

超快时间分辨光电子显微镜技术及应用*

杨京寰^{1,2} 杨宏^{1,2,†} 龚旗煌^{1,2,3}

(1 北京大学物理学院 人工微结构和介观物理国家重点实验室 北京 100871)

(2 山西大学 极端光学科学协同创新中心 太原 030006)

(3 北京大学 量子物质科学协同创新中心 北京 100871)

2017-10-05 收到

† email: hongyang@pku.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20171201

Ultrafast time-resolved photoemission electron microscopy and its applications

YANG Jing-Huan^{1,2} YANG Hong^{1,2,†} GONG Qi-Huang^{1,2,3}

(1 State Key Laboratory for Mesoscopic Physics, Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

(2 Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(3 Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Peking University, Beijing 100871, China)

摘要 光电子显微镜是一种基于光电效应的电子显微镜, 利用样品不同空间位置光电子产量的差异作为图像衬度进行投影成像。其成像速度快、空间分辨率高、探测无损伤等特点和优势, 在表面科学、表面等离子激元学、半导体学等学科有着广泛应用。另外, 结合超快光泵浦探测技术为光电子显微镜提供了高时间分辨能力, 特别适用于高时空分辨的动力学过程研究。时间分辨光电子显微镜是具备多维度直观测量的技术方法, 为研究人员开辟了新的道路。文章首先简要回顾电子显微成像技术的发展, 然后介绍在表面等离子激元学和半导体物理领域中应用光电子显微镜的最新进展, 最后介绍北京大学最近建设的超快光电子显微镜系统和相关研究工作及展望。

关键词 光电子显微镜, 泵浦探测技术, 表面等离子激元, 超快电子输运

Abstract Photoemission electron microscopy (PEEM) is a type of electron microscopy based on the photoelectric effect, in which the difference of photoemission yield in space is used as the image contrast. Owing to its outstanding features such as high speed imaging, ultra-high spatial resolution and nondestructive measurement, extensive applications of PEEM have been reported in surface physics, surface plasmonics and semiconductor science. In addition, ultrafast pump and probe techniques provide sufficient time resolution for kinetic studies with high spatiotemporal resolution. PEEM with multidimensional and intuitive measuring methods has opened up new venues for researchers. In this paper we first review the development of microscopic imaging and current progress in the application of PEEM to surface plasmonics and semiconductor science. We then describe the femtosecond-time resolved PEEM system and relevant research in Peking University, followed by a discussion of future prospects.

Keywords photoemission electron microscopy, pump and probe technique, surface plasmon, ultrafast electron transport

* 国家自然科学基金(批准号: 11527901)资助项目

1 晚到的电子显微镜

20世纪20年代末,电子物理世界发生了两个重要事件:(1)戴维森(Davisson)和革末(Germer)实验上利用低速电子入射镍晶体,得到电子衍射图案,从而直接证实了德布罗意的波粒二象性理论;(2)布什(Busch)发表了有关磁聚焦的论文,指出电子束通过轴对称电磁场时可以聚焦,类似于透镜对光场的聚焦作用。这两个重要事件为电子显微镜的出现做好了理论准备,但是电子显微镜并没有立即到来。反而在阴极射线示波管研究工作上,鲁斯卡(Ruska)和克诺尔(Knoll)在电子成像方面有了突破^[1],他们利用磁透镜装置实现了对热离子阴极的成像。因此,鲁斯卡和克诺尔的工作被认为是透射电子显微镜的原型。同时,通用电力公司的布吕克(Brüche)和约翰逊(Johannson)在非真空下利用低能电子在轴对称电场下也实现了对阴极的成像^[2]。而布吕克和约翰逊的工作则被认为是表面电子显微镜的开始。

2 现代显微成像技术

为了探究纳米世界,很多研究者致力于发展高空间分辨能力的成像技术。人们提出两种主要途径解决成像过程中阿贝衍射极限问题:(1)减小探测波长:对于光子而言,由于透镜等光学元件

的限制,极紫外光子的应用较为困难。而对于电子而言,其拥有相对于光子更短的波长,因此电子显微镜拥有更高的成像空间分辨能力;(2)采用近场探测技术:基于倏逝场垂直于样品表面方向快速衰减的特点,通过探测局域倏逝场的方式来提高分辨能力。例如扫描近场光学显微镜(SNOM)将光学显微镜的空间分辨率提高到几十纳米量级。

由于电子显微镜成像在空间分辨上的突出优势,已经被广泛应用于不同研究领域。根据探测信号电子显微镜分成几类^[3]:图1(a)中,扫描透射电子显微镜(STEM)探测透过电子,在样品结构成像基础上可以集成电子能量损失谱(EELS),将空间信息和能谱分辨有机结合;图1(b)中,扫描电子显微镜(SEM)探测二次电子(SEE)对样品形貌进行成像。这两种电子显微镜中入射电子能量很高,使得大量价带电子激发至导带,利用这些导带电子与空穴复合后所产生的光子可以对样品阴极发光(CL)谱分析;图1(c)中,光电子显微镜(PEEM)则是探测光发射电子,利用光子激发的特性,可以对结构表面形貌、组分差异等进行探测。除此之外,基于多光子光电发射过程还能对光场模式进行成像,这就大大拓宽了光电子显微镜的应用范围。

3 光电子显微镜介绍

光电子显微镜是一种基于光电效应的对样品表面的光电子发射分布进行成像的电子显微镜。

在此,我们简要介绍光电子显微镜的发展过程。首先,早期简单的发射显微镜是由静电三极管物镜(双电极和样品)、微通道板(MCP)、荧光屏探测器和一个样品操纵台组成的^[4]。为了进一步完善发射显微镜,在改进版本中将三极管物镜换成四极管物镜(3个电极和样品),同时加入投影镜来实现成像的放大。为了校正轴向像散,在物镜上装备像散校正装置来提高成像质量^[5]。上面描述的装置只能在有限放大倍率下对样品进行真实空间成像,如果在物镜与投影镜之间加入中间

