

太赫兹扫描隧道显微镜技术研究进展

董建宇 (202328000807038)

中国科学院物理研究所

摘要

扫描隧道显微镜(STM)技术能够对样品表面形貌进行实空间成像并对样品表面电子态进行表征与调控,在研究一些材料体系结构以及物理化学性质等方面具有重要意义。STM以亚原子级空间分辨率在纳米科学领域发挥着重要的作用,但传统STM受电流放大器带宽限制,时间分辨率一般只能达到微秒(10^{-6} s)量级,限制了对电子隧穿等超快动力学过程的研究。

近年诞生了太赫兹耦合的扫描隧道显微(THz-STM)技术,通过超快光谱技术与扫描探针技术的结合,同时实现了亚原子级空间分辨率与亚皮秒级时间分辨率。本文综述了太赫兹扫描隧道显微镜技术的发展历史与研究应用,并探讨太赫兹扫描隧道显微镜技术的潜在机遇与挑战

关键词: 太赫兹, 扫描隧道显微镜

RESEARCH PROGRESS IN TERAHERTZ SCANNING TUNNELING MICROSCOPY TECHNOLOGY

Abstract

Scanning tunneling microscopy (STM) technology can perform real-space imaging of the surface morphology of the sample and characterize and regulate the electronic state of the sample surface. It is of great significance in studying the structure and physical and chemical properties of some materials. STM plays an important role in the field of nanoscience with subatomic spatial resolution. However, traditional STM is limited by the bandwidth of the current amplifier, and the time resolution can generally only reach the order of microseconds (10^{-6} s), which limits the ability of electron tunneling. Study of ultrafast dynamic processes.

In recent years, terahertz coupled scanning tunneling microscopy (THz-STM) technology has been born. Through the combination of ultrafast spectroscopy technology and scanning probe technology, subatomic spatial resolution and subpicosecond time resolution have been achieved simultaneously. This article reviews the development history and research applications of terahertz scanning tunneling microscopy technology, and discusses the potential opportunities and challenges of terahertz scanning tunneling microscopy technology.

Keywords: THz, Scanning tunneling microscope(STM)

引言

人们对于微观世界的好奇与不断探索持续推进着观测技术的发展与变革,显微镜帮助人们看到了细胞,但受衍射极限限制无法观察到比光波长更小的物体,受“物质波”概念的启发,人们利用高能电子替代光发明了电子显微镜,突破了传统光学显微镜百纳米的空间分辨率。表面物理的迅速发展对于分辨率提出了更高的要求。

1982年,IBM实验室的 Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 研制出了世界上首台 STM^[1],并在 1983 年首次观测到了 Si(111)-7×7 重构,结束了关于这一表面原子结构的争论。

