

解説

光電子ホログラフィー

大門 寛

大阪大学 基礎工学部

Photoelectron Holography

Hiroshi DAIMON

Faculty of Engineering Science, Osaka University

A new technique "Photoelectron Holography" to image a three-dimensional surface structure has been developed recently. This method can show a 3-dimensional structural image by Fourier transforming a 2-dimensional photoelectron diffraction pattern. A new 2-dimensional display-type spherical-mirror analyzer developed by ourselves has made these study very easy. In this article the present status of this method and recent results have been described briefly.

表面構造を3次元的に映像化して表現することができる“光電子ホログラフィー”という手法が最近開発された。ここでは、その原理、実験法などを解説し、最近の我々のデータを紹介する。

1. はじめに

固体表面の構造解析は未だに非常に難しい問題である。STMや表面X線回折などの開発によりずいぶん直接的な情報が得られるようになってきたが、それだけでは十分でなく、色々な方法が併用されているのが現状である。それらのうちの一つに、「光電子回折」¹⁾という手法がある。この手法は、着目している原子からの内殻光電子の回折を測定するために、特定の原子の周りの局所的な構造を解析できるので、長距離秩序構造を作らない場合でも良く、吸着構造の解明に有効に用いられ

てきた。しかしながら、この手法は測定した回折パターンと計算したパターンとを比較して構造を求めるものであり、構造決定には多くの試行錯誤が必要であった。最近これをさらに発展させた有力な方法として、「光電子ホログラフィー」という手法が提案された^{2,3)}。この方法は、2次元の光電子回折パターンに対して簡単な変換を行うことにより3次元的な原子配列像を試行錯誤なしに直接得ることができるものである。この方法を確立させようとしてこの2~3年の間、実験的および理論的に多くの努力がなされてきた⁴⁻³⁰⁾。実験は、2次元の光電子回折パターンを測定するのに時間がかかるために易しくはないが、最近はコンピュータコントロールによる自動測定や、Eastman型の2次元検出器の使用などにより、多くの測定例が報告されるようになってきた³¹⁾。

我々が開発してきた新しい2次元表示型の光電子分光装置^{32, 33)}はこの測定に最適であり、最近試験的なデータが得られているので紹介する。

2. 光電子ホログラフィーの原理

図1に光電子ホログラフィーおよび光電子回折の原理を示す。A原子の周りにB原子が局所構造を作っていると考える。A原子にX線(X)を当てて飛び出した光電子の波動関数を Ψ^0 とすると、 Ψ^0 はAを中心として球面状にひろがっていく。原子を特定するため、および球面波の中心が小さい領域に限定されるように、通常は内殻からの光電子が測定に用いられる。B原子に当たった Ψ^0 の波は散乱されて、Bを中心とした散乱波 Ψ^1 を生じる。充分遠方に大きなスクリーンSを考える。 Ψ^0 と Ψ^1 は干渉してSの上に干渉パターン $\chi(k)$ を作る。これが光電子回折パターンである。ここで k は光電子の波数ベクトルであり、Sが無遠にあるときには、 χ は k の方向だけの関数である。通常、方向は極角 θ と方位角 ϕ で表わすので、 $\chi(\theta, \phi)$ と書いても良い。従来の光電子回折の研究においては、ある方位角における χ の θ 依存性を測定したり、ある極角 θ における χ の ϕ 依存性を測定した

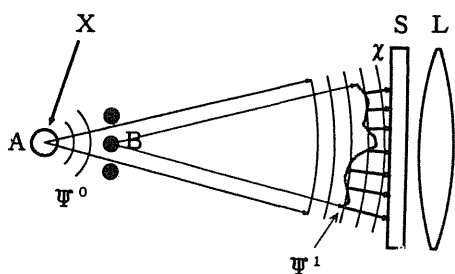


Fig.1 A figure showing the principle of the photoelectron holography and the photoelectron diffraction. A photoelectron wave function Ψ^0 is created by irradiation of X-rays (X). A scattered wave Ψ^1 is created with the scattering of Ψ^0 by the atom B. The interference between Ψ^0 and Ψ^1 makes a photoelectron diffraction pattern χ . χ is considered to be a hologram. In usual light holography, the image of B is reproduced using the lens L if a point light source only is located at A.

