

L1 正則化を用いた光電子ホログラフィーによる原子配列解析

松下智裕

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科 〒630-0192 奈良県生駒市高山町8916-5

橋本由介

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科 〒630-0192 奈良県生駒市高山町8916-5



光電子や蛍光 X 線を使った原子分解能ホログラフィーが放射光施設を中心に発展している。物質中の不純物や界面など、特定の原子サイトを中心とした立体原子配列を観測することが可能である。ここでは、ダイヤモンドの絶縁膜界面の欠陥の原子配列の観測を例に、光電子ホログラムから立体原子像を再構成するためのデータ解析法について紹介する。

1. はじめに

2022年に ChatGPT や Midjourney などの生成系 AI が出現して、文章や画像の自動生成が可能になってきた。これにより我々の生活が大きく変化するとされている。計測科学においても機械学習や大容量データ処理技術をどのように利用するかが精力的に模索されている。本稿では原子分解能ホログラフィーという最先端の放射光計測技術と機械学習系の理論を組み合わせて、今まで測定が難しかった、ドーパント（不純物）や界面欠陥の立体（3D）原子配列の研究について紹介したい。

母材に不純物（ドーパント）などを添加（ドーピング）して物性を改変し、有用な物質を作り出すことは科学で使われている普遍的な技術である。例えば半導体にわずかに不純物をドーピングして、n 型や p 型半導体を作り出して集積回路を構成したり、不純物の添加により硬い合金を作り出したり、超伝導物質にドーピングして転移温度を上げたりする等、ドーピングは様々な用途で利用される。しかしながら、同じ量をドーピングしても作成条件を変えると物性が異なることはよく知られている。これはドーパント周辺の原子構造が異なるのがその一因と考えられている。そのため、多くの研究者はドーパントの原子配列の測定を試みてきた。しかしながら、X 線回折法などの回折法はドーパントの原子配列を測定することはできない。回折法は結晶の周期性を前提とした測定法であり、結晶中に非周期的に存在するドーパントには適さない。そこで、電子顕微鏡や X 線吸収法（XAFS）が利用されてきた。XAFS はドーパントの近接する原子の距離と配位が得られるが、1次元の情報であるため、立体原子配列は推定の域を出ない。また、電子顕微鏡ではドーパントは原子像のコントラストの違いとして観察できる。しかしながら、母材よりも

軽元素のドーパントや空孔などは見分けることが難しく、立体原子配列の決定は容易ではない。

また、同様な例として界面の原子配列がある。半導体界面など、界面の原子配列はデバイスの性能を大きく左右するため、多くの研究者が観測を試みてきた。界面では様々な原子配列が出現するが、本稿で示すような界面欠陥はドーパントと同様に非周期的に存在するため、立体原子配列の観測は難しい。

原子分解能ホログラフィー¹⁾はドーパントや界面の立体原子配列を観測することが可能な方法である。光電子ホログラフィー²⁾、蛍光 X 線ホログラフィー³⁾、中性子ホログラフィー^{4,5)}などの方法があり、近年、日本を中心に精力的に研究が進んでいる。特に、光電子ホログラフィーと蛍光 X 線ホログラフィーは放射光施設で応用研究が進む。筆者らの研究グループは主に光電子ホログラフィーを用いて、シリコン⁶⁾、ダイヤモンド⁷⁾、窒化ガリウム⁸⁾、超伝導体^{9,10)}などのドーパントの原子配列を解いてきた。さらに、ダイヤモンド薄膜界面¹¹⁾、GaN 界面¹⁴⁾、熱電材料¹⁵⁾、層状物質インターカレーションなどの研究を進めている。

ここでは筆者らの研究グループによって最近、解かれたダイヤモンド表面上に形成されて絶縁膜との界面に形成された欠陥の原子配列について観測した実例¹³⁾を示しながら光電子ホログラフィーについて解説をしていきたい。

近年、ダイヤモンドを半導体デバイスとして利用することについて多くの研究がなされている。物性限界まで開発が進んだシリコン半導体よりもダイヤモンドは優れた物性を持つため、究極の半導体として研究されている。いくつかのデバイス作成法が検討されているが、ダイヤモンド表面を水素終端し、そこに形成される二次元ホールガスを利用する方法が試みられている。模式図を Fig. 1 に示す。表

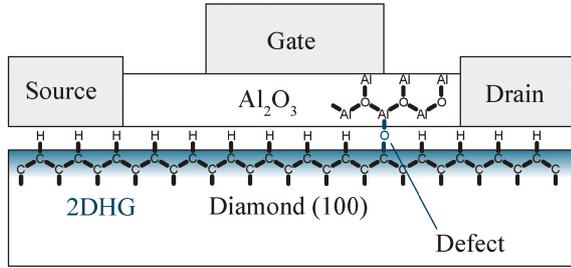


Fig. 1 A schematic view of a diamond semiconductor device using two-dimensional hole gas (2DHG).

