进一步利用圆极化光研究了针尖原位的自旋动力学过程^[74]。除了

这种 pulse picker 的调制方法,还有基于任意脉冲光形状调制的 STM 光学信号提取技术^[75]。2017 年, Kloth 课题组^[76]利用该技术研究了单个掺杂原子的充放电动力学。除了复杂调制,也有通过高频激光的方法来克服热效应,研究更短时间尺度的核动力学过程,例如 Li 等^[20]在 2017 年研究了单个吡咯烷分子在 Cu(001) 表面的两种构象状态之间的可逆转变,并且这种转变

速率随时间衰减并具有特定分子振动周期的正弦振荡,该转变的动力学性质对分子环境非常敏感。除了光学耦合的方法,还有一类用纯电学脉冲进行泵浦探测的方法,这种方法没有热效应的困扰,并在 2010 年由 Loth 等^[18]首次提出,他们在这个实验中研究了原子尺度测量固体中快速电子自旋弛豫时间,获得了 100 ns 的时间分辨率和原子级的空间分辨率。

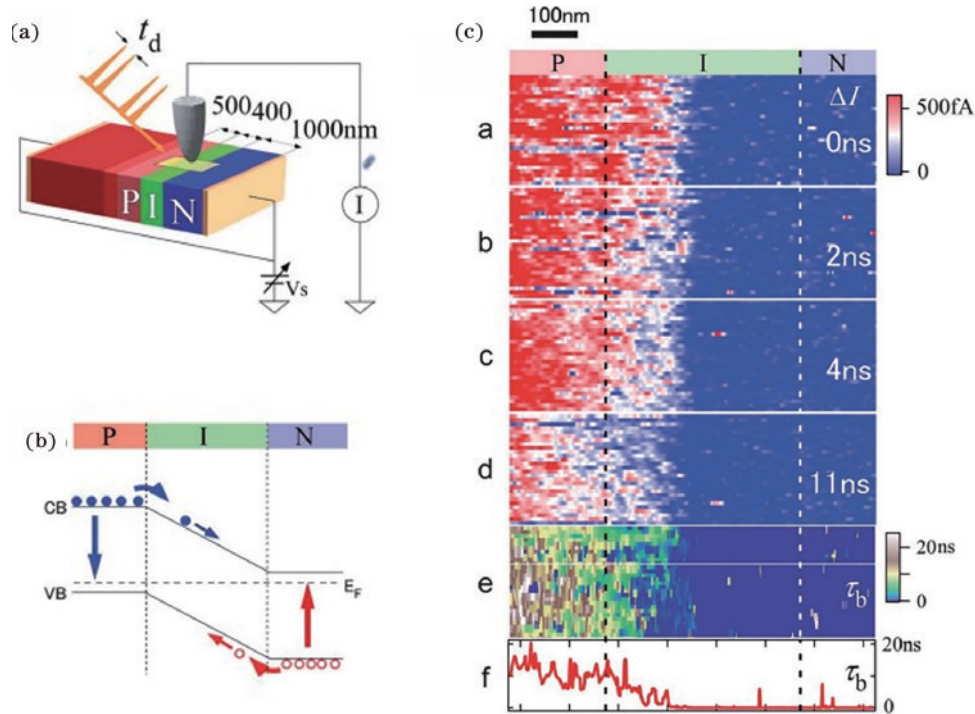


图 6 基于 SPPX-STM 方法,针对 GaAs-PIN 结的载流子动力学过程的探索^[72]。(a) 异质结概念图; (b) 能带图; (c) 时间分辨载流子扩散图

Fig. 6 Exploring carrier dynamics in GaAs-PIN junction structures using the SPPX-STM method^[72]. (a) Conceptual diagram of heterojunction; (b) energy band diagram; (c) time-resolved carrier diffusion diagram

热效应是耦合光到 STM 需要克服的主要问题,但这个问题在 THz-STM 上得到了很好的解决。由于 THz 光子能量低,耦合 THz 到 STM 的热效应可忽略,因此可直接进行简单斩波调制得到光信号,这种新型

的 STM 设备能够实现目前最好的时空分辨记录,成为当前瞩目的高时空分辨设备。总结来讲,直到 THz-STM 的出现,时间分辨 STM 的发展历程大体可以概括为表 1 所示的内容。

表 1 时间分辨 STM 发展

Table 1 Development of time-resolved STM

Method	Spatial resolution /nm	Time resolution	Reference
High-speed STM	0.1	ms	[21, 63–64]
Atom-tracking STM	0.1	ms	[22]
$I(t)$ curve	0.1	μ s	[23]
PG-STM	20	2 ps	[24–25]
JM-STM	1	10 ps	[26–28, 68, 77]
All electronic pump-probe STM	0.1	1 ns	[18]
SPPX-STM	0.1	200 fs	[34–35, 37, 71, 73–76]
THz-STM	0.1	100 fs	[6, 58–59, 61–62, 78–79]

3 太赫兹扫描隧道显微镜基本原理

光与STM的结合在红外以下波段面临着诸多困难,包括强光子能量引起的针尖热膨胀效应^[32-33]、样品性质的变化^[39]和复杂的调制方法^[34-35, 75]等问题,需要在非常苛刻的条件下才能获取可靠的结果^[80]。在这样的局面下,THz-STM提供了一种全新的解决方案,让光与STM的结合更加稳定,在粗糙环境中仍然可以获取到较强的THz信号^[6],用于材料表面的超快动力学研究。

THz-STM的前身可以追溯到混合结STM^[26]。Freeman和Nunes通过将近红外脉冲照射在传输线上,可以实现类似光电导天线的THz发射,THz电压脉冲耦合在STM针尖产生了可观的隧穿电流,但这并非直接耦合THz脉冲的情形,成像仍然受限于传输线的存在。

真正直接耦合THz到STM的研究直到2013年由阿尔伯塔大学的Frank课题组首次实现^[6],如图7(a)所示。THz具有光子能量低、诱导产生STM隧穿电子能力强的特点,在相同的隧穿电流下,THz所需要的单光子能量仅为同等条件下近红外光(800 nm)的百万分之一,这使得THz的热膨胀和热电流可以忽略不计,自然能获得比近红外光等更加稳定的针尖测量环境,低光子能量则保证了样品的原有特性不被破坏,如图7(c)和图7(d)所示。除此之外,依赖THz整流信号的稳态成像方法具有nm级别的分辨能力,这是由于THz信号取决于隧穿结非线性I-V关系,因此拥有类似稳态STM的空间分辨能力,如图7(b)所示。具

体而言,当考虑光与STM针尖的相互作用时,可以考虑Keldysh模型。Keldysh模型是通过分析电子在光场条件下从导体中的束缚态跃迁到真空中的Volkov态的过程,通过形式散射理论来计算得到光场作用下的电子跃迁概率的方法,如图7(f)所示。这个方法存在一个用于判定隧穿概率形式的系数,即Keldysh系数^[81],表达式为

$$\gamma = \frac{\omega}{eF} \sqrt{2mI_0}, \quad (4)$$

式中: I_0 是隧穿结的势垒高度,在几个eV量级; m 是电子质量; ω 是激光频率; F 是激光场强。由于图7(e)所示的针尖的天线效应^[82],针尖尖端的THz电场能达到1 GV/m的强度^[6, 58, 83],加上特殊的频段1 THz,计算得到的Keldysh系数远远小于1,在这个近似条件和强场条件下,隧穿电流的表达形式符合Fowler-Nordheim(FN)方程的解析式^[84]:

$$J(t) \propto \exp\left(-\frac{4}{3} \cdot \frac{\sqrt{2m}}{e\hbar F} \cdot I_0^{\frac{3}{2}}\right), \quad (5)$$

FN方程考虑的是恒定偏压影响下隧穿概率表达式,也就是说THz光场的作用等效于一个DC偏压。进一步,如果考虑时间变化的Keldysh模型,在Zheltikov^[85]的结果中表明,在 $\gamma \ll 1$ 的情况下,考虑 $\omega \rightarrow 0$,瞬态电流表达式为

$$J(t) \propto \exp\left[-\frac{(2m)^{\frac{1}{2}} I_0^{\frac{3}{2}}}{e\hbar E_0}\right] \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t}{\tau_c}\right)\right], \quad (6)$$