りして、それらのあるモデルを仮定して計算したパターンと比較することにより吸着構造を決めるということが行われてきた。計算には多重散乱などの効果も取り入れねばならず、モデルの作り方は試行錯誤的に行うので、構造決定には多くの労力と時間が必要であった。

ここで、通常ホログラフィー³⁴⁾と対比して考える。 Ψ^1 は物体からの散乱波であり、 Ψ^0 を参照波と考えると、上記の光電子回折パターン χ はホログラムと考えられる。ホログラフィーについては読者の方は良くご存知のことと思うが、念のためにこの場合に即して簡単に説明する。まず、球面S上にフィルムなどを置いて濃淡パターン χ を記録する(これがホログラムである)。次に物体Bを取り除き、Aの所から参照波 Ψ^0 だけを出してホログラムに当てて、Sの外から中を見ると、物体A, Bが見える。またはレンズLを用いて実像を作ることできる。その理由は、ホログラムによってS上での χ が再現されているので、Sの外での波の様子はホイヘンスの原理により Ψ^0 と Ψ^1 が干渉して χ を作ってから広がったものと同じになるからである。しかしながら、原子間距離のような短い距離を持つ物体像を直接目で見ることは、電子線を光に変えて波長を長くしたとしても不可能であり、以下に示すような計算機による方法が採られる。

計算機では、ヘルムホルツ-キルヒホッフの積分定理を使って、Sから内向きに伝わる波の様子を求めて原子の位置を見つける。次の式によってAの周りの3次元的な構造 U が求められることが示された³⁾。

$$U(r) = \int \chi(k) \exp[-ik \cdot r] dk \quad (1)$$

ここで積分は k の方向について2次元的に行う。これはフーリエ変換であり、計算は容易である。このフーリエ変換のパラメータは r であり、これを3次元的に動かして $U(r)$ の強度の変化を求めれば3

次元の立体像が得られる。つまり、 \mathbf{r} がB原子の位置を示すような時に U の値が大きくなる。

簡単な系で(1)式を説明すると次のようになる。

Ψ^0 として、外向きの等方的な球面波

$$\Psi^0 = \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2)$$

を考える。ABのベクトルを \mathbf{R} とすると、 Ψ^1 は十分遠方で次のように表される。

$$\Psi^1 = \frac{e^{ikr}}{r} F e^{i(\mathbf{kR} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})} \quad (3)$$

ここで、 F はB原子の散乱振幅 f を \mathbf{R} で割ったものである。すると $\chi(\mathbf{k})$ は

$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{|\Psi^0 + \Psi^1|^2}{|\Psi^0|^2} = 1 + F^* e^{-i\mathbf{kR}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + F e^{i\mathbf{kR}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + |F|^2 \quad (4)$$

となる。これらの項の内、 \mathbf{k} の方向を変えて変化するものだけが U の \mathbf{r} 依存性に寄与する。この時、

$$U(\mathbf{r}) = \iint [F^* e^{-i\mathbf{kR}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} + F e^{i\mathbf{kR}} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}] d\mathbf{k} \quad (5)$$

となり、初めの項から $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ の時 $U(\mathbf{r})$ が大きくなることが分かる。2つ目の項は、 $\mathbf{r} = -\mathbf{R}$ の時にも像が得られることを意味している。これが通常の光のホログラフィーでも見える共役像(ツイン像)であり、原点に対して対称な位置に出る。この式は、 Ψ^0 と Ψ^1 が、共に等方的な球面波で、1回散乱しか考えないときには厳密に正しい。しかし、現実の系においては、このような単純な考え方が十分には通用しそうなことは従来の光電子回折の研究から予想されることである。 Ψ^0 は角度分布を持っているし、 Ψ^1 は散乱振幅の形を反映して前方散乱の方向に強い角度分布を持っている。また、多重散乱の効果も大きい場合がある。