面の伝導層を絶縁するために表面に絶縁膜を形成する。シリコンの場合、絶縁膜は酸化させることによって SiO_2 が形成されるため酸化膜の形成は容易である。ダイヤモンドの場合は表面を酸化させても絶縁膜を得ることはできない。したがって絶縁膜の形成には CVD などを使って絶縁膜を成長させる必要がある。この絶縁膜の欠陥がデバイスの性能を決めるため、欠陥の原子配列について関心が寄せられていた。欠陥は界面に非周期的に点在するため、通常の測定法では困難である。そこで、光電子ホログラフィーにより物質中の埋もれた界面の欠陥の立体原子配列の測定を行った。

2. 光電子ホログラフィーの原理

Fig. 2 に光電子ホログラフィーの測定の模式図を示す。軟 X 線を結晶に照射すると、ドーパントの内殻電子が励起され、光電子が放出される。この光電子は周囲の原子で散乱される。散乱波と散乱されなかった波が干渉して、光電子の放出角度分布に干渉縞が表れる。この干渉縞が光電子ホログラムである。ホログラムにはドーパント周囲の立体原子配列の情報が記録されている。原理的には、事前情報が無くても、ホログラムのみから 3D 原子配列を再構成できる。Fig. 2 を用いて、ホログラムを数式で表そう。内殻準位は複数の縮退した電子状態がある。したがって、励起された光電子も縮退している。励起された光電子の球面波の波動関数を $\varphi_L(k, \mathbf{r})$ とすると下記で表される。

$$\varphi_L(k, \mathbf{r}) = k \sum_{lm} A_{Llm} i^{l+1} h_l^{(1)}(kr) Y_{lm}(\theta_r, \phi_r) \quad (1)$$

ここで k は光電子の波数、 \mathbf{r} は空間座標、 L は縮退した波動関数を区別するためのラベルである。 $h_l^{(1)}(kr)$ は第一種ハンケル関数で、外向きに進行する球面波を表し、 $Y_{lm}(\theta_r, \phi_r)$ は球面調和関数である。 A_{Llm} は励起された光電子の波動関数を表すための係数である。

これが周囲の原子で散乱されるため、散乱の波動関数を $\psi_L(k, \mathbf{r}, \mathbf{a}_h)$ とする。 \mathbf{a}_h は原子の位置座標であり、 h は原子に対するインデックスである。縮退した軌道の全てが励

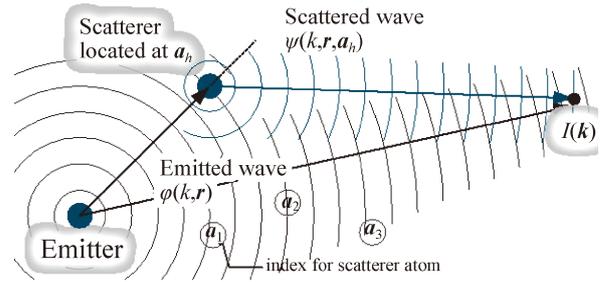


Fig. 2 A schematic of photoelectron holography. Core-level electrons are excited by soft X-rays. Interference patterns are formed in the angular distribution of photoelectrons since excited photoelectrons are scattered by surrounding atoms then the emitted wave and the scattered waves interfere.

起されるため、最終的に下記の方程式で確率密度が表される。

$$I(k, \mathbf{r}) = \sum_L \left| \varphi_L(k, \mathbf{r}) + \sum_h \psi_L(k, \mathbf{r}, \mathbf{a}_h) \right|^2 \quad (2)$$

となる。これを遠方で観測するので、観測強度は下記となる。

$$I(\mathbf{k}) = \sum_L \left| \varphi_L(\mathbf{k}) + \sum_h \psi_L(\mathbf{k}, \mathbf{a}_h) \right|^2 \quad (3)$$

ホログラムは参照波を引いたもので定義される。散乱波同士の干渉項は直接波との干渉項よりも振幅が小さいので無視をする近似をすると、ホログラムは下記で与えられる。

$$\chi(\mathbf{k}) = I(\mathbf{k}) - I_0(\mathbf{k}) \cong 2 \sum_h \sum_L \text{Re}[\varphi_L^*(\mathbf{k}) \psi_L(\mathbf{k}, \mathbf{a}_h)] \quad (4)$$

ここで、1つの原子が構成するホログラムとして下記を定義する。

$$t(\mathbf{k}, \mathbf{a}) = 2|\mathbf{a}| \sum_L \text{Re}[\varphi_L^*(\mathbf{k}) \psi_L(\mathbf{k}, \mathbf{a})] \quad (5)$$