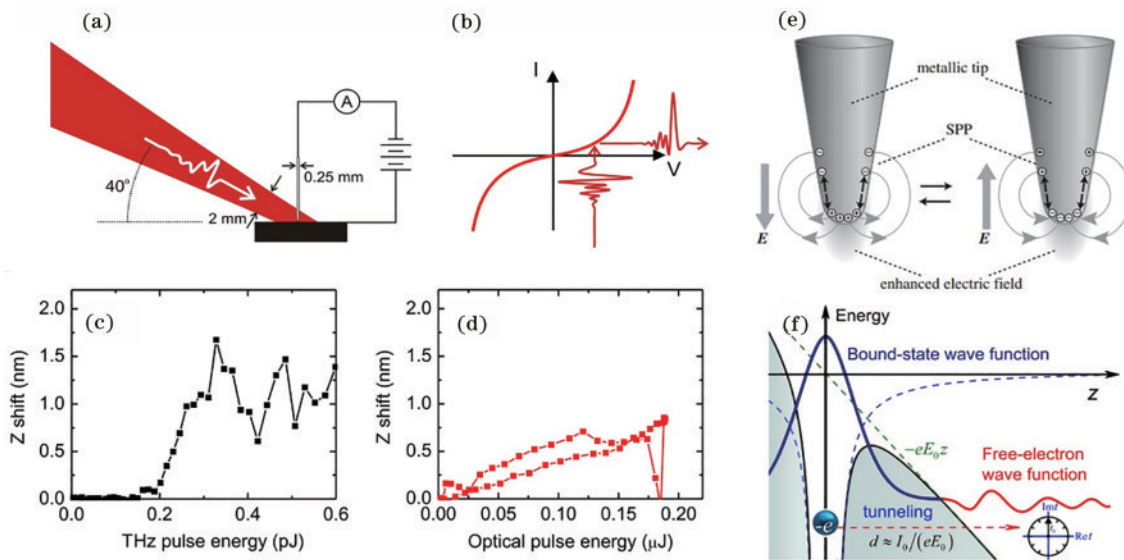


图7 THz-STM基本特点和原理介绍。(a)针尖耦合THz^[6];(b)THz以偏压形式作用于STM隧穿结的I-V曲线^[6];(c)(d)THz的热效应^[86];(e)针尖天线效应增强场强^[82];(f)考虑针尖电子态散射到空气中的Volkov态的跃迁概率的Keldysh模型^[85]

Fig. 7 Introduction to the basic characteristics and principles of THz-STM. (a) Tip coupled with THz^[6]; (b) I-V curve of the STM tunneling junction under the influence of THz in a biased form^[6]; (c) (d) thermal effect of THz^[86]; (e) enhancement of field intensity due to the tip antenna effect^[82]; (f) Keldysh model considering the transition probability of Volkov states scattered by needle point electronic states into air^[85]

$$\tau_e = 2^{\frac{1}{4}} (e\hbar E_0)^{\frac{1}{2}} (mI_0^3)^{-\frac{1}{4}} \omega^{-1} \left(1 + \frac{2}{\gamma^2}\right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

式中: E_0 是电场强度, 在 1 GV/m 量级; γ 是 Keldysh 系数, 代入式(7)可得 THz 电场建立时间小于 1 fs, 这意味着 THz 的电场在 ps 尺度下是瞬时建立的。因此, THz 作用于隧穿结的形式就是一个瞬时偏压, 偏压与 THz 的瞬时电场强度成正比^[6, 59]。

THz 作用于隧穿结等效于一个瞬时电场脉冲, 这意味着 THz 整流电流高度依赖于入射 THz 电场的载波相位^[86]和偏振方向^[87], 如图 8(a)和图 8(b)所示。只有平行于针尖轴向的电场分量能产生可观的 THz 隧穿电流, 而且产生的隧穿电流受到 THz 载波相位的调制, 正相位和负相位对应着不同隧穿方向的电流, 而在

中间相位 $\pi/2$ 情形中, 隧穿电流极性则取决于 DC 偏压的方向, 其他的相位也会对隧穿电流产生影响^[88], 因此载波相位的研究也是 THz-STM 领域的一个关键问题。2022 年 Li 课题组^[89]研发的 THz 载波包络移相器是针对这个问题的先进解决方案, 如图 8(e)所示。瞬时偏压作用的特点使得 STM 结处的 THz 隧穿电流容易从简单的一维有限势垒隧穿模型导出^[90], 这类模型将 THz 视为瞬态的外加偏压, 考虑量子隧穿效应求得电子的隧穿概率, 从而获得 THz 诱导电子的隧穿模型。在特定偏压下, Simmons^[91]的 WKB 近似模型和基于 Bardeen 积分方法的 Bardeen 模型^[83]能给出每一时刻的隧穿电流仿真结果, 进而获取 THz 隧穿电流时域波形。其中 Bardeen 模型由于考虑了样品和针尖的态密度分布函数, 从而提供了更为细节的模型描述, 成为

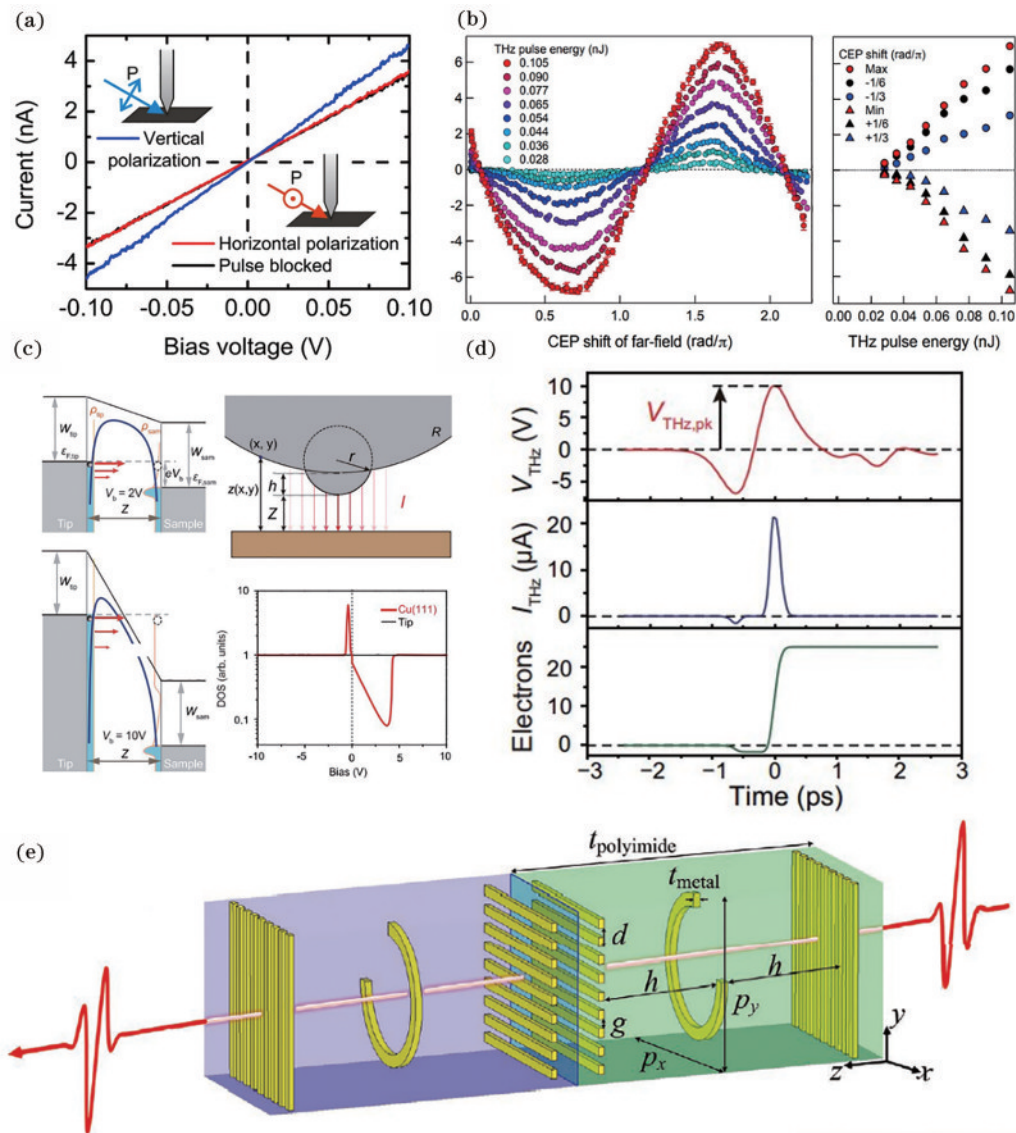


图 8 THz-STM 隧穿电流的模型及偏振、载波相位的影响。(a) 垂直于针尖的偏振产生的 THz 响应^[86]; (b) 不同载波相位下的 THz 的电流情况^[87]; (c) 考虑金属表面的 Bardeen 模型^[83]; (d) THz 峰值电流和整流电流^[83]; (e) THz 载波包络移相器结构示意图^[89]
 Fig. 8 Model of tunneling current in THz-STM and influence of polarization and carrier phase. (a) THz response observed for polarization perpendicular to the tip^[86]; (b) current responses of THz under various carrier phase conditions^[87]; (c) Bardeen model considering the metal surface^[83]; (d) THz peak current and rectified current^[83]; (e) schematic of THz carrier envelope phase shifter^[89]