しかし多重散乱の効果についてはあまり問題にならないかもしれない。つまり、多重散乱の結果は、何回か散乱を繰り返した後でAおよびB原子に当たって散乱される波がそれぞれ Ψ^0 および Ψ^1 に加え合わされることになるが、それでもAおよびBを中心とする球面波であることに変わりはないので、フーリエ変換すればBの位置は再現されると思われるからである。 Ψ^0 の角度分布はあまり激しくないが、 Ψ^1 の角度分布は大きい。従って、フーリエ変換をするときに、このような角度分布を消しながら変換する必要がある。このような変換法として、SWIFT (Scattered-wave-included Fourier transform)^{13,14} や、SWEEP (Small-window energy extention process)^{8,15} などの改良法が提唱されている。SWIFTの式を書く次のようになる。

$$U(\mathbf{r}) = \int \frac{\chi(\mathbf{k})}{F(\mathbf{k}, \mathbf{r})} \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{k} \quad (6)$$

ここで、 $F(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ が、 Ψ^0 と Ψ^1 の角度分布の効果を取り入れる項であり、Bによる散乱振幅を Ψ^0 の角度分布で割ったものである。この中に \mathbf{r} が入っているのは、光電子の散乱は平面波の散乱ではなく、球面波の散乱であるので、散乱振幅はAからの距離に依存するからである。ただし、この \mathbf{r} は左辺の \mathbf{r} と同じもので積分の時のパラメータであり、原子の位置を仮定して積分しているのではないことに注意する。

単一のエネルギーでの変換では、SWIFTなどを使ってもうまくいかないことがある。また、ツイン像を消し、分解能を上げる方法として、色々なエネルギーのデータを位相を考慮して足し合わせる方法^{11, 28)}が開発された。これは、(1)式や(6)式を、 \mathbf{k} の方向について2次元的に積分するだけでなく、大きさも含めて3次元的に積分することに相当する。現在の所、この方法による結果が一番良いようである。うまくいく場合の位置分解能は0.2-0.3 Åである。

2. 実験装置

2.1 外国の例

上記のように、2次元的な放出角度分布がわかれば、(1)式やその改良された式で3次元的な構造がわかる。しかしながら、小さな立体角のエネルギー分析器で色々な角度の強度測定を繰り返して角度分布を知るということでは時間がかかりすぎて2次元の測定は困難である。最近ではコンピュータコントロールによる自動測定による結果がいくつか発表されているが、測定時間は20時間以上必要である。この場合、分析器を試料のまわりに2次元的に動かすのは難しいので、試料を2軸のマニピュレータで回転している。この場合、図1の Ψ^0 に角度依存性があるときには、分析器を動かして得たパターン（または2次元的に測定したパターン）と試料を動かして得たパターンは異なるので、 χ は厳密には光電子回折パターン（ホログラム）とは言えない。しかしながら、現在までのほとんどのデータはこの方式によって得られたものである。Tonnerグループ^{6, 7, 16)}、Fadleyグループ^{20, 21, 27, 30)}、Schlapbachグループ²⁵⁾のデータはこの方式で得られている。

その他の方式によるものとして、Eastman型の2次元検出器を使用したデータがBartonら²⁸⁾によって報告されている。Eastman型の検出器では像がゆがんでいるが、それをコンピュータで補正して結晶の対称性を考慮して像を作っている。

現在の所は実験的な容易さから、バルクのデータについての変換が多く、この場合はきれいな変換結果が得られることが多い。吸着系での測定もいくつか行われているが、もう少し努力が必要と思われる。

2.2 新しい2次元表示型の分析器による測定

我々は、Eastman型と異なる新しい原理の「ある一定のエネルギーを持つ粒子の放出角度分布を2次元像として表示する分析器」^{32, 33)}を開発してきた。この分析器は角度分布を表示する際、像が全く歪まずに原理的には全立体角（ 2π ステラジアン）を測定できる。

図2に、この分析器の概念図を示す。詳しくは、文献^{32, 33)}を参照していただきたい。構成は、主に半球型のグリッド(hemispherical-grid)と、半径がその約2倍の外球電極(Outer-sphere)と障害