すると、ホログラムは下記で表される。

$$\chi(\mathbf{k}) = \sum_h \frac{t(\mathbf{k}, \mathbf{a}_h)}{|\mathbf{a}_h|} \quad (6)$$

つまり、ホログラムは各散乱原子が形成するホログラムの単純和で近似できる。1つの原子が作るホログラム $t(\mathbf{k}, \mathbf{a})$ の例を Fig. 3 に示す。原子の位置ベクトルの延長線上に前方収束ピーク (FFP) が現れ、その周囲にリング上の干渉縞が形成される。原子間距離が長くなるとこの干渉縞

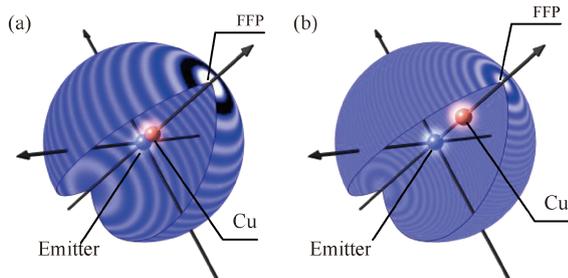


Fig. 3 (Color online) The hologram $t(k, a)$ formed by a scatterer atom Cu. (a) Close interatomic distances between the emitter and scatterer atom Cu. (b) Far interatomic distances.

の間隔が短くなる。すなわち、FFPと干渉リングの中心が、原子の方向を表し、干渉縞の間隔が原子間距離を表している。

Fig. 3は放出された電子がs波の場合を示した。正確には内殻電子の状態に依存して、光電子の波動関数はp波、d波、f波などが放出される。ホログラムのパターンはこの影響を受けるため¹⁷⁾、解析やシミュレーションする際にはこの点を考慮する必要がある。

3. 測定装置

光電子ホログラムの測定装置は筆者らが発明した高分解能阻止電場型分析器 (RFA) が SPring-8 BL25SU に設置されている^{14,15)}。RFAの装置の模式図を **Fig. 4** に示す。3枚の球面グリッド電極で構成している。2枚目に阻止電圧をかけることにより、電圧よりも高い運動エネルギーを持

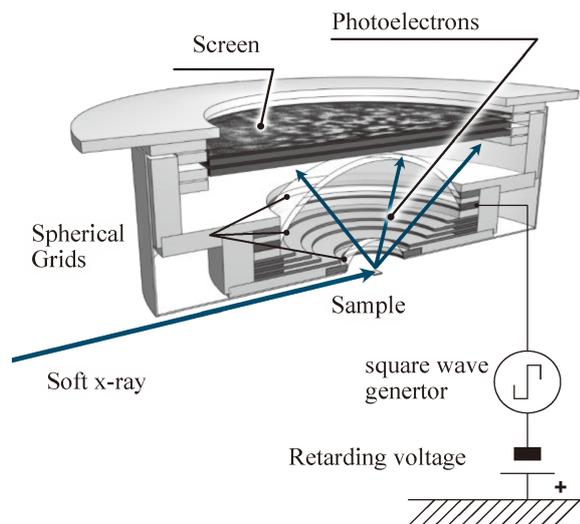


Fig. 4 A schematic view of RFA. The RFA consists of three spherical grid electrodes. By applying a retarding voltage to the second grid, only photoelectrons with kinetic energy higher than the voltage are projected onto the screen. By a lock-in (differential) measurement by varying the retarding voltage, it works as a band-pass electron analyzer.

つ光電子をスクリーンに投影する。阻止電圧にロックイン変調をかけて同期して撮像することにより、光電子のバンドパスフィルターとして使うことができる。筆者らが金属メッシュ近傍の詳細電子軌道追跡を行って、電極の工夫をしたところ、 $E/\Delta E \sim 2000$ の分解能を得ることができた。しかも、 $\Delta\theta \sim 0.5^\circ$ で $\pm 50^\circ$ の立体角を一度に撮影できる。これは市販品のRFAが $E/\Delta E \sim 200$ であることを考えると大きな進歩である。

4. 測定データ処理

測定データを理論計算との比較や、原子像を再構成するには、いくつかのデータ処理が必要であり、筆者らはそのデータ処理法の開発を続けてきた。この点について概説する。**Fig. 5(a)**は Al_2O_3 アモルファス絶縁膜を付けた水素終端ダイヤモンドのC 1s内殻X線光電子分光 (XPS) のスペクトルである。RFAを用いて測定した。バルクのダイヤモンドに対応する炭素-炭素結合起因 (C-C) のピーク、表面の水素終端による炭素-水素結合 (C-H) に起因するピーク、欠陥と考えられている炭素-酸素結合 (C-O) に起因するピークが観測された。

