

引用格式: LI Yaolong, LIU Yunquan, GONG Qihuang. Progress on the Ultrahigh Spatiotemporal-resolved Photoemission Electron Microscopy (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(8):0850201

李耀龙, 刘运全, 龚旗煌. 超高时空分辨光电子显微镜的研究进展(特邀)[J]. 光子学报, 2021, 50(8):0850201

※封面论文※

超高时空分辨光电子显微镜的研究进展(特邀)

李耀龙, 刘运全, 龚旗煌

(北京大学 物理学院 现代光学研究所, 北京 100871)

摘要: 新型光电材料、磁性材料、低维量子材料等是目前凝聚态物理的研究前沿, 其在微纳尺度的近场光学动力学具有丰富的物理内涵和广阔的应用前景。飞秒激光的超高时间分辨与光电子显微镜的超高空间分辨结合为一种超高时空分辨测量技术, 为材料物理、表面物理等研究注入了新的活力, 提供了强有力的平台。本文介绍了超高时空分辨光电子显微镜, 讨论了其在金属表面等离激元动力学、低维材料等新型半导体材料动力学、材料异质结界面动力学等方面的应用和研究进展, 最后展望了其在飞秒-纳米尺度表面和界面物理研究的应用前景。

关键词: 超快光学; 光电子显微镜; 时间分辨; 动力学; 表面等离激元; 低维材料

中图分类号: O436

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20215008.0850201

Progress on the Ultrahigh Spatiotemporal-resolved Photoemission Electron Microscopy (Invited)

LI Yaolong, LIU Yunquan, GONG Qihuang

(Institute of Modern Optics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Recently, new photoelectronic materials, magnetic materials and low-dimensional quantum materials, etc, are research frontiers of condensed matter physics. The nanoscale near-field optical dynamics for materials have drawn widely attention due to their rich physics and promising applications. The combination of the ultrahigh temporal resolution of femtosecond laser and the ultrahigh spatial resolution of photoemission electron microscopy is an ultrahigh spatiotemporal-resolved measurement technology, which has injected new vitality to material physics and surface physics and has provided a strong platform. In this review, the ultrahigh spatiotemporal-resolved photoemission electron microscopy is introduced. And the application and progress on the dynamics of surface plasmons, low-dimensional materials and other novel semiconductors, and heterostructure interfaces are discussed. Finally, an outlook in the investigation of surface and interface physics in fs-nm scale are given.

Key words: Ultrafast optics; Photoemission electron microscopy; Time-resolved; Carrier dynamics; Surface plasmons; Low-dimensional materials

OCIS Codes: 320.7130; 240.6680; 160.4236; 000.3110

0 引言

表面物理是一个综合性很强的学科, 涵盖了近场光学研究, 低维材料的表面和界面电子动力学, 拓扑绝

基金项目: 国家自然科学基金(Nos.11527901, 92050201), 国家重点研究发展计划(No. 2018YFA0704404)

第一作者: 李耀龙(1992—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为微纳光子学。Email: yaolong@pku.edu.cn

导师(通讯作者): 刘运全(1979—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为超快激光物理及应用。Email: yunquan.liu@pku.edu.cn

收稿日期: 2021-05-08; 录用日期: 2021-06-09

<http://www.photon.ac.cn>

缘体的表面性质、表面上光和物质相互作用等前沿研究领域。近几十年来,表面物理的飞跃发展离不开一系列实验技术的进步,包括高分辨电子能量损失谱、扫描隧道显微镜、原子力显微镜、光电子显微镜(Photoemission Electron Microscopy, PEEM)、近场光学显微镜、超快激光技术等。其中,PEEM通过光激发表面电子,然后电子通过电磁透镜系统直接成像,具有光激发-电子探测的工作方式。随着超快科学的发展和科技进步^[1],时间分辨光电子显微镜(Time-Resolved Photoemission Electron Microscopy, TR-PEEM)将飞秒激光的超高时间分辨和电子显微镜的超高空间分辨有机结合,从而同时具有超高时间和空间分辨能力,在研究微纳尺度表面和界面超快动力学过程方面有独特的优势^[2]。其时间分辨率由超快激光系统决定,空间分辨率由PEEM的电子光学系统决定。与直接采用电子激发的阴极射线荧光(Cathodoluminescence, CL)和电子能量损失谱(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)相比,采用飞秒激光激发的PEEM具有优越的时间分辨率,而且激光比电子束对材料的损伤要小很多^[2]。与时间分辨角分辨光电子能谱(Time- and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, TR-ARPES)相比,PEEM的优势是超高分辨的实空间成像,适用于研究微纳尺度的表面动力学过程。

时空分辨PEEM在早期广泛用于研究金属和传统半导体材料的动力学过程^[3-6]。近年来,随着低维材料等新型半导体材料的兴起,采用时空分辨PEEM研究新型半导体材料及其异质结的报道越来越多^[7-9],并可以拓展到其他新型材料体系及其物理过程的研究中。本文将介绍超高时空分辨PEEM系统及相关研究方法,并对近年来时空分辨PEEM的最新研究进展进行总结,包括金属表面等离激元动力学、低维材料等新型半导体材料的电子动力学、异质结界面的电子动力学等,并对潜在的发展方向进行展望。

1 时空分辨PEEM系统介绍

光电子显微镜是基于光电效应的仪器,与一般电子显微镜相比,光电子显微镜将光学技术与电子显微镜技术有机结合,在表面光和物质相互作用的研究方面有显著的优势。PEEM和低能电子显微镜(Low-Energy Electron Microscopy, LEEM)都是利用低能量电子进行成像,两者可以组合成LEEM/PEEM系统。受电子非弹性平均自由程的限制,LEEM/PEEM的探测深度都只有几个原子层,因此都是表面敏感的技术。第一台采用低能电子发射的显微镜始于1932年,BRÜCHE E和JOHANSSON H制作了第一个热发射显微镜,用线卷作为磁透镜把热阴极表面成像到荧光屏上。随后,BRÜCHE E使用UV光照射冷阴极,搭建了第一台光电子显微镜原型。1962年,BAUER E采用背散射的电子作为探测信号,设计了一种新型的低能电子显微镜,电子从电子枪出射后,在到达样品表面之前减速到几个eV,然后背散射电子进入透镜系统成像^[10]。现在LEEM/PEEM已经成为表面科学的重要技术,也产生了商用的LEEM/PEEM系统^[10-11]。

1.1 PEEM基本工作原理

光发射过程最简单的物理图像为光电效应,示意图如图1(a)、(b)所示。光入射到样品表面,如果光子能量足够高,会激发表面电子克服功函数,逸出样品表面,然后电子进入电磁透镜系统进行成像,就可以记录表面光激发的电子强度分布。光电效应的基本公式为^[12]

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (1)$$

式中, E_k 为光发射电子的动能, $h\nu$ 为光子能量, E_B 为电子初态相对于费米能级的电子结合能, ϕ 为材料功函数。式(1)表示光发射过程中的能量守恒,默认为单光子过程,即光子能量 $h\nu$ 大于功函数,大多数材料的功函数在3~6 eV,因此激发光采用紫外光(汞灯或紫外激光)、深紫外光(氦灯或高次谐波)或者同步辐射光源。另外,如果光子能量 $h\nu$ 小于功函数,一般情况下不能产生光发射;但是,如果采用飞秒激光,由于激光的单脉冲能量比较高,可以产生非线性的光发射,即多光子光发射过程。双光子光发射(Two-Photon Photoemission, 2PPE)在许多金属、二维材料表面可以产生比较强的信号;更高阶的非线性过程,需要更强的局域场,一般只在表面等离激元热点处信号较强。对于多光子过程,光发射电子的强度与表面场强度的关系近似为^[13]

$$P_E \propto I^N \quad (2)$$

式中, P_E 为光发射电子的强度, I 为表面电场强度, N 为非线性系数。由于激发光光子能量的限制以及光发射过

程中的电子动量平行分量守恒的要求,如图1(c)所示,所能探测的动量空间受到限制,电子动量的水平分量为^[12]

$$\hbar k_{\parallel} = \sqrt{2mE_K} \cdot \sin\theta < \sqrt{2m(h\nu - E_B - \phi)} \quad (3)$$