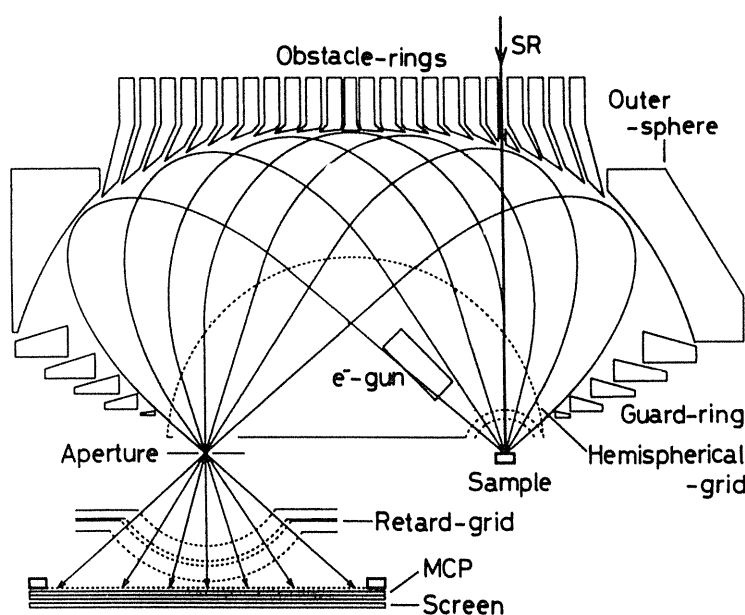


Fig.2 A schematic drawing of two-dimensional display-type spherical mirror analyzer.

リング (Obstacle-rings) とからなる。試料 (Sample) から出た電子はグリッドと外球および障害リングの間の電場で反射されてアパチャー (Aperture) に集束する。構造は一見複雑であるが、この間の電場は単純な球対称電場になっており、それぞれの電極の下面は球面であって、その半径に応じた電圧がかけてある。ガードリング (Guard-ring) は、端の電場が球対称からずれるのを防ぐためのものである。アパチャーを通り抜けた電子は、阻止グリッド (Retard-Grid) を通過して2枚のマイクロチャンネルプレート (MCP) で増幅され、蛍光板 (Screen) で観測される。蛍光板上で観測される角度分布は試料から出たときの角度分布と厳密に等しい。角度範囲はこの設計では $\pm 50^\circ$ 程度である。障害リングは、エネルギーがパスエネルギーより少し大きいものの軌跡を遮る役目を持ち、阻止グリッドは少し小さいエネルギー以下の電子を阻止することができるので、この2つの役割により、ある一定のエネルギーの粒子だけの角度分布パターンを得ることができる。エネルギー分解能はパスエネルギーの1%程度である。現在は、試料の周りに電子を加速したり減速したりすることのできる球面グリッドが付いており、高エネルギーでの分解能が向上されている。励起源は、シンクロトロン放射 (SR) の時には図のように電極に開けてある穴を通して入れる。グリッドの中に入っている電子銃 (e^- -gun) は、LEEDパターンやオージェ分光の測定のためのものである。このような小さなものはシールドしておけばグリッドの中に入れることができる。ただし、蛍光板上の像はその立体角の所だけ影ができる。

蛍光板で光るパルスの数および位置は、これまで真空の外から2次元の光子計測器 PIAS (浜松ホトニクス) を用いて測定することが多かった。この場合、1個のパルスごとに位置と時間がわかるメリットがあるが、位置の計算に時間がかかる (約 $10 \mu\text{sec}$) ので、計数率が上がらない (せいぜい 1万 cps)。ホログラフィーのデータとしては、

なめらかでSNの良い像が必要であるが、そのためには1画素あたり数万カウントあるのが望ましい。従って、ホログラフィーの実験にはPIASは不向きであり、最近では2次元の分布が同時に撮れる冷却型CCDカメラを用いている。

3. これまでの測定および解析例

この分析器を使って測定した光電子の運動エネルギー分布の例を図3に示す。これは約 240eV の放射光をSi (111)面に当てたときのものである。価電子帯 (VB), Si2p内殻, LVVオージェピークの他に2pのプラズモンロスピークなどが見える。この2p内殻のように光電子を出す原子が特定できるピークに分析器のパスエネルギーを合わせて角度分布パターンを測定すると、光電子回折パターンが一度に撮れることになる。