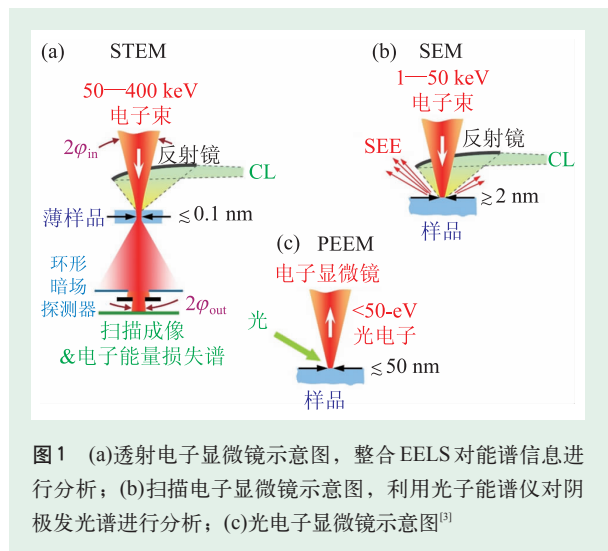


图1 (a)透射电子显微镜示意图,整合EELS对能谱信息进行分析;(b)扫描电子显微镜示意图,利用光子能谱仪对阴极发光谱进行分析;(c)光电子显微镜示意图^[3]

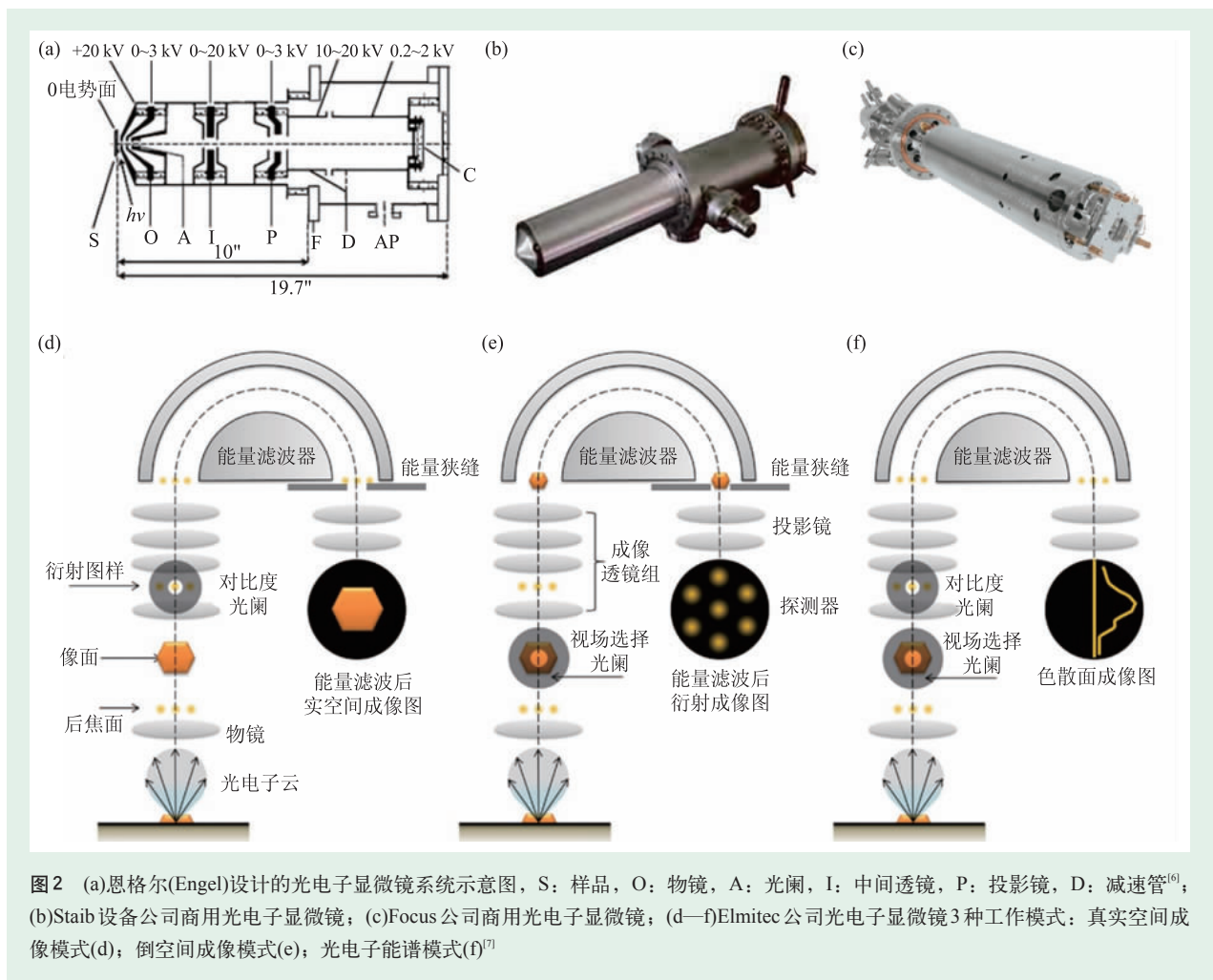


图2 (a)恩格尔(Engel)设计的光电子显微镜系统示意图, S: 样品, O: 物镜, A: 光阑, I: 中间透镜, P: 投影镜, D: 减速管^[6]; (b)Staib设备公司商用光电子显微镜; (c)Focus公司商用光电子显微镜; (d—f)Elmitec公司光电子显微镜3种工作模式: 真实空间成像模式(d); 倒空间成像模式(e); 光电子能谱模式(f)^[7]