式中, $\hbar k_{\parallel}$ 为电子动量水平分量, θ 为电子出射方向与法线夹角。通过电子的出射角度和能量,可以得到材料 $E(k_{\parallel})$ 的色散关系,这是角分辨光电子能谱的基本原理,在光电子显微镜的研究中也适用。在研究材料电子性质中需要特别注意动量空间的限制^[14],尤其是对于几个 eV 的光子能量,动量空间的探测窗口只在 Γ 点附近。

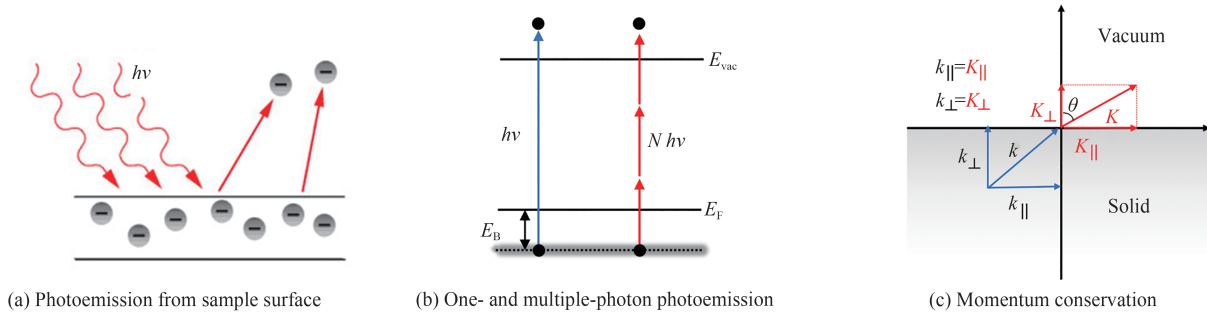
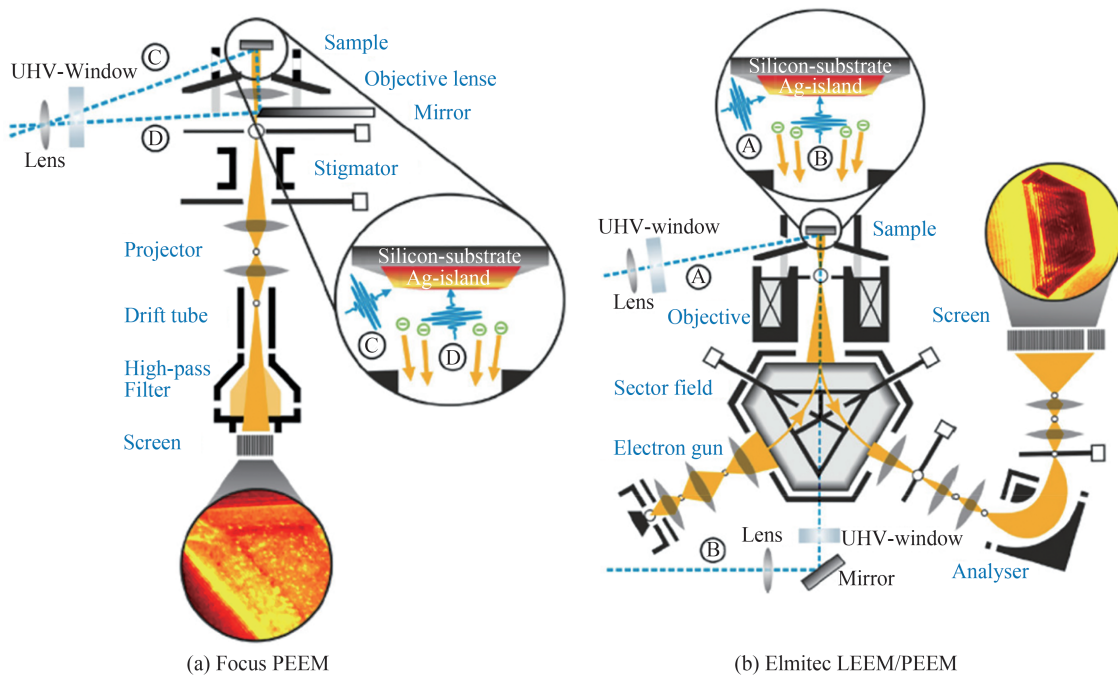


图1 光发射过程示意图
Fig.1 Schematic of photoemission process

1.2 PEEM 系统和工作模式

三种商用的 PEEM 系统如图 2 所示^[11]。最简单的 PEEM 采用全静电透镜,如图 2(a)中 FOCUS GmbH 的设备,分辨率在 100 nm 以下,最佳可达 30 nm 左右,激光的入射角为 65°或近正入射(~4°),由于该设计中不能使激光和电子通路完全共线,所以入射光不能实现完全的正入射激发。可以通过引入电子偏转器来实现完全的正入射激发,如图 2(b)、(c)所示,分别为 ELMITEC 和 SPECS 生产的设备。电子偏转器的引入也使得这两种设备能够配备电子枪实现 LEEM 的功能。SPECS 与 ELMITEC 的 LEEM/PEEM 在功能上基本类似,只是结构设计上前者为垂直结构,后者为水平结构。它们都可以实现斜入射(~70°)和完全的正入射(0°)激发,都可以配备电子像差矫正器和电子能量分析仪,都具有成像平面、焦平面、能谱平面的选择光阑。这两种设备 LEEM 模式下空间分辨率可达 2 nm,PEEM 模式下空间分辨率可达 4 nm (或 10 nm 以下),能量分辨率为 150 meV 左右。

PEEM 有三种工作模式,包括实空间成像模式,K 空间成像模式和能谱模式^[15-18],如图 3 所示。实空间成



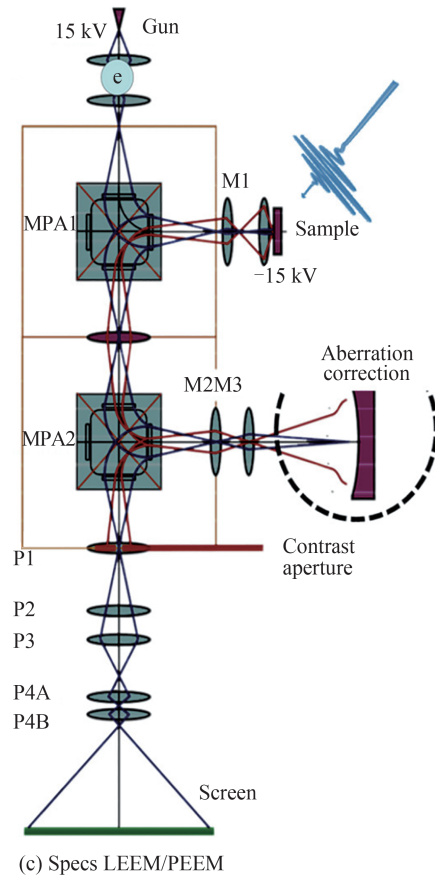


图2 三种商用PEEM的结构^[11]
Fig.2 Three commercial PEEM configurations^[11]