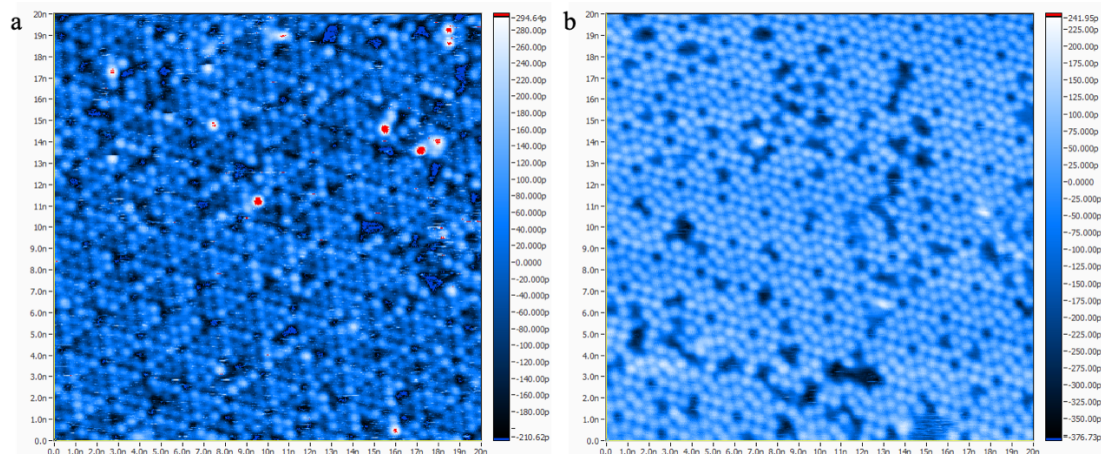


图 1 Si(111)-7×7 重构原子分辨图。a. $V_t=1.6V$, $I_t=10pA$ 。b. $V_t=-1.6V$, $I_t=10pA$ 。

与其他显微手段相比,STM 具有一些不可替代的优势。首先,STM 具有亚纳米级空间分辨率,在水平方向和竖直方向分辨率分别可以达到 0.1nm 和 0.01nm。其次,可以通过扫描隧道谱(STS)技术实现对表面电子态密度的探测。还可以通过操纵表面单一原子或分子排列成特定结构,进而研究其丰富的物理化学性质。此外,扫描探针显微(SPM)技术还具有丰富的扩展性,可以通过施加外场如电场、磁场等对体系进行调控;可以通过探测不同的信号如原子力、光电流等表征体系物性。因此 SPM 常被称作最多样化的原子尺度物性研究工具。

为了提高 STM 的时间分辨能力,从而进一步对隧穿过程等超快动力学过程进行表征与调控,2013 年, Cocker 等^[2]研制出了第一台 THz-STM,利用 THz 诱导产生的光电流取代由偏压产生的隧穿电流,并利用自相关技术,首次同时实现了亚皮秒(<500fs)时间分辨和纳米(2nm)级空间分辨,开启了利用 STM 研究超快动力学过程的先河。十年发展历程中,THz-STM 已经在单分子或原子体系以及层状材料和表面等领域发挥着越来越重要的作用。

THz-STM 研究单个分子超快动力学过程

2016 年, Cocker 等^[3]利用 THz 脉冲的非对称性,构建了状态选择性隧穿体系。即 THz 脉冲只能激发并五苯分子最高占据态电子向针尖隧穿,而由于其负向电场等效偏压不足以克服针尖与并五苯分子最低非占据态的势垒,导致其无法稳定实现电子从针尖到并五苯分子的隧穿。当 THz 脉冲将一个电子从并五苯分子的最高占据态激发出去之后,需要百飞秒量级时间重新被填充,此时并五苯分子短暂的带有一定量的电荷,在库仑力和范德瓦尔斯力的作用下,并五苯分子会在其平衡位置震动,并利用 THz-STM 观测到了并五苯分子的最高占据态分子轨道,实现了亚埃量级空间分辨和百飞秒量级时间分辨。此外,利用泵浦探测技术(THz 自相关),探测得到了由并五苯分子振动导致 THz 诱导产生的光电流发生振