透镜, 这个中间透镜可以将物镜的后焦面成像到投影镜的物面, 从而对倒空间电子衍射图样进行成像。恩格尔(Engel)设计的光电子显微镜系统(图2(a))就是基于这种三透镜系统^[6], 样品与显微镜之间加载20 kV高压, 一个固定孔径用来限制能量超过2 eV的电子发射角度。当电子经过投影镜后将减速到2 keV来优化微通道板的灵敏度。这套系统可以实现400 μm视场下最高100 nm的空间分辨率, 也是Staib设备公司的商用光电子显微镜(图2(b))的前身。另一种静电三透镜系统是Grzelakowski基于静电低能电子显微镜(LEEM)发展而来, 之后被Focus公司改进为IS-PEEM商用光电子显微镜(图2(c))。这种系统的样品架集成了四极管阴极透镜(IS), 物镜像面有一个连续可调光阑用来选择成像区域, 放大倍率利用中间透镜在20倍到7200倍之间调节, 同时视场可从直径

2.5 μm调节到1800 μm, 最后通过微通道板(MCP)和YAG闪耀晶体实现图像探测。Elmitec公司则是结合电子能量分析仪在真实空间(图2(d))和倒空间(图2(e))成像的基础上实现光电子的能量分析(图2(f)), 这在表面科学研究方面有着很广泛的应用^[7]。

光电子显微镜的实空间成像模式存在不同的图像衬度机制。最基本的有如下两种: (1)几何衬度: 样品表面不同形貌会使得光电子出射方向发生变化, 从而导致被探测到的电子发射量在空间分布上存在差异^[8]; (2)功函数/电子态密度衬度: 对于特定能量的光子, 不同材料的功函数或电子态密度的差异也会引起电子发射量的差异^[9-11]。此外, 还有元素衬度、磁畴衬度以及近场强度衬度等。对于线性光电子发射来说, 入射光子的能量需要大于材料的功函数。因此通常光电子显微

镜的激发光源是紫外光或者X射线，相应的光电子显微镜也被叫作UV-PEEM或者X-PEEM。近年来基于超快激光的光电子显微镜(Laser-PEEM)的迅速发展，使得PEEM在一定条件下也研究非线性光电子发射过程，特别是对多光子光电发射进行成像^[12-14]。

4 超快光电子显微镜的应用

基于特殊的成像机制，光电子显微镜被广泛用来探测表面形貌、化学反应、薄膜生长等^[15-19]。特别是随着近年纳米制备技术和材料学的发展，光电子显微镜已经被应用到表面等离子激光学^[12-14, 20-30]和半导体学中^[31, 32]。飞秒激光泵浦探测技术与光电子显微技术的结合，为极端时空分辨测量提供了新途径。

4.1 表面等离子激元模式研究

表面等离子激元模式：当外界光场入射到金属与介质交界面时，金属表面电子发生集体震荡，将光场束缚在金属表面纳米尺度范围内形成一种近场能量增强的电磁模式^[33]。这种局域增强的电磁模式也将大大促进光电发射中的多光子发射过程。这样不同位置光强的差异将成为空间上光电子产率的差异，从而对表面等离子激元模式进行成像^[27]。

2005年，德国G. Schonhense和M. Kreiter等人利用PEEM实现了银月牙形结构(图3(c))的局域表面等离子激元模式成像^[12]。从UV-PEEM(图3(a))和Laser-PEEM(图3(b))得到的图像中可以看到，当UV光照射到样品表面时，由于单个光子能量

较高，结构表面电子吸收一个光子后都能逸出样品表面，因此UV-PEEM可以对样品结构形貌进行成像。而当400 nm激光照射到样品表面时，单个光子能量无法使电子逸出样品表面，由于上述介绍的多光子光电发射的特性，等离子激元模式将大大促进多光子光电发射过程，Laser-PEEM可以对结构的表面等离子激元模式进行成像。从图3(b)中可以看到，对于月牙形结构，表面等离子激元模式主要局域在尖端缺口处。对于复杂结构的局域表面等离子激元模式，日本北海道大学Misawa课题组利用激光频谱扫描技术对不同波长激发下石碑结构的模式进行成像并获得对应的近场强度曲线^[29](图3(d))。从PEEM成像图可以看到