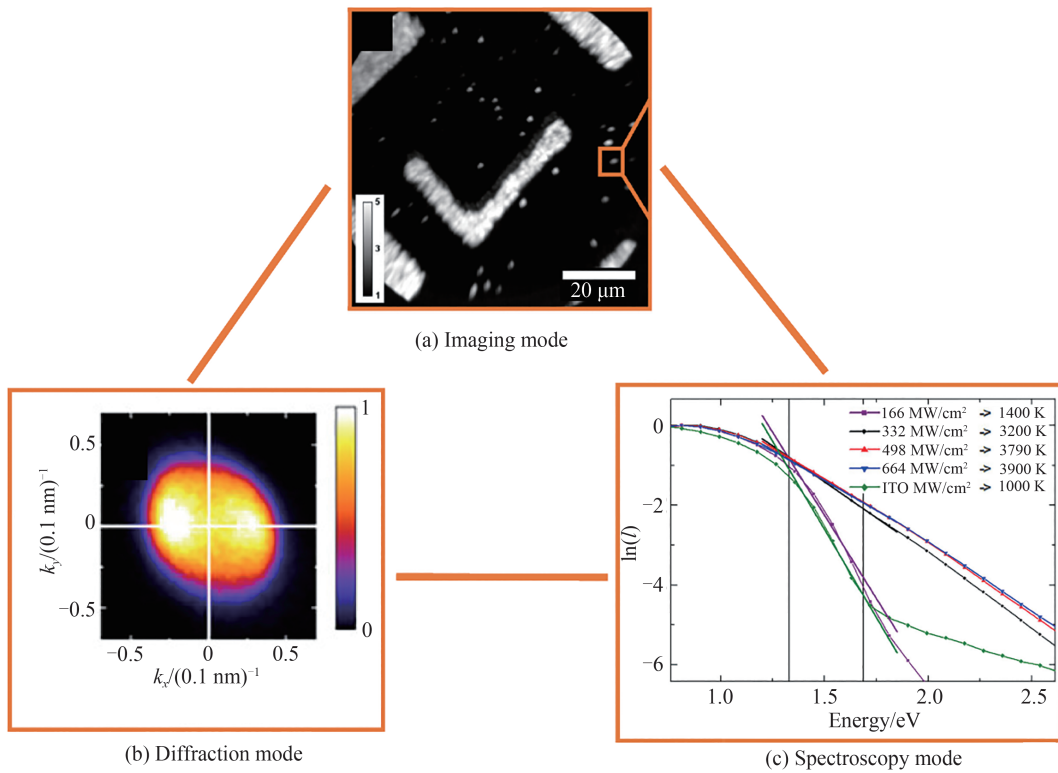


图3 PEEM的三种工作模式^[18]
Fig.3 Three operation modes of PEEM^[18]

像模式是直接把表面电子的图像拍摄出来。K空间成像模式为后焦面成像,反映电子的发射角度信息,结合能量分辨可以得到能带结构信息。能谱模式是记录光发射电子的能量分布,可以和前两种模式结合使用,反映实空间和K空间不同区域的能谱。另外,光学显微镜暗场成像的概念也可以应用在PEEM里,通过在后焦面上插入电子光阑选择非主斑的衍射斑,在实空间成像模式下就能实现暗场成像模式。一般来说,实空间成像模式应用最广泛,这也是最能体现PEEM优势的地方,即超高空间分辨率。对于K空间测量或能谱测量,则是ARPES的优势更明显,目前也有直接K空间成像的ARPES^[19-20]。

1.3 时空分辨PEEM原理

时间分辨PEEM (Time-Resolved PEEM, TR-PEEM),按照泵浦光和探测光的波长是否相同,可以分为干涉泵浦探测和双色泵浦探测^[21-22]。干涉泵浦探测的泵浦光和探测光为完全相同的两个脉冲,可以通过马赫-曾德干涉仪(Mach-Zehnder Interferometer, MZI)产生,并可以通过调节MZI其中一路的延迟线,改变泵浦探测时间延迟,典型的MZI设计如图4(a)所示。干涉泵浦探测常用于研究表面等离激元等的超快动力学过程。激光光源一般为20 fs或10 fs以下的超短脉冲,并采用高精度的压电平移台作为延迟线。双色泵浦探测的激光为中心波长不同的两个脉冲,如:中心波长800 nm的基频光和其三倍频光分别作为泵浦光和探测光,典型的设计如图4(b)所示。双色泵浦探测常用于研究材料激发态载流子的弛豫动力学过程,并需要根据所研究材料的能带结构和关心的物理过程,选择合适的激发光波长组合。

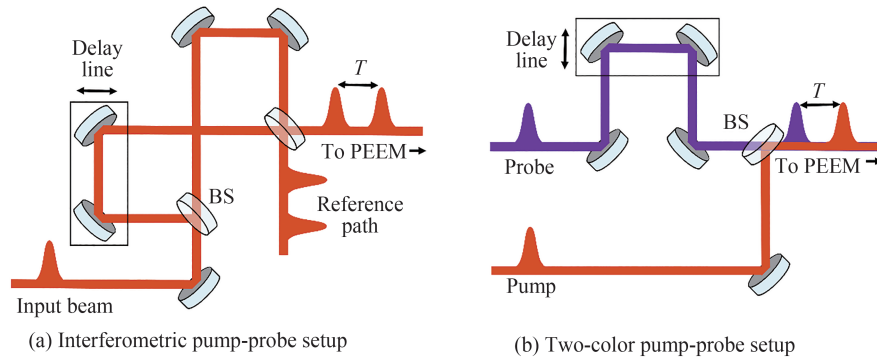


图4 TR-PEEM的两种泵浦探测光路类型
Fig.4 Two types of pump-probe setups for TR-PEEM

2 时空分辨PEEM典型应用

光和物质相互作用形成的极化激元以及光激发产生的激发态载流子,都具有丰富的动力学过程。光和金属表面电子相互作用可以产生表面等离激元,包括传播表面等离激元(Surface Plasmon Polariton, SPP)和局域表面等离激元(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR),两者都具有超快的动力学过程^[11,21]。半导体材料的动力学过程主要是指激发态载流子(电子、空穴、激子等)在实空间和能带(K)空间的演化。实空间的演化主要包括载流子的扩散、输运、界面处转移等空间上的移动。能带空间的演化主要包括载流子被光激发后,激发态载流子之间以及激发态载流子与其他载流子、声子、缺陷等相互作用,最后恢复稳态的过程。常见的动力学过程有:电子热化和冷却、谷间散射、俄歇过程、缺陷捕获、激子扩散和异质结界面电荷转移等^[14,19,23-26]。测量动力学过程常用的手段包括时间分辨荧光光谱(Time-Resolved Photoluminescence, TRPL)^[27]、瞬态吸收光谱(Transient Absorption Spectroscopy, TAS)^[23,25]、TR-ARPES^[14,28]、TR-PEEM^[7,22]等。不同的方法有不同的优缺点。瞬态吸收光谱是纯光学的方法,在反映载流子的光学响应等方面有显著优势,例如,可以直接在光谱上提取激子的峰位来精确研究激子,但光学成像的空间分辨率较差,而且不能得到载流子本身在动量和能量空间的分布情况。TR-ARPES具有能量和动量分辨能力,可以用来研究全动量空间的动力学过程,但其对样品表面质量要求很高,而且它的空间分辨率一般较差(由光斑大小决定)。另外,具备直接在焦平面成像功能的ARPES,也可以像PEEM那样对实空间成像,但为了让焦平面成像性能最好,需要降低空间分辨率,一般空间分辨率只能到微米量级^[19]。TR-PEEM具有部分ARPES的功能,

可以实现电子能量分辨和动量分辨,但其动量分辨水平一般较差,和ARPES相比没有优势,TR-PEEM的最大优势是同时高时空分辨能力。AREPS和PEEM可以作为互补的仪器使用,另外这两种光发射测量的研究手段与光谱测量等表征手段相结合,更有利于全面分析材料的动力学过程。限于篇幅,本文只关注时空分辨PEEM的相关研究。

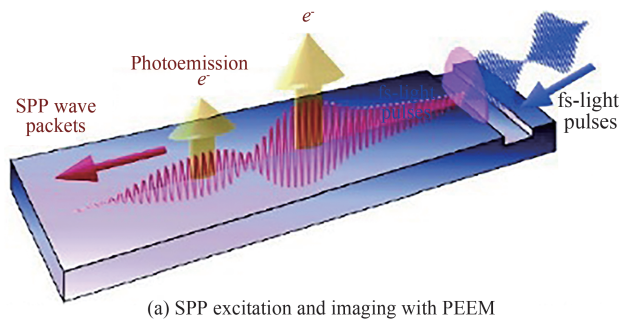
2.1 表面等离激元动力学过程

表面等离激元可以看作是光和电子相互作用形成的准粒子(粗略地说,准粒子:一半光子,一半电子),从这个角度来看,表面等离激元可以用光学的方法通过其光子的一面探测,或用电子学的方法通过其电子的一面探测。PEEM对表面等离激元的研究要晚于对金属表面电子光发射谱的研究,可以看作是后者的延续和拓展,尤其是关于金属表面态相干测量的技术,可以自然应用于研究表面等离激元^[3-4,29]。

