



扫描隧道显微镜诱导发光的历史和进展

董振超, 张杨, 陶兴, 杨金龙, 侯建国

合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026

E-mail: zcdong@ustc.edu.cn

2008-12-04 收稿, 2009-01-03 接受

国家重点基础研究发展计划(编号: 2006CB922003)、中国科学院知识创新工程(编号: KJCX2.YW.H06)和国家自然科学基金(批准号: 10574117)资助项目

摘要 扫描隧道显微镜(STM)不仅可以用来观察和操纵纳米世界的一个个原子和分子, 而且其高度局域化的隧穿电流还可以用来激发隧道结发光, 能提供隧道结微腔内与各种激发及其衰变有关的局域电磁场响应和跃迁本质等信息. 这种利用 STM 隧穿电流的激发来研究隧道结发光特性的技术称为 STM 诱导发光技术(STML). 本文较为详细地介绍了该领域的研究历史、现状与发展趋势. 在简要介绍光子收集与检测等实验技术后, 概述了这一领域在金属和半导体表面方面的主要研究内容, 并针对目前广泛关注的隧道结分子发光进行了详细的阐述. 最后还简单介绍了 STM 诱导发光机制的理论研究, 并对整个领域的发展进行了展望, 特别是 STM 诱导分子发光技术对于研究单分子科学、单分子光电子学、以及纳米等离激元学的广阔前景.

关键词

扫描隧道显微镜
隧穿
电致发光
光子发射
表面等离激元
单分子光电子学

20 世纪以来, 科学技术的成就很大程度上依赖于人们在原子分子层次上揭示了自然界的奥秘. 分立能级结构、波粒二象性、测不准关系、隧穿效应、几率波等量子现象的发现和上世纪初量子力学的建立, 不仅使人类对自然界中许多现象和过程的认知有了质的飞跃, 而且极大地促进了各种高新技术的迅猛发展(如半导体微电子技术和激光技术). 在物质科学研究中, 人类一直在寻求各种方法和手段以便能更直观地揭示物质的微观性质, 并能按照特定的目的和意愿利用和控制微观物质的属性, 实现特定的功能^[1]. 1982 年, IBM公司的Binnig等人^[2,3]利用量子力学中的量子隧穿效应, 巧妙结合先进压电陶瓷和微电子技术, 发明了扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM), 使人类首次能够真正在实空间“看”到和“感觉”到构成物质世界的最基本单元——单个的原子和分子^[4], 并对其进行操纵^[5~7], 极大地提高了人类认识和操控微观世界的能力, 同时促进了纳米科技的迅速发展. 与其他表面分析显微镜相比, STM具有更高的空间分辨率. 此外, STM

提供的是原位实空间的测量与表征, 因此可以用来分析其他显微镜或谱学方法无法分析的各种非周期性表面结构和局域结构, 如表面缺陷、表面吸附的原子分子的形貌和电子态等.

不过, 由于STM成像原理是利用电子在样品和探针间的量子隧穿效应, 而隧穿事件几乎完全由自由电子来完成, 隧穿电流涉及到样品和探针, 是二者电子态密度的卷积, 其解释常常很难与样品的组分直截了当地联系起来, 故一般说来STM的化学灵敏度欠佳. 利用非弹性电子隧穿谱来检测低温下的分子振动模式, 可使STM具有一定的化学分析能力, 并可达达到单个化学键的振动光谱分辨能力^[8], 不过实验难度较大, 提供的振动光谱信息也相对比较有限.

增强 STM 化学分析能力的另一个途径便是将 STM 与光学检测技术相结合, 通过把高空间分辨的形貌表征技术与高能量、时间分辨的光学检测技术相结合(图1), 不仅利用隧穿电子来对表面、分子和纳米结构进行成像, 而且还利用它来激发金属、半导体或分子的电子态, 产生光子发射, 并通过研究发光电

引用格式: 董振超, 张杨, 陶兴, 等. 扫描隧道显微镜诱导发光的历史和进展. 科学通报, 2009, 54(8): 984~998

Dong Z C, Zhang Y, Tao X, et al. Progress in scanning tunneling microscope induced luminescence (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2009, 54(8): 984~998

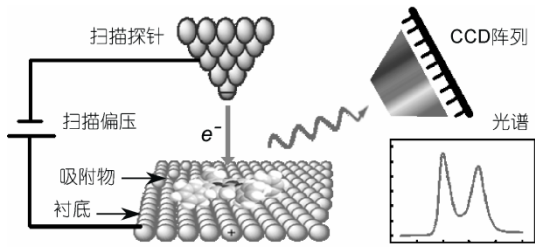


图1 STM诱导发光的实验装置示意图

谱和强度分布来洞察与隧道结和纳米结构有关的能级排列和光学跃迁本质, 达到化学识别的目的。

这两种技术融合更引人注目的优点还在于它为我们提供了一种新的联系单分子电子学和单分子光电子学的实验手段, 不仅利用隧穿电流的输运信息, 而且通过非弹性过程所产生的光子信息去研究分子-固体界面的性质以及分子在纳米环境中的光电行为, 特别是与纳米隧道结中分子或纳米结构的电子输运和能量转移有关的现象与机制。这种利用STM隧穿电流的局域激发研究隧道结发光的技术, 一般称为STM诱导发光技术(STM induced luminescence, 简称STML)^[9,10]。这一融合技术还因为纳米探针所固有的高度局域化电子激发特性, 而使得电激励单分子发光的实现成为可能。单分子发光及其作为潜在的单光子源, 在单分子科学、分子器件和量子信息技术中具有迷人的应用前景。

1 实验技术

要成功实现 STM 诱导发光, 首先需要有好的样品和好的扫描探针。除此之外, 由于隧道结发射出来的光子信号一般十分微弱, 高效率的光子收集系统以及高灵敏度的光子探测器也是必不可少的。

1.1 常见的超高真空光子收集系统

在 STM 诱导发光中, 一般样品不是透明的, 因此由探针和样品构成的纳米尺度的发光体, 向样品上方的半球体发射出光子。在远场收集, 这个纳米级的发光体可以被视为一个点光源。为了让尽可能多的光子进入探测器, 光子收集系统的固体角覆盖度一般越大越好。

如图2所示, 常见的光子收集系统有三种: 反射镜系统、光纤系统和透镜系统。光子收集的模式依照集光透镜与隧道结之间的距离大小, 分近场收集和远场收集两种。在 STM 诱导发光研究中, 常用的是远场收集模式, 即距离远比波长要大得多。

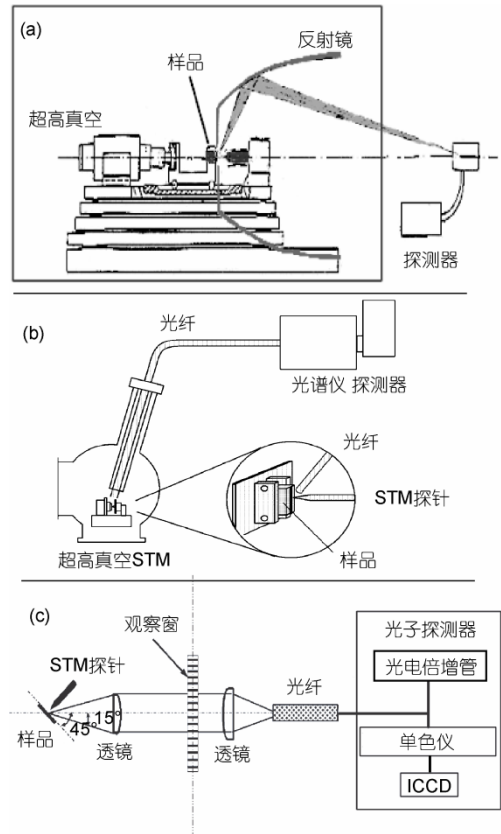


图2 常见的3种光子收集系统示意图^[11,15,20]

(a) 反射镜系统; (b) 光纤系统; (c) 透镜系统

在早期的STM诱导发光实验中, Berndt等人^[11]采用的光子收集系统就有反射椭球镜收集系统。目前使用反射镜收集光子的还有Yamamoto, Nilius, Romero等研究小组^[12~14]。反射镜收集能够有很大的固体角覆盖度(48%~61%), 并且没有色差问题。但是, 由于反射镜收集系统占的空间比较大, 而扫描隧道显微镜中隧道结附近的空間很小, 反射镜系统的制作和光路的精确对准都很有挑战性。

Ushioda和Aono等研究组采用了光纤收集的方法^[15~17]。由于受到光纤数值孔径的限制, 所以光纤要尽可能地接近扫描隧道结, 同时为了提高收集效率, Aono等人采用了多根光纤收集的方法。使用光纤收集的缺点是收集效率较低、光学对准比较困难。为了解决这两个问题, Murashita^[18]和Fujita等人^[19]采用了近场收集的模式, 针尖由导电透明的光纤做成, 既可用于成像和激发, 又可用于收集光子, 光子的收集效率可达到10%以上。不过光纤探针制作工艺比较复杂, 成本较高, 实现好的光纤耦合也不是很容易。

目前, 最为常用的光子收集系统是双透镜收集

系统^[20,21]。它采用两个平行的透镜收集光子：一个把隧道结点光源发出的光变成平行光，另外一个把平行光会聚到导光光纤中或直接导入光子探测器。透镜收集系统的固体角覆盖度较为适中(2%~15%)，实验设备的实施不是很复杂，同时光路也相对容易对准。