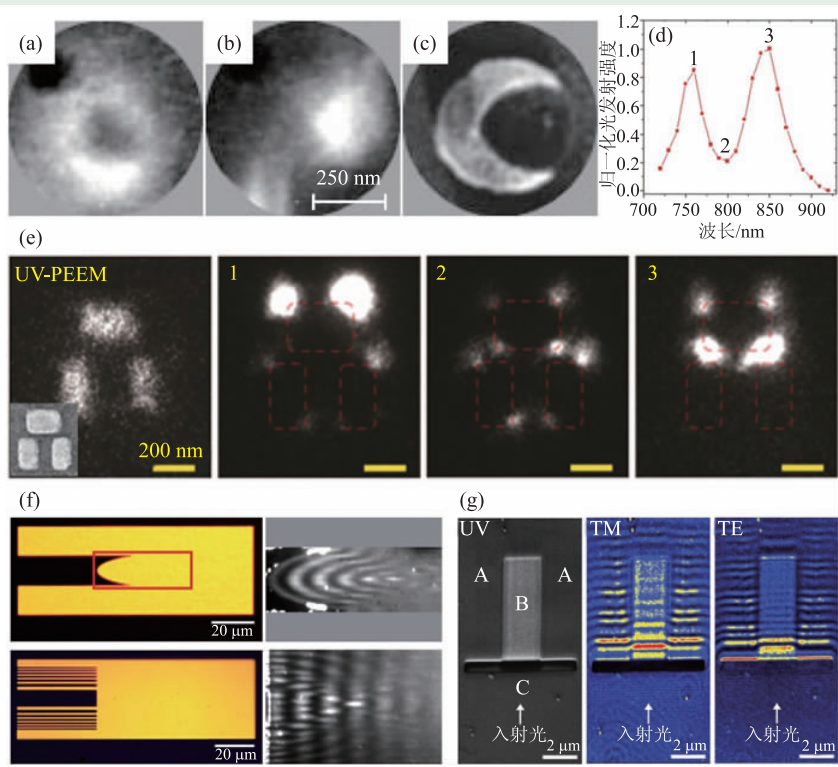


图3 (a)UV-PEEM拍摄的银月牙形结构；(b)Laser-PEEM拍摄的银月牙形结构；(c)SEM拍摄的银月牙形结构^[12]；(d)PEEM获得的石碑结构近场强度曲线；(e)UV-PEEM拍摄的石碑结构(插图是石碑结构的SEM图)和不同波长激光照射下的局域表面等离子激元模式分布，1—3对应(d)中相应的波长^[29]；(f)椭圆型(非涅尔型)聚焦结构与其支持的非局域表面等离子激元模式分布^[23]；(g)UV-PEEM和Laser-PEEM(TM/TE)拍摄的ITO薄膜结构形貌和支持的光子波导模式^[34]

(图3(e)), 不同波长对应于不同的局域表面等离激元模式分布。这些分布的强度信息又反映在近场强度曲线上, 从而为模式分析提供了近场频谱的手段。此外, 除了局域表面等离激元模式, PEEM 也被运用于非局域表面等离激元模式^[23](图3(f))和ITO中波导模式^[34](图3(g))的成像中, 这都将帮助实验者更加直观了解模式分布特性。

4.2 表面等离激元超快动力学研究

飞秒激光泵浦探测技术的引入让表面等离激元模式超快动力学研究成为可能。2005年, 美国匹兹堡大学 Petek 课题组利用 PEEM 对银光栅上表面粗糙结构支持的局域表面等离激元热点进行成像^[13], 并结合泵浦探测技术对表面等离激元模式亚飞秒动力学过程进行研究(图4(a))。对于其动力学过程的研究, 这里可以大致分为三个不同阶段, 第一阶段: 当泵浦光与探测光脉冲重叠时, 外界光场驱动不同粗糙结构支持的局域表面等离激元模式按照激光载频振动; 第二阶段: 当泵浦光和探测光脉冲分开后, 不同热点模式拥有各自不同的振动频率, 因此各个热点振动过程不再同步; 第三阶段: 当两个脉冲延迟足够大时, 各个模式将呈指数型衰减。这种结合泵浦探测技术的时间分辨光电显微镜(TR-PEEM)开辟了时域研究的新维度。除了局域表面等离激元模式之外, Petek 课题组又对传播的表面等离激元模式进行成像并研究其演化过程(图4(c))^[14]。但是由于外场与表面等离