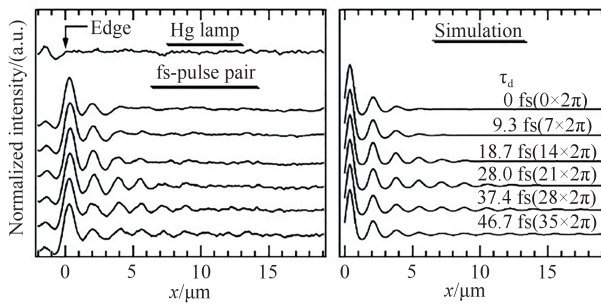
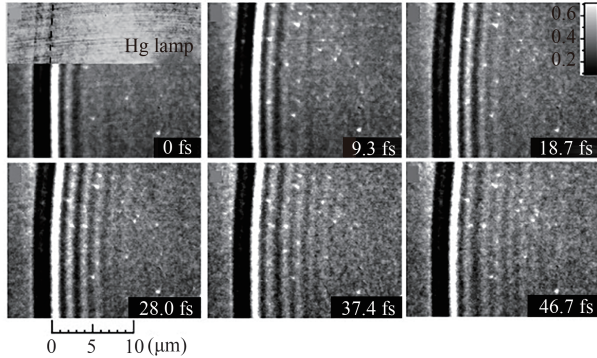
2000年以后,采用PEEM观察表面等离激元已经引起部分课题组的注意。其中比较有代表性的工作包括: SCHÖNHENSE G课题组报道了采用PEEM对纳米结构近场模式分布的观测(2005年)^[29]; PETEK H课题组报道了采用TR-PEEM对Ag膜表面纳米颗粒LSPR的动力学(2005年)^[30]及Ag膜表面SPP的传播(2007年)的研究^[31]; AESCHLIMAN M课题组报道了采用PEEM对纳米(几十nm)尺度LSPR场分布的光场调控(2007年)的研究^[32]。之后,PEEM在SPP和LSPR研究领域的应用越来越成熟。SPP由于其传播的是表面波,从而可以作为研究表面波或表面电磁场在飞秒-纳米尺度演化的平台。目前PEEM在SPP方面的研究已经涵盖了SPP传播和聚焦、横向自旋效应、自旋角动量与轨道角动量耦合、SPP矢量场演化、SPP类skyrmion自旋结构等^[11,33-37]。而LSPR由于其显著的近场增强特性,在增强非线性过程和界面电子转移方面有重要应用。相邻纳米结构LSPR之间的耦合会显著影响其近场特性。目前PEEM在LSPR方面的研究可以分为近场模式分布、近场光谱和动力学过程的研究,具体包括:不同模式之间的耦合、近场模式的相干控制、非线性光发射过程、LSPR热电子能谱分布及演化过程、LSPR和半导体界面的电子及能量转移过程等^[13,18,30,32,38-42]。

时空分辨PEEM研究SPP两个典型工作如图5所示。PETEK H课题组报道了采用TR-PEEM直接观测Ag膜表面SPP传播的工作^[31]。SPP从狭缝激发、传播和TR-PEEM探测的示意图如图5(a)所示。样品为云母衬底上镀的83 nm厚的多晶银膜。激发光为10 fs脉宽的超短脉冲,中心波长为400 nm,重复频率为90 MHz,入射光为p偏振,入射方向相对于银膜法向夹角为65°。由于双光子能量($2 \times h\nu = 6.2 \text{ eV}$)足以克服Ag的功函数(4.2 eV),PEEM记录的图像是双光子光发射信号,即PEEM信号强度与Ag表面局域场强度的2次方成正比。通过MZI控制干涉泵浦探测时间延迟,可以观察SPP波包的传播。图5(b)给出了在干涉泵浦探测不同时间延迟下的PEEM图像,以及对应的PEEM信号强度分布的截线和模拟的结果。由于入射光是斜入射,总的局域场为入射光脉冲和SPP波包的叠加,因此所观察到的条纹周期不是SPP波长,而是沿着表面传播方向由于入射光场和SPP波矢不同导致的拍频周期。如果要消除拍频信号,可以采用正入射激发,这样条纹周期变成与SPP波长相同^[33,43]。除此之外,SPP可以用来演示表面波在飞秒-纳米尺度更复杂的演化过程^[35-37]。AESCHLIMAN M课题组报道了采用PEEM直接观测Au膜上SPP涡旋场演化的工作^[35]。采用圆偏振光激发SPP涡旋场及TR-PEEM探测的示意图,如图5(c)所示。样品为刻有阿基米德螺线结构的单晶Au膜,圆偏振光激发下,从螺线结构边界产生存在一定相位延迟的SPP。SPP向中心区域传播,叠加形成SPP涡旋场,并携带轨道角动量,其拓扑荷数为激发光自旋角动量与螺线结构提供的偏振相关的几何拓扑荷之和。通过记录不同泵浦探测时间延迟下的PEEM图像,可以观察到SPP涡旋场的形成、演化和衰减3个阶段。实验和模拟结果如图5(d)所示,包括:SPP场从螺线边界激发并向内传播形成螺旋的波前,随后在中心区域附近,SPP场干涉叠加形成旋转的涡旋场(图中涡旋场包含10个明亮的瓣,并按每个光学周期旋转 $2\pi/10 \text{ rad}$ 的角速度旋转),最后涡旋场形成向外传播的波前并耗散。以上实验表明时空分辨PEEM是研究飞秒-纳米尺度SPP演化动力学的理想平台。

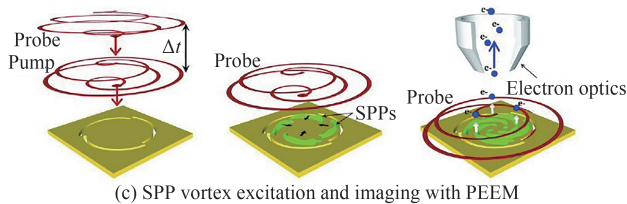
与金属膜不同,金属纳米结构支持LSPR。LSPR在表面增强拉曼散射(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)、光镊、传感、能量捕获和光催化等方面有广泛的应用^[44-45]。在LSPR的性质中,近场增强和退相干时间是两个关键参数,在各种应用里扮演着重要的角色。LSPR的退相干时间取决于LSPR的弛豫通道,包括辐射损耗通道和非辐射损耗通道^[46-47]。辐射损耗通道通过散射等与光子耦合;非辐射损耗通道包括带间和带内激发、表面电子散射、表面能量和电子转移等。LSPR具有超快的动力学过程,其退相干时



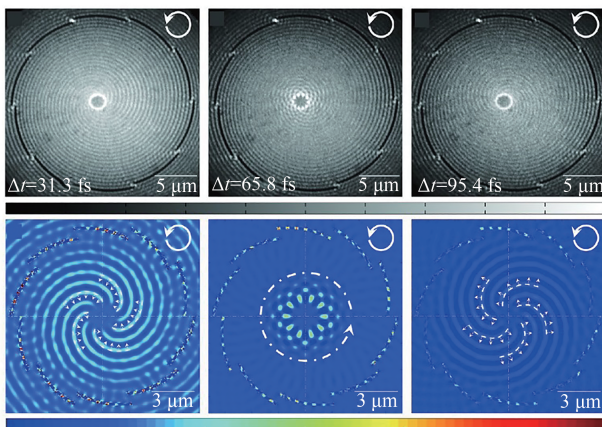
(a) SPP excitation and imaging with PEEM



(b) TR-PEEM images and intensities and simulations



(c) SPP vortex excitation and imaging with PEEM



(d) TR-PEEM images of SPP vortex evolution and simulations

图5 TR-PEEM测量SPP空间演化动力学^[31,35]

Fig.5 TR-PEEM measurements of SPP spatial evolution dynamics^[31,35]

间在 10 fs 或以下量级,这就需要脉宽在 10 fs 或以下量级的超短脉冲光源。对 LSPR 退相干的研究可以分为间接和直接的方法。间接方法常用光谱测量,例如消光谱、散射谱测量等。通过光谱的线宽可以估算退相干时间,线宽和退相干时间满足 $\Gamma = 2\hbar/T_2$ ^[47]。直接方法是干涉泵浦探测等,例如干涉的三次谐波自相关测量、PEEM 的干涉泵浦探测等^[48]。相比于光谱测量,干涉泵浦探测是直接时在域上的测量,更能反映 LSPR 近场的时域信息,但是干涉测量提取退相干时间也需要借助理论模型,如将纳米颗粒的共振模式假设为弛豫的谐振子模型^[13,49]。