1.2 光子探测

STM 诱导发光是一个通过电子发生非弹性隧穿实现能量转化的过程。非弹性隧穿发生的概率很低，所以发光的激发效率就比较低，发光量子效率一般小于 10^{-3} (光子数/电子)。此外，由于激发电子是高度局域化的，光源来自非常小的隧道结微腔，甚至可能是单个的分子或纳米结构，而且发出的光分布在样品上方的整个半球面上，光子收集系统只能覆盖有限的固体角，因此能够收集到的隧道结发光信号一般是很弱的。这样，要对发光特性进行研究就要求光子探测器具有很高的灵敏度和很低的噪音信号(暗计数)。

普通的光敏二极管等光学探测器采用线性放大模式，暗计数比较大，因而很难分辨出发光信号和噪音信号，无法满足发光测量的要求。

在 STM 诱导发光实验中，主要采用以下 3 种光子探测器：雪崩光电二极管(avalanche photodiodes, APD)、光电倍增管(photomultiplier tubes, PMT)和电荷耦合器件(charge coupled devices, CCD)。针对 STM 诱导发光研究，具体的选择依据除成本因素外主要取决于所关注的波长范围、时间响应快慢和暗计数大小。

雪崩光电二极管是一种半导体光检测器，其原理类似于光电倍增管。在加上一个较高的反向偏置电压后(在硅材料中一般为 100~200 V)，利用电离碰撞(雪崩击穿)效应，可在 APD 中获得一个很高的内部电流增益(1~1000)。一般来说，反向电压越高，增益就越大。雪崩二极管量子效率很高(在 650 nm 波段能达到 70%)，反应灵敏(50 ns 或更快)，而且暗计数小。

光电倍增管是基于光电效应和二次电子发射效应的电子真空器件。它利用二次电子发射使逸出的光电子倍增，获得极高的灵敏度，能测量微弱的光信号。光电倍增管具有极高的增益($10^5 \sim 10^6$)、非常快的反应灵敏度(多通道 PMT 可以达到皮秒量级)和极低的暗计数(<3~50 计数/s)，量子效率在最为灵敏的蓝光和紫外波段能达到 20%。

电荷耦合器件(CCD)是一种以电荷作为信号的半导体阵列器件，上有许多排列整齐的金属-氧化物-半导体(MOS)电容结构，能感应光线，并将影像转变成数字信号。具有冷却功能的电荷耦合器件暗电流很小，有很高的灵敏度和信噪比以及很宽的动态范围，背感 CCD 的量子效率能够达到 90%以上。

1.3 实验测量模式

实验中的测量模式主要分为发光强度测量、发光光谱测量与时间分辨光谱测量。

发光强度测量能够提供发光体系的许多信息：从发光强度与偏压、电流的依赖关系中，可以得到体系的发光阈值、量子效率以及激发本质等信息；从光子图(光子强度随样品位置的变化)中可以看出体系的空间与化学分辨；从固定被检测光子能量的等色谱(isochromat spectroscopy)，我们可以得到发光特性的本质；从强度的角向分布，可以得到发射光子的偏振特性及发光体的偶极取向等信息。

发光光谱测量能够揭示体系发光的起源和光学跃迁的本质：发光现象是由体系的哪一部分产生的？哪些态参与了跃迁过程？发光体与周围环境或外场又有什么样的相互作用和能量转移？激发和衰变机制是什么？将不同位置的发光光谱与光子图结合起来，还可以得到体系的化学组分的空间分布信息(称为“彩色”光子图)。

与时间分辨光谱测量相关的测量手段主要是发光寿命的测量和光子相关性测量。从发光体的发光寿命信息，可以得到发光衰变的动态信息；从光子相关性测量，可以判断发光过程是多光子发射还是单光子发射等等。不过，由于隧道结发光信号很弱，这部分的测量技术相对还不成熟，相关报道很少。

2 研究历史与现状

从 STM 诱导发光的研究对象上分，目前的研究主要集中在 3 个方面：金属表面、半导体表面和表面上的荧光分子。自 1988 年 Gimzewski 等人^[22]首次在 Ta 和 Si(111)表面上实现了 STM 诱导发光以来，此领域迅速吸引了广泛的关注。早期大量的研究工作集中在金属和半导体表面的诱导发光上，而近几年，分子的 STM 诱导发光成为研究的热点与焦点。

2.1 金属表面的 STM 诱导发光研究

在最早的隧道结发光研究中，Lambe 等人^[23]利用金属-绝缘体-金属的隧道结中隧穿电子的非弹性隧

穿,得到了一个宽带的发光光源.发光光子的能量严格满足能量守恒定律: $h\nu \leq |eV_t|$ (V_t 为隧道结中所施加的偏压).光谱信息表明,发光来自表面等离激元的辐射衰变.为了更好地理解后面的内容,这里我们先简要介绍一下表面等离激元.

等离激元是一种等离子体振荡量子,它描述的是金属中近自由电子在正离子的均匀背景下由于电荷密度的起伏所产生的集体振荡.当这种电荷密度振荡被局域在金属与电介材料的界面时,就形成了沿金属表面传播的纵向电子波,即表面等离激元(surface plasmons, SPs).

如图3(a)所示^[24],表面等离激元本质上可以看作是局域在金属-电介质界面的一种特殊光波导模,起源于金属表面电荷振荡与光波电磁场之间的共振耦合作用.在垂直于表面的方向上,电场强度 E_z 在界面两侧随距离的增加按指数关系迅速衰减(隐失波特性的),在 $z=0$ 处达到极大,反映出表面等离激元束缚于界面上的非辐射的本征特性.

应用麦克斯韦方程组,可以解得等离激元的色散关系^[25]:

$$K_{SP} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

其中 ω 是光波频率, ε_1 和 ε_2 分别是电介质和金属的相对介电常数.

根据Drude自由电子气模型,金属的介电常数可以表达为

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 - \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right), \quad (2)$$

其中 ω_p 为金属的等离子体频率.当介电层是真空时, $\varepsilon_1=1$,由于金属-电介质界面处的电场分布的不连续性(边界条件限制),可得 $\varepsilon_2(\omega)=-1$,所以 $\omega_{SP} = \omega_p / \sqrt{2}$.图3(b)进一步描绘了表面等离激元的色散关系.

从图3可以看到,当界面是光滑的时候,表面等离激元不能与界面外的自由光子耦合,即不能被光致激发或者发射光子.这种耦合作用之所以不存在,是因为波矢匹配条件得不到满足.表面等离激元在任何频率下的波矢值都大于相同频率下的自由光子的波矢值,在界面上等离极化激元的波矢值跟自由光子的波矢值不能匹配.在STM诱导发光中,扫描探针非常接近光滑的金属表面,使体系的平移对称性受到破坏,相当于引入了表面粗糙度,沿界面的波

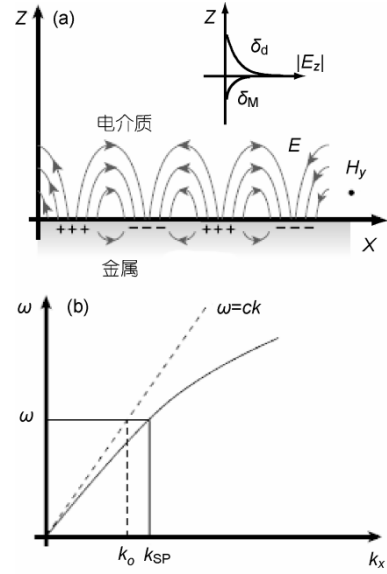


图3 金属界面处表面等离激元示意图(a)和表面等离激元色散关系(b)^[24]

矢守恒条件被修饰,于是表面等离激元能通过辐射衰变而发射光子.这等效于说表面粗糙度的(波矢空间)傅里叶变换分量使沿界面的波矢匹配条件得以满足,从而实现了表面等离激元与外部辐射场的耦合.

由于表面等离激元被严格限制在金属-电介质界面附近,因而其局域电场远比远场辐射所产生的电场大.当发光体靠近金属-电介质界面时,由于场增益效应,发光体对应的电偶极子的(自发)辐射速率将有可能大大增加,辐射产生的光子与表面等离激元耦合在一起,可能导致荧光共振增强^[26,27].

在STM诱导发光中,当一个高能量的电子碰撞金属表面时,它能够通过辐射跃迁,激发表面等离激元或者通过韧致辐射等方式产生电磁辐射,发出光子.1991年Berndt等人^[28]利用扫描探针激发,研究钨针尖-贵金属表面系统在远场、邻近场和隧穿三种不同条件下的发光特性(图4).他们的研究结果表明:在远场条件下($|V_t| \geq 100$ V),发光强度随着隧穿偏压的降低而减弱,这与电子束轰击金属表面得到的阴极发光实验结果类似,金属的带间跃迁和表面等离激元都对发光起作用;在邻近场条件($|V_t| \leq 50$ V)以及隧穿条件($|V_t| \leq 4$ V)下,发光主要源于隧穿电子激发的表面等离激元,所得到的光谱相对于远场条件下,发光峰位发生红移,同时光谱的强度骤然增大.这篇报道清晰地描述了在金、银、铜等贵金属表面上的STM诱导发光的光谱,并且给出了相应的理论计

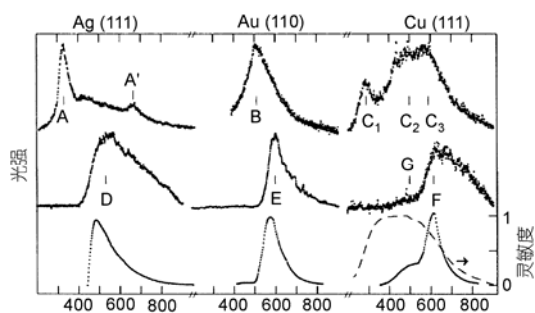


图4

第一行是在高偏压远场激发条件下,得到的不同金属表面的发光光谱;第二行是在隧穿条件下,得到的不同金属表面的发光光谱(激发条件分别为: $V_t=2.8, 3.0, 3.6$ V, $I_t=10, 10, 100$ nA);第三行对应理论模拟的光谱,针尖半径参数为 30 nm. 虚线表示的是系统的探测灵敏度^[28]

算结果,理论计算的光谱峰形与实验观察吻合得很好.

