

Probing charge dynamics at atomic scale by ultrafast scanning tunneling microscope

黄玉清, 郭鈔宇, 王钦, 孟祥志 and 江颖

Citation: 科学通报 65, 2535 (2020); doi: 10.1360/TB-2020-0822

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/TB-2020-0822>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/CSB/65/24>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[COMPUTER-CONTROLLED SCANNING TUNNELING MICROSCOPE](#)

Chinese Science Bulletin 34, 1318 (1989);

[VARIANT STRUCTURES OF DNA OBSERVED BY SCANNING TUNNELING MICROSCOPE](#)

Chinese Science Bulletin 36, 345 (1991);

[Probing molecular interaction between transferrin and anti-transferrin by atomic force microscope](#)

Chinese Science Bulletin 51, 405 (2006);

[Structural transition dynamics of the formation of warm dense gold: From an atomic scale view](#)

SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy 63, 263011 (2020);

[Molecular dynamics simulations of atomic-scale friction in diamond-silver sliding system](#)

Chinese Science Bulletin 54, 4555 (2009);

利用超快扫描隧道显微镜研究原子尺度上的电荷动力学

黄玉清, 郭钞宇, 王钦, 孟祥志, 江颖*

北京大学物理学院量子材料科学中心, 北京 100871

* 联系人, E-mail: yjiang@pku.edu.cn

Probing charge dynamics at atomic scale by ultrafast scanning tunneling microscope

Yuqing Huang, Chaoyu Guo, Qin Wang, Xiangzhi Meng & Ying Jiang*

International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

* Corresponding author, E-mail: yjiang@pku.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2020-0822

许多微观物理化学过程发生在皮秒和飞秒量级, 传统的扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)能够以原子级分辨率观察表面结构和电子态, 但其时间分辨率不足以解析皮秒和飞秒尺度的超快动力学过程. 超快 STM 结合了 STM 的空间分辨率和超快光学的时间分辨率, 可以实现原子级分辨率的飞秒光谱学, 并用于单原子、单分子、单电子和单自旋的非平衡动力学研究. 本文首先介绍了超快 STM 技术的发展, 以及我们在这个研究方向上的进展. 随后, 将超快 STM 技术应用于光催化材料金红石型 TiO₂(110)表面上单个极化子的非平衡动力学研究, 揭示了与氧空位结合的单极化子的弛豫动力学过程, 并建立了原子环境与极化子的光响应之间的直接相关性, 该成果发表于 *Physical Review Letters*^[1].

时间是阐述各学科领域动力学信号的一个重要参数, 不同时间尺度上的动力学过程需要不同的检测技术. 发生在秒级到纳秒级(ns, 10⁻⁹ s)的现象易于测量, 但是对于皮秒级(ps, 10⁻¹² s)、飞秒级(fs, 10⁻¹⁵ s)甚至是阿秒级(as, 10⁻¹⁸ s)的超快信号, 目前只能通过超快光谱来检测, 例如泵浦-探测(pump-probe)技术. 超快激光技术由于受到衍射极限的限制, 其空间分辨率只有微米(μm)量级, 扫描近场光学显微镜虽然将其改进到几十纳米, 但对于越来越小的纳米器件而言是远远不够的. 相反, STM 具有原子级空间分辨率, 但受电流放大电路带宽的限制, 时间分辨率仅有微秒(μs)量级. 因此, STM 与超快光谱技术结合可以弥补彼此的缺点, 在原子尺度上得到 ps 甚至 fs 的时间分辨信号. 超快 STM 技术通常利用光脉冲激发样品, 然后用隧道电流检测弛豫信号, 其具有诸多组合方式, 因此也经历了一系列发展^[2].

1993年, Weiss 等人^[3]提出了光电导门 STM 技术

(photoconductively gated STM, PG-STM), 将泵浦探测光用作快速光电导栅开关, 其时间分辨率为 2 ps, 空间分辨率为 20 nm. 空间分辨率主要受限于针尖与导线之间的耦合所引起的几何电容, 且测得的信号并非针尖下方的信号. 为提高空间分辨率, Nunes 和 Freeman^[4]提出了与 PG-STM 相结合的结混合技术(PG-STM with junction mixing, JM-STM), 尽管空间分辨率可以达到 1 nm, 但测量结果实际上是栅开关的动态信息, 且时间分辨率受传输线带宽的限制, 仅为 10 ps.