超高时空分辨 PEEM 在测量飞秒-纳米尺度 LSPR 的动力学过程方面有显著的优势。图 6 展示了两个典型的工作。对于同一个 Au 纳米方块结构,斜入射(74°)下 p 偏振和 s 偏振激光可分别激发偶极模式和四极模式,PEEM 测量的纳米尺度的模式分布如图 6(a)、(b)中的插图所示,黄色虚线方框表示结构轮廓,边长约为 200 nm^[13]。这里是多(N)光子光发射过程,PEEM 信号强度与局域场强度存在 N 次方的关系,考虑到 Au 的功函数大概 5 eV 左右,对于 800 nm 附近的共振波长,需要吸收 3~4 个光子。采用 7 fs 的超短脉冲光源(光谱范围 650~1 000 nm),通过扫描 MZI,可以分别得到偶极模式和四极模式的干涉曲线,如图 6(a)、(b)所示^[13]。结合弛豫的谐振子模型,提取出偶极模式和四极模式的退相干时间分别约为 5 fs 和 9 fs。四极模式比偶极模式的退相干时间更长,这是因为四极模式比偶极模式具有更小的合偶极矩,抑制了辐射损耗,从而退相干时间更长。除了研究同一结构的不同模式,LSPR 模式之间的耦合,对其近场增强和动力学过程也有显著的影响^[38]。Au 纳米二聚体结构是最简单的耦合结构,图 6(c)为单独的金纳米盘和二聚体结构的 SEM 图和对应的 PEEM 图,激发光为正入射,偏振方向沿着二聚体轴线方向^[38]。在二聚体间隙比较小时,由于组成一个二聚体的两个纳米盘之间的耦合,热点强烈地局域在二聚体结构的间隙内,并产生很强的近场增强。图 6(d)为近场增强和退相干时间随纳米棒二聚体间隙的变化。随着间隙的减小,近场增强先稍微减小,然后在小间隙下迅速变大;退相干时间在一直减小。退相干时间的减小是由于两个纳米盘偶极模式之间的耦合。当间隙减小时,偶极之间的叠加增强了辐射损耗,产生了类似“超辐射”的作用,从而使退相干时间减小。时空分辨 PEEM 的研究方法可以进一步拓展到研究更复杂的模式耦合和动力学过程。

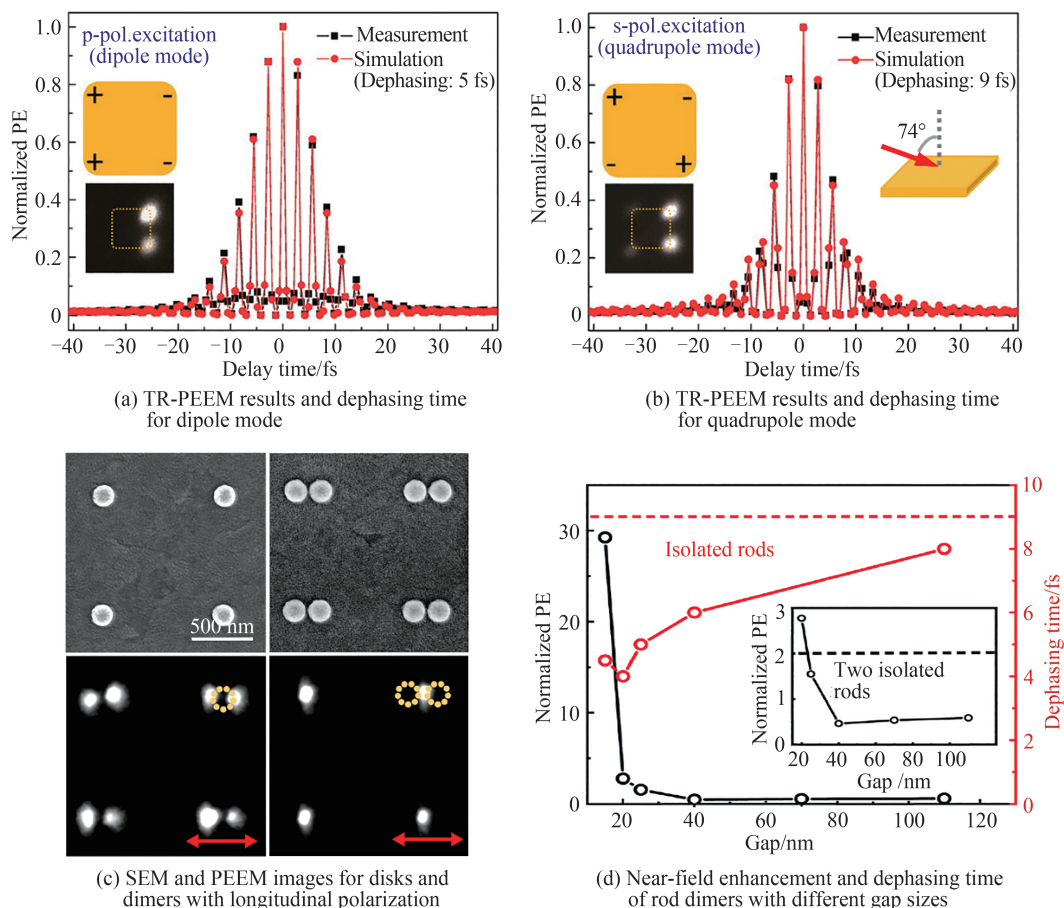


图6 TR-PEEM测量LSPR超快动力学^[13,38]
Fig.6 TR-PEEM measurements of LSPR ultrafast dynamics^[13,38]

2.2 低维材料动力学过程

PEEM除了可以研究金属表面,也可以研究半导体表面。与PEEM相似的ARPES是研究半导体能带结构的常用工具,如前所述,PEEM的优势是空间分辨,从而可以用来研究时空分辨的动力学过程。在设计上,PEEM样品和电子物镜之间的提取样品表面电子的高压,也更利于表面电子的发射和收集,从而更容易开展低光子能量的泵浦探测实验。采用PEEM研究半导体动力学过程的工作由来已久,最初是在传统的半导体材料Si、GaAs等材料上面进行的。近些年来这方面的研究中比较有代表性的工作有FUKUMOTO K等在GaAs电输运、缺陷态动力学方面的研究^[5-6,50],以及DANI K M课题组在GaAs电子扩散和转移方面的研究^[8,51]。

随着石墨烯等低维材料的兴起,一些课题组也开始尝试采用PEEM研究二维材料,其中相当大一部分工作是研究表面生长和表面结构的实空间成像、K空间成像等,涉及材料动力学的工作相对较少。直到最近几年,关于石墨烯、少层InSe、InAs纳米线、二维过渡金属硫族化合物(Transition Metal Dichalcogenides, TMDs)的研究才有文章报道^[7-9,52-53]。原因可能是存在一些技术问题,比如,如何获得表面清洁的二维材料,搭建什么样的泵浦探测系统,如何防止样品在测量过程中放电、损坏等等。

时空分辨PEEM适用于研究表面不均匀的材料。比如,FUKUMOTO K等研究了化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)生长的多层石墨烯结构^[7],该样品包含不同厚度和转角的微区,因此不适合采用空间平均的技术来研究。他们采用时空分辨PEEM成功分辨了样品不同区域的动力学过程,所采用的泵浦光和探测光的光子能量分别为1.2 eV和4.8 eV。按转角划分样品区域,发现所有多层石墨烯的区域比单层具有更高的功函数和更长的寿命。另外,他们发现转角比12°大或者小的区域,都比正好是12°的寿命要长,并把这一差异归功于多层石墨烯所形成的复杂的能带结构。

除石墨烯外,TMDs材料由于其优良的光电性能而备受关注。新加坡LOH Z H课题组报道了CVD生长的单层WSe₂的载流子动力学空间分布的不均匀性,如图7(a)、(b)所示^[9]。采用的泵浦光和探测光的光子