荡。同样地，可以利用 THz 激发铜酞菁分子的振动，并在 THz 诱导产生的光电流信号中观察到振荡信号。但其振动频率与并五苯分子的振动频率不同。

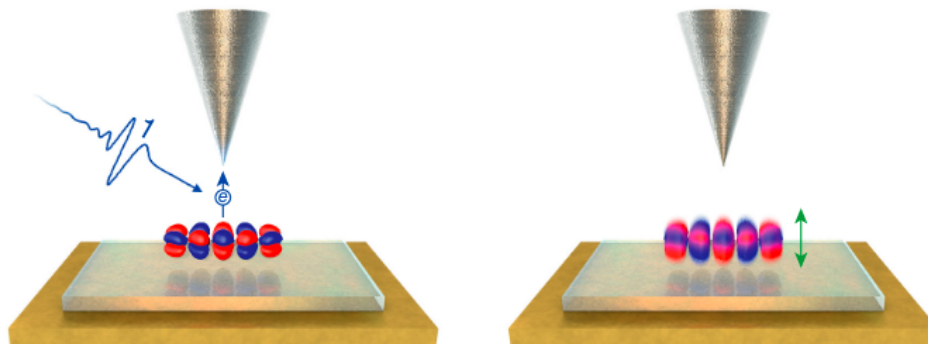


图 2 超快 THz 激发并五苯分子最高占据态电子使分子在竖直方向振动示意图。

2020 年, Repp 课题组^[4]基于双稳镁酞菁分子体系, 利用针尖实现对 THz 脉冲进场增强, 对分子体系施加飞秒量级原子尺度的力, 从而可以选择性诱导相干受阻旋转。利用光驱动的 STM 可以探测到被诱导发生旋转的分子占比高达 39%。这一结果也为对固体或分子内单个原子进行相干操作提供了可能, 使得化学反应和超快相变在固有时空尺度下可以被操纵。2021 年, Lloyd-Hughes 等^[5]介绍了利用针尖将脉冲实现近场增强, 达到强场范畴, 从而实现将想为稳定的光脉冲聚焦至 STM 针尖上。在强场区, 振荡电磁波可以完成对势能的准静态调制, 表现为一个瞬时偏压, 从而产生超快电流脉冲。该研究可以在百飞秒量级时间分辨下获得亚埃量级空间分辨率, 为揭示 THz 驱动隧穿过程中单分子的超快动力学过程提供了可能。

2022 年, Wang 等^[6]将 STM 与 THz 结合, 实现了对氢分子(H_2)相干态的测量, 并将 H_2 限制在 Cu(100)表面生长的单层 Cu_2N 岛上。利用 H_2 的二能级属性, 以及其相干叠加对外加电场的极度敏感特性, 实现了具有较高分辨率的量子传感器。实验结果表明, 相对于金刚石中氮空位色心等其他量子传感器, STM 腔中的 H_2 相干传感器能够同时提供原子尺度的空间分辨率和飞秒量级时间分辨率, 从而实现利用 STM 腔中的 H_2 分子实现更高精度的样品静电场和势能面的探测。

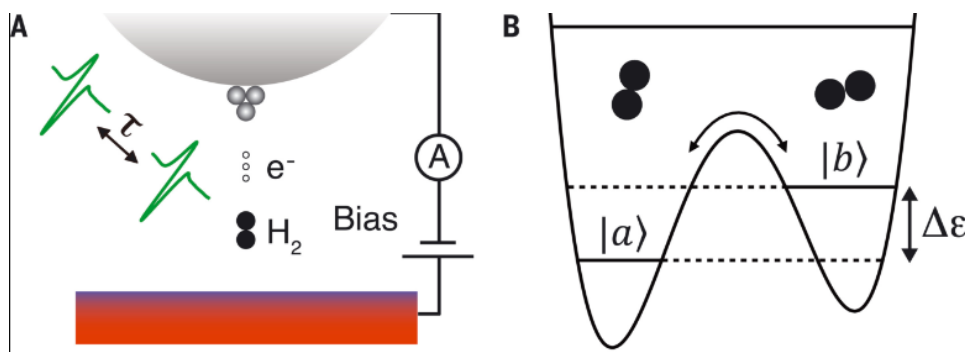


图 3 A 图为 THz-STM 装置示意图; B 图为 H_2 在 STM 腔内的不对称的双势阱示意图。

THz-STM 研究二维材料和表面

2013 年, Cocker 等^[2]发明了第一台 THz-STM, 利用 THz 诱导产生的光电流取代由偏压产生的隧穿电流, 并结合 THz 自相关技术, 同时实现了亚皮秒(<500fs)量级的时间分辨和纳米(2nm)量级空间分辨。实验选用附着在 HOPG 上的金纳米岛, 并利用 THz-STM 实现了实空间成像, 并通过观察金纳米岛边缘清晰程度确定了该 THz-STM 空间分辨率约为