为了从实验上验证金属表面上的发光是来自非弹性隧穿电子的激发,还是来自注入的热电子的衰变激发, Berndt等人^[29]在Cu(111)表面上通过等色谱测量了发光强度与隧道结偏压的关系. 实验结果表明发光强度随偏压变化而振荡,发光强度的峰值与隧道结中的场发射共振电子态(微分电导峰)具有一一对应关系,两者恒定能量差 2.2 eV,与检测光子的能量 2.07 eV非常接近. 由于场发射态局域于隧道结区域,这种发光强度与隧道结限域态的匹配关系表明,隧穿电子与探针诱导等离激元模式之间的相互作用发生在隧道结内,而非样品内部,发光主要起源于非弹性隧穿电子激发的界面等离激元的辐射衰变(图5). 从发光强度随偏压的变化关系上,他们还发现了一种强度极值的普遍现象,对于不同的金属表面,当偏压为 3.7 V左右时,发光强度达到极大. 这是因为随着偏压的增大,一方面隧道结中非弹性隧穿的通道增多,发光强度会增强;而另一方面,偏压增大会导致扫描探针与金属表面的间距增大,从而引起场增益因子减小,发光强度减弱;这两种相互抵消的机制竞争的结果,就会在 3.7 V附近出现发光强度达到极值的现象.

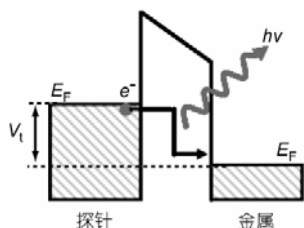


图5 STM诱导金属表面的非弹性隧穿激发发光示意图

STM诱导发光技术能够提供可与STM空间分辨率相比拟的光子图. 在 1995 年,同样是Berndt等人^[30],利用STM激发Au(110)表面的表面等离激元发光,观察到了具有原子级分辨率的光子图. 他们发现在Au(110)上的(1×2)再构表面上,金原子突起的部分对应的光子发射强度低,金原子凹陷的部分对应的光子发射强度高. 于是,光子图的凹凸就与表面上金原子的凸凹结构对应起来了. 在银等其他贵金属单晶表面上,研究人员也获得了具有单个原子高度台阶分辨率的光子图^[12,21]. 1999 年Uehara等人^[31]也在Au(110)上对槽状凹凸结构的发光光谱进行了研究,并得出发光光谱发生位移的结论. 但在 2004 年, Berndt小组的Hoffmann等人^[32]不仅获得了Au(110)表面的彩色光子图,而且从发光光谱图上能够清晰看到,在平台处的表面等离激元发光峰位,相对于在原子台阶处的发光峰位有微小的变化,但对于平台上凹凸结构的发光峰,峰位基本上是没有变化的,否认了Uehara等人^[31]所报道的、在Au的凸起和凹陷处的发光峰位会有较大移动的结果. 最近, Schull等人^[33]在Au(111)上,利用非常大的隧穿电流(300 nA)激发,获得了高分辨的光子图,光子图反映了局域在一个三角形的金岛上的电子驻波图案,将光子图的分辨能力进一步提高了.

金属表面上的零维、一维以及二维纳米结构的光学性质一直是人们关注的焦点. 利用 STM 诱导发光技术,不仅可以研究金属表面上这些纳米结构的形貌和电子态信息,而且还可以探索个体的发光特性,以及各种微纳结构之间的关联性质.

Nilius等人^[34]研究了在Al₂O₃/NiAl表面上的(零维)银团簇的STM诱导发光性质. 团簇大小为 1.5~12 nm,银团簇的发光峰与米氏等离激元共振的(1,0)模式相对应. 随着银团簇尺寸的减小,发光峰位发生蓝移,展示了量子限域效应. Nazin等人^[35]利用扫描探针,在NiAl(110)表面上操纵单个的银原子,使之密排成一维原子链. 他们的研究表明银原子链并不直接发光,但是,银原子链的局域共振电子态会改变隧道结中的电子态,影响不同偏压下电子的非弹性隧穿,从而改变不同偏压下由非弹性隧穿电子激发的表面等离激元发射光子的效率. Hoffmann等人^[36]在Cu(111)表面制备了二维Na岛,从STM诱导发光光谱中,他们发现当隧道结偏压 $V_t \geq 2$ V时, Na岛的量子阱态之间会发生辐射跃迁而发光;同时,在隧穿电流

很大时(百纳安量级),他们观察到了由于多电子激发产生的上转换发光现象^[37]。

2.2 半导体表面的 STM 诱导发光研究

半导体材料分为直接带隙半导体和间接带隙半导体材料。直接带隙材料具有优异的发光性能,因而在 STM 诱导发光的研究中,砷化镓(GaAs)及其相应的异质结构等直接带隙的半导体材料成为研究的热点。

早在 1990 年,Abraham 等人^[38]就对 p 型 GaAs 表面进行了 STM 诱导发光的研究。发光光谱的峰值为 1.45 eV,这表明光子来自半导体导带底的电子与价带顶空穴的复合。Berndt 和 Gimzewski 等人^[39]研究了 CdS 这样的宽带隙的半导体表面的 STML 的发光特性。他们发现,490 nm 左右(2.53 eV)的峰位是对应于价带顶附近的空穴与导带底附近的电子的复合发光,而 700 nm 附近的发光峰则来自深层杂质能级的发光。在室温下,各种因素会导致峰位的展宽,如来自浅层的杂质能级的发光、不同激子态等。此外, GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs 等异质结构,外延生长的量子点的发光性质也备受关注^[17,40,41]。

对于 p-型直接带隙半导体(如 p-GaAs),STM 诱导发光机制与常规的光致发光机制相似(图 6),电子从探针隧穿注入半导体的导带,然后与价带中的空穴复合,发出与能隙相对应的光子。这种电子-空穴复合发光属于带间光学跃迁。

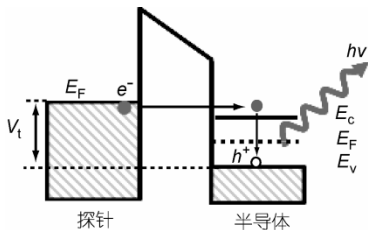


图 6 直接带隙的半导体的发光机制示意图

对于间接带隙的半导体而言,发光机制就要复杂得多。由于 Si 材料是半导体工业的基本材料,所以在间接带隙半导体材料中,主要关注的对象是 Si 表面。在 1988 年第一篇 STML 的报道中, Gimzewski 等人^[22]报道了来自 Si(111) 表面的深紫外发光。随后, Ushioda^[42]报道了他们用高能量的电子注入到 Si 单晶表面,得到了可见光波段的发光。Dumas 等人^[43]和 Gu 等人^[44]还通过光子图对多孔硅表面进行了研究。Thirstrup 等人^[45]利用 STM 探针,在 H 原子饱和的 Si(100) 表面

上操纵 H 原子脱附,刻蚀了一个人工的图案“P”,然后在这个区域做 STML,得到了与 STM 扫描图像具有相似空间分辨率的光子图。

对于 Si 表面上 STML 的发光机制,不同的研究小组曾给出了不同的模型。

Downes 等人^[46]1998 年通过光子图和发光量子效率研究(注:文中未提供发光光谱)提出, STML 得到的 Si 表面的发光是来自 Si 表面上的等离激元振荡,理由是 Si(111) 表面具有金属性。但是, Si 半导体中核与外层电子之间的相互作用比较强,电子是否能像金属表面的自由电子那样发生强烈振荡,在可见光区产生足够的等离激元共振信号,可能还有待进一步探讨。

Thirstrup 等人^[45,47]认为 Si 表面上的发光是来自空间中隧穿电子的非直接电偶极相互作用,对应于探针电子态与样品电子态之间的跃迁。这个模型的实验依据是:发光的阈值电压与所得到的光子能量成线性关系;量子效率不随扫描探针与 Si 表面的间距变化而变化。可是,这样的模型不符合传统的光学跃迁机制和隧穿机制。

Schmidt 等人^[48]在近期提出了一个新的 Si 表面发光模型。在正偏压下,由扫描探针注入的高能量的隧穿电子进入 Si 表面后,发生撞击离子化过程,隧穿电子损失能量,把价带上的电子激发到导带上,从而产生价带上的空穴,然后导带上的电子与价带上的空穴复合,进而发出光子。在负偏压下,则由扫描探针注入空穴(Si 表面上的电子通过隧穿进入扫描探针),随后与价带上的电子复合,进而发光。这个模型虽然在负偏压发光机制上有待完善,但与目前主流的电子注入式的半导体发光机制吻合。

2.3 表面上荧光分子的 STM 诱导发光研究

随着半导体微电子器件在材料尺寸和运作性能上趋于极限,基于分子和纳米结构的单分子器件研究已是历史所趋、势在必行。未来信息和能源技术的一个重要发展方向就是分子尺度上的光电集成技术。在单分子光电子学研究中,有机单分子电致发光是科学家希望实现的目标之一,但一直面临着荧光淬灭效应等因素的巨大挑战。目前国内外仍然有不少研究组为之不懈努力,其原因在于可调控的电激励单分子发光不仅能够对单分子科学和分子器件的研发提供重要的基本信息,而且单分子光源作为一种单光子光源,在量子信息技术领域具有潜在的应用

前景. 此外, 以分子材料为基础的有机电子器件, 特别是有机发光二极管和有机光伏电池, 近十多年来有迅猛的发展, 但对器件中的分子-电极界面性质、载流子如何注入和传输、激子能量怎样传递和衰变、激发态和光学跃迁的本质以及等离激元的增强作用等仍缺乏深刻的认识. 表面上荧光分子的 STM 诱导发光的研究, 正是针对以上这些关于单分子器件、有机器件以及单分子电致发光的问题和挑战, 从原子分子层次上来探讨探针-分子-衬底的结构、电子输运及光电转换现象与机制, 通过静态结构和动态过程研究来认识和理解光子态的调控规律及其应用前景. 基于这些因素, 表面上荧光分子的 STM 诱导发光研究, 特别是单个分子或纳米结构的发光研究, 已经成为研究热点.