Hamers 和 Cahill^[5]首次实现了脉冲激励 STM(pulse-excited STM, PX-STM)的想法, 该技术具有 10 ns 和 1 μm 的分辨率. 该方法存在两个问题: (1) 检测的电流信号是脉冲重复周期的函数, 但脉冲重复周期不能达到 fs 量级, 限制了时间分辨率; (2) 该方法使用斩波器做强度调制, 存在针尖尖端热效应的问题, 对 STM 隧道电流产生干扰. 而后, Pfeiffer 等人^[6]尝试使用双脉冲激励 STM(paired-pulse-excited STM, PPX-STM), 通过隧道结的直流电流作为延迟时间的函数被检测, 该技术可得到亚皮秒的时间分辨率, 但针尖热效应问题依旧存在.

2010年, Terada 等人^[7]提出了振荡双脉冲激励 STM(shaken pulse-pair-excited STM, SPPX-STM)技术来解决这些问题. 他们引入了脉冲选择器和延迟时间调制技术, 前者解决了由斩波器强度调制引入的针尖热效应问题, 后者则有效地改善了激光诱导电流的低信噪比. SPPX-STM 技术可检测 ps 甚至 fs 的超快过程, 但实现原子尺度的探测仍具有很大的挑战性.

我们在 SPPX-STM 技术的基础上, 独立研发了一套工作在超高真空(10⁻¹¹ Torr)、低温(5 K)环境下的超快 STM 系统. 该系统具有百飞秒的时间分辨率和原子级的空间分辨

率,并且可以有效抑制激光热效应的影响,大大提高信噪比.我们首次将超快STM系统应用于光催化材料体系,捕获到了TiO₂(110)表面上光激发极化子的非平衡动力学.

极化子是一种准粒子,是由晶体中导带电子和周围晶格的畸变相结合而形成的复合体.它与诸多金属氧化物的物理化学特性密切相关,例如光催化、高温超导、热电、巨磁阻等.

金红石型TiO₂是典型的光催化剂材料.源自TiO₂(110)表面氧空位的极化子态主要以不同比重分布在氧空位周围,如图1(a)中箭头指向所示.这种态密度的不对称性可能是由极化子在诸多简并基态构型中的动态俘获引起的,极化子与带正电的氧空位以及氧空位附近的强电偶极耦合而产生静电吸引,使得极化子被约束在氧空位周围.

我们首先研究极化子位点在稳态光激发前后的光响应.如图1(b)所示,极化子态的能量在700 nm激光照射下往价带(valence band, VB)移动,而且极化子态被显著抑制,同时导带(conduction band, CB)边也向上移动.结合第一性原理计算,我们发现光照下电导谱变化的原因是极化子态与CB之间的电子跃迁,表面氧缺陷附近的极化子在光激发下会发生电子向导带跃迁的过程,从而转变为自由电子

(图1(c)),这些自由电子在弛豫过程中会被氧缺陷重新捕获,形成束缚极化子.

上述测量是在稳态下进行的,涉及极化子态的激发与弛豫之间的动态平衡.为解析细致的动力学过程,我们使用两束具有时间延迟的532 nm的纳秒脉冲激光进行超快STM实验测量.图1(d)-(f)显示了表面上不同位置处光激发极化子和自由电子的弛豫动力学.结果表明,光激发极化子的寿命强烈依赖于其局部环境.图1(d)为两个氧缺陷的STM形貌图,1和2表示两个基态极化子的位置,其中极化子1被一个氧缺陷束缚,而极化子2则被两个氧缺陷约束.图1(e)为位点1处自由电子被氧缺陷捕获形成极化子的时间分辨曲线,进行指数拟合可以提取寿命.通过图1(f)不同位点处导带电子寿命和极化子被氧缺陷捕获时间的对比可知,极化子2的弛豫比极化子1快很多,这是因为极化子2周围的晶格畸变形成的势阱更深,促进了极化子的俘获.但是,自由电子寿命对氧缺陷的原子尺度分布并不敏感,其强烈依赖于纳米尺度的平均缺陷密度.