大多数处理 THz 隧穿电流所采取模型^[58, 60, 83], 如图 8(c) 和图 8(d) 所示。利用 Bardeen 模型计算 STM 隧穿结处的隧穿电流的表达式为

$$J(Z) = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV_b} \rho_{\text{tip}}(\epsilon - eV_b) \rho_{\text{sam}}(\epsilon) T(\epsilon, Z) d\epsilon, \quad (8)$$

式中: $J(Z)$ 为计算的隧穿电流; V_b 为样品到针尖的瞬时偏压值; $\rho_{\text{sam}}(\epsilon)$ 为样品的电子态密度分布函数; $\rho_{\text{tip}}(\epsilon)$ 为针尖的态密度分布函数; $T(\epsilon, Z)$ 为间距 Z 情况下, 能量 ϵ 的电子跃迁概率。在 Bardeen 模型中, THz 峰值偏压往往足够强, 导致强烈的势垒弯曲, 从而 THz 电流更加趋近于场发射模式, 场发射的电流往往能达到 μA 甚至是 mA 量级^[58, 83], 从而在整流后能达到 pA 量级的等效直流电流, 这一量级的电流很容易被电流放

大器所检测到。

THz 的电流信号大小往往以整流电子数来表征^[6], 如图 9(a) 和图 9(b) 所示。当 THz 脉冲照射到隧穿结时, THz 作用等效于电压脉冲作用于隧穿结, 在隧穿结的 I-V 关系下, THz 信号表现为一个高重复频率、脉冲宽度为 100 fs 量级的电流脉冲序列^[78], 这个脉冲序列在经过带宽有限的低噪声放大器后表现为一个整流信号。这个整流信号通常用每脉冲诱导的平均电子数 (e/pulse) 来表征, 当存在斩波调制时, 整流信号将被调制, 这个平均电子数反映了每个脉冲产生的峰值电流, 而这个峰值电流按照当前偏置下的非线性 I-V 关系依赖于峰值电压, 因此整流电子数蕴含了非线性 I-V 关系的特征, 从而具备类似稳态 STM 的空间分辨能力。

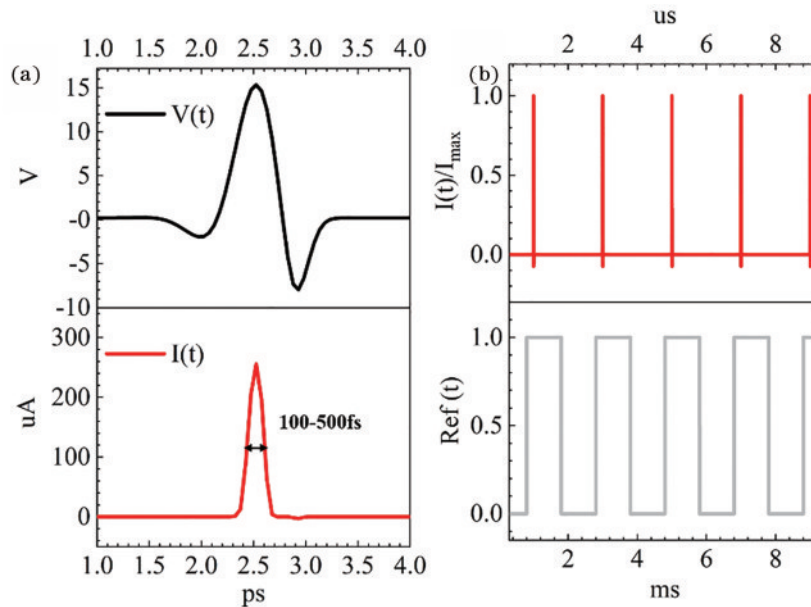


图 9 THz-STM 整流电流信号的来源^[6]。(a) 可达 10 V 量级的 THz 瞬态偏压产生的一个 100~500 fs 的瞬态电流脉冲; (b) 被前置电流放大器整流的瞬态电流脉冲和斩波调制

Fig. 9 Source of THz-STM rectification current signal^[6]. (a) Transient current pulse of 100–500 fs generated by a THz transient bias voltage of up to 10 V magnitude; (b) transient current pulse rectified by a pre current amplifier and chopping modulation

显然, 整流电流或者整流电子数依赖于入射 THz 的峰值电压值, 这一电压值来源于针尖局域放大的 THz 电场在隧穿结 gap 的电压, 从天线理论可知, 针尖的电压放大倍数随着针尖-样品距离的增加而减小, 服从 $1/d$ 规律, 因此在相同的入射 THz 电场下, 针尖作用后的电场沿着针尖-样品 gap 的方向积分是一个恒定值^[58, 92]。这个恒定的电压值与远场 THz 峰值电场之间存在一个正比关系, 这个正比关系大概在 1×10^5 数量级^[59, 92]。因此, 随着入射 THz 远场峰值强度的增加, 在针尖附近的电压也会增加, 由于 I-V 关系的非线性, 当电压增加到一定值后将会引起场发射, 从而电流大幅增加, 因此隧穿电流与入射 THz 峰值强度之间存在一个峰值电场强度阈值。这个阈值可以用来检测 THz 的时间分辨能力。具体而言, 一组自相关的脉冲可以从迈克耳孙干涉仪中得到, 如图 10(a) 所示, 当扫

描自相关时延时, 由于阈值的存在, 如图 10(b) 所示, 只有特定时间范围内的 THz 电流急剧上升, 从而形成一个自相关脉冲, 这个脉冲的宽度反映了当前 THz 场强下的时间分辨能力^[86], 如图 10(d) 和图 10(e) 所示, 也就是单个 THz 脉冲作用的有效作用时间尺度, 大于这个时间尺度, 两个脉冲之间相互独立, 标志着单个脉冲作用周期的结束。显然, 这个有效作用时间尺度受到阈值的影响, 也受到 THz 强度的影响, 普遍来讲, THz 强度越低, 时间分辨能力就越高, 如图 10(c) 所示, 最高能达到 100 fs^[59], 一般是 500 fs 以下, 当然也取决于 THz 本身的带宽大小^[93]。

从前文所提到的近场超分辨成像发展历程可以看出, 成像分辨率从基于孔径光成像到散射探针近场成像获得了跨越式提升。在散射式探针近场成像中, 探测光聚焦到原子力显微镜探针针尖, 探针以某一频率

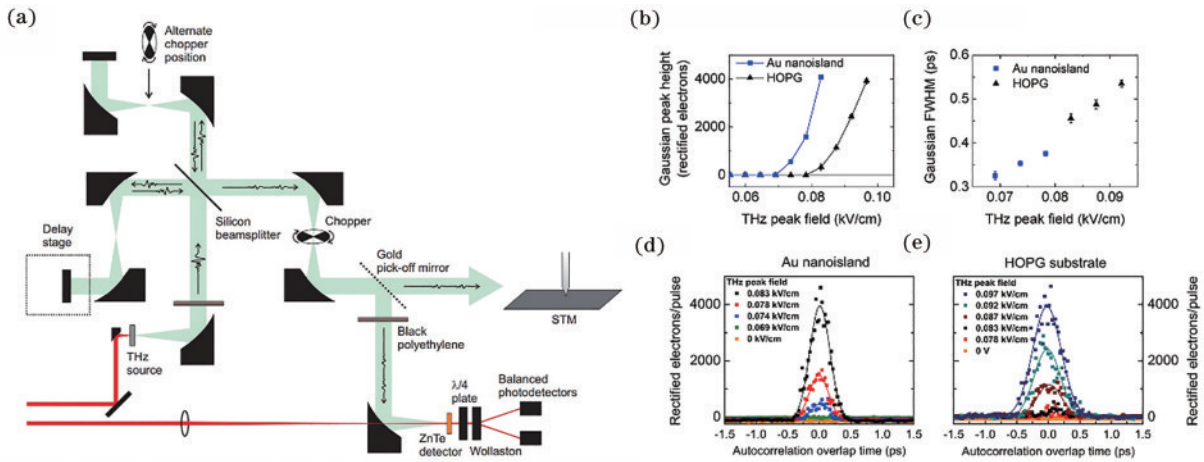


图 10 THz-STM 时间分辨能力^[86]。(a) THz 自相关脉冲对作用在 STM 针尖的光路；(b) 增加 THz 峰值电场强度，Au 纳米岛和 HOPG 样品上 THz 引起的隧穿电流变化曲线，曲线存在一个增长阈值；(c) 增加 THz 峰值电场强度，两种样品上的 THz 自相关峰的半峰全宽变化；(d) (e) 两种样品上 THz 自相关峰的幅值和半峰全宽随着 THz 电场强度变化的情况