Berndt等人^[49]早在 1993 年便在 $C_{60}/Au(110)$ 体系得到具有分子分辨率的光子图, 但因缺乏发光光谱数据, 对其发光本质仍难于定论. 受到这个实验的启发, 许多研究小组都对吸附在金属衬底上的各种分子进行了 STM 诱导发光测量, 如 Smolyaninov^[50] 在大气环境下研究了吸附在 $Au(111)$ 表面上的单层 $CuPc$ 分子的发光, 由于光子图的强度分布与分子膜的 STM 图像不吻合, 作者认为发光主要由隧道结中的金属表面的等离激元贡献; Poirier^[51] 利用超高真空 STM, 在部分氧化的硫醇/ $Au(111)$ 表面上进行了发光测量, 从得到的光子图上能够较清楚地分辨出已经氧化的硫醇相与未氧化的硫醇相, 从而证明了光子图可以用来分辨不同的有机分子, 但是作者并没有给出发光光谱信息; Touhari 等人^[52] 在大气环境中研究了吸附在被溴化物修饰的 $Ag(111)$ 表面上的青色素染料分子的聚合物的发光性质, 作者从不同偏压下的发光光谱上, 认为得到了来自分子的发光; Dong 等人^[53] 利用超高真空 STM, 激发吸附在 $Cu(100)$ 表面上的单层 H_2TBPP 卟啉分子, 根据发光光谱指出发光主要源于探针诱导的金属表面等离激元的辐射衰变, 并提及当扫描探针上吸附了 H_2TBPP 分子时, 发光光谱有可能表现出源于分子发光的迹象. 总之, 在 2002 年以前, 对于分子在隧道结发光中所起的作用, 实验报道比较杂乱, 认识上存在着很大争论: 究竟分子是仅起着间隔层的作用, 修饰隧道结的几何构型并进而影响表面等离激元模式, 还是能直接对发光做出贡献? 能否像 $Cu(111)$ 表面上的 Na 岛那样, 得到来自分立能级之间的跃迁发光?

直到 2002 年, Hoffmann 等人^[54] 测量了直接吸附在 $Cu(111)$ 表面上的 HBDC 分子的 STM 诱导发光, 根据得到的高分辨率的光子图和发光光谱(图 7), 他们指出直接吸附在金属表面上的分子不发光, 分子仅仅起到一个增大针尖与衬底间距的隔离层的作用, 并进而调制来自表面等离激元的发光. 最近, Zhang 等人^[55] 更进一步通过单分子操纵研究了分子构型与表面等离激元发光之间的关系, 通过改变几乎不发光的 CoOEP 分子的几何形状, 实现对表面等离激元发光强度的调制.

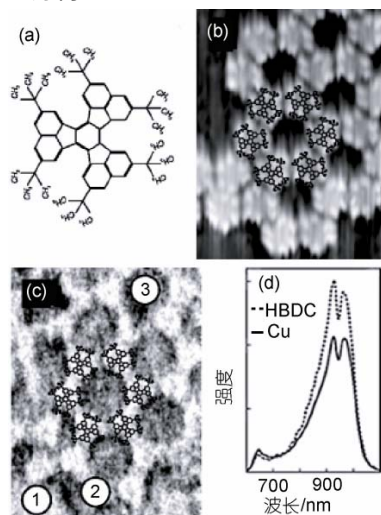


图7 HBDC 分子的结构图(a), STM 扫描图(b)以及对应的光子图(c)($V_t = 2.3$ V, $I_t = 0.4$ nA), (d)为在 $Cu(111)$ 表面上以及分子上所收集到的发光光谱^[54]

Hoffmann 等人^[54] 的实验结果表明, 如果分子直接吸附在金属表面上, 由于分子与金属之间有比较强的轨道杂化相互作用, 并常常伴随着分子与金属衬底之间的电荷转移, 处于激发态的分子很容易把能量传递给表面. 因而直接激发它们, 是很难得到来自分子的发光的. 这一工作启示我们, 要得到源于分子的发光, 就必须延长分子处于激发态的时间, 抑制或隔绝发光体与衬底之间的直接耦合作用, 而最有效和最直接的办法就是在分子和金属表面之间加入一个脱耦合层, 以削弱荧光淬灭作用.

沿着这条研究思路, 美国加州大学 Qiu 等人^[56] 利用氧化物薄膜作为脱耦合层, 首次成功地产生并检测到了来自单个 $ZnEtioI$ 分子阴离子的发光($LUMO+1 \rightarrow LUMO$), 如图 8 所示. 而 Dong 等人^[57] 利用底层分子作为间隔层, 也首次产生并检测到了清晰明确的来源于 H_2TBPP 中性卟啉分子 HOMO-LUMO 辐射跃

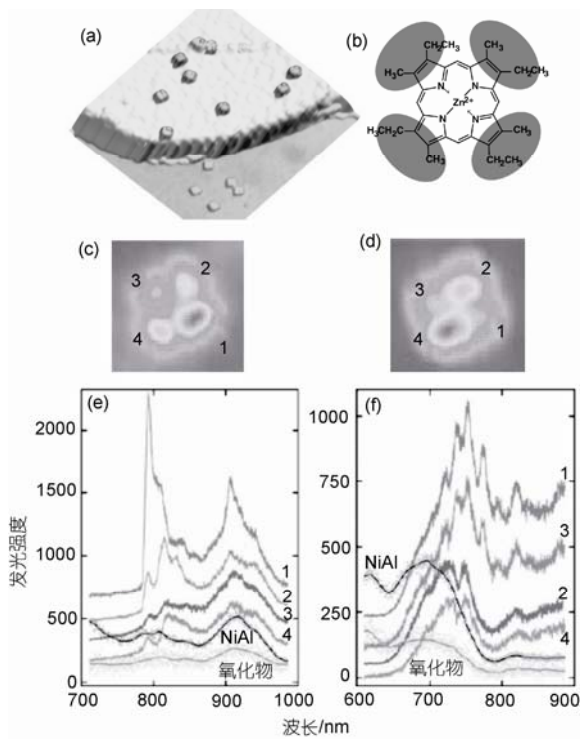


图 8

(a) 吸附在 NiAl 表面上以及 Al_2O_3 层上的 ZnEtioI 分子; (b) ZnEtioI 分子的结构图; (c) 和 (d) 分别为 A、B 两种能够发光的分子构型对应的 STM 扫描图像; (e) 和 (f) 分别对应 A、B 两种构型分子的发光光谱^[56]

迁的荧光(图 9), 同时观察到了双极性运作现象, 明确展示了 STM 诱导分子发光的可行性. 在 2005 年, Cavar 等人^[58]采用 NaCl 薄膜作为脱耦合层, 得到了多层 C_{60} 分子岛的荧光和磷光. 为了使电荷载流子局域在发光分子层上, Guo 等人^[59,60]还尝试采用 p-n 型的分子异质结的结构, 利用二萘嵌苯等 n 型分子作脱耦合层, p 型的卟啉分子作发光层, 也实现了来自中性卟啉分子的发光.

在 Dong 等人^[57]的实验中, 他们还观察到了一个奇异的上转换发光现象($h\nu > eV$), 即发射光子的能量比激发电子的能量还要高的现象. 这可能与振动态参与的多次电子泵浦发光有关. Uemura 等人^[61]在 Au(111) 表面上的 CuPc 分子膜上也观察到了上转换发光现象, 不过, 他们认为起因于 CuPc 分子发生三重态-三重态湮灭效应.