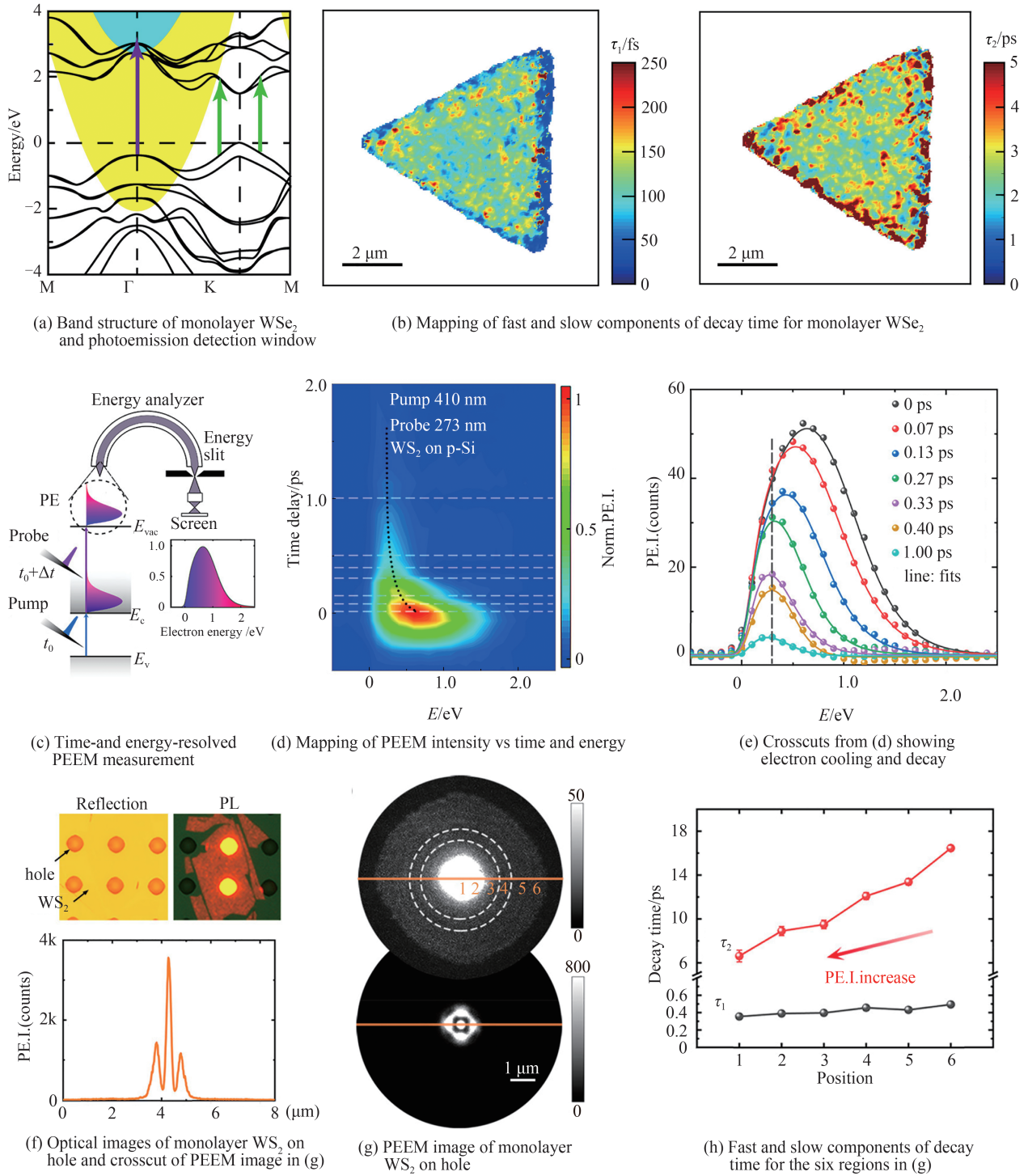


图7 TR-PEEM测量二维TMDs材料动力学过程^[9,53]

Fig.7 TR-PEEM measurements of carrier dynamics in two-dimensional TMDs^[9,53]

能量分别为 2.41 eV 和 3.61 eV, PEEM 空间分辨率约为 77 nm。单层 WS_2 的直接带隙在第一布里渊区边界的 K 谷, 2.41 eV 的泵浦光能激发 K 谷附近电子, 但是由于采用的探测光的光子能量较低, PEEM 只能探测到 Γ 点附近 Q 谷导带电子。如图 7(a) 所示, 阴影区域为考虑光发射中动量守恒的 2×3.61 eV 双光子探测窗口, 垂直绿线表示 2.41 eV 的泵浦光激发 K 谷附近电子。他们把动力学过程分成两个过程, 快过程和慢过程分别对应载流子冷却(电子通过电子-声子散射从 Q 向 K 谷转移)和激子-激子湮灭(包含 Q 和 K 谷的间接激子相互作用)。观察到边界以及内部不同区域动力学寿命的差异, 并归结于边界区域结构的不完美性和内部

区域衬底引起的带电掺杂(charge puddles)。然而,由于二维材料的动力学过程比较复杂,其动力学过程的归类在不同实验条件下也可能不同。另外,二维材料本身比较容易受到外界环境影响产生缺陷,而缺陷会对其动力学过程产生显著影响,所以需要在实验中考虑缺陷的作用^[25,54]。作者采用配备电子能量分析仪的PEEM进一步研究了TMDs类材料单层WS₂的动力学过程^[53]。泵浦光和探测光的光子能量分别为3.02 eV和4.54 eV。通过时间-能量分辨的PEEM测量,可以直接观测到光发射电子能谱峰位在0.3 ps内向低能级的移动过程,这对应热电子的冷却过程,如图7(c)~(e)所示。另外,利用PEEM的空间分辨能力,可以获取Si衬底孔洞结构上悬空的单层WS₂不同区域的动力学过程,并且注意到快过程的时间尺度在不同区域差别不大,慢过程的时间尺度在信号强的区域明显加快,如图7(f)~(h)所示。通过功率依赖的测量,发现该慢过程寿命与测量时刻泵浦光和探测光功率无关,从而排除俄歇过程的影响。结合远场荧光光谱和拉曼光谱的表征,发现经过PEEM测量的样品存在明显的缺陷信号。本研究推测这些缺陷是在PEEM测量中,激光照射下逐渐引入的。图7(g)(上下为同一图像,只调了对比度以观察亮区细节)中,信号强的区域,对应的局域光场强,这样相同的光照时间,积累的缺陷更多,缺陷捕获过程更快。实验观测到的慢过程与缺陷捕获相对应。这一结果说明,对于二维材料动力学研究,在PEEM等光发射实验中需要考虑缺陷的影响。然而,缺陷的类型和产生方式仍需要进一步研究^[55]。

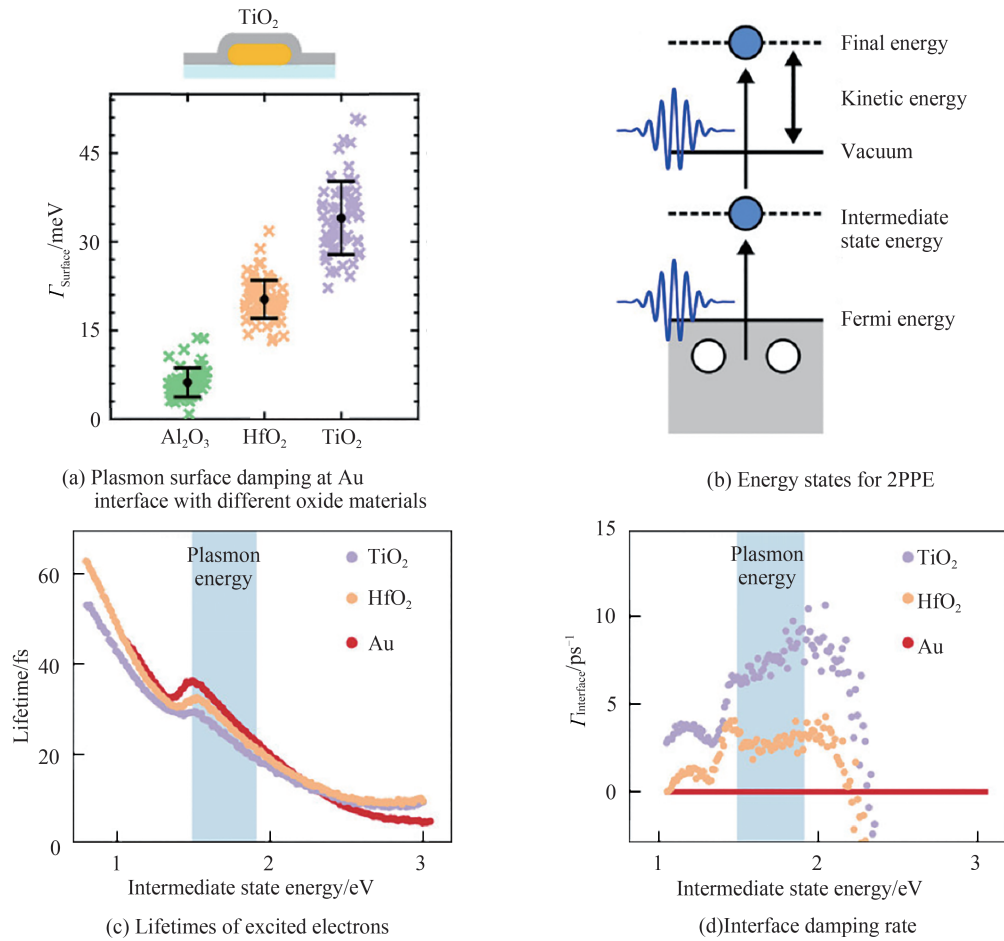
除了二维材料,最近也有关于一维纳米线的时空分辨PEEM测量的报道。WITTENBECHER L等研究了InAs纳米线的热电子弛豫动力学过程^[52]。观测到热电子在100 fs内向纳米线表面转移的过程,这是由于表面能带的弯曲。发现电子-空穴散射在开始几ps内对热电子冷却有显著的影响,而声子散射在更长的时间尺度占据主导。热电子冷却的时间尺度在同一根纳米线晶相分别为纤锌矿和闪锌矿的小段上也有所不同,并与激发光偏振有关。目前,时空分辨PEEM研究低维材料的报道还不是很多,考虑到近年来低维材料领域的快速发展,PEEM在该领域的研究存在广阔的探索空间。