2nm。并利用 THz 自相关技术，通过调节两 THz 脉冲的延时，得到了不同延时下 THz 光电流扫描成像，从而确定该 THz-STM 时间分辨率小于 500fs。此外，在 GaAs 基底上生长 InAs 纳米点进行光泵浦-THz-STM 实验，证明了 THz-STM 能够以亚皮秒时间分辨在单个纳米点中探测超快载流子动力学。在 THz 脉冲和中心波长 800nm 的激光脉冲不同延时下，在 InAs 纳米点样品表面分别利用 STM 和 THz-STM 扫描成像，发现激光脉冲将 InAs 纳米点激发后的 THz 诱导产生的光电流与基态对应的光电流具有显著区别，其中，捕获了超快电子的 InAs 纳米点显著增加了 THz-STM 光电流信号，而周围 InAs 的信号并未显著改变。根据 STM 图像可以看到 InAs 纳米点的边缘空间分辨率约为 6nm，图像的时间分辨率小于 1ps。

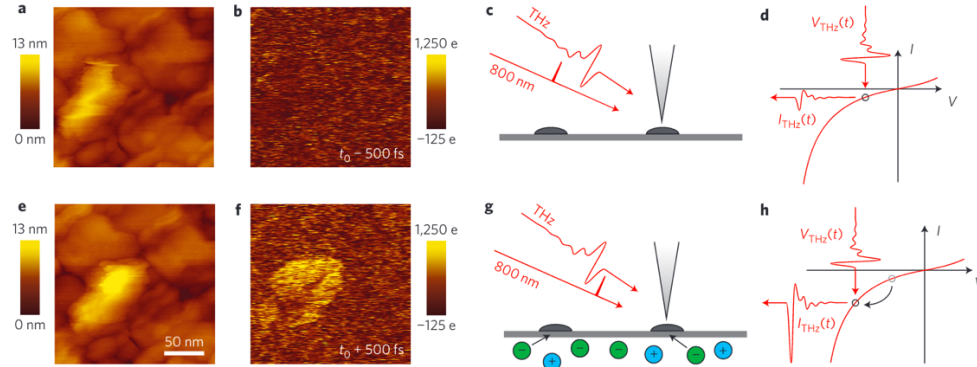


图 4 THz 脉冲与 800nm 激光脉冲不同延迟下 THz-STM 形貌图与 THz 电流信号示意图。

2017 年，Jelic 等^[7]利用 THz-STM 实现了 Si(111)-7 \times 7 重构原子分辨的扫描成像，具有 0.3nm 的空间分辨率。在扫描过程中，THz 诱导的光电流瞬时峰值可达传统 STM 隧穿电流大小的 10^7 倍。在 THz 作用下，Si(111)-7 \times 7 表面将不能将电场屏蔽在体块之外，导致隧穿电导与稳态具有巨大的不同。超快 THz 诱导的能带弯曲与表面态非平衡的电荷分布打开了新的通向体块材料的导电通道，使得针尖和样品之间会存在一个持续时间极短的瞬时电流。

2021 年，Cocker 课题组^[8]利用 THz-STM 结合和 THz-STs 研究了 Au(111)表面上 7 个原子宽度的石墨烯纳米带(7-AGNR)。光诱导发生隧穿过程的小占空比有利于在超低尖端高度下进行测量，更低针尖高度下 GNR 电子波函数具有比传统 STM 尖端高度更丰富的空间结构。利用 THz-STs 可以实现对 THz 诱导发生的隧穿过程微分电导的探测，且具有水平方向埃级分辨率和竖直方向亚埃级分辨率。实验结果表明微分电导的垂直衰减对横向位置和分子轨道非常敏感，受这一现象启发，作者利用 THz-STM 在恒高模式下扫描发现，在针尖与样品间距离增加 0.1nm，GNR 从价带占据态隧穿占主导变为导带未占据态隧穿占主导。