RFAで観測する運動エネルギーを変えながらカメラで光電子の放出角度分布を測定するため、**Fig. 5(b)**に示すような3次元の膨大な情報量になる。画像の1ピクセルにつき1つのXPSスペクトルが得られていると考えて良い。多くの場合、複数の準位が観測されることが多く、スペクトルをピークフィッティングにより、それぞれの準位に分解する必要がある。使用しているカメラの画像の解像度は 2048×2048 であるが、これをビニングにより、 256×256 まで解像度を下げている。それでも6万ピクセルほどある。したがって、高速でピークフィッティング処理をする必要がある。古典的であるが、ガウス-ニュートン法による専用高速の処理プログラムを開発して、普通のパソコンで十数分程度の時間で完了するようにした。このプログラムを使って、C-C、C-H、C-Oに起因する像を得た。

Fig. 5(c)に得られたC-C成分の像を示す。綺麗な干渉縞が映っている。

ところで、得られた像は中央画像が明るく、縁が暗い。これはピンホールカメラと同様で、スクリーン中央は光電子がスクリーンに直入射で明るく、周囲が斜入射になり暗くなる為である。加えて、平均自由行程などの理由も重なり、スクリーンの縁はより暗くなる。つまり縁に行くほど装置の検出感度が低い。したがって、感度補正をする必要がある。まず、感度補正用のデータを計測する方法が考えられる。色々と試みた結果、簡単には観測できないことが分かった。平均自由行程など複数の物理的な影響を受けるためである。そこで画像から計算で感度補正データを推測することが求められた。色々な推定法を試した結果、球面調和関数を使う方法が少ないパラメーター数で精度よく補

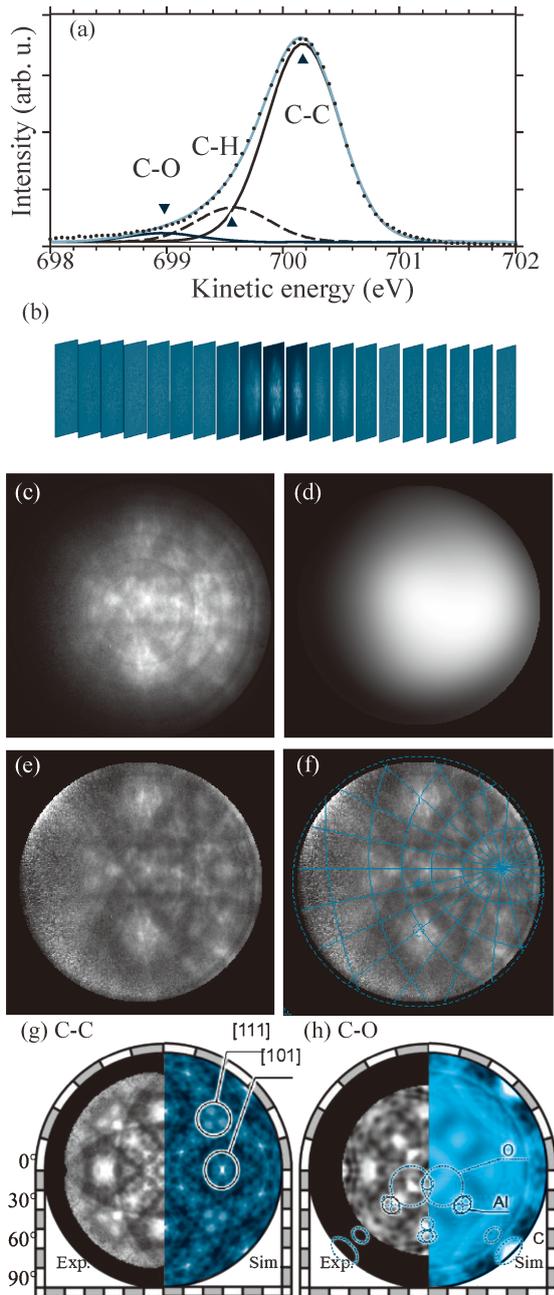


Fig. 5 Experimental results of a hydrogen-terminated diamond with an Al_2O_3 insulator film. (a) C 1s core-level XPS measurements. Three components (C-C, C-H, C-O) were observed. (b) The kinetic energy dependence of the photoelectron hologram. (c) Hologram of the C-C component extracted by peak fitting. (d) Result of detector sensitivity estimation by using a spherical harmonic function processing. (e) Hologram after the sensitivity correction. (f) Polar and azimuthal angles are set on the image. (g) Hologram of the C-C component. (h) Hologram of the C-O component. Holograms are mapped in the azimuthal equidistant map. Exp. is the experimental result. Sim. is the simulation result of the corresponding photoelectron hologram. The positions of the major forward-focusing peaks are marked by circles.