2.3 异质结界面动力学过程

除了单独的材料,材料异质结界面的动力学过程也备受关注。时空分辨PEEM可以用来研究界面处的电子和能量转移等过程^[8,42]。

FOERSTER B等采用远场光谱方法,研究了Au纳米棒plasmon在不同氧化物界面处的表面损耗,氧化物材料包括Al₂O₃、HfO₂和TiO₂,发现界面损耗速率随氧化物材料带隙的减小而加快,如图8(a)所示^[42]。同时,采用PEEM的泵浦探测研究了Au膜在存在TiO₂或HfO₂界面时光发射电子的中间态寿命。泵浦光和探测光为中心波长400 nm,但偏振相互正交的两个脉冲,双光子光发射探测中间态寿命的物理过程如图8(b)所示。他们发现在与plasmon能量对应的能级范围,热电子中间态寿命存在明显的变化,如图8(c)、(d)所示。注意到在氧化物界面的影响下,Au膜热电子中间态寿命的变化与Au纳米结构plasmon寿命的变化具有同样的规律,从而推测对于界面的影响,plasmon与热电子一样,通过相同的界面态损耗。这些界面态可能有很多种来源,例如:界面缺陷、表面偶极矩、表面应力等。然而,由于该PEEM实验只研究了Au膜的热电子,没有直接测量Au纳米结构的plasmon,因此PEEM实验中缺少证明界面对plasmon影响的直接证据。直接的飞秒-纳米尺度plasmon界面的动力学研究应该是下一步的研究目标。

另外,DANIK M课题组采用双色泵浦探测的TR-PEEM对InSe/GaAs异质结界面的动力学过程进行了研究^[8]。这两种材料形成type-II异质结,泵浦光和探测光波长分别为800 nm和266 nm。观察到不同厚度InSe薄层上的激发态电子动力学的差异,将其归结为不同厚度InSe之间,以及InSe与GaAs之间,由能级关系决定的电荷转移过程。发现在最初几个ps,InSe上所有区域都积累电子,并将其归因于电子从GaAs向InSe的转移过程;10 ps之后,最薄的InSe区域激发态电子开始衰减,并将其归因于由能级高低关系决定的电子从薄层InSe向厚层的转移过程;最后,在更长的时间延迟下,InSe上所有区域电子都开始衰减。这样,他们采用电子转移解释了实验现象。然而,这一解释值得商榷,例如:考虑到InSe能带结构与材料厚度的关系,InSe厚度对其本身动力学过程是否有显著影响?光激发后InSe上信号的上升是由于从GaAs的电子转移,还是其本身信号就是这样?InSe与其他半导体材料,包括低维材料之间是否存在类似的现象?这些都需要进一步实验说明。事实上,界面动力学过程比单独材料研究起来更加困难,需要排除组成界面的材料自身信号的贡献,并提取出真正的界面信号。因此,未来仍然需要设计更精巧的PEEM实验来探索异质结界面的动力学过程,尤其是飞秒-纳米尺度的界面过程。

图8 TR-PEEM测量材料异质界面动力学过程^[42]Fig.8 TR-PEEM measurements of carrier dynamics at the interface of heterostructure^[42]

3 总结和展望

近年来,超高时空分辨光电子显微镜在表面电子动力学方面有越来越多的应用,包括表面等离激元的演化和退相干的动力学过程、新型半导体材料及其异质界面的动力学过程等。从以上讨论可知,超高时空分辨PEEM研究本身综合性很强,涉及超快光学、微纳光学、近场光学、非线性光学、二维材料等新型材料领域及其界面物理学等。因此,超高时空分辨PEEM在未来具有广阔的应用前景,尤其是在飞秒-纳米尺度物理过程的研究方面具有独特的优势。从光学的角度讲,可以继续拓展PEEM在微纳尺度近场光学的应用,例如,研究光学超表面等微纳结构的近场模式分布及动力学过程、局域场与二维材料激子的近场相互作用等。从材料角度讲,可以继续拓展PEEM在低维材料、钙钛矿材料^[56]、拓扑绝缘体、高温超导材料、磁性材料等新型材料领域的应用,例如,研究这些材料在微纳尺度的激发态载流子的动力学等。实际上,由于PEEM具有光激发-电子探测的工作方式,光学和材料学的研究可以有机地结合起来。另外,时空分辨PEEM与其他光学和电子学的测量表征手段相结合,有望更全面地揭示超快动力学的物理过程。

参考文献

- [1] GONG Qihuang, ZHAO Wei. Ultrafast science to capture ultrafast motions[J]. Ultrafast Science, 2021, 2021: 9765859.
- [2] MERLEN A, LAGUGNÉ-LABARTHET F. Imaging the optical near field in plasmonic nanostructures [J]. Applied Spectroscopy, 2014, 68(12): 1307-1326.
- [3] PETEK H, OGAWA S. Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals[J]. Progress in Surface Science, 1997, 56(4): 239-310.
- [4] BAUER M, MARIENFELD A, AESCHLIMANN M. Hot electron lifetimes in metals probed by time-resolved two-photon photoemission[J]. Progress in Surface Science, 2015, 90(3): 319-376.
- [5] FUKUMOTO K, ONDA K, YAMADA Y, et al. Femtosecond time-resolved photoemission electron microscopy for