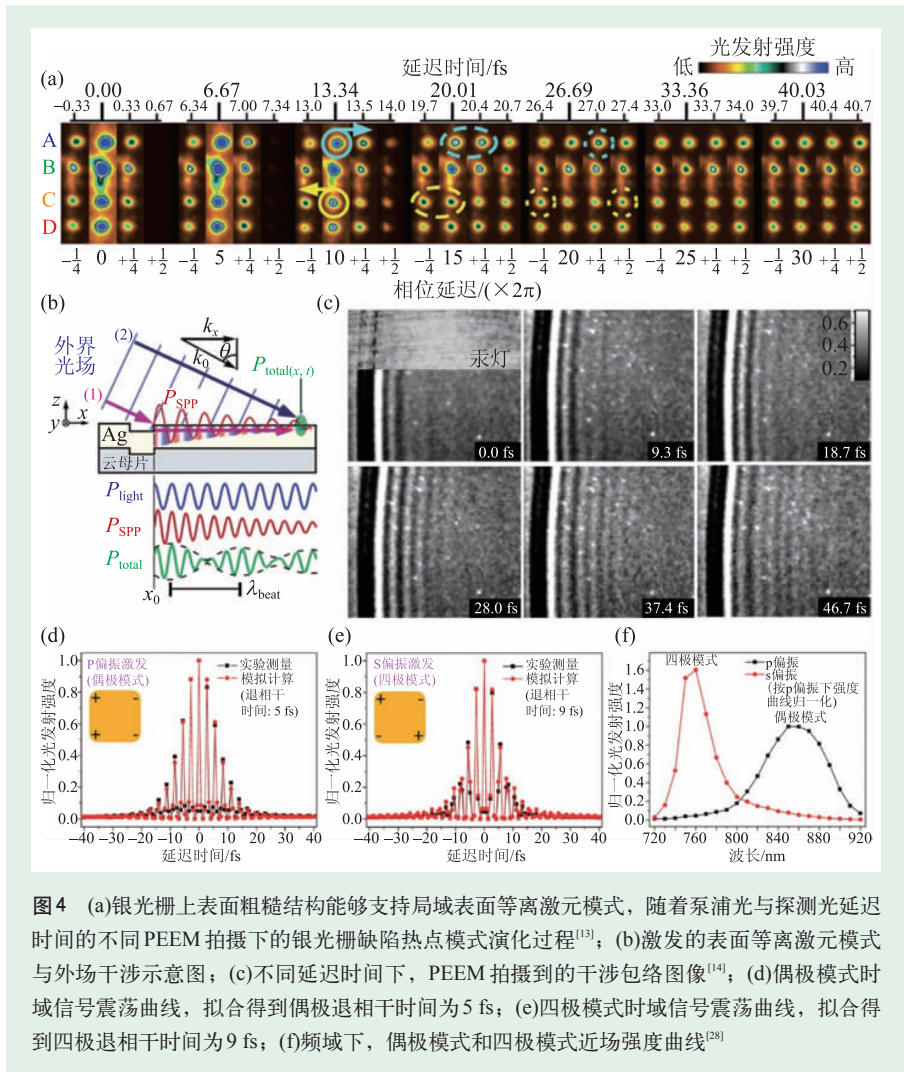


图4 (a)银光栅上表面粗糙结构能够支持局域表面等离激元模式, 随着泵浦光与探测光延迟时间的不同PEEM拍摄下的银光栅缺陷热点模式演化过程^[13]; (b)激发的表面等离激元模式与外场干涉示意图; (c)不同延迟时间下, PEEM拍摄到的干涉包络图像^[14]; (d)偶极模式时域信号震荡曲线, 拟合得到偶极退相干时间为5 fs; (e)四极模式时域信号震荡曲线, 拟合得到四极退相干时间为9 fs; (f)频域下, 偶极模式和四极模式近场强度曲线^[28]

激元模式干涉作用(图4(b)), PEEM并没有真正意义上做到对传播的表面等离激元模式进行成像, 而是记录下了干涉场包络。而这个包络又分为两个部分, 靠近狭缝附近稳定场的存在是由于泵浦光产生的表面等离激元模式与其本身发生干涉形成(自干涉场); 远离狭缝的干涉场, 则是泵浦光产生的表面等离激元模式与探测光干涉形成。从PEEM记录下的干涉场演化过程可以看出, 稳定场并不随延迟时间变化而变化, 而远离狭缝的干涉场随着延迟时间增加而向右传播。2016年, Misawa 课题组又基于这种时间分辨光电显微镜分别测得局域表面等离激元在斜入射下, 偶极模式(图4(d))和四极模式(图4(e))的退相干时间^[28]。从拟合结果可以看到, 由于四极模式相对于偶极

模式具有更小的辐射损耗，其退相干时间也更长(9 fs)，而偶极模式的退相干时间只有5 fs。类似的，他们利用一台波长可调谐激光器对局域表面等离子激元模式频域性质进行研究。从获得的频域近场强度曲线(图4(f))，可以看到四极模式相对于偶极模式而言具有更窄的线宽，这一性质与时域退相干时间一致。因此，在结合时域与频域测量后，更为完整地研究了局域表面等离子激元的近场性质。

近年来，随着传播表面等离子激元轨道角动量概念的兴起^[21, 25]，G. Spektor等人利用PEEM对这种金膜结构支持的表面等离子激元涡旋模式进行时空研究(图5)^[26]。基于双光子光电发射过程的特性，首先图5(b)中泵浦光激发结构支持的表面等离子激元涡旋模式，然后图5(c)中当探测光照射到样品表面后，将与传播的表面等离子激元模式发生干涉从而激发出电子，这些电子被PEEM接收进行成像。由于探测光垂直照射的缘故，探测光与泵浦光激发的表面等离子激元干涉并不会形成一个新的干涉包络，因此这里PEEM记录下的图案能够反映表面等离子激元波前形貌。根据泵浦光与探测光之间延迟时间的不同，PEEM可以记录下表面等离子激元涡旋模式形成(图5(d))、干涉(图5(e))

和衰退(图5(f))的整个过程。这种更为直观的模式表征手段，将在实验上进一步推动表面等离子激元的研究。

基于对表面等离子激元模式实时成像的特点，再结合上频谱扫描、泵浦探测等手段，我们可以看到，PEEM已经成为研究表面等离子激元模式尤为突出的手段。

4.3 电子输运超快过程研究

近半个世纪科技的飞跃得益于半导体设备的井喷式发展，例如晶体管、二极管、太阳能电池等等。这些设备的核心都在于半导体中的电子输运过程，如果能更直观的进行探测，这将帮助人类更深入地了解其中的奥秘。

2014年，东京理工大学Fukumoto等人利用时间分辨的光电子显微镜记录了GaAs中电子在外界偏压下的漂移过程^[31]。为了匹配材料的能带结构(图6(a))，多色泵浦探测技术(图6(b))被用来实现电子的激发和探测。2.4 eV的泵浦光将电子从GaAs的价带激发到导带上；导带的电子有的会向价带弛豫，有的在外界偏压的作用下发生定向移动；在一段延迟时间 Δt 之后，4.8 eV的探测光将导带上的电子打出样品表面，从而被PEEM收集。从图6(c)中可以看到，不同的延迟时间 Δt 对应着PEEM记录的电子空间位置的不同，通过数据拟合出不同延迟时间所对应的电子分布位置，这些信息反映了电子在一定的外界偏压下的漂移速度。因此，PEEM可以直接对半导体中电子的漂移进行成像，这种更形象直观的探测方式将在半导体学中有更广泛的应用。

2016年，冲绳理工大学M. Man等人进一步利用多色泵浦探测技术对半导体异质结中电子输运过程进行成像，实验结果清晰展示了电子在不同半导体之间自发转移的过程^[32]。从GaAs和InSe材料的能