正できることが分かった¹⁶⁾。この方法で推定した感度分布を **Fig. 5(d)** に示す。これを用いて補正した C-C の光電子ホログラムを **Fig. 5(e)** に示す。画像のエッジの部分が明るい、それ以外は強度的にはほぼフラットな画像となり、干渉縞がよく見える。不自然なエッジの部分はマスク処理などで取り除く。

次に画像に対して座標変換を施す必要がある。この画像は、心射投影図法なので、角度がわかりやすい図法に変換する。**Fig. 5(f)** のように画像に対して方位を設定し、その後正距方位図法や正距円筒図法へと変換する。最後に結晶の対称性を考慮して、画像に対して対称操作を施す。**Fig. 5(g)** Exp. に C-C の成分の光電子ホログラム、**Fig. 5(h)** Exp. に C-O の成分の光電子ホログラムを示す。2 つの光電子ホログラムは明らかに異なったパターンを示しており、それぞれの成分を分離することに成功していることが分かる。

5. シミュレーション

前述の式(3)を用いて光電子ホログラムのシミュレーションを行うことができる¹⁸⁾。詳細は割愛するが我々の開発した計算法は、部分波展開法を用いて散乱の波動関数を計算する。**Fig. 5(g) Sim.** はダイヤモンド構造を想定して、実験と同じ条件でシミュレーションした。[111], [101] などの主要な方位の前方収束ピークやその他の細かな構造と実験結果は良く一致する。このように事前に原子配列を推定できれば、シミュレーションの結果と測定したデータを比較することにより原子配列を決定することができる。**Fig. 5(h) Sim.** については、酸素と結合している炭素 (C-O) は未知の構造であったため、次の立体原子像再構成を通じて推定した原子配列を元にシミュレーションをしたものである。

6. 立体原子像再構成理論

ホログラムから立体原子像を再構成する理論をいくつか開発している¹⁷⁻²²⁾。最大エントロピー法²¹⁾やスパースモデリング²²⁾等をベースにした理論である。ここでは機械学習で用いられるスパースモデリングによる計算法について紹介する。ホログラムの原理の式(6)から、1つの散乱原子によるホログラムの総和が観測されるホログラムであることを示した。その式を下記のように拡張する。

$$\chi(\mathbf{k}) = \int t(\mathbf{k}, \mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7)$$

これは、3D 原子像 $g(\mathbf{r})$ からホログラムに変換する線形方程式である。ここで、3D 原子像 $g(\mathbf{r})$ を下記のようにデルタ (δ) 関数を用いて定義すれば、式(6)と同じであるこ

とが分かる。

$$g(\mathbf{r}) = \sum_h \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{a}_h)}{|\mathbf{r}|} \quad (8)$$

したがって、ホログラムを与えて、この線型方程式を解くことで、3D 原子像 $g(\mathbf{r})$ を得れば良い。

原子像 $g(\mathbf{r})$ は 3次元空間をメッシュ状に分割したボクセルによる表現を用いて解けば良いが、これは単純には解けない。理由は未知変数の量とデータ量の問題である。ホログラムは画像として計測される。ある方向 \mathbf{k}_j のホログラムの強度を $\chi_j (\equiv \chi(\mathbf{k}_j))$ と記載するとしよう。 j は画素に対するインデックスである。半球面を 1° ステップで測定した場合の画素数は 2 万点程度である。実空間を表すボクセルとして、 $g_i (\equiv g(\mathbf{r}_i))$ とする。 i はボクセルに対するインデックスである。この g_i の総数は $\pm 1 \text{ nm}$ を 0.01 nm ステップで分割した場合、800 万点に達する。既知のデータ量よりも未知変数の数が圧倒的に多くなるため、そのままでは解けない。

したがって、さらなる拘束条件を付与する必要がある。拘束条件として非負拘束条件とスパースモデリングを用いる。非負拘束条件とは原子像は負にならない境界条件である。また、原子が存在する座標のみボクセルの値は有限な正值であり、それ以外の全てはゼロ値である。つまりボクセルのほとんどの部分はゼロ値、つまりスパースな解となる。この解の性質のためスパースモデリングが有効なのである。ここで、方程式 (7) を離散化して、スパースモデリングの損失関数 E は以下の式で与えられる。

$$\Delta\chi_j = \chi_j - \sum_i t(\mathbf{k}_j, \mathbf{r}_i) g_i \quad (9)$$

$$E_0 = \sum_j |\Delta\chi_j|^2 \quad (10)$$

$$E = E_0 + \lambda \sum_i |g_i| \quad (11)$$

$\Delta\chi_j$ は実験のホログラムと原子像から計算したホログラムの差分であり、 E_0 はその二乗誤差和である。損失関数 E には L1 正則化項 (Lasso) の $\lambda \sum_i |g_i|$ 項が追加されている。 λ はスパース性をコントロールするためのパラメーターである。この損失関数を最小化することにより 3D 原子像が得られる。つまり、この二乗誤差和を小さくしつつ、 $\lambda \sum_i |g_i|$ も小さくするのがスパースモデリングである。 λ 値が大きいほどスパースな解が得られる。