Fig. 10 THz-STM time resolution capability^[86]. (a) THz autocorrelation pulse pairs acting on the STM needle tip; (b) increasing the peak electric field intensity of THz, there is a growth threshold in the tunneling current variation curve caused by THz on Au nanoislands and HOPG samples; (c) increasing the peak electric field intensity of THz results in changes in the full width at half maximum of THz autocorrelation peaks on both samples; (d) (e) amplitude and full width at half maximum of THz autocorrelation peaks on two samples as a function of THz electric field intensity

振动轻巧模式工作，通过探针的振动频率对光进行调制，对探测端所接收到的光信号进行高阶谐波解调，去除背景信号和噪声，从而得到近场信号，同时探针针尖对样品进行点对点的扫描过程中，实现纳米尺度分辨率成像。显然，以 THz-SNOM 为代表的散射式 THz 成像系统依赖一阶或高阶 THz 散射信号的收集和提取，这与以 THz 作为偏压来调控 STM 处的隧穿电流的 THz-STM 有着本质区别，后者并不需要设计对称的散射光收集结构来提取散射光，因此信噪比可以很高，取决于 THz 波本身的热效应。而对于 SNOM，散射信号受到空间光的干扰很多，往往信噪比不是很高，需要设计特殊的补偿结构来提升信噪比。而且，THz-STM 能够更靠近样品表面，THz 隧穿电流对样品表面的起伏和态密度分布更加敏感，能够实现亚 nm 级别的空间分辨能力，而 SNOM 往往局限在 10 nm 量级。但相对于 STM，SNOM 的样品制备可以在常温大气下进行，而且对多种样品有着天然的测量优势，而 THz-STM 却只能针对 STM 能测量的导电样品，样品准备难度更高。

总结来讲，THz-STM 在混合结 STM 的基础上，通过直接耦合 THz 到 STM 针尖，利用 THz 瞬态偏压的作用特性，通过隧穿结的非线性 I-V 关系诱导产生隧穿电流，以整流电流的形式作为输出。由于 THz 隧穿电流蕴含了 STM 隧穿结非线性 I-V 关系特性，因此通过 THz 电流能敏感地探测针尖的高度变化和表面电子态密度变化，可用于原子级分辨成像和研究表面载流子的动力学过程。此外，THz 脉冲能量很低，对针尖和样品的影响非常小，因此 THz 信号的提取只需

要进行简单的斩波调制解调得到实现，在常温大气环境中就能提取到稳定的 THz 信号。THz 电流还可用于探测红外光、近红外光、THz 本身等其他相干光在隧穿结激发的动力学过程，实现样品表面超快动力学的泵浦探测，并依据 THz 探测能量的不同，时间分辨能力能达 100 fs 量级。近期的一些研究表明，THz 还能诱导出场致荧光和非弹性电子散射现象，在传统 STM 的基础上展现了崭新的应用前景。综合以上种种优势，THz-STM 逐渐在高时空分辨近场成像技术中崭露头角，成为国际上的研究热点。

4 THz-STM 稳态成像发展

THz-STM 的隧穿电流依赖隧穿结的 I-V 非线性关系，而这个非线性关系是稳态 STM 进行成像的关键因素，意味着 THz-STM 也具备类似稳态 STM 的成像分辨能力。

在 2013 年，Cocker 等^[6]提出 THz-STM 概念时就已经证明过 THz-STM 的 nm 级别分辨能力。在他们的实验中，Au 纳米岛被制备在高定向热解石墨 (HOPG) 表面，由于二者 I-V 非线性关系差异很大，因此 STM 整流电流的差异也很大，从而在 THz 恒高模式或者小偏压下的恒流模式中能够观测到明显的衬度差异，得到 2 nm 级的空间分辨率，如图 11(a) 所示。之后在 2016 年，Cocker 等^[59]在 Au(111) 上生长的 NaCl 岛上吸附的并五苯分子上实现了分子级别的 THz-STM 成像，这一成像针对有机分子的高占据态 (HOMO) 和低未占据态 (LUMO) 两种轨道态进行，并与第一性原理计算 (DFT) 的计算结果进行了对比。其中，通过巧

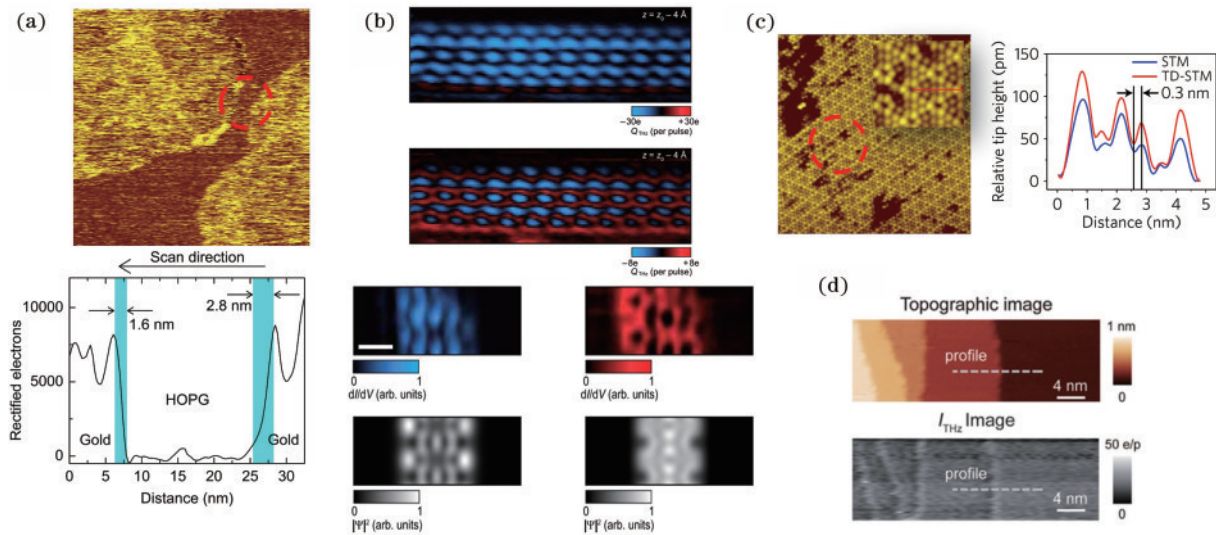


图 11 THz-STM 在各种样品上的稳态成像。(a) HOPG 上 Au 纳米岛的纳米分辨成像^[6]; (b) 在 Au111 上生长的扶手椅型石墨烯条带的 THz 恒高模式成像^[60]; (c) THz-STM 在 Si111 上的成像, 左图为 THz 驱动扫描 ($40\text{ nm} \times 40\text{ nm}$), 内置图为特定区域的放大 ($8.5\text{ nm} \times 8.5\text{ nm}$), 右图为红线范围内 STM 成像和 THz 驱动成像的高度差异^[58]; (d) THz-STM 在金属 Cu111 上利用锁相放大模式的成像^[83]

Fig. 11 Steady state imaging of THz-STM on various samples. (a) Nanoresolution imaging of Au nanoislands on HOPG^[6]; (b) THz constant height mode imaging of armchair graphene strips grown on Au111^[60]; (c) imaging of THz-STM on Si111 is shown in the left image with THz driven scanning ($40\text{ nm} \times 40\text{ nm}$), the built-in image shows amplification of a specific area ($8.5\text{ nm} \times 8.5\text{ nm}$), and the right image shows the height difference between STM imaging and THz driven imaging within the red line range^[58]; (d) imaging of THz-STM using phase-locked amplification mode on metal Cu111^[83]