关于脱耦合层的作用问题, Zhang 等人^[62]最近利用短链硫醇分子隔开发光体与金属衬底之间的直接电荷转移, 采用瞬态光谱方法研究了不同的间隔层

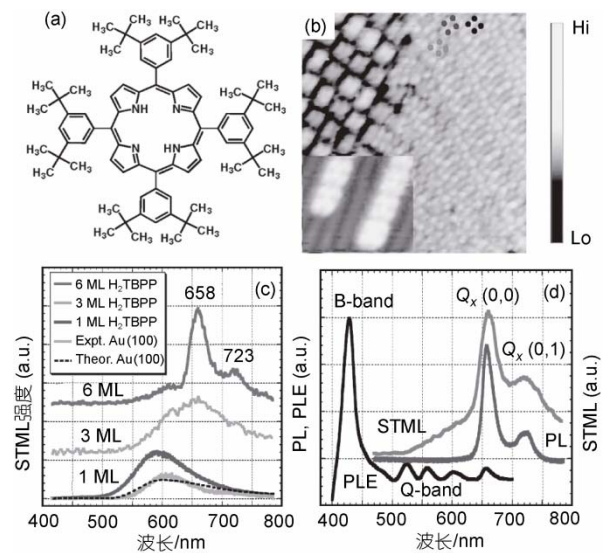


图 9

(a) H_2TBPP 分子的结构图; (b) H_2TBPP 分子膜的 STM 图像; (c) 从 H_2TBPP 分子层样品以及金表面得到的发光光谱; (d) STM 诱导发光光谱与光致发光光谱、光致激发光谱的比较^[57]

厚度对单层卟啉分子荧光衰变特性的影响. 通过选用不同碳链长度的硫醇分子, 作者较为精确地控制了发射荧光的卟啉分子与金衬底之间的间距, 然后根据发光光谱峰型特征以及分子发光寿命分析, 认为在隔绝了直接电荷转移导致的淬灭作用之后, 单层膜荧光分子的激发态有 3 种衰变途径: 一是分子单体本身的非辐射衰变, 对应的寿命组分最长; 二是通过聚合作用(aggregation)将能量经由 Forster 机制传递给周边的分子, 寿命居中; 三是激发态分子通过与其衬底内镜像电偶极矩相互作用, 把能量传递给金属衬底的等离激元. 最后一种衰变途径对应的寿命组分最短, 而且随间隔层厚度的减小而变快, 是引起荧光淬灭的主要根源. 另一方面, 该工作还表明, 即使只是插入一个 1 nm 长的硫醇链, 就可以观察到光致分子荧光, 展示了 STM 激发下产生分子发光的可能性.

虽然现在的研究结果已经初步实现了单分子尺度的发光, 但是相关的实验和理论报道还是很有限^[63-65]. 目前, STM 诱导分子发光的机制, 还是以电子注入式的机制为主, 即隧穿电子从电极(衬底或针尖)注入到分子的激发态, 然后分子通过辐射跃迁的方式衰变到基态(图 10). 这个机制看似简单, 但是对于分子的费米能级在双隧道结系统中的位置、激发与衰变机制的本质、隧穿电子激发的金属表面等离激元

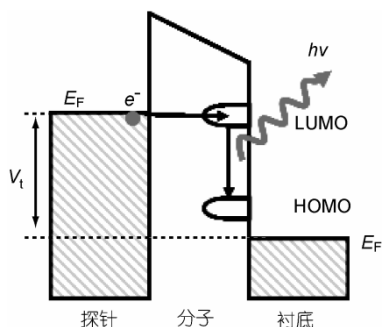


图 10 STM 诱导分子发光机制示意图

对分子发光的作用、上转换发光的机制, 以及发光是多光子发射还是单光子发射等问题, 还需要进一步的研究.

需要指出的是, 高聚物分子也可在STM诱导下发光, 并已在高聚物膜中得到验证^[66,67]. 碳纳米管置于微电极的电场中也会出现电致发光现象^[68,69], 但其发光特性会随着尺寸和形貌的变化而变化, 不像有机分子那样定义明确.

3 STM 诱导发光的理论研究

电致发光最早是在金属-氧化物-金属(MOM)这种三明治结构中被发现的, 当在两个金属电极之间加上一定偏压时, 会发出宽谱带的可见光^[15]. 这一现象被认为是从一个电极隧穿到另一电极的非弹性隧穿电子激发表面等离子激元, 而后表面等离子激元经由辐射衰变而发光. 当其中一个电极变成针尖时, 就演变成后来的STM诱导金属发光体系. 当STM针尖和金属表面之间加上偏压 V_t 时, 在隧穿区域($|V_t| < 4$ V), 非弹性隧穿电子会激发表面等离子激元, 又因为在这个区域针尖和金属表面非常接近(0.3~0.9 nm), 使得尖锐针尖顶部的局域化强电场与金属表面的自由电子发生电磁相互作用, 针尖和样品两个表面的电场相互诱导增强, 最终导致二者间的电磁场起伏大大增强, 产生很强的场增益效应, 并导致电磁辐射的发生. STM诱导金属表面发光的强度、峰形以及峰位取决于针尖与金属表面之间隧道结的几何结构以及金属表面与针尖的介电性质. 特别值得一提的是, 针尖的形状对发光特性有很大的影响.

STM诱导金属发光除了通过非弹性电子隧穿机制激发表面等离子激元发光外, 还有热电子注入、带间跃迁等机制, 但实验^[29]和理论计算^[70]都证明, 非弹性隧穿机制占主导地位. 对于这个过程的理论研究, 最早是1981年Rendell和Scalapino^[71]用球形模拟针尖

形状, 他们用一个局域的反对称的电荷分布

$$\rho(\vec{x}, \omega) = Q(\omega) [\delta(z-d) - \delta(z)] \frac{\delta(r)}{2\pi r}, \quad (3)$$

描述隧穿电子对表面等离激元的激发, 通过数值求解 Laplace 方程

$$\vec{\nabla} \cdot [\epsilon(\vec{x}, \omega) \vec{\nabla} \phi] = -4\pi\rho(\vec{x}, \omega), \quad (4)$$

并引入边界条件, 得到偶极项对电势的贡献

$$P(\omega) = Q(\omega) c \frac{8\epsilon^{(1)}(\omega)}{\epsilon^{(0)} + \epsilon^{(1)}(\omega)} \sum_{n=0}^{\infty} (n+1/2) \bar{B}_n \times \exp[-(n+1/2)\beta_0]. \quad (5)$$

他们指出, 随着针尖曲率半径的增大, 共振频率会红移, 同时偶极的强度会增大. 1991年, Johansson同样用球形模拟针尖形状并利用电动力学中的倒易原理, 计算出了远处的辐射场^[28,72]. 然而, 由于考虑到体系的尺寸和光波波长相比很小, 所以以前的理论计算都忽略了延迟效应. 1998年, Johansson^[73]考虑了延迟效应, 并计算比较了是否考虑延迟效应的光谱的差别. 计算表明, 对于W, Ir针尖, Au, Cu衬底的体系, 考虑和不考虑延迟效应的差别很小; 而对于Ag衬底, 差别比较大, 考虑延迟效应后峰位会有0.2~0.3 eV的红移, 而且峰宽会有所加宽. 为了使理论和实验有更好的吻合, 2000年Aizpurua^[74]用单页旋转双曲面来模拟针尖形状, 用边界电荷法计算了发光光谱, 并就针尖形状对光谱的影响做了分析.

以下针对 STM 激发金属表面等离激元的诸多理论计算方法做简要介绍和评述, 着重阐述探针诱导表面等离激元的辐射衰变机制, 并对该领域理论的发展趋势做出展望.

3.1 非弹性电子隧穿机制和热电子注入衰变机制

在偏压小于 3 V 的时候, 通常认为STM诱导金属发光有两种机制: 一种是非弹性电子隧穿激发金属表面等离激元, 后者随后辐射衰变发光, 非弹性过程发生在隧道结内; 另一种是热电子注入到样品后激发表面等离激元, 而后表面等离激元辐射衰变发光. Persson和Baratoff用球形渐近波来模拟针尖波函数, 用球形金属颗粒模拟金属样品, 并假设金属颗粒半径为 R , 分别对两种途径发光的量子效率做了计算^[70]. 图 11 给出了两种情况下辐射效率同金属颗粒半径 R 的关系. (a)过程为金属颗粒的偶极表面等离激元被非弹性电子隧穿激发(该几率为 P_{inel}), 随后辐射衰变发光(该几率为 P_{rad}), 这种机制发光的量子产率为 $\eta_{\text{inel}} =$

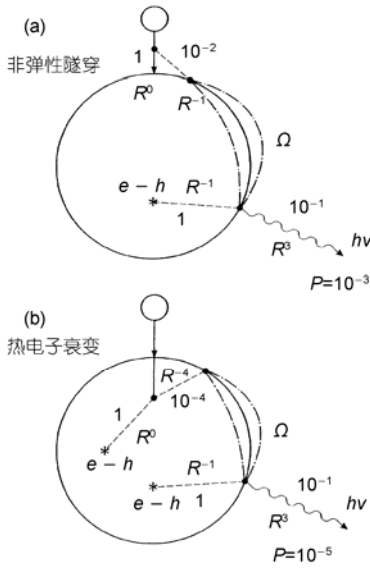


图 11 两种发光机制示意图^[70]

图中给出了各种衰变过程与 R 的关系以及当 $R \sim 20$ nm 时的分支比

$P_{\text{inel}}P_{\text{rad}} (\sim 4 \times 10^{-3})$; (b) 过程为金属颗粒的偶极表面等离子激元被注入的热电子在样品内激发(该几率为 P_{pl}), 随后辐射衰变发光(该几率为 P_{rad}), 这一机制发光的量子效率为 $\eta_{\text{hot}} = P_{\text{pl}}P_{\text{rad}} (\sim 6 \times 10^{-6})$.

通过计算可知, η_{inel} 大概为 η_{hot} 的 1000 倍, 所以它占绝对主导地位, 从而热电子注入衰变在发光过程中可以忽略.