该研究首次为光激发单极化子的弛豫动力学提供了时空信息,揭示了原子尺度环境的关键作用,表明被氧缺陷共享的极化子位点可能具有更强的催化活性,这为金属

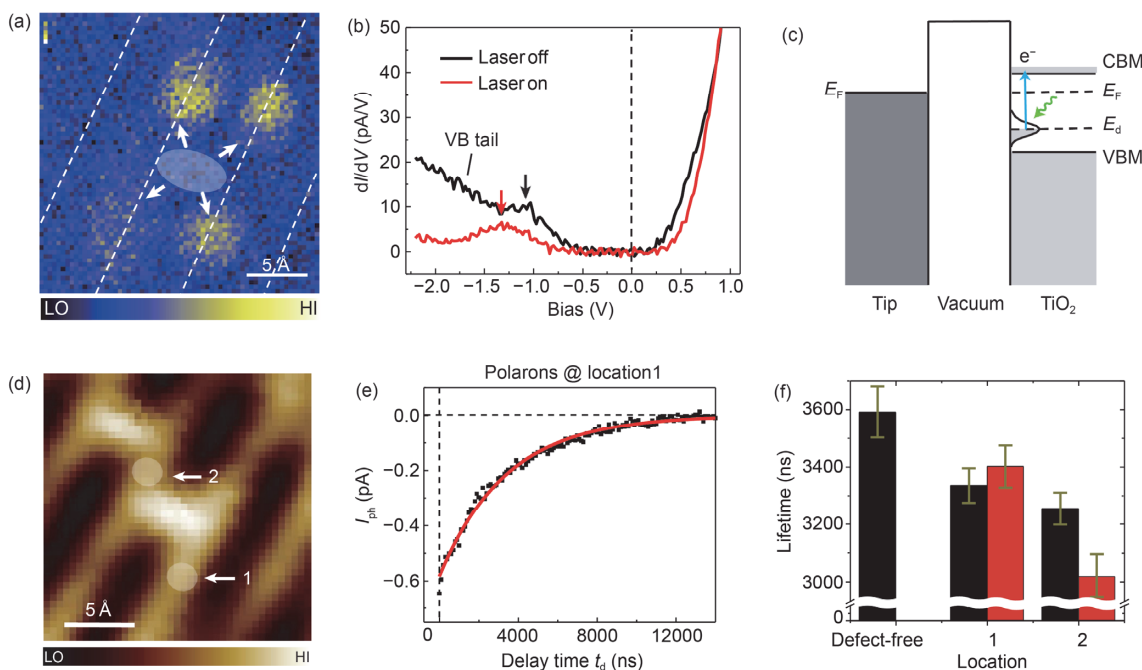


图1 (网络版彩色)单个极化子的光激发及其空间相关寿命. (a) TiO₂(110)表面氧缺陷附近的极化子分布; (b) 极化子位点处在激光照射前后的扫描隧道谱; (c) 对应(b)中电子从极化子态被光激发到导带; (d) 两个氧缺陷的STM形貌图,位点1和2分别标注了两个极化子位点; (e) 位点1处自由电子被氧缺陷捕获形成极化子的时间分辨曲线; (f) 光激发电子和极化子的寿命与位置的关系

Figure 1 (Color online) The photoexcitation of a single polaron and its spatially dependent lifetime. (a) The distribution of polaron near the oxygen defect on the surface of TiO₂(110); (b) the scanning tunnel spectrum of the polaron site with (without) laser irradiation; (c) corresponding to (b), the electron is photoexcited from the polaron state to the conduction band; (d) STM morphology of two oxygen defects, two polaron sites are marked at sites 1 and 2, respectively; (e) time-resolved curve of free electrons captured at site 1 by oxygen defect to form polaron; (f) location dependence of the lifetimes for photoexcited electrons and polarons

氧化物表面的光催化活性位点提供了新的微观图像, 同时也为纳米光催化材料缺陷工程提供了新指导. 除此之外, 该技术还可以进一步应用于各种半导体和单分子的载流子动力学、声子动力学和自旋动力学等研究中.

推荐阅读文献

- 1 Guo C, Meng X, Fu H, et al. Probing nonequilibrium dynamics of photoexcited polarons on a metal-oxide surface with atomic precision. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 206801
- 2 Tian Y, Yang F, Guo C, et al. Recent advances in ultrafast time-resolved scanning tunneling microscopy. *Surf Rev Lett*, 2018, 25(Suppl): 1841003
- 3 Weiss S, Ogletree D F, Botkin D, et al. Ultrafast scanning probe microscopy. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 2567–2569
- 4 Nunes G, Freeman M R. Picosecond resolution in scanning tunneling microscopy. *Science*, 1993, 262: 1029–1032
- 5 Hamers R J, Cahill D G. Ultrafast time resolution in scanned probe microscopies. *Appl Phys Lett*, 1990, 57: 2031–2033
- 6 Pfeiffer W, Sattler F, Vogler S, et al. Rapid communication photoelectron emission in femtosecond laser assisted scanning tunneling microscopy. *Appl Phys B*, 1997, 64: 265–268
- 7 Terada Y, Yoshida S, Takeuchi O, et al. Real-space imaging of transient carrier dynamics by nanoscale pump-probe microscopy. *Nat Photonics*, 2010, 4: 869