妙地利用 THz 隧穿电流的非对称性, 当 THz 电场控制在合适的强度下, 能够实现单个轨道态的成像, 这意味着 THz 的等效偏压能够实现类似稳态偏压的态密度位置选择性成像, 展示了 THz-STM 优秀的隧穿电流操控水平。2020 年, Peller 等^[61]发现镁酞菁分子在 THz 光的照射下会发生概率性的态切换, 而这个态切换的概率是正比于照射 THz 光的偏压的, 通过逐点测量 THz 照射下分子的切换概率, 可以得到切换概率图, 得到的切换概率正比于分子的态密度分布, 从而获取到分子级别的 THz-STM 成像。这也暗示了 THz-STM 成像偏向于 dI/dV 谱成像, 这在一维条带结构的观测中也有所体现。2021 年, Ammerman 等^[60]在 Au111 上生长的扶手椅型石墨烯条带的成像中, 获取到了传统 W 针尖难以获取的条带结构成像, 证明了 THz 电流原位成像的优势, 如图 11(b) 所示。在传统 STM 成像过程中, DFT 的计算结果表明条带结构的出现需要更低的针尖样品高度, 但是这在稳态 W 针尖下将导致过强的隧穿电流, 会毁坏样品。Ammerman 等证明, 利用 THz 脉冲提供偏压, 可以在常规 STM 无法达到的隧穿高度上对石墨烯纳米条带(GNR)进行成像, 而不会破坏其条带结构, 这证明了 THz 对样品的影响甚至可以低于常规 STM 隧穿电流的影响, 显示了其在非破坏性测量中的优越性, 而且实验获取的整流电子数成像与 DFT 计算得到的 dI/dV 成像是吻合的, 表明 THz-STM 的稳态成像更加接近于 dI/dV 谱成像。此外, 他们还对 AGNR 进行逐点 THz-ST

测量, 利用 Bardeen 模型对测量的 THz 的整流电荷 Q 与远场峰值电场强度 E 进行拟合, 可以从拟合得到的 I-V 曲线中进行 dI/dV mapping, 结果与 DFT 计算结果吻合, 这显示了 THz 谱结构的应用。在半导体成像方面, 2017 年, Jelic 等^[58]通过对 Si111 表面 7×7 结构的 THz-driven 稳态成像, 得到优于 0.3 nm 的成像分辨能力, 同时证明 THz 不仅引起表面能带弯曲, 产生非平衡隧穿过程, 而且能激发 Si111 材料的体电流, 共同形成隧穿电流, 从而能产生比金属还强的 THz 隧穿电流, 获取到了 mA 级别的单脉冲电流, 如图 11(c) 所示。针对金属样品, 2020 年 Luo 等^[83]对 Cu111 表面进行了恒高模式和锁相放大模式的 THz-STM 成像, 能清晰分辨 Cu111 上的台阶, 并依据 Bardeen 模型建立了金属样品的 THz 隧穿电流模型, 很好地还原了 Cu111 的成像结果, 如图 11(d) 所示。依据仿真, 他们提出减少环境噪声、提高激光重复频率、减小 THz 入射强度等多种提高 THz-STM 成像分辨率的方式。

上述成像利用了 THz-STM 的整流电流与 I-V 曲线的依赖关系, 涵盖了零偏压下的 THz 电流恒高模式成像、小偏压下的 THz 恒流模式成像、一定偏压下的锁相提取 THz 恒流模式成像、THz 驱动的恒流模式成像等。这类成像方式使用的都是单个或者自相关零点的 THz 脉冲的整流电流, 但其实还可以发掘新型的 THz-STM 成像方法。例如, Kimura 等^[94]在 STM 实验中发现了 THz 荧光, 并在 Ag111 样品上的 Au 岛屿上观察到了荧光信号的差异, 这揭示了利用 THz 荧光信

号进行成像的思路,如图 12 所示。此外,2022 年, Wang 等^[79]通过在 STM 针尖引入 H₂ 分子,利用 H₂ 分子的二能级系统作为量子传感器,其能够反映自相关 THz 脉冲诱导的非弹性隧穿电子能谱(IETS),从而分辨了 Cu₂N 上传统 STM IETS 方法难以辨别的三个点,并且证明了这个自相关振荡信号中心频率和退相干时间与距离偏压存在强烈的依赖关系,暗示了用这些参数进行成像的可行性。此外,通过扫描不同自相关时延下的 THz-STM 恒高模式图,可以得到 Cu₂N 图

样的演化,反映了 H₂ 下自相关 THz 信号的敏感程度,这种 H₂ 下强化的扫描图提供了一种新的 THz-STM 成像发展思路。另外一种可能的成像思路是,通过逐点采样得到样品上每一点的 THz 近场波形^[62, 87, 92],然后通过傅里叶变换,可以在某个单频上对图像整体进行成像,从而能够一定程度上实现对样品的吸收频谱成像。这种成像方式可以明确反映分子的吸收谱分布,是一种很有前景的思路,但是如何非破坏性地在隧穿区域获取近场波形仍然是一大困难。

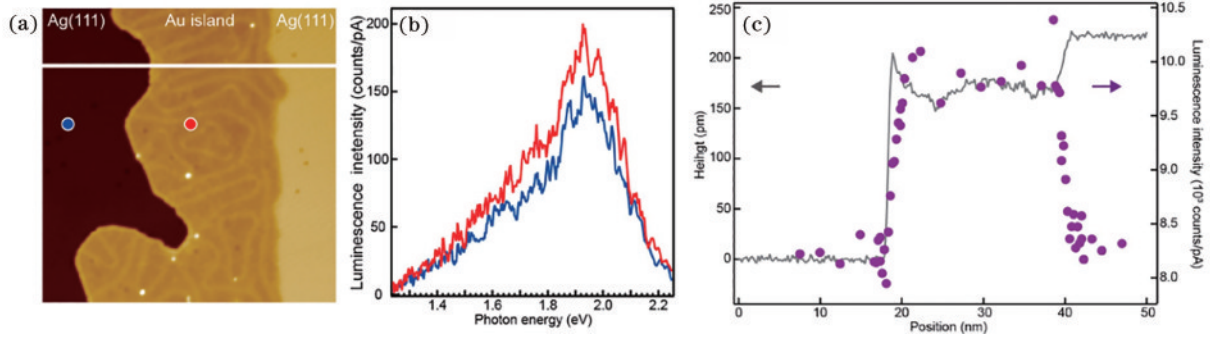


图 12 THz-STM 中的场致荧光效应^[94]。(a) Ag111 上的 Au 岛屿形貌;(b) Au 岛屿两端两侧的荧光差异;(c) 荧光差异对 Au 岛屿的成像

Fig. 12 Field-induced fluorescence effect in THz-STM^[94]. (a) Morphology of Au islands on Ag111; (b) fluorescence differences at the ends and sides of Au islands; (c) imaging for Au islands through fluorescence differences

5 THz-STM 瞬态成像发展

THz-STM 最终的目标是对非平衡超快过程进行时空两个维度的成像,同时结合高时空分辨能力和高空间分辨能力来描述泵浦激发情况下的载流子分布等非平衡态演化过程。但这个问题最大的困难在于泵浦光对针尖和样品的影响太大,难以获取每一时刻的 THz-STM 成像。在单个点上的超快动力学过程已经在多个 THz-STM 实验中观测到,在 Cocker 等^[6]2013 年对 InAs 量子点的光激发特性的研究工作中,当照射 800 nm 红外光后,量子点载流子受到激发,局域态密度提升,THz 的隧穿电流会显著上升,在 800 nm 光作用前后,THz 的电流将会出现一个阶跃和衰减,衰减的时间尺度反映了光载流子的寿命,其测量值 1 ps 与多个 InAs 量子点研究是吻合的,如图 13(a) 和图 13(b) 所示。类似的, Yoshida 等^[62]在 2019 年利用 1030 nm 波长光激发 2H-MoTe₂ 样品,观测到泵浦探测曲线,提取了 2H-MoTe₂ 的载流子寿命,如图 13(c)~(f) 所示。2016 年, Cocker 等^[59]进一步利用自相关 THz 脉冲,控制其中两者的相对强弱,让其中一个激发分子振动,另一个用于检测分子振动,成功观测到了 THz 激发下的并五苯分子的振动,获取了 0.5 THz 的振动频率。2020 年, Peller 等^[61]也用类似的策略,不仅观测到了分子的旋转,还通过 THz 的自相关泵浦探测观测到了镁酞菁切换概率的旋转振动,中心频率为 0.3 THz。