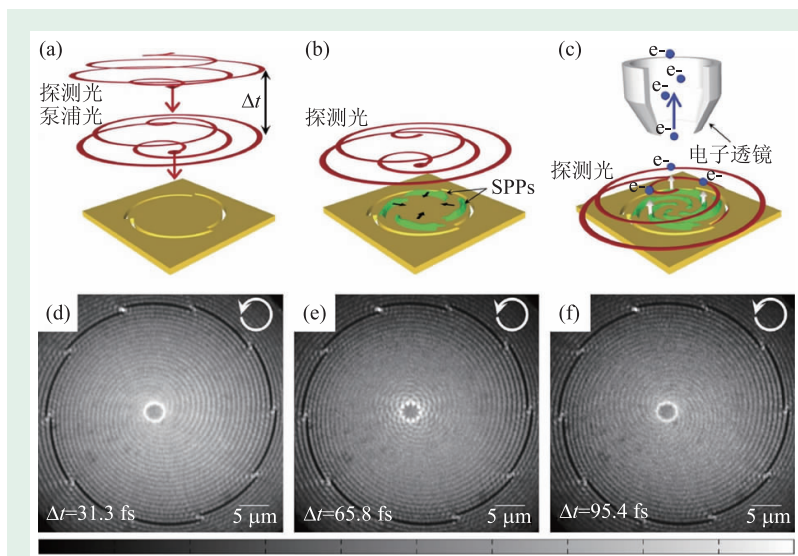


图5 (a)泵浦探测技术示意图；(b)泵浦光激发出结构表面等离子激元模式；(c)探测光与表面等离子激元干涉打出电子；(d)PEEM记录下的表面等离子激元涡旋模式的形成；(e)PEEM记录下的表面等离子激元涡旋模式的干涉；(f)PEEM记录下的表面等离子激元涡旋模式的衰退^[26]

级图(图7(a))可以看到,当1.55 eV泵浦光将两种材料价带电子同时激发到导带时,由于两种材料导带之间存在能量差,GaAs导带上电子将自发的向InSe导带上转移(图7(b))。同样是在一段延迟时间 Δt 之后,利用4.66 eV的探测光将导带上的电子打出样品表面。不同的延迟时间 Δt 对应着空间上光电子产量的不同,这些光电子产量的变化又体现了电子在两种材料之间的转移过程(图7(c))。半导体异质结中电子运输的研究将帮助研究者们更好地深入了解太阳能电池、二维材料或者其他半导体器件的物理机制。

在研究表面等离子激元模式时,光场激发表面等离子激元模式,最终利用光电子产量的不同来实现对光场的表征;在研究电子运输过程时,利用光子激发电子,这些电子产量的不同直接显示了原本电子的特征。基于光电效应的光电子显微镜把光子与电子紧密关联起来,这也进一步拓宽了光电子显微镜的研究领域。

5 北京大学的工作

近期,在国家基金委重大科学研究仪器项目支持下,北京大学开展了超快光电子显微镜系统建设和研究工作^[30]。并与北海道大学 Misawa 课题组开展合作研究。利用PEEM具有正入射和斜入射两个照明窗口,我们对纳米圆盘(图8(c))支持的

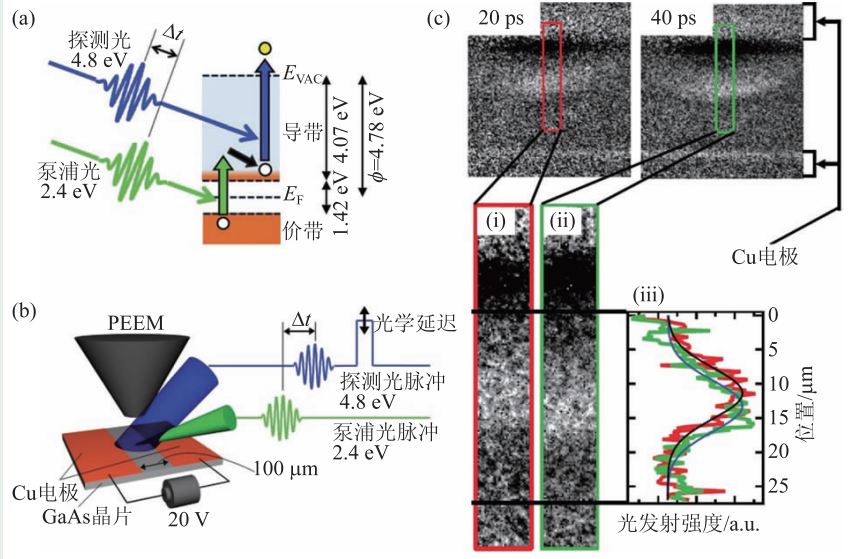


图6 (a)GaAs能带示意图;(b)实验装置示意图;(c)不同延迟时间下PEEM拍摄到的电子位置图;(i)20 ps延迟时间下,PEEM拍摄到的电子空间位置;(ii)40 ps延迟时间下,PEEM拍摄到的电子空间位置;(iii)通过拟合电子强度包络,获得的电子位置信息^[31]