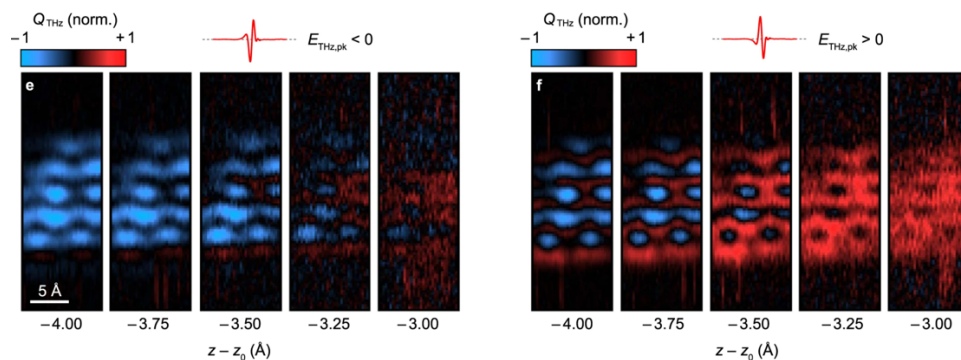


图 5 不同针尖高度下光驱动扫描隧道层析成像。左图 THz 峰值电场-180V/cm，右图 THz 峰值电场 180V/cm。

总结与展望

THz-STM 充分结合了 STM 技术的超高空间分辨率和超快光谱技术的超高时间分辨率,这一技术为单分子或原子体系以及二维材料和表面的超快动力学过程提供了有力手段。理论研究也提出了 THz-STM 实验可以捕获单分子内的瞬态波函数的演化。此外,THz-STM 可能会通过其固有的量子力学特性找到新的优势,例如评估纳米级量子比特候选体系和量子信息处理的退相干机制。此外,THz-STM 能够探测和调控由单个量子组成的 THz 诱导隧穿效应,同时瞬时电流密度峰值也远远超出了传统 STM 所能达到的范围。

THz-STM 的未来发展方向也将围绕其特点展开。一是更高的探测灵敏度,这就需要确保进场增强后具有较高的信噪比,可以使用高重频飞秒激光器实现。其次是进一步增加空间和时间分辨率,推动近场超快光谱学向更小的尺度迈进。此外,低温 THz-STM 或许可以帮助我们探测和调控更丰富的物理过程,例如通过研究 THz 对超导材料能隙等的影响,更进一步理解超导的物理机制,或许能够更好的帮助我们寻找近室温和近常压的超导材料。

参考文献

- [1] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys.*, 59(3):615 (1987).
- [2] Cocker, T., Jelic, V., Gupta, M. *et al.* An ultrafast terahertz scanning tunnelling microscope. *Nature Photon* **7**, 620–625 (2013).
- [3] Cocker, T., Peller, D., Yu, P. *et al.* Tracking the ultrafast motion of a single molecule by femtosecond orbital imaging. *Nature* **539**, 263–267 (2016).
- [4] Peller, D., Kastner, L.Z., Buchner, T. *et al.* Sub-cycle atomic-scale forces coherently control a single-molecule switch. *Nature* **585**, 58–62 (2020).
- [5] Lloyd-Hughes J. and Oppeneer P. M. and Pereira dos Santos T. *et al.* The 2021 ultrafast spectroscopic probes of condensed matter roadmap[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2021, 33:353001.
- [6] Likun Wang *et al.* Atomic-scale quantum sensing based on the ultrafast coherence of an H₂ molecule in an STM cavity. *Science* 376,401-405(2022).
- [7] Jelic, V., Iwaszczuk, K., Nguyen, P. *et al.* Ultrafast terahertz control of extreme tunnel currents through single atoms on a silicon surface. *Nature Phys* **13**, 591–598 (2017).
- [8] Ammerman, S.E., Jelic, V., Wei, Y. *et al.* Lightwave-driven scanning tunnelling spectroscopy of atomically precise graphene nanoribbons. *Nat Commun* **12**, 6794 (2021).