完整展现 THz-STM 时空分辨能力的泵浦探测实验包括 2013 年 Cocker 等^[6]在 Au 上生长 InAs 量子点的实验,他们观测到泵浦光 500 fs 前后的量子点发光过程,如图 14(a) 所示。此外,2021 年 Yoshida 课题组^[95]对 Au111 上的 C₆₀ 的电荷密度分布演化进行了观测,在这个实验中,他们利用 1030 nm 波长光泵浦 Au111,产生热载流子,热载流子会在 C₆₀ 中纵向扩散,这在 THz-STM 的隧穿电流曲线中将体现为一个弛豫过程,通过对不同时刻电流弛豫过程的瞬态成像,反映出热载流子在非平衡过程中的纵向态密度演化和不同时刻的载流子纵向迁移过程,如图 14(b) 所示。值得一提的是,这种纵向载流子分布超快瞬态成像空间分辨率仍然不是很高,而且载流子并非是 C₆₀ 结构自身激发的载流子。

总结而言,由于光泵浦产生的热效应对针尖的干扰,基于光泵浦-THz 探测的 THz-STM 泵浦探测实验描述表面非平衡载流子的超快动力学演化过程仍然存在很大难度,虽然单点超快动力学演化过程已经在多个实验中得到观测,但高时空分辨瞬态成像实验仍然还很少。另一种 THz 泵浦-THz 探测的结构又由于 THz 弱光子能量的特性只能激发单分子级别的分子动力学,难以激发半导体材料中常见的直接带隙跃迁电子空穴对。因此未来的瞬态成像研究中,寻找与 THz 相互作用强的材料和探索相关理论机制、克服光泵浦本身热效应干扰(例如引入 SPPX 调制技术)是实现高时空分辨瞬态成像需要解决的主要问题。

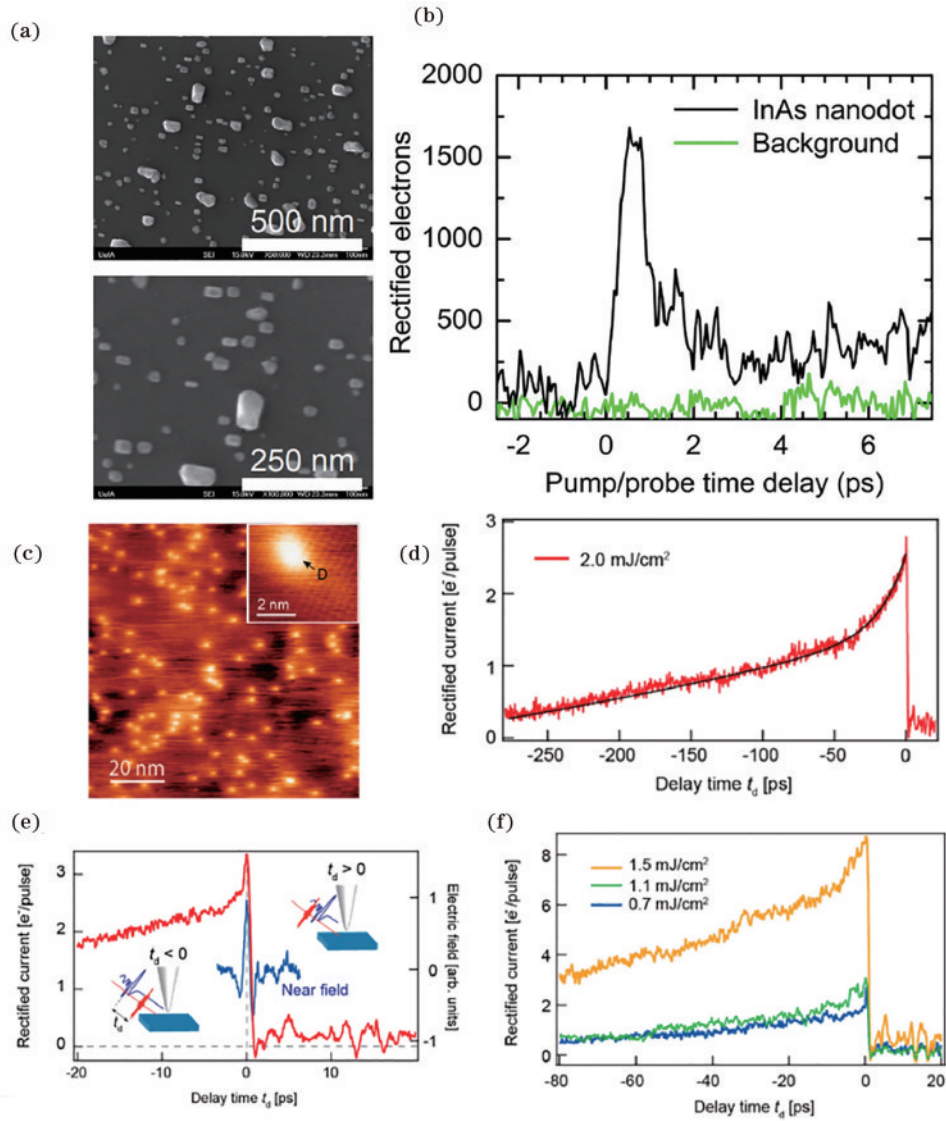


图 13 THz-STM 单点泵浦探测实验。(a) 在 Au(111) 上生长的 InAs 量子点 SEM 图^[6]；(b) THz 探测 InAs 量子点在 800 nm 红外光泵浦下的充放电过程^[6]；(c) 2H-MoTe₂ 体材料的 STM 扫描图^[62]；(d) 1030 nm 光泵浦、THz 探测的实验^[62]；(e) 泵浦探测示意图^[62]；(f) 变化泵浦强度下的泵浦探测曲线^[62]

Fig. 13 Single-point pump-probe detection experiment in THz-STM. (a) SEM image of InAs quantum dots grown on Au(111)^[6]；(b) THz detection of the charging and discharging process of InAs quantum dots under 800 nm infrared light pumping^[6]；(c) STM scanning of 2H-MoTe₂ bulk material^[62]；(d) experiment involving 1030-nm pumping and THz detection^[62]；(e) schematic of the pumping and detection process^[62]；(f) pumping and detection curves under varying pump intensities^[62]

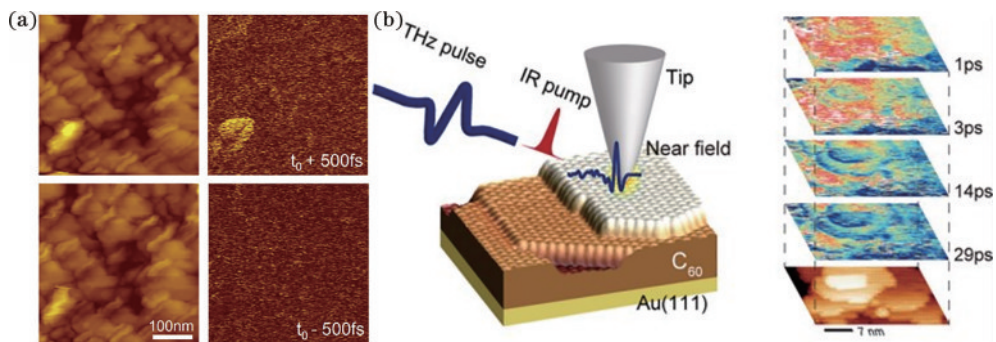


图 14 THz-STM 高时空分辨扫描。(a) Au 上的 InAs 量子点的放电过程^[6]；(b) Au 上的热载流子在 C₆₀ 中的纵向扩散过程^[95]

Fig. 14 High spatio-temporal resolution scanning in THz-STM. (a) Discharge process of InAs quantum dots on Au^[6]；(b) longitudinal diffusion process of hot carriers on Au in C₆₀^[95]

6 结 论

时间分辨扫描隧道显微镜经过几十年的发展到目前已经具备原子级分辨和飞秒量级时间分辨的能力,足以对多种表面超快物理现象进行直观观测,但直接耦合近红外光等强光子能量脉冲激光到针尖所产生的热效应仍然是一大技术难题。这个问题在 THz-STM 中得到缓解,THz-STM 同时也实现了前所未有的时空分辨能力,在多种超快物理现象表征中崭露头角。但 THz 在 STM 针尖附近的作用方式仍然需要进一步的深入研究,直观表征隧穿区域的 THz 波形的手段还很欠缺,也对与物质之间的相互作用机制缺少认知,例如在泵浦探测实验中探测到的动力学目前仍然缺乏量化理论的描述。通过回顾时间分辨 STM 的发展历史和 THz-STM 的发展现状,未来应用 THz-STM 进行超高时空分辨成像的研究大体存在以下趋势。