式 (11) を解くには、以下の手順で行う。繰り返し計算になるので、 n 回目の計算の時の原子像を $g_i^{(n)}$ と定義する。

初期の原子像 $g_i^{(0)}$ は全てゼロ値に設定する。補正によって得る次の原子像 $g_i^{(1)}$ は損失関数 E を小さくしたいので、 E の勾配を計算して、勾配に対して負の方向に補正すれば

良い。すなわち、補正する原子像 Δg_i は下記で与えられる。

$$\Delta g_i = -\frac{dE}{dg_i} = -\frac{dE_0}{dg_i} - \lambda = 2 \sum_j t(\mathbf{k}_j, \mathbf{r}_i) \chi_j - \lambda \quad (12)$$

勾配にパラメーター λ が入った形となっている。補正像 Δg_i が得られたので、次に補正量を計算する必要がある。そこで、 $n+1$ 回目の原子像は

$$g_i^{(n+1)} = \alpha_1 g_i^{(n)} + \alpha_2 \Delta g_i \quad (13)$$

で与えられるとしよう。パラメーターの α_1, α_2 の決定には、最急降下法を用いれば良い。すなわち、

$$E' = \sum_j \left| \chi_j - \sum_i t(\mathbf{k}_j, \mathbf{r}_i) g_i^{(n+1)} \right|^2 \quad (14)$$

として、

$$\frac{\partial E'}{\partial \alpha_1} = 0, \quad \frac{\partial E'}{\partial \alpha_2} = 0 \quad (15)$$

を計算して決定する。

この計算あとで $g_i^{(n+1)}$ の負値となっている場所をゼロ値にすることにより、非負拘束条件を満たすように補正する。ここまですべて基本的なコンセプトとなる。

ここで、 λ をどのようにコントロールするかが問題となる。原子像の性質としては、ゼロ値の領域が圧倒的に多い。つまり、 λ は大きな値にすべきである。しかし、式 (12) 中の $-dE_0/dg_i$ よりも大きな λ 値を設定すると、 Δg_i は全て負値になるため、不都合を生じる。そこで、 $-dE_0/dg_i$ の最大値を使って、 λ の値をある程度自動的にコントロールする。パラメーター β を導入して、下記のように定義する。

$$\lambda = \beta \max \left(-\frac{dE_0}{dg_i} \right), \quad 0 \leq \beta < 1 \quad (16)$$

β の値は 1 に近いほど、疎な解が得られる。このようにして λ の値の自動決定ができる。ただし、繰り返し計算が進んでいくと λ が小さくなるため、虚像を生じてしまう副作用がある。したがって、計算が進めば λ の値を固定値に変更するなどの工夫が必要である。

また、そのまま式 (12) を使うと、 λ が大きいので Δg_i の負の領域が強くなりすぎる問題がある。そこで、負の領域の強度を軽減するため、Threshold scaling などの手法 (Fig. 6) を用いる。 Fig. 6 の Normal L1 は元の誤差勾配から λ だけ値を下げているのに対し、Threshold scaling では青のラインで示したような変換関数を使う。これにより

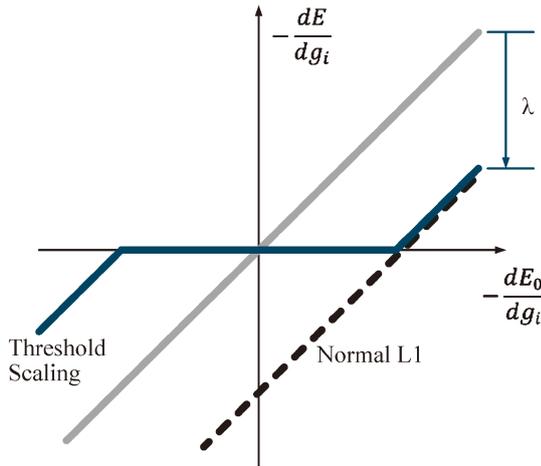


Fig. 6 Correction methods for error gradients.