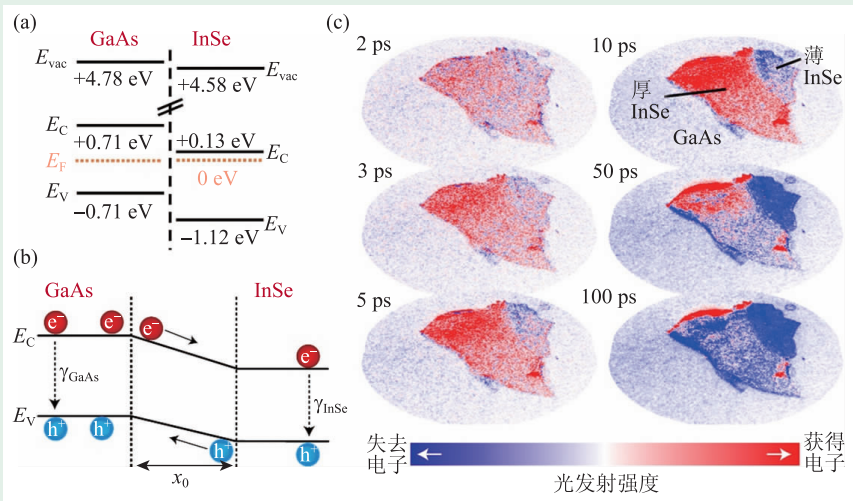


图7 (a)GaAs和InSe的能带示意图;(b)半导体异质结电子转移示意图;(c)不同延迟时间,PEEM拍摄到电子运输图^[32]

局域表面等离子激元斜入射下不对称场分布进行了研究。在正入射下,由于对称选择的原因四极模式一般很难被激发。而在斜入射情况下,由于相位延迟效应,即结构不同位置感受到外界光场相位不同,因此不同位置电子振动相位存在延迟,这样四极模式可以被有效激发。图8(a, b)分别展示了远场和近场下的频谱谱线。黑色实线为远场谱线,由于入射角并不是完全垂直,所以除了偶

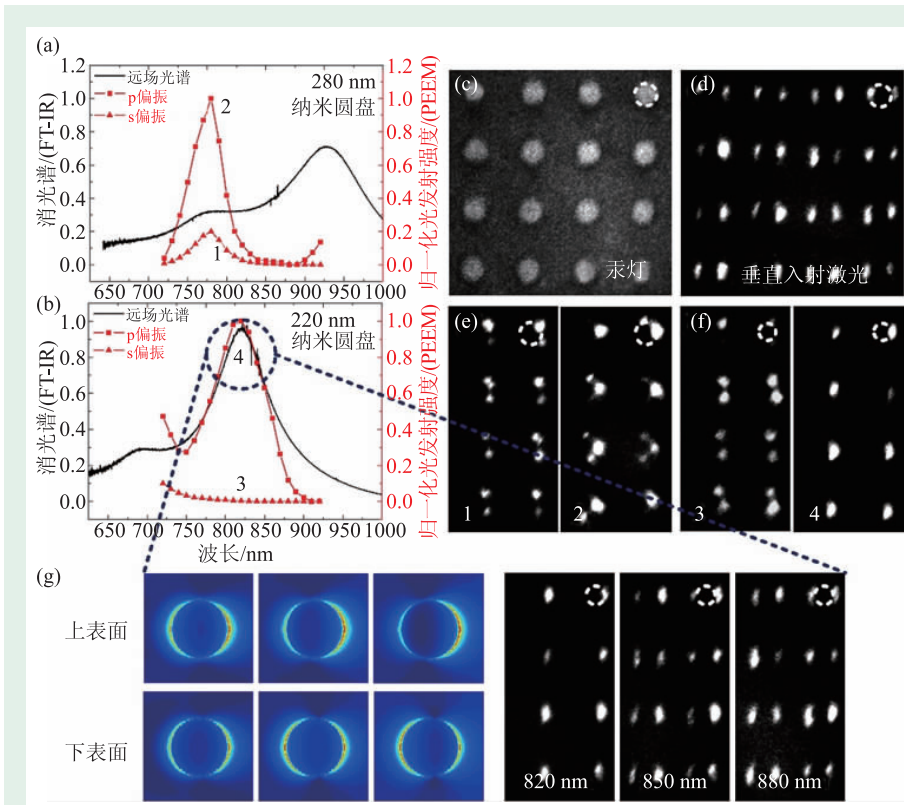


图8 (a)和(b)分别为280 nm和220 nm纳米圆盘结构支持的表面等离激元光谱。黑色实线为远场光谱,红色连线是PEEM探测到的近场谱线;(c)UV-PEEM拍摄到的结构形貌;(d)激光垂直照射下,PEEM拍摄到的对称场分布图;(e)和(f)激光斜入射下,PEEM拍摄场分布图,其中(e)四极模式占主导,(f)偶极模式占主导;(g)p偏振下,不同波长激发下场分布空间演化过程^[9]

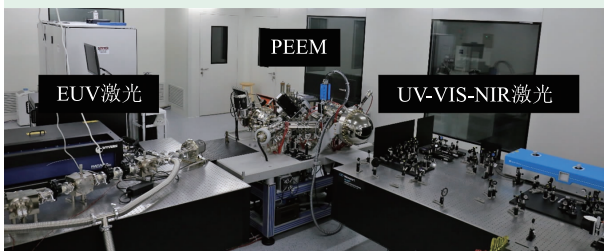


图9 北京大学研究团队研制的时间分辨光电子显微镜系统

极模式之外,四极模式也能有效激发。红色连线为近场谱线,通过PEEM结合频谱扫描获得。可以看到在斜入射下,无论s偏振还是p偏振,都能有效地激发四极模式。对于近场成像而言,正入射下,由于只有偶极模式的激发,PEEM拍摄的场分布与偶极模式场分布一致,沿着激光偏振方向对称分布(图8(d))。而在斜入射(图8(e, f))下,对应近场谱线上1, 2, 3, 4这几个特殊点,无论是s偏振还是p偏振激光激发的场分布都是不对称的。这里我们认为,这种不对称场分布主要是由