1) 更高的时间分辨能力,发展宽谱 THz 源与 STM 进行结合,进行更高时间分辨力的超快动力学研究。例如利用双色场激光,将自由电子激光太赫兹源与 STM 结合进行亚 100 fs 时间分辨尺度的相关研究。

2) 更高的空间分辨能力,发掘 THz-STM 成像的空间表征能力,分析成像对比度、空间分辨率的影响因素等。

3) THz-STM 表面光与物质相互作用机制的理论和实验研究,包括 THz 调控隧穿电流机制、THz 荧光现象、THz 在泵浦探测实验中的探测机制研究等。

4) 克服近红外光等泵浦光探测的热效应,发展新调制理论或者尝试中远红外多频段泵浦、THz-STM 探测的模式,用以研究表面例如异质结层间激子等准粒子的动力学过程,提高空间分辨能力,对超快物理过程进行动态成像。

参 考 文 献

- [1] 赵丽娜,戴云,赵军磊,等.基于变形反射镜的光瞳滤波超分辨成像[J].激光与光电子学进展,2017,54(4):041801.
Zhao L N, Dai Y, Zhao J L, et al. Super-resolution imaging of pupil filter using deformable mirror[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(4): 041801.
- [2] 刘畅,金璐頔,叶安培.微球透镜超分辨成像研究进展与发展前景[J].激光与光电子学进展,2016,53(7):070003.
Liu C, Jin L D, Ye A P. Progress in and prospect of microsphere optical nanoscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(7): 070003.
- [3] 张泽亮,齐鹏飞,郭兰军,等.太赫兹超分辨近场成像方法研究综述[J].光学学报,2023,43(6):0600001.
Zhang Z L, Qi P F, Guo L J, et al. Review on super-resolution near-field terahertz imaging methods[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(6): 0600001.
- [4] Chen X, Wang Y, Zhang X W, et al. Advances in super-

resolution fluorescence microscopy for the study of nano-cell interactions[J]. Biomaterials Science, 2021, 9(16): 5484-5496.

- [5] 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.
- [6] Cocker T L, Jelic V, Gupta M, et al. An ultrafast terahertz scanning tunnelling microscope[J]. Nature Photonics, 2013, 7(8): 620-625.
- [7] Binnig G, Rohrer H, Gerber C, et al. Surface studies by scanning tunneling microscopy[J]. Physical Review Letters, 1982, 49(1): 57-61.
- [8] Lee J, Perdue S M, Rodriguez Perez A, et al. Vibronic motion with joint angstrom-femtosecond resolution observed through Fano progressions recorded within one molecule[J]. ACS Nano 2014, 8(1), 54-63.
- [9] Mahapatra S, Li L F, Schultz J F, et al. Tip-enhanced Raman spectroscopy: chemical analysis with nanoscale to angstrom scale resolution[J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 153(1): 010902.
- [10] Marchini S, Günther S, Wintterlin J. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001)[J]. Physical Review B, 2007, 76(7): 5429.
- [11] Okuno Y, Lancry O, Tempez A, et al. Probing the nanoscale light emission properties of a CVD-grown MoS₂ monolayer by tip-enhanced photoluminescence[J]. Nanoscale 2018, 10(29): 14055-14059.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Coleman R V, Giambattista B, Hansma P K, et al. Scanning tunnelling microscopy of charge-density waves in transition metal chalcogenides[J]. Advances in Physics, 1988, 37(6): 559-644.
- [15] Feenstra R M. Electronic states of metal atoms on the GaAs(110) surface studied by scanning tunneling microscopy [J]. Physical Review Letters, 1989, 63(13): 1412-1415.
- [16] Fu Y S, Kawamura M, Igarashi K, et al. Imaging the two-component nature of Dirac-Landau levels in the topological surface state of Bi₂Se₃[J]. Nature Physics, 2014, 10(11): 815-819.
- [17] Hess H F, Robinson R B, Dynes R C, et al. Scanning-tunneling-microscope observation of the abrikosov flux lattice and the density of states near and inside a fluxoid [J]. Physical Review Letters, 1989, 62(2): 214-216.
- [18] Loth S, Etzkorn M, Lutz C P, et al. Measurement of fast electron spin relaxation times with atomic resolution [J]. Science, 2010, 329(5999): 1628-1630.
- [19] Wu S W, Ho W. Two-photon-induced hot-electron transfer to a single molecule in a scanning tunneling microscope[J]. Physical Review B, 2010, 82(8): 085444.
- [20] Li S W, Chen S Y, Li J E, et al. Joint space-time coherent vibration driven conformational transitions in a

- single molecule[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(17): 176002.
- [21] Linderoth T R, Horch S, Lægsgaard E, et al. Surface diffusion of Pt on Pt(110): arrhenius behavior of long jumps[J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(26): 4978-4981.
- [22] Swartzentruber B S. Direct measurement of surface diffusion using atom-tracking scanning tunneling microscopy[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 76(3): 459-462.
- [23] Lozano M L, Tringides M C. Surface diffusion measurements from STM tunneling current fluctuations [J]. *Europhysics Letters (EPL)*, 1995, 30(9): 537-542.
- [24] Weiss S, Ogletree D F, Botkin D, et al. Ultrafast scanning probe microscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 1993, 63(18): 2567-2569.
- [25] Botkin D, Glass J, Chemla D S, et al. Advances in ultrafast scanning tunneling microscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(9): 1321-1323.
- [26] Nunes G, Jr, Freeman M R. Picosecond resolution in scanning tunneling microscopy[J]. *Science*, 1993, 262(5136): 1029-1032.
- [27] Steeves G M, Elezzabi A Y, Freeman M R. Nanometer-scale imaging with an ultrafast scanning tunneling microscope[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(4): 504-506.
- [28] Khusnatdinov N N, Nagle T J, Nunes G, Jr. Ultrafast scanning tunneling microscopy with 1 nm resolution[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(26): 4434-4436.
- [29] Moullet I, Herve M, Penne Y. Ultrafast spectroscopy with a scanning tunneling microscope[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(23): 233103.
- [30] Jersch J, Demming F, Fedotov I, et al. Time-resolved current response of a nanosecond laser pulse illuminated STM tip[J]. *Applied Physics A*, 1999, 68(6): 637-641.
- [31] Hamers R J, Cahill D G. Ultrafast time resolution in scanned probe microscopies[J]. *Applied Physics Letters*, 1990, 57(19): 2031-2033.
- [32] Grafström S. Analysis and compensation of thermal effects in laser-assisted scanning tunneling microscopy[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1991, 9(2): 568-572.
- [33] Dolocan A, Acharya D P, Zahl P, et al. Two-color ultrafast photoexcited scanning tunneling microscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(20): 10033-10043.
- [34] Takeuchi O, Aoyama M, Oshima R, et al. Probing subpicosecond dynamics using pulsed laser combined scanning tunneling microscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(15): 3268-3270.
- [35] Terada Y, Yoshida S, Takeuchi O, et al. Real-space imaging of transient carrier dynamics by nanoscale pump-probe microscopy[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(12): 869-874.
- [36] Terada Y, Yoshida S, Takeuchi O, et al. Laser-combined scanning tunnelling microscopy for probing ultrafast transient dynamics[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, 22(26): 264008.
- [37] Yoshida S, Terada Y, Yokota M, et al. Direct probing of transient photocurrent dynamics in p-WSe₂ by time-resolved scanning tunneling microscopy[J]. *Applied Physics Express*, 2013, 6(1): 016601.
- [38] Yokota M, Yoshida S, Mera Y, et al. Bases for time-resolved probing of transient carrier dynamics by optical pump-probe scanning tunneling microscopy[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(19): 9170-9175.
- [39] Snegir S V, Yu P, Maurel F, et al. Switching at the nanoscale: light- and STM-tip-induced switch of a thiolated diarylethene self-assembly on Au(111) [J]. *Langmuir*, 2014, 30(45): 13556-13563.
- [40] Hiromoto N, Mori K, Sato J. Study on material-classification of objects detected by the THz passive body scanner for security screening[C]//2016 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), September 25-30, 2016, Copenhagen, Denmark. New York: IEEE Press, 2016.
- [41] Kawase K, Shibuya T, Hayashi S, et al. THz imaging techniques for nondestructive inspections[J]. *Comptes Rendus Physique*, 2010, 11(7/8): 510-518.
- [42] Png G M, Choi J W, Ng B W H, et al. The impact of hydration changes in fresh bio-tissue on THz spectroscopic measurements[J]. *Physics in Medicine and Biology*, 2008, 53(13): 3501-3517.
- [43] Yarotski D A, Averitt R D, Negre N, et al. Ultrafast carrier-relaxation dynamics in self-assembled InAs/GaAs quantum dots[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2002, 19(6): 1480-1484.
- [44] 万文坚, 黎华, 曹俊诚. 太赫兹量子级联激光器研究进展[J]. *中国激光*, 2020, 47(7): 0701009.
Wan W J, Li H, Cao J C. Research progress on terahertz quantum cascade lasers[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(7): 0701009.
- [45] Wang C, Xu W, Mei H Y, et al. Picosecond terahertz pump-probe realized from Chinese terahertz free-electron laser[J]. *Chinese Physics B*, 2020, 29(8): 084101.
- [46] Liu W H, Liu Y C, Jia Q K, et al. Terahertz laser diode using field emitter arrays[J]. *Physical Review B*, 2021, 103(3): 035109.
- [47] Asada M, Suzuki S. Terahertz emitter using resonant-tunneling diode and applications[J]. *Sensors*, 2021, 21(4): 1384.
- [48] Seifert T, Jaiswal S, Martens U, et al. Efficient metallic spintronic emitters of ultrabroadband terahertz radiation [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(7): 483-488.
- [49] Burford N M, El-Shenawee M O. Review of terahertz photoconductive antenna technology[J]. *Optical Engineering*, 2017, 56(1): 010901.
- [50] Bacon D R, Madéo J, Dani K M. Photoconductive emitters for pulsed terahertz generation[J]. *Journal of Optics*, 2021, 23(6): 064001.
- [51] Singh A, Pashkin A, Winnerl S, et al. Up to 70 THz bandwidth from an implanted Ge photoconductive antenna excited by a femtosecond Er: fibre laser[J]. *Light:*