- spatiotemporal imaging of photogenerated carrier dynamics in semiconductors[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2014, 85(8): 083705.
- [6] FUKUMOTO K, YAMADA Y, ONDA K, et al. Direct imaging of electron recombination and transport on a semiconductor surface by femtosecond time-resolved photoemission electron microscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(5): 053117.
- [7] FUKUMOTO K, BOUTCHICH M, AREZKI H, et al. Ultrafast electron dynamics in twisted graphene by femtosecond photoemission electron microscopy[J]. *Carbon*, 2017, 124: 49–56.
- [8] MAN M K L, MARGIOLAKIS A, DECKOFF-JONES S, et al. Imaging the motion of electrons across semiconductor heterojunctions[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 12: 36.
- [9] WANG Lin, XU Ce, LI Mingyang, et al. Unraveling spatially heterogeneous ultrafast carrier dynamics of single-layer WSe₂ by femtosecond time-resolved photoemission electron microscopy[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(8): 5172–5178.
- [10] SALA A. Imaging at the mesoscale (LEEM, PEEM)[M]. *Springer Handbook of Surface Science*: Springer, 2020, 387–425.
- [11] DABROWSKI M, DAI Yanan, PETEK H. Ultrafast photoemission electron microscopy: imaging plasmons in space and time[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(13): 6247–6287.
- [12] WANG Ke, ECKER B, GAO Yongli. Angle-resolved photoemission study on the band structure of organic single crystals [J]. *Crystals*, 2020, 10(9): 773.
- [13] SUN Quan, YU Han, 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.
- [14] WALLAUER R, REIMANN J, ARMBRUST N, et al. Intervalley scattering in MoS₂ imaged by two-photon photoemission with a high-harmonic probe[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(16): 162102.
- [15] MENTES T O, LOCATELLI A. Angle-resolved X-ray photoemission electron microscopy [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2012, 185(10): 323–329.
- [16] MARCHETTO H. High-resolution spectro-microscopic investigations of organic thin film growth[D]. Berlin: Freie Universität, 2006.
- [17] ERNST F, RÜHLE M. High-resolution imaging and spectrometry of materials[M]. Springer Science & Business Media, 2003.
- [18] LEHR M, FOERSTER B, SCHMITT M, et al. Momentum distribution of electrons emitted from resonantly excited individual gold nanorods[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(11): 6606–6612.
- [19] MADÉO J, MAN M K L, SAHOO C, et al. Directly visualizing the momentum-forbidden dark excitons and their dynamics in atomically thin semiconductors[J]. *Science*, 2020, 370(6521): 1199.
- [20] KEUNECKE M, MÖLLER C, SCHMITT D, et al. Time-resolved momentum microscopy with a 1 MHz high-harmonic extreme ultraviolet beamline[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2020, 91(6): 063905.
- [21] SUN Quan, ZU Shuai, MISAWA H. Ultrafast photoemission electron microscopy: Capability and potential in probing plasmonic nanostructures from multiple domains[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 153(12): 120902.
- [22] HUBER B, PRES S, WITTMANN E, et al. Space- and time-resolved UV-to-NIR surface spectroscopy and 2D nanoscopy at 1 MHz repetition rate[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2019, 90(11): 113103.
- [23] NIE Zhaogang, LONG Run, SUN Linfeng, et al. Ultrafast carrier thermalization and cooling dynamics in few-layer MoS₂ [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10931–10940.
- [24] SUN Dezheng, RAO Yi, REIDER G A, et al. Observation of rapid exciton - exciton annihilation in monolayer molybdenum disulfide[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(10): 5625–5629.
- [25] LI Linqiu, LIN Mingfu, ZHANG Xiang, et al. Phonon-suppressed auger scattering of charge carriers in defective two-dimensional transition metal dichalcogenides[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(9): 6078–6086.
- [26] HONG Xiaoping, KIM J, SHI Sufei, et al. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9: 682.
- [27] LIEN D, UDDIN S Z, YEH M, et al. Electrical suppression of all nonradiative recombination pathways in monolayer semiconductors[J]. *Science*, 2019, 364(6439): 468.
- [28] HEIN P, STANGE A, HANFF K, et al. Momentum-resolved hot electron dynamics at the 2H-MoS₂ surface [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(20): 205406.
- [29] CINCHETTI M, GLOSKOVSKII A, NEPJIKO S A, et al. Photoemission electron microscopy as a tool for the investigation of optical near fields[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(4): 047601.
- [30] 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.
- [31] KUBO A, PONTIUS N, PETEK H. Femtosecond microscopy of surface plasmon polariton wave packet evolution at the silver/vacuum interface[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(2): 470–475.
- [32] AESCHLIMANN M, BAUER M, BAYER D, et al. Adaptive subwavelength control of nano-optical fields[J]. *Nature*,

- 2007, 446: 301.
- [33] PODBIEL D, KAHL P, MAKRI S A, et al. Imaging the nonlinear plasmoemission dynamics of electrons from strong plasmonic fields[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(11): 6569–6574.
- [34] DAI Yanan, DABROWSKI M, APKARIAN V A, et al. Ultrafast microscopy of spin-momentum-locked surface plasmon polaritons[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(7): 6588–6596.
- [35] SPEKTOR G, KILBANE D, MAHRO A K, et al. Revealing the subfemtosecond dynamics of orbital angular momentum in nanoplasmonic vortices[J]. *Science*, 2017, 355(6330): 1187.
- [36] DAVIS T J, JANOSCHKA D, DREHER P, et al. Ultrafast vector imaging of plasmonic skyrmion dynamics with deep subwavelength resolution[J]. *Science*, 2020, 368(6489): eaba6415.
- [37] DAI Yanan, ZHOU Zhikang, GHOSH A, et al. Plasmonic topological quasiparticle on the nanometre and femtosecond scales[J]. *Nature*, 2020, 588(7839): 616–619.
- [38] LI Yaolong, SUN Quan, ZU Shuai, et al. Correlation between near-field enhancement and dephasing time in plasmonic dimers[J]. *Physical Review Letters*, 2020, 124(16): 163901.
- [39] SCHERTZ F, SCHMELZEISEN M, KREITER M, et al. Field emission of electrons generated by the near field of strongly coupled plasmons[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(23): 237602.
- [40] SUN Quan, UENO K, YU Han, 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: e118.
- [41] YU Han, SUN Quan, UENO K, et al. Exploring coupled plasmonic nanostructures in the near field by photoemission electron microscopy[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(11): 10373–10381.
- [42] FOERSTER B, HARTELT M, COLLINS S S E, et al. Interfacial states cause equal decay of plasmons and hot electrons at gold – metal oxide interfaces[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(5): 3338–3343.
- [43] KAHL P, WALL S, WITT C, et al. Normal-incidence photoemission electron microscopy (NI-PEEM) for imaging surface plasmon polaritons[J]. *Plasmonics*, 2014, 9(6): 1401–1407.
- [44] TALLEY C E, JACKSON J B, OUBRE C, et al. Surface-enhanced raman scattering from individual Au nanoparticles and nanoparticle dimer substrates[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(8): 1569–1574.
- [45] SHI Xu, UENO K, OSHIKIRI T, et al. Enhanced water splitting under modal strong coupling conditions[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(10): 953–958.
- [46] SONNICHSEN C, FRANZL T, WILK T, et al. Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88(7): 077402.
- [47] FOERSTER B, SPATA V A, CARTER E A, et al. Plasmon damping depends on the chemical nature of the nanoparticle interface[J]. *Science Advances*, 2019, 5(3): eaav0704.
- [48] HANKE T, KRAUSS G, TRÄUTLEIN D, et al. Efficient nonlinear light emission of single gold optical antennas driven by few-cycle near-infrared pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(25): 257404.
- [49] LAMPRECHT B, KRENN J R, LEITNER A, et al. Resonant and off-resonant light-driven plasmons in metal nanoparticles studied by femtosecond-resolution third-harmonic generation[J]. *Physical Review Letters*, 1999, 83(21): 4421.
- [50] FUKUMOTO K, YAMADA Y, KOSHIHARA S, et al. Lifetimes of photogenerated electrons on a GaAs surface affected by nanostructural defects[J]. *Applied Physics Express*, 2015, 8(10): 101201.
- [51] WONG E L, WINCHESTER A J, PAREEK V, et al. Pulling apart photoexcited electrons by photoinducing an in-plane surface electric field[J]. *Science Advances*, 2018, 4(9): eaat9722.
- [52] WITTENBECHER L, VÍÑAS B E, VOGELSANG J, et al. Unraveling the ultrafast hot electron dynamics in semiconductor nanowires[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(1): 1133–1144.
- [53] LI Yaolong, LIU Wei, WANG Yunkun, et al. Ultrafast electron cooling and decay in monolayer ws_2 revealed by time- and energy-resolved photoemission electron microscopy[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(5): 3747–3753.
- [54] LIU Huan, WANG Chong, ZUO Zhengguang, et al. Direct visualization of exciton transport in defective few-layer WS_2 by ultrafast microscopy[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(2): 1906540.
- [55] WANG Yunkun, LI Yaolong, GAO Yunan. Progress on defect and related carrier dynamics in two-dimensional transition metal chalcogenides[J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(1): 18–42.
王云坤, 李耀龙, 高宇南. 二维过渡金属硫化物中的缺陷和相关载流子动力学的研究进展[J]. *中国光学*, 2021, 14(1): 18–42.
- [56] LIU Wei, YU Haoran, LI Yaolong, et al. Mapping trap dynamics in a CsPbBr_3 single-crystal microplate by ultrafast photoemission electron microscopy[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(7): 2932–2938.