強い負の補正を避けることができる。

以上の式(9)から(16)までの一連の計算を繰り返し計算して収束させることにより、原子像が得られる。現在のこの方法でも、ある程度成功をしているが、勾配の補正方法や計算法にはさらなる改善の余地があり、今現在も最急降下法やガウス-ニュートン法などの複数の組み合わせで、より正確に解く方法などの研究を進めている。

7. ダイヤモンドの絶縁膜の界面の欠陥構造の原子配列の解析

Threshold scaling の勾配補正を用いて、表面欠陥 C-O のホログラムから原子像を再構成した。これを Fig. 7(b), (c) に示す。Fig. 7(b) は Al 原子が存在すると考えられる高さで立体原子像をスライスした画像である。Al 原子と酸素原子と思われる原子像が観測された。Fig. 7(c) は垂直の断面である。O 原子と Al 原子と考えられる原子像が再構成された。1枚のホログラムから像再構成をしている関係で、情報が少ないことから原子像がテールを引く形になっている。その他のエリアにも原子像のような物が見えるが、これは Al₂O₃ がアモルファスであり、その影響により像が出ていると考えられる。これらの原子像から原子配列を推定する。Fig. 7(a) に推定された原子配列を示す。水素終端ダイヤモンド (001) の表面はダイマー列を形成することが知られている。C-O の欠陥はこのダイマーをまたぐ形で C-O-Al-O-C のブリッジが形成すると推定した。この推定を元にして DFT 計算で構造最適化を行った原子位置を Fig. 7 の図中の実線の丸で示した。また、点線の丸が存在するが、これは表面の対称性を考慮すると、点線の方にもブリッジが形成されるためである。このように、再生した原子像には複数の原子配列が多重露光のように映り込む場合があるので、像の解釈には注意が必要である。

また、この原子配列を用いたシミュレーション結果を

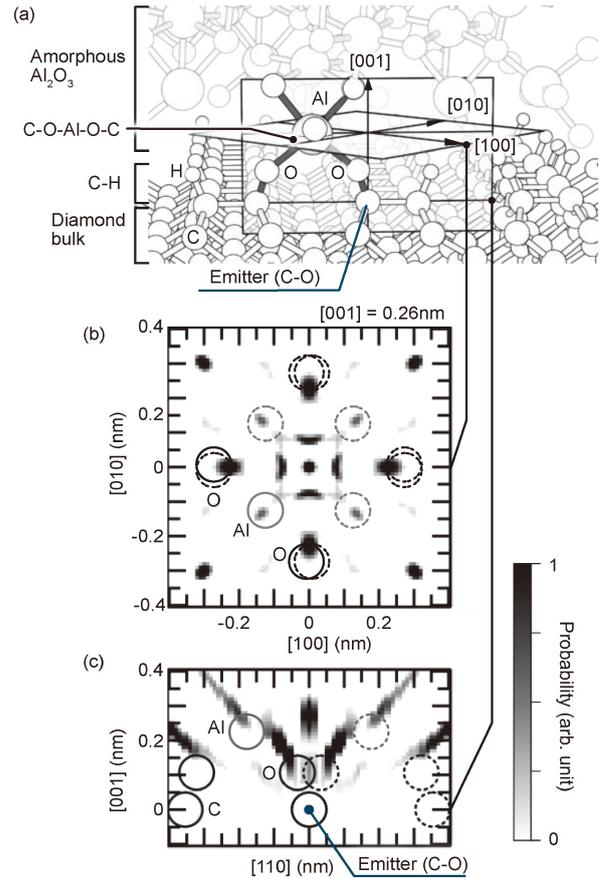


Fig. 7 (a) Atomic arrangement of defect structures with C-O bonds formed at the interface of a hydrogen-terminated (001) diamond and an Al₂O₃ amorphous insulating film. The atomic arrangement was obtained from the reconstructed atomic images (b) and (c).

Fig. 5(h) Sim. に示す。図中に丸で描いた FFP の位置などが実験と理論で比較的良好な一致を示した。このようにして、界面に存在する欠陥の原子配列を特定した。

8. まとめ

本稿では光電子ホログラフィーのデータ処理法と応用例について紹介をした。光電子ホログラフィーは XPS 測定の拡張版のため、XPS の測定条件を継承する。したがって、サンプルは真空に入れても問題ない物、電気伝導性 (数 MΩ があれば良い) がある物などの条件がある。光電子で対応できない場合は、蛍光 X 線ホログラフィーを使うと良い。

スパースモデリングなどの機械学習の理論は今後のデータ解析に対して非常に有効なアプローチである。我々はさらに詳細な原子像を得るために現在も試行錯誤を進めている。例えば、遺伝的アルゴリズムを使った原子配列の探索法やディープラーニングによる方法などを模索している。情報学に基づくデータの深い解析は我々に新たな情報をも

たらしてくれる。

ここで紹介した計算法は蛍光 X 線ホログラフィーなどの他の原子分解能ホログラフィーにも応用することができる。原子分解能ホログラフィーを解析するプログラムは筆者が開発を進めているプラットフォーム 3D-AIR-IMAGE にまとめられており、インターネットで自由にダウンロードできる。

また、紹介したような界面の原子配列だけでなく、ドーパントの原子配列も重要である。我々が原子分解能ホログラフィーで観測してきた結果を概観すると、ドーパントが誘起する構造は単純ではなく、空孔形成や二量体の形成など、超秩序構造と言われる構造が出現する。今後、原子分解能ホログラフィーが発展を遂げて、ドーパントや欠陥の原子配列という新しい物性物理学の分野の研究が大きく花開くことを願っている。