図4(a)(b)(c)はこのようにして撮ったSi (111)面から出てきたSi2p内殻光電子の放出角度分布パターンである。運動エネルギーは(a)が 350eV , (b)が 450eV , (c)が 650eV である。電子銃の影になる部分を避けるために試料を 22.5° 左に回転してある。測定時間は1枚につき30分から1時間程度である。上下左右に強いピーク、および 45° 斜めの方向に半分かけたピークが見える。これらのピークの方向は、上下左右の強いピークがほぼ [112] などの方向に対応している。これらの方向は、図5のSiの単位格子で見ると、底面の中心の原子から見てA, B, C, Dの原子の方向である。また、 45° 斜めの方向のピークは [011] などの方向に対応しており、図5では、底面の中心の原子から側面の面心の原子を見る方向である。上記のように、前方散乱が強いので、これらの原子を結ぶ方向に強いピークが観測されている。これらのピークは0次の回折ピークになっていて、エネルギーによらずに同じ位置に観測される。これら以外に、図4(a)(b)(c)の中心付近にエネルギーを変えると動くピークが観測されている。これらが回折パターンであると考えられる。

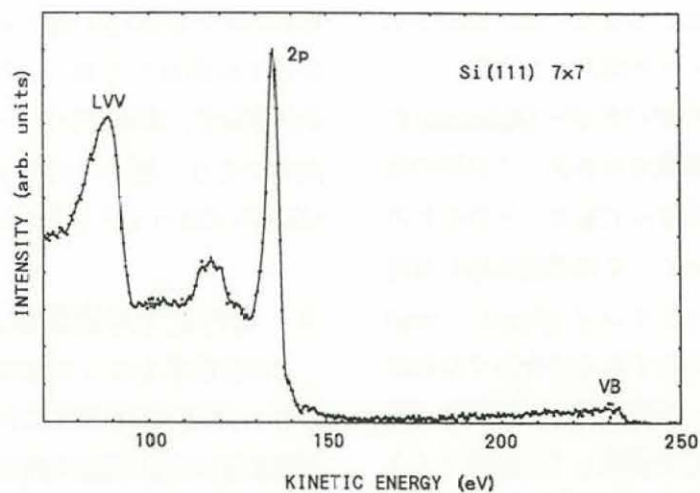


Fig.3 Photoelectron spectrum from the Si (111) surface at the photon energy of 240eV. Valence band(VB), 2p core, LVV Auger peaks are seen.