于相位延迟效应所激发出的四极模式与原本的偶极模式叠加造成的。对于s偏振下不对称场分布是由偶极模式与奇对称四极模式的叠加形成的。而对于p偏振下不对称场分布是由偶极模式与偶对称四极模式的叠加形成的。并且,当偶极模式占主导时,不对称场分布也更倾向于偶极模式;类似的,当四极模式占主导时,不对称场分布更倾向于四极模式。除此之外,我们注意到p偏振激发下(图8(g)),PEEM拍摄到场分布演化趋势与时域有限差分法(FDTD)模拟的结构上表面场分布演化趋势不同,而与结构与基底交接面的场分布演化趋势相同。这一结果让我们了解到,

在PEEM实验中,PEEM收集到的电子并不一定完全来自于金属结构上表面,也有可能来自于紧邻金属结构的基底表面。这一结论将帮助我们更深入理解PEEM实验中电子出射问题。

图9为北京大学研究团队正在研制的高时间分辨光电子显微镜系统。其脉冲激光波长覆盖范围从极紫外到近红外,从而进一步拓宽了PEEM的研究领域。因此,除了对单一结构表面等离激元性质的研究外,我们还将进行复杂结构的等离激元模式耦合的研究。例如研究表面等离激元模式的强耦合或弱耦合,并且观测耦合之后模式在频域和时域中的特性。我们也将结合泵浦探测技术探索二维材料、光电材料、非线性材料中电子输运、传递、驰豫等现象的超快动力学研究。

6 结束语

本文简要回顾了光电子显微镜的发展历程,并着重介绍了超快时间分辨光电子显微镜及其在表面等离激元和半导体材料中的最新应用研究,同时介绍了我们研究组研制的高时间分辨光电子显微镜及相关的研究工作,并展望了将来拟开展的研究工作。光电子显微镜发明之初作为一种显微表面分析工具,主要应用在表面物理、表

面化学等研究领域。随着表面等离激元学、超快激光技术等新兴学科的发展,光电子显微镜的应用领域也得到了很大的拓展,被赋予了新的使命。

致谢 感谢北海道大学的孙泉副教授、Misawa 教授和 Ueno 副教授的合作讨论、于瀚博士在样品制备和 PEEM 测量等实验方面的协助,感谢北京大学吕国伟副教授的合作讨论。

参考文献

- [1] Knoll M, Ruska R. *Ann. Phys.*, 1932, 12: 607
- [2] Brüche E, Johansson H. *Naturwissenschaften*, 1932, 20: 353
- [3] de Abajo F J G. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82: 209
- [4] Tonner B P, Harp G R. *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, 59: 853
- [5] Tonner B P, Harp G R, Koranda S F *et al.* *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, 63: 564
- [6] Engel W, Kordesch M E, Rotermund H H *et al.* *Ultramicroscopy*, 1991, 36: 148
- [7] Menten T O, Locatelli A, *Electron J. Spectrosc.*, 2012, 185: 323
- [8] Stohr J, Anders S. *IBM J. Res. Dev.*, 2000, 44: 535
- [9] Wolff J, Papanthasiou A G, Kevrekidis I G *et al.* *Science*, 2001, 294: 134
- [10] Heringdorf F J M Z, Reuter M C, Tromp R M. *Nature*, 2001, 412: 517
- [11] Word R C, Fitzgerald J P S, Konenkamp R. *Surf. Sci.*, 2013, 607: 148
- [12] Cinchetti M, Gloskovskii A, Nepjiko S A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95: 047601
- [13] Kubo A, Onda K, Petek H *et al.* *Nano Lett.*, 2005, 5: 1123
- [14] Kubo A, Pontius N, Petek H. *Nano Lett.*, 2007, 7: 470
- [15] Li L, Hitchcock A P, Robar N *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 16763
- [16] Morin C, Hitchcock A R, Cornelius R M *et al.* *J. Electron. Spectrosc.*, 2004, 137: 785
- [17] Locatelli A, Kiskinova M. *Chem. Eur. J.*, 2006, 12: 8890
- [18] Huang W X, Zhai R S, Bao X H. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 158: 287
- [19] Cui Y, Fu Q, Bao X H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12: 5053
- [20] Gong Y, Joly A G, Hu D H *et al.* *Nano Lett.*, 2015, 15: 3472
- [21] Gorodetski Y, Niv A, Kleiner V *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101: 043903
- [22] Grossmann M, Klick A, Lemke C *et al.* *ACS Photonics*, 2015, 2: 1327
- [23] Lemke C, Schneider C, Leissner T *et al.* *Nano Lett.*, 2013, 13: 1053
- [24] Razinkas G, Kilbane D, Melchior P *et al.* *Nano Lett.*, 2016, 16: 6832
- [25] Shitrit N, Bretner I, Gorodetski Y *et al.* *Nano Lett.*, 2011, 11: 2038
- [26] Spektor G, Kilbane D, Mahro K *et al.* *Science*, 2017, 355: 1187
- [27] Sun Q, Ueno K, Yu H *et al.* *Light-Sci. Appl.*, 2013, 2: e118
- [28] Sun Q, Yu H, Ueno K *et al.* *ACS Nano*, 2016, 10: 3835
- [29] Yu H, Sun Q, Ueno K *et al.* *ACS Nano*, 2016, 10: 10373
- [30] Yang J H, Sun Q, Yu H *et al.* *Photon. Res.*, 2017, 5: 187
- [31] Fukumoto K, Yamada Y, Onda K *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104: 053117
- [32] Man M K L, Margiolakis A, Deckoff-Jones S *et al.* *Nature Nanotech.*, 2017, 12: 36
- [33] Willets K A, Van Duyne R P. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2007, 58: 267
- [34] Fitzgerald J P S, Word R C, Saliba S D *et al.* *Phys. Rev. B*, 2013, 87: 205419