3.2 理论模型和辐射功率的计算

STM 诱导发光的强度主要取决于非弹性隧穿引起的电流涨落程度和隧穿电子与局域电磁场的耦合强度. 1991 年, Johansson 等人^[28,72]采用球形针尖, 借助电动力学中的倒易原理来计算辐射场的大小. 电子从 STM 针尖的初态 $|i\rangle$ 隧穿到金属表面的末态 $|f\rangle$ 形成电流 $\vec{j}_{if}(\vec{r}', \omega)$, 将在远处产生电场 $\vec{E}_{if}(\vec{r}, \omega)$. 直接计算该电场很困难, 可以假设在远处放置一试探电流 $j_0 \delta(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\theta}$, 这个电流将在针尖处产生一个诱导电场 $\vec{E}_{\text{ind}}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$, 倒易原理认为

$$\int d^3 \vec{r}' \left[j_0 \delta(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\theta} \right] \cdot \vec{E}_{if}(\vec{r}, \omega) = \int d^3 \vec{r}' \vec{E}_{\text{ind}}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \cdot \vec{j}_{if}(\vec{r}', \omega), \quad (6)$$

而

$$\vec{E}_{\text{ind}}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \frac{i\omega}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{e^{ikr}}{r} G(\theta, \vec{r}', \omega) j_0 \hat{\theta}. \quad (7)$$

G 是局域场增强因子, 是在有针尖的情况下外界

假想电流源在针尖处激发的电场与无针尖时同一位置的电场的比值. 它反映了由于针尖的引入, 针尖电磁场和样品表面电磁相互作用使得针尖处的电场大大增强的程度.

把(7)式代入(6)式, 有

$$\vec{E}_{if}(\vec{r}, \omega) = \frac{i\omega}{4\pi\epsilon_0 c^2} \int d^3 r' G(\theta, \vec{r}', \omega) \vec{j}_{if}(\vec{r}', \omega), \quad (8)$$

从而可得到辐射功率的表达式^[72]

$$\frac{d^2 P}{d\Omega d(\hbar\omega)} = \frac{\omega^2}{4\pi^2 \epsilon_0 c^3} \sum_{i,f} \left| \int d^3 r' G(\theta, \vec{r}', \omega) \times \vec{j}_{if}(\vec{r}', \omega) \right|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega). \quad (9)$$

从这个表达式可以看出决定辐射功率的主要因素有两个: 电流密度 $\vec{j}_{if}$ 和局域场增强因子 G . 图 4 给出了实验和理论的计算结果. 从图中可知, 中间一行实验数据和下面的理论计算在峰位和峰位处的强度上都吻合得很好, 说明在小偏压下光谱是因为非弹性电子隧穿激发表面等离子激元辐射衰变发光. 发光的截止波长满足量子截止条件 $\lambda_c = hc/eV_b$.

为了使理论和实验能更好地吻合, Aizpurua 等人^[74,75]用单页旋转双曲面来模拟针尖形状, 图 12 给出了该几何构形. 该针尖的参数方程为

$$\begin{aligned} \rho(\mu) &= b \tan(\phi) \sinh(\mu), \\ z(\mu) &= h + b \cosh(\mu). \end{aligned} \quad (10)$$

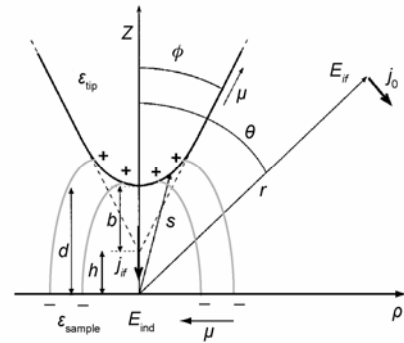


图 12 STM 构型的示意图及针尖参数的定义^[75]

针尖的曲率半径为

$$R = b \tan^2(\phi). \quad (11)$$

假设 $\vec{j}_{if}(\vec{r}', \omega)$ 是从针尖初态 $|i\rangle$ 隧穿到样品终态 $|f\rangle$ 的电子对电流的贡献, 则电流密度

$$\hat{z} \cdot \vec{j}_{if}(\vec{r}', \omega) = \frac{e}{i\hbar} \times \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial \psi_f^*}{\partial z'} \psi_i - \psi_f^* \frac{\partial \psi_i}{\partial z'} \right) (\vec{r}'), \quad (12)$$

式中 $\hat{z}$ 为垂直于样品表面的单位矢量, $E_{\beta} = E_f - E_i = -\hbar\omega$ 为初态和终态的能量差. 定义

$$M_{\beta}(z_0, \omega) \equiv \int d^2\vec{s}' \cdot \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial \psi_f^*}{\partial z'} \psi_i - \psi_f^* \frac{\partial \psi_i}{\partial z'} \right) (\vec{r}') \right]_{z'=z_0} \quad (13)$$

(8)式中 G 因子可以从横向积分中取出, 因为它在横向方向的衰减比电流在该方向的衰减要慢得多. 这样辐射功率可以表示为

$$\frac{d^2P}{d\Omega d(\hbar\omega)} = \frac{\alpha}{\hbar} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \sum_{i,f} \left| \int dz_0 M_{\beta}(z_0, \omega) \times G(\theta, z_0, \omega) \right|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega). \quad (14)$$

矩阵元 $M_{\beta}(z_0, \omega)$ 可以直接与在一定偏压 V_t 下的电流相联系:

$$I(z_0, \omega) = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{i,f} [f(E_i - eV_t) - f(E_f)] |M_{\beta}(z_0, \omega)|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega). \quad (15)$$

在 d 给定的情况下, 隧穿电流可以认为等于弹性隧穿的电流, 也就是 $\omega = 0$ 时的 I 值.

对 G 因子的求解, 作者采用了边界电荷的方法进行求解. 这个方法是用界面处的感应面电荷密度 $\sigma(\vec{s}, \omega)$ 的面积分来解 Poisson 方程的, 使用该方法可得到关于 $\sigma(\vec{s}, \omega)$ 的一个积分自治方程, 数值求解该方程可求出面电荷密度 $\sigma(\vec{s}, \omega)$, 从而可求出因为引入针尖而产生的诱导电场

$$-\nabla\varphi^{\text{ind}}(\vec{r}, \omega) = -\int \frac{(\vec{r} - \vec{s}')}{|\vec{r} - \vec{s}'|^3} \sigma(\vec{s}', \omega) d^2s', \quad (16)$$

以及场增益因子

$$G(z_0, \omega) = \frac{\hat{z} \cdot [\nabla\varphi^{\text{ext}}(\vec{r}, \omega) + \nabla\varphi^{\text{ind}}(\vec{r}, \omega)]}{\hat{z} \cdot [\nabla\varphi^{\text{ext}}(\vec{r}, \omega)]} \Big|_{z=z_0}. \quad (17)$$

根据以上辐射功率、电流密度和 G 因子的表达式, 我们就可以求得 STM 发光的理论光谱.

通过理论计算, 作者证实针尖几何形状对光谱有很大影响. 针尖几何形状不同, 针尖与金属表面之间的电磁相互作用就会相差很大, 导致相互诱导的表面等离激元的模式相差很远, 而这些模式决定了非弹性隧穿电子辐射衰变发出光子的最有可能的能量. 下面将比较在不同的针尖几何参数下光谱的差别, 从而讨论针尖的尖锐性(由参数 ϕ 体现)和针尖曲率(由参数 b/d 体现)对发射光谱的影响.

计算结果表明在其他条件相同时, 不同的针尖整体形状(ϕ)对光谱的峰位有很大的影响. 随着针尖变尖锐(ϕ 变小), 发光峰位会发生红移, 这是因为针尖越尖锐, 就越容易激发出更加局域的表面等离激元模式, 而这些模式正是能量比较低的模式, 但针尖整体形状的尖锐度对发光强度影响不大. 另一方面, 发光强度与探针最尖端部分的曲率大小有很大关系. 随着针尖变宽(b 变大), 光谱强度会变大, 这是因为针尖变宽, 针尖有效的隧穿面积将变大, 使得弹性隧穿电流 I_{elas} 大大增加. 但发光峰的位置基本不随针尖曲率 b/d 而发生变化. 不过, 在相同隧穿电流下, 随着 b/d 的增大, 峰的高度还是逐渐变小的. 也就是说针尖变钝, 会使得针尖和表面的局域场增强效应变弱.

对于针尖-金属衬底这样的体系, 由于该体系具有旋转对称性, 所以理论上所发出的光应该只有 p 偏振的, 而没有 s 偏振的. 但在实验上却能检测到 s 偏振的光辐射, 这是由样品表面的各向异性造成的, 如样品的粗糙度等等. 近年来, 磁性表面的性质越来越受到人们的重视, 通过对 STM 诱导磁性金属表面发光偏振的研究可以获得表面局域磁性的了解. 有研究人员通过理论计算 STM 诱导铁磁性金属 Co 表面等离激元发光来专门研究发射光谱的偏振度^[76]. 通过计算发现对于磁性金属表面, 金属介电张量的非零对角元是导致 s 偏振和 p 偏振都存在的主要原因.