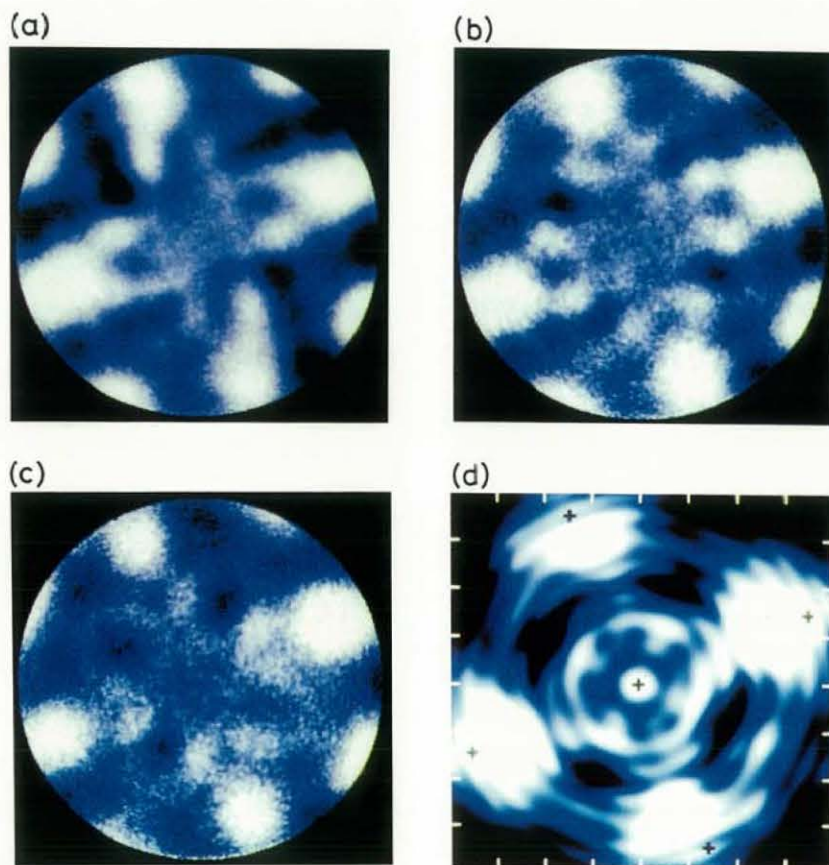


Fig.4 Photoelectron diffraction pattern of Si 2p photoelectron from Si (001) surface. The kinetic energies of the photoelectron are (a)350, (b)450, (c)650 eV. The sample orientation is rotated counter-clockwise by 22.5° to avoid the shadow of the electron gun. The strongest peaks correspond to the forward focusing peaks along [112] directions and the strong half-peaks at the periphery are those along [011] directions. (c) Holographic reconstructed structure from the data of (a) (b) (c) at $z=5.43 \text{ \AA}$, where the atoms A, B, C, D in Fig.5 exist. This image is the sum of three reconstructed data considering their phase properly.

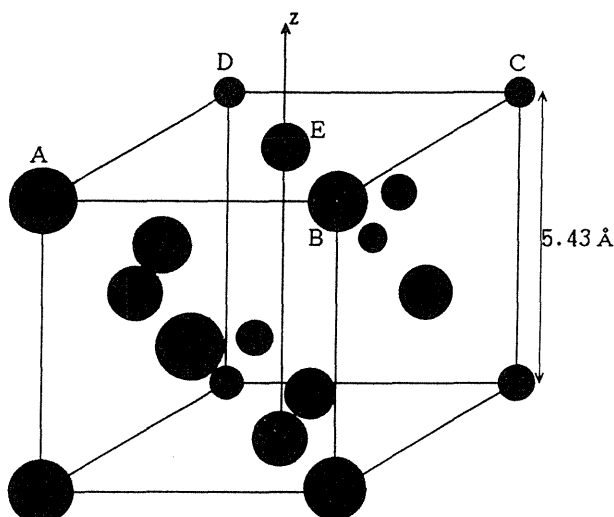


Fig.5 Unit cell of Si crystal.

これらのパターンを(1)式によって変換して、3つのエネルギーでの位相を考えて和をとったものを図4(d)に示す。ここでは、 $z = 5.43 \text{ \AA}$ に取っており、光電子がでた原子から格子定数だけ離れた上の原子面内での密度分布、つまり、図5で言えばABCDの面内での密度分布を計算したことになる。結晶の向きを考えると、図の+印の所に原子が見えるはずである。図では確かにその付近に強いピークが現れている。ここで、ピークがぼやけているのは、電子の運動エネルギーがあまり高くなく、波長が長いことによるのであろう。また、原点付近のE原子に対応するところは、回折パターンのデータ χ を作るときに平均値を差し引いているので、計算上は出てこなくて良い所である。今回は、SWIFTなどの変換方法の適用は行っていないので、適用すればこの像の質はさらに向上することが期待できる。

SWIFTなどの変換方法は、最初に考えられていたよりも複雑な変換方法であるが、構造モデルを仮定しなくても構造が得られる直接法であることに変わりはない。また、原子スケールで3次元の像が得られるという従来にない利点があるので、この方法はこれから益々発展していくものと思われる。