- Science & Applications, 2020, 9: 30.
- [52] Tian Q L, Xu H X, Wang Y, et al. Efficient generation of a high-field terahertz pulse train in bulk lithium niobate crystals by optical rectification[J]. Optics Express, 2021, 29(6): 9624-9634.
- [53] Blanchard F, Razzari L, Bandulet H C, et al. Generation of 1.5 μ J single-cycle terahertz pulses by optical rectification from a large aperture ZnTe crystal[J]. Optics Express, 2007, 15(20): 13212-13220.
- [54] Guiramand L, Nneck J E, Ropagnol X, et al. Near-optimal intense and powerful terahertz source by optical rectification in lithium niobate crystal[J]. Photonics Research, 2022, 10(2): 340-346.
- [55] Kim K Y, Taylor A J, Glowina J H, et al. Coherent control of terahertz supercontinuum generation in ultrafast laser-gas interactions[J]. Nature Photonics, 2008, 2(10): 605-609.
- [56] Matsubara E, Nagai M, Ashida M. Ultrabroadband coherent electric field from far infrared to 200 THz using air plasma induced by 10 fs pulses[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(1): 011105.
- [57] Xie X, Dai J M, Zhang X C. Coherent control of THz wave generation in ambient air[J]. Physical Review Letters, 2006, 96(7): 075005.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] Wintterlin J, Trost J, Renisch S, et al. Real-time STM observations of atomic equilibrium fluctuations in an adsorbate system: O/Ru(0001) [J]. Surface Science, 1997, 394(1/2/3): 159-169.
- [64] Rost M J, Crama L, Schakel P, et al. Scanning probe microscopes go video rate and beyond[J]. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(5): 053710.
- [65] Besenbacher F, Lægsgaard E, Stensgaard I. Fast-scanning STM studies[J]. Materials Today, 2005, 8(5): 26-30.
- [66] Groeneveld R H M, van Kempen H. The capacitive origin of the picosecond electrical transients detected by a photoconductively gated scanning tunneling microscope [J]. Applied Physics Letters, 1996, 69(15): 2294-2296.
- [67] Freeman M R, Nunes G, Jr. Time-resolved scanning tunneling microscopy through tunnel distance modulation [J]. Applied Physics Letters, 1993, 63(19): 2633-2635.
- [68] Steeves G M, Elezzabi A Y, Freeman M R. Advances in picosecond scanning tunneling microscopy via junction mixing[J]. Applied Physics Letters, 1997, 70(14): 1909-1911.
- [69] Pfeiffer W, Sattler F, Vogler S, et al. Rapid communication photoelectron emission in femtosecond laser assisted scanning tunneling microscopy[J]. Applied Physics B, 1997, 64(2): 265-268.
- [70] 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.
- [71] Terada Y, Aoyama M, Kondo H, et al. Ultrafast photoinduced carrier dynamics in GaNAs probed using femtosecond time-resolved scanning tunnelling microscopy [J]. Nanotechnology, 2007, 18(4): 044028.
- [72] Yoshida S, Terada Y, Oshima R, et al. Nanoscale probing of transient carrier dynamics modulated in a GaAs-PIN junction by laser-combined scanning tunneling microscopy[J]. Nanoscale, 2012, 4(3): 757-761.
- [73] Yoshida S, Yokota M, Takeuchi O, et al. Single-atomic-level probe of transient carrier dynamics by laser-combined scanning tunneling microscopy[J]. Applied Physics Express, 2013, 6(3): 032401.
- [74] Yoshida S, Aizawa Y, Wang Z H, et al. Probing ultrafast spin dynamics with optical pump-probe scanning tunnelling microscopy[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(8): 588-593.
- [75] Kloth P, Thias T, Bunjes O, et al. A versatile implementation of pulsed optical excitation in scanning tunneling microscopy[J]. Review of Scientific Instruments, 2016, 87(12): 123702.
- [76] Kloth P, Wenderoth M. From time-resolved atomic-scale imaging of individual donors to their cooperative dynamics[J]. Science Advances, 2017, 3(3): e1601552.
- [77] Yarotski D A, Taylor A J. Improved temporal resolution in junction-mixing ultrafast scanning tunneling microscopy [J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(6): 1143-1145.
- [78] Cocker T L, Jelic V, Hillenbrand R, et al. Nanoscale terahertz scanning probe microscopy[J]. Nature Photonics, 2021, 15(8): 558-569.
- [79] Wang L K, Xia Y P, Ho W. Atomic-scale quantum sensing based on the ultrafast coherence of an H₂ molecule in an STM cavity[J]. Science, 2022, 376(6591): 401-405.
- [80] 孙丽欢. 时间分辨扫描隧道显微镜技术及半导体表面超快动力学研究[D]. 北京: 中国科学院物理研究所, 2018.
- Sun L H. Study on time-resolved scanning tunneling microscopy and ultrafast dynamics of semiconductor surface[D]. Beijing: Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [81] Keldysh L. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave[J]. Soviet Physics JETP, 1965, 20(5): 1307-1314.
- [82] Hayazawa N, Tarun A, Taguchi A, et al. Development

- of tip-enhanced near-field optical spectroscopy and microscopy[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2009, 48(8): 08JA02.
- [83] Luo Y, Jelic V, Chen G, et al. Nanoscale terahertz STM imaging of a metal surface[J]. *Physical Review B* 2020, 102 (20): 205417.
- [84] Fowler R H, Nordheim L. Electron emission in intense electric fields[J]. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1928, 119 (781): 173-181.
- [85] Zheltikov A M. Keldysh parameter, photoionization adiabaticity, and the tunneling time[J]. *Physical Review A*, 2016, 94(4): 043412.
- [86] Cocker T L. Exploring conductivity in nanomaterials with terahertz pulses[D]. Canada: University of Alberta, 2012.
- [87] 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.
- [88] 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.
- [89] Li T, Quan B, Fang G, et al. Flexible THz carrier-envelope phase shifter based on metamaterials[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(18): 2200541.
- [90] Chen C J, Smith W F. Introduction to scanning tunneling microscopy[J]. *American Journal of Physics*, 1994, 62: 573-574.
- [91] Simmons J G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film[J]. *Journal of Applied Physics*, 1963, 34 (6): 1793-1803.
- [92] Peller D, Roelcke C, Kastner L Z, et al. Quantitative sampling of atomic-scale electromagnetic waveforms[J]. *Nature Photonics*, 2021, 15 (2): 143-147.
- [93] Muller M, Martin Sabanes 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.
- [94] Kimura K, Morinaga Y, Imada H, et al. Terahertz-field-driven scanning tunneling luminescence spectroscopy[J]. *ACS Photonics*, 2021, 8 (4): 982-987.
- [95] Yoshida S, Arashida Y, Hirori H, et al. Terahertz scanning tunneling microscopy for visualizing ultrafast electron motion in nanoscale potential variations[J]. *ACS Photonics*, 2021, 8 (1): 315-323.