3.3 含有脱耦合层和分子的隧道结发光理论

2003 年, Amemiya^[77]用矢量球面波展开的方法计算场增益因子 G , 用 Fresnel 公式计算外场, 考虑了介质层对发光的影响. 不过, 他在计算中假定了在有介质层和没有介质层时, 针尖和金属衬底之间的距离都是 1 nm 的不合理条件, 得出了介质层的插入总是会使发光得到增强这一与实验不符的结论. 最近, 我们将第一性原理计算和电动力学模型结合起来, 利用密度泛函理论(DFT)计算了有介质层时金属衬底延伸到真空中的电势, 并考虑了从针尖到金属衬底整个隧道结中的压降分布, 得到从针尖到金属衬底之间的精确的有效势, 然后进一步通过求解 Schrödinger 方程得到波函数, 求出与给定隧穿电流对应的真实的针尖与衬底之间的距离^[78]. 我们发现加入介质层会使得针尖和金属衬底之间的距离明显变大, 而发光强度会明显减小. 这主要是因为针尖和金属衬底之

间的距离增加,会导致针尖和金属样品之间的电磁相互作用减弱、场增益效应变小。同时,我们还发现介质层的引入对发光峰位基本没有影响。这些结论都与实验结果比较吻合。

在涉及隧道结分子偶极子发光的理论方面,2002年Mills^[79]采用在金属表面和针尖之间引入一个偶极振子的模型,计算整个隧道结体系的总的偶极矩大小,并得出偶极矩的引入会使得该体系总的有效偶极矩增强。这个增强效应是由引入的振荡偶极矩与金属样品-针尖的表面等离激元相互极化增强造成的,而且计算表明,垂直于表面的振荡偶极矩会使得这个增强效应很显著,而水平取向的振荡偶极矩的增强效应则不明显。最近,Buker和Kirczenow^[65]利用扩展的Hückel模型计算ZnEtIOI卟啉分子的电子结构,使用费米黄金公式计算了STM/ZnEtIOI/Al₂O₃体系的STM诱导分子发光的光谱,并与以前的实验结果作了对比,指出分子与衬底的相互作用方式对STM诱导分子发光的光谱有很大影响,不过这一模型没有考虑到隧道结等离激元的作用问题。总之,到目前为止,STM诱导金属表面分子发光的理论还不完善,将分子分立能级和针尖与金属表面之间场增益效应结合起来的理论计算还没有。未来的STM诱导分子发光理论将需要既考虑分子的分立能级电子态对隧穿矩阵元的贡献,同时又得考虑隧道结等离激元的场增益效应。

4 总结与展望

STM诱导发光是利用隧穿电子的高度局域化激发实现隧道结发光的研究,注重在原子分子水平,乃至量子水平上,从空间、能量、时间三个方面来对隧道结和界面处的光电现象进行高分辨表征和检测,能够提供隧道结中电子、激子、等离激元、声子和光子等基本量子之间的耦合与转化,以及各种光学跃迁与衰变的基本信息。该领域在纯金属和半导体表面上已经有大量的研究,光子图的分辨能力也在不断提高^[33],并对其发光机制也有比较好的理解。而对于隧道结分子发光,目前表现出STM诱导分子发光现象的体系还很少,报道比较有限。这其中的瓶颈问题是荧光淬灭效应。因此,如何通过脱耦合作用等光子态调控,协调局域等离激元与分子之间的耦合作用以及荧光淬灭效应之间的竞争,实现电子、空穴载流子的平衡注入、传输,并在特定的分子位置进行辐射复合,从而实现可控的高量子效率的电泵单分子发光将是未来研究的重要发展方向。此外,进一步发展高分辨扫描探针显微镜与高灵敏单光子检测之间的融合技术,特别是具有时间分辨的光谱测量和发射光子相关性测量技术,将有助于深入了解分子尺度上的电荷输运现象和光电转化动力学过程,洞察电子态和光子态调控的机制和规律,为有机光电器件的界面参数优化提供依据,并推动单分子科学、单分子光电子学以及纳米等离激元学的研究和发展。

参考文献

- 1 Feynman R. There's plenty of room at the bottom. *Eng Sci*, 1960, 23: 22—36
- 2 Binnig G, Rohrer H, Gerber C, et al. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl Phys Lett*, 1982, 40(2): 178—180[doi]
- 3 Binnig G, Rohrer H, Gerber C, et al. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys Rev Lett*, 1982, 49(1): 57—61[doi]
- 4 Gimzewski J K, Joachim C. Nanoscale science of single molecules using local probes. *Science*, 1999, 283(5408): 1683—1688[doi]
- 5 Eigler D M, Schweizer E K. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. *Nature*, 1990, 344(6266): 524—526[doi]
- 6 Heinrich A J, Lutz C P, Gupta J A, et al. Molecule cascades. *Science*, 2002, 298(5597): 1381—1387[doi]
- 7 Zhao A D, Li Q X, Chen L, et al. Controlling the Kondo effect of an adsorbed magnetic ion through its chemical bonding. *Science*, 2005, 309(5740): 1542—1544[doi]
- 8 Ho W. Single-molecule chemistry. *J Chem Phys*, 2002, 117(24): 11033—11061[doi]
- 9 Berndt R. Photon emission from the scanning tunneling microscope. In: Wiesendanger R, ed. *Scanning Probe Microscope*. Berlin: Springer, 1998. 97—134
- 10 Dong Z C, Ohgi T, Fujita D, et al. STM-induced photon emission from single molecules. In: Nejo H, ed. *Nanoelectrodynamics: Electrons and Electromagnetic Fields in Nanometer-scale Structure*. Berlin: Springer, 2003. 21—47
- 11 Berndt R, Schlittler R R, Gimzewski J K. Photon-emission scanning tunneling microscope. *J Vac Sci Tech B*, 1991, 9(2): 573—577[doi]
- 12 Suzuki Y, Minoda H, Yamamoto N. STM light emission from Ag/Si(111). *Surf Sci*, 1999, 438(1-3): 297—304[doi]
- 13 Nilius N, Corper A, Bozdech G, et al. Experiments on individual alumina-supported adatoms and clusters. *Prog Surf Sci*, 2001, 67(1-8):

- 99—121[doi]
- 14 Romero M J, van de Lagemaat J, Mora-Sero I, et al. Imaging of resonant quenching of surface plasmons by quantum dots. *Nano Lett*, 2006, 6(12): 2833—2837[doi]
- 15 Uehara Y, Kobayashi H, Siska P, et al. Vibration of H atomic chains on Ni(110) measured by scanning tunneling microscope (stm) light emission spectroscopy. *Surf Sci*, 2005, 587(1-2): 12—18[doi]
- 16 Sakurai M, Thirstrup C, Aono M. New aspects of light emission from STM. *Appl Phys A-Mater Sci Proc*, 2005, 80(6): 1153—1160[doi]
- 17 Tsuruoka T, Ushioda S. Optical characterization of individual semiconductor nanostructures using a scanning tunneling microscope. *J Electron Microsc*, 2004, 53(2): 169—175[doi]
- 18 Murashita T. Low-temperature tunneling electron luminescence microscopy using tip collection. *J Electron Microsc*, 1997, 46(3): 199—205
- 19 Fujita D, Onishi K, Niori N. Light emission induced by tunneling electrons from surface nanostructures observed by novel conductive and transparent probes. *Microsc Res Techniq*, 2004, 64(5-6): 403—414[doi]
- 20 Dong Z C, Kar A, Dorozhkin R, et al. Tunneling electron induced luminescence from monolayered Cu-TBP porphyrin molecules adsorbed on Cu(100). *Thin Solid Films*, 2003, 438: 262—267[doi]
- 21 Hoffmann G, Kroger J, Berndt R. Color imaging with a low temperature scanning tunneling microscope. *Rev Sci Instrum*, 2002, 73(2): 305—309[doi]
- 22 Gimzewski J K, Reihl B, Coombs J H, et al. Photon emission with the scanning tunneling microscope. *Z Phys B*, 1988, 72(4): 497—501[doi]
- 23 Lambe J, McCarthy S L. Light emission from inelastic electron tunneling. *Phys Rev Lett*, 1976, 37(14): 923—925[doi]
- 24 Barnes W L, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 2003, 424(6950): 824—830[doi]
- 25 Barnes W L. Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density. *J Mod Optic*, 1998, 45(4): 661—699
- 26 Paiella R. Tunable surface plasmons in coupled metallo-dielectric multiple layers for light-emission efficiency enhancement. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(11): 111104[doi]
- 27 Chen J, Shen N H, Cheng C, et al. Tunable resonance in surface-plasmon-polariton enhanced spontaneous emission using a denser dielectric cladding. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(5): 051916[doi]
- 28 Berndt R, Gimzewski J K, Johansson P. Inelastic tunneling excitation of tip-induced plasmon modes on noble-metal surfaces. *Phys Rev Lett*, 1991, 67(27): 3796—3799[doi]
- 29 Berndt R, Gimzewski J K. Isochromat spectroscopy of photons emitted from metal-surfaces in an STM. *Ann Phys-Berlin*, 1993, 2(2): 133—140[doi]
- 30 Berndt R, Gaisch R, Schneider W D, et al. Atomic-resolution in photon-emission induced by a scanning tunneling microscope. *Phys Rev Lett*, 1995, 74(1): 102—105[doi]
- 31 Uehara Y, Fujita T, Ushioda S. Scanning tunneling microscope light emission spectra of Au(110)-(2×1) with atomic spatial resolution. *Phys Rev Lett*, 1999, 83(12): 2445—2448[doi]
- 32 Hoffmann G, Maroutian T, Berndt R. Color view of atomic highs and lows in tunneling induced light emission. *Phys Rev Lett*, 2004, 93(7): 076102[doi]
- 33 Schull G, Becker M, Berndt R. Imaging confined electrons with plasmonic light. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(13): 136801[doi]
- 34 Nilius N, Ernst N, Freund H J. Photon emission spectroscopy of individual oxide-supported silver clusters in a scanning tunneling microscope. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(17): 3994—3997[doi]
- 35 Nazin G V, Qiu X H, Ho W. Atomic engineering of photon emission with a scanning tunneling microscope. *Phys Rev Lett*, 2003, 90(21): 216110[doi]
- 36 Hoffmann G, Kliewer J, Berndt R. Luminescence from metallic quantum wells in a scanning tunneling microscope. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(17): 176803[doi]
- 37 Hoffmann G, Berndt R, Johansson P. Two-electron photon emission from metallic quantum wells. *Phys Rev Lett*, 2003, 90(4): 046803[doi]
- 38 Abraham D L, Veider A, Schonenberger C, et al. Nanometer resolution in luminescence microscopy of iii-v heterostructures. *Appl Phys Lett*, 1990, 56(16): 1564—1566[doi]
- 39 Berndt R, Gimzewski J K. Injection luminescence from CdS (1120) studied with scanning tunneling microscopy. *Phys Rev B*, 1992, 45(24): 14095—14099[doi]
- 40 Alvarado S F, Renaud P, Abraham D L, et al. Luminescence in scanning tunneling microscopy on iii-v nanostructures. *J Vac Sci Tech B*, 1991, 9(2): 409—413[doi]
- 41 Tsuruoka T, Ohizumi Y, Ushioda S, et al. Light emission spectra of AlGaAs/GaAs multiquantum wells induced by scanning tunneling microscope. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(11): 1544—1546[doi]

- 42 Ushioda S. STM light-emission spectroscopy of Si surfaces. *Solid State Commun*, 1992, 84(1-2): 173—176[doi]
- 43 Dumas P, Gu M, Syrykh C, et al. Direct observation of individual nanometer-sized light-emitting structures on porous silicon surfaces. *EPL-Europhys Lett*, 1993, 23(3): 197—202[doi]
- 44 Gu M, Syrykh C, Halimaoui A, et al. Low-energy scanning cathodoluminescence spectroscopy and microscopy of porous silicon layers. *J Lumin*, 1993, 57(1-6): 315—319[doi]
- 45 Thirstrup C, Sakurai M, Stokbro K, et al. Visible light emission from atomic scale patterns fabricated by the scanning tunneling microscope. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(6): 1241—1244[doi]
- 46 Downes A, Welland M E. Photon emission from Si(111)-(7×7) induced by scanning tunneling microscopy: Atomic scale and material contrast. *Phys Rev Lett*, 1998, 81(9): 1857—1860[doi]
- 47 Sakurai M, Thirstrup C, Aono M. Optical selection rules in light emission from the scanning tunneling microscope. *Phys Rev Lett*, 2004, 93(4): 046102[doi]
- 48 Schmidt P, Berndt R, Vexler M I. Ultraviolet light emission from Si in a scanning tunneling microscope. *Phys Rev Lett*, 2007, 99(24): 246103[doi]
- 49 Berndt R, Gaisch R, Gimzewski J K, et al. Photon-emission at molecular resolution induced by a scanning tunneling microscope. *Science*, 1993, 262(5138): 1425—1427[doi]
- 50 Smolyaninov I I. Photon emission from a layer of copper phthalocyanine molecules on a gold (111) film surface induced by STM. *Surf Sci*, 1996, 364(1): 79—88[doi]
- 51 Poirier G E. Molecule-dependent quantum yield in photon emission scanning tunneling microscopy of mixed amphiphile monolayers on Au (111). *Phys Rev Lett*, 2001, 86(1): 83—86[doi]
- 52 Touhari F, Stoffels E J A J, Gerritsen J W, et al. Molecular spectroscopy of dye aggregates by scanning tunneling microscope induced light emission. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(4): 527—529[doi]
- 53 Dong Z C, Trifonov A S, Guo X L, et al. Tunneling electron induced photon emission from monolayered H₂TBP porphyrin molecules on Cu (100). *Surf Sci*, 2003, 532: 237—243[doi]
- 54 Hoffmann G, Libioulle L, Berndt R. Tunneling-induced luminescence from adsorbed organic molecules with submolecular lateral resolution. *Phys Rev B*, 2002, 65(21): 212107[doi]
- 55 Zhang Y, Tao X, Gao H Y, et al. Modulation of local plasmon mediated emission through molecular manipulation. *Phys Rev B*, 2009, 79(7): 075406[doi]
- 56 Qiu X H, Nazin G V, Ho W. Vibrationally resolved fluorescence excited with submolecular precision. *Science*, 2003, 299(5606): 542—546[doi]
- 57 Dong Z C, Guo X L, Trifonov A S, et al. Vibrationally resolved fluorescence from organic molecules near metal surfaces in a scanning tunneling microscope. *Phys Rev Lett*, 2004, 92(8): 086801[doi]
- 58 Cavar E, Blum M C, Pivetta M, et al. Fluorescence and phosphorescence from individual C₆₀ molecules excited by local electron tunneling. *Phys Rev Lett*, 2005, 95(19): 196102[doi]
- 59 Guo X L, Dong Z C, Trifonov A S, et al. Nanoscale organic electroluminescence from tunnel junctions. *Phys Rev B*, 2004, 70(23): 233204[doi]
- 60 Guo X L, Dong Z C, Trifonov A S, et al. Tunneling-electron-induced molecular luminescence from a nanoscale layer of organic molecules on metal substrates. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(6): 969—971[doi]
- 61 Uemura T, Furumoto M, Nakano T, et al. Local-plasmon-enhanced up-conversion fluorescence from copper phthalocyanine. *Chem Phys Lett*, 2007, 448(4-6): 232—236[doi]
- 62 Zhang X L, Chen L G, Lv P, et al. Fluorescence decay of quasimonolayered porphyrins near a metal surface separated by short-chain alkanethiols. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(22): 125419
- 63 Michael G, Abraham N. Current-induced light emission and light-induced current in molecular-tunneling junctions. *Phys Rev Lett*, 2005, 95(20): 206802[doi]
- 64 Upendra H, Jeremy B M, Shaul M. Many-body theory of current-induced fluorescence in molecular junctions. *Phys Rev B*, 2006, 73(7): 075211[doi]
- 65 Buker J, Kirczenow G. Understanding the electroluminescence emitted by single molecules in scanning tunneling microscopy experiments. *Phys Rev B*, 2008, 78(12): 125107[doi]
- 66 Alvarado S F, Riess W, Seidler P F, et al. STM-induced luminescence study of poly(p-phenylenevinylene) by conversion under ultraclean conditions. *Phys Rev B*, 1997, 56(3): 1269—1278[doi]
- 67 Lidzey D G, Bradley D D C, Alvarado S F, et al. Electroluminescence in polymer films. *Nature*, 1997, 386(6621): 135—135[doi]

- 68 Misewich J A, Martel R, Avouris P, et al. Electrically induced optical emission from a carbon nanotube FET. *Science*, 2003, 300(5620): 783—786[[doi](#)]
- 69 Uemura T, Yamaguchi S, Akai-Kasaya M, et al. Tunneling-current-induced light emission from individual carbon nanotubes. *Surf Sci*, 2006, 600(3): L15—L19[[doi](#)]
- 70 Persson B N J, Baratoff A. Theory of photon-emission in electron-tunneling to metallic particles. *Phys Rev Lett*, 1992, 68(21): 3224—3227[[doi](#)]
- 71 Rendell R W, Scalapino D J. Surface plasmons confined by microstructures on tunnel junctions. *Phys Rev B*, 1981, 24(6): 3276—3294[[doi](#)]
- 72 Johansson P, Monreal R, Apell P. Theory for light-emission from a scanning tunneling microscope. *Phys Rev B*, 1990, 42(14): 9210—9213[[doi](#)]
- 73 Johansson P. Light emission from a scanning tunneling microscope: Fully retarded calculation. *Phys Rev B*, 1998, 58(16): 10823[[doi](#)]
- 74 Aizpurua J, Apell S P, Berndt R. Role of tip shape in light emission from the scanning tunneling microscope. *Phys Rev B*, 2000, 62(3): 2065—2073[[doi](#)]
- 75 Aizpurua J, Hoffmann G, Apell S P, et al. Electromagnetic coupling on an atomic scale. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(15): 156803[[doi](#)]
- 76 Majlis N, Yeyati A L, Flores F, et al. Theory of circular dichroism in photon STM experiments on magnetic samples. *Phys Rev B*, 1995, 52(17): 12505[[doi](#)]
- 77 Amemiya K. Light emission induced by a scanning tunnel microscope from a doubly layered substrate. *Phys Rev B*, 2003, 67(7): 075409[[doi](#)]
- 78 Tao X, Dong Z C, Yang J L, et al. Influence of a dielectric layer on photon emission induced by a scanning tunneling microscope. *J Chem Phys*, 2009, 130(8): 084706[[doi](#)]
- 79 Mills D L. Theory of STM-induced enhancement of dynamic dipole moments on crystal surfaces. *Phys Rev B*, 2002, 65(12): 125419[[doi](#)]

Progress in scanning tunneling microscope induced luminescence

DONG ZhenChao, ZHANG Yang, TAO Xing, YANG JinLong & HOU JianGuo

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

A scanning tunneling microscope (STM) is capable of more than just observing and manipulating the nanoworld with atomic resolution, the tunneling current can also be used as a local source of excitation to produce light from the junction, the so-called STM induced luminescence (STML), which can provide additional information on local electromagnetic properties pertaining to the decay of various excitations. In this review, we intend to provide an overview on the past history, current status, and future direction of the STML field. After a short introduction on the photon collection and detection techniques, a brief summary is presented about the major progress on the STML from metal and semiconductor surfaces. We then provide a detailed description on STM induced molecular luminescence, a field now receiving great attention and capable of offering various prospects in single molecular science, single molecular optoelectronics, and nanoplasmonics. Theoretical studies on the mechanism of STM induced luminescence were also briefly addressed.

scanning tunneling microscope, tunneling, electroluminescence, photon emission, surface plasmon, single molecular optoelectronics