謝辞

本研究を進めるに当たり、SPring-8 BL25SU のスタッフの方々にお世話になりました。特に室隆桂之氏の多大なる貢献に謝意を表します。また、実験データを提供して下さった近畿大学の藤井菜美氏、産業総合技術研究所の上沼陸典氏に感謝をいたします。学術変革領域 (A)「超秩序構造科学」による共同研究として一緒に研究を進めている名古屋工業大学の林好一氏、木村耕治氏、広島市立大学の八方直久氏、熊本大学の細川伸也氏に感謝いたします。本研究は SPring-8 の採択課題 2015A1144, 2016A1204, 2016B1352, 2017B1169, 2018A1161 によって行われました。本研究は下記の資金の支援を受けておこなわれました。科研費 26105007, 26105013, 17H05220, 20H05882, 20H05884。

参考文献

- 1) A. Szöke: AIP Conf. Proc. **147**, 361 (1986).
- 2) G. R. Harp, D. K. Saldin and B. P. Tonner: Phys. Rev. B **42**, 9199 (1990).
- 3) M. Tegze and G. Faigel: Europhys. Lett. **16**, 41 (1991).
- 4) L. Cser, G. Krexner and Gy. Török: Europhys. Lett. **54**, 747 (2001).
- 5) K. Hayashi, K. Ohoyama, N. Happo, T. Matsushita, S. Hosokawa, M. Harada, Y. Inamura, H. Nitani, T. Shishido and K. Yubuta: Science Advances **3**, e1700294 (2017).
- 6) K. Tsutsui, T. Matsushita, K. Natori, T. Muro, Y. Morikawa, T. Hoshii, K. Kakushima, H. Wakabayashi, K. Hayashi, F. Matsui and T. Kinoshita: Nano Lett. **17**, 7533 (2017).
- 7) T. Yokoya, K. Terashima, A. Takeda, T. Fukura, H. Fujiwara, T. Muro, T. Kinoshita, H. Kato, S. Yamasaki, T. Oguchi, T. Wakita, Y. Muraoka and T. Matsushita: Nano Lett. **19**, 5915 (2019).
- 8) J. Tang, S. Takeuchi, M. Tanaka, H. Tomita, Y. Hashimoto, T. Nagata, J. Chen, T. Ohkouchi, Y. Kotani, T. Matsushita and Y. Yamashita: ACS Appl. Electron. Mater. **4**, 4719 (2022).
- 9) Y. Li, Z. Sun, N. Kataoka, T. Setoguchi, Y. Hashimoto, S. Takeuchi, S. Koga, T. Muro, S. Demura, K. Noguchi, T. Matsushita, I. Kawasaki, S. Fujimori, T. Wakita, Y. Muraoka and T. Yokoya: J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 054602 (2022).
- 10) R. Horie, T. Matsushita, S. Kawamura, T. Hase, K. Horigane, H. Momono, S. Takeuchi, M. Tanaka, H. Tomita, Y. Hashimoto, K. Kobayashi, Y. Haruyama, H. Daimon, Y. Morikawa, M. Taguchi and J. Akimitsu: Inorg. Chem., in press (2023).
- 11) M. Fujii, M. Tanaka, T. Tsuno, Y. Hashimoto, H. Tomita, S. Takeuchi, S. Koga, Z. Sun, J. Enriquez, Y. Morikawa, J. Mizuno, M. Uenuma, Y. Uraoka and T. Matsushita: Nano Lett. **23**, 1189 (2023).
- 12) M. Uenuma, S. Kuwaharada, H. Tomita, M. Tanaka, Z. Sun, Y. Hashimoto, M. Fujii, T. Matsushita and Y. Uraoka: Appl. Phys. Express **15**, 085501 (2022).
- 13) K. Hayashi, S. Kawamura, Y. Hashimoto, N. Akao, Z. Huang, W. Saito, K. Tasaki, K. Hayashi, T. Matsushita and Y. Miyazaki: Nanomaterials **13**, 1222 (2023).
- 14) T. Muro, T. Ohkouchi, Y. Kato, Y. Izumi, S. Fukami, H. Fujiwara and T. Matsushita: Rev. Sci. Instrum. **88**, 123106 (2017).
- 15) T. Muro, T. Matsushita, K. Sawamura and J. Mizuno: J. Synchrotron Rad. **28**, 1669 (2021).
- 16) T. Matsushita, Y. Hashimoto, H. Tomita, Z. Sun, S. Kawamura, M. Fujii and J. Mizuno: e-J. Surf. Sci. Nanotechnol., advpub, 2023-027 (2023).
- 17) T. Matsushita