文献

- 1) C. S. Fadley: in "Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science", Plenum, New York, 1990.
- 2) A. Szoke: AIP Conference Proceedings No.147, American Institute of Physics, New York 1986.
- 3) J. J. Barton: Phys. Rev. Lett. **61**, 1356 (1988).
- 4) D. K. Saldin, P. L. deAndres: Phys. Rev. Lett. **64**, 1270 (1990).
- 5) C. M. Wei, T. C. Zhao, and S. Y. Tong: Phys. Rev. Lett. **65**, 2278 (1990).
- 6) G. R. Harp, D. K. Saldin, and B. P. Tonner: Phys. Rev. Lett. **65**, 1012 (1990).
- 7) G. R. Harp, D. K. Saldin, and B. P. Tonner: Phys. Rev. **B42**, 9199 (1990).
- 8) S. Y. Tong, C. M. Wei, H. Huang, and Hua Li: Phys. Rev. Lett. **66**, 60 (1991).
- 9) S. Thevuthasan, G. S. Herman, A. P. Kaduwela, R. S. Saiki, Y. J. Kim, W. Niemczura, M. Burger, and C. S. Fadley: Phys. Rev. Lett. **67**, 469 (1991).
- 10) S. Y. Tong, Hua Li, and H. Huang: Phys. Rev. Lett. **67**, 3102 (1991).
- 11) J. J. Barton: Phys. Rev. Lett. **67**, 3106 (1991).
L. J. Terminello, J. J. Barton, D. A. Lapiano: Proc. VUV10 p.112.
- 12) C. M. Wei, T. C. Zhao, and S. Y. Tong: Phys. Rev. **B43**, 6354 (1991).
- 13) B. P. Tonner, Zei-Lan Han, G. R. Harp, and D. K. Saldin: Phys. Rev. **B43**, 14423 (1991).
- 14) D. K. Saldin, G. R. Harp, B. L. Chen, and B. P. Tonner: Phys. Rev. **B44**, 2480 (1991).
- 15) H. Huang, Hua Li, and S. Y. Tong: Phys. Rev. **B44**, 3240 (1991).
- 16) Z-L Han, S. Hardcastle, G. R. Harp, H. Li, X.-D. Wang, J. Zhang, and B. P. Tonner: Surf. Sci. **258**, 313 (1991).
- 17) G. R. Harp, D. K. Saldin, X. Chen, Z-L Han, and B. P. Tonner: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **57**, 331 (1991).
- 18) M. A. Mendez, C. Gluck, J. Guerrero, P. L. deAndres, K. Heinz, D. K. Saldin, and J. B. Pendry: Phys. Rev. **B45**, 9402 (1992).
- 19) D. K. Saldin, G. R. Harp, and B. P. Tonner: Phys. Rev. **B45**, 9629 (1992).

- 20) T. T. Tran, S. Thevuthasan, Y. J. Kim, G. S. Herman, D. J. Friedman, and C. S. Fadley: Phys. Rev. **B45**, 12106 (1992).
- 21) G. S. Herman, S. Thevuthasan, T. T. Tran, Y. J. Kim, and C. S. Fadley: Phys. Rev. Lett. **68**, 650 (1992).
- 22) S. Y. Tong, H. Huang, and X. Q. Guo: Phys. Rev. Lett. **69**, 3654 (1992).
- 23) S. Y. Tong, H. Huang, and C. M. Wei: Phys. Rev. **B46**, 2452 (1992).
- 24) S. Thevuthasan, G. S. Herman, A. P. Kaduwela, T. T. Tran, Y. J. Kim, R. S. Saiki, M. A. Van Hove, and C. S. Fadley: J. Vac. Sci. and Tech. **A10**, 2261 (1992).
- 25) A. Stuck, D. Naumovic, H. A. Aebischer, T. Greber, J. Osterwalder, and L. Schlapbach: Surf. Sci. **264**, 380 (1992).
- 26) A. Stuck, D. Naumovic, T. Greber, J. Osterwalder, and L. Schlapbach: Surf. Sci. **274**, 441 (1992).
- 27) S. Thevuthasan, R. X. Ynzunza, E. D. Tober, and C. S. Fadley: Phys. Rev. Lett. **70**, 595 (1993).
- 28) L. J. Terminello, J. J. Barton, and D. A. Lapiano-Smith: Phys. Rev. Lett. **70**, 599 (1993).
- 29) D. K. Saldin: Phys. Rev. Lett. **70**, 1112 (1993).
- 30) T. T. Tran, S. Thevuthasan, Y. J. Kim, D. J. Friedman, A. P. Kaduwela, G. S. Herman, C. S. Fadley: Proc. VUV10 (1992) Th41, Surf. Sci. **281**, 270 (1993).
- 31) recent review; S. A. Chambers: Adv. in Physics **40**, 357 (1991). Surf. Sci. Reports **16**, 261 (1992).
- 32) H. Daimon: Rev. Sci. Instrum. **59**, 545 (1988).
- 33) H. Daimon, and S. Ino: Rev. Sci. Instrum. **61**, 57 (1990).
- 34) D. Garbor: Nature **161**, 777 (1949).

きいワード

Eastman 型の 2次元検出器

図2において、半球グリッドを回転楕円面のグリッドに変え、外の電極もそれより1回り大きい回転楕円面とし、その1つの焦点に試料を置き、もう一つの焦

点にアパチャーを置くタイプの2次元検出器。障害リングが無い分だけ部分点数は少なくなるが、像は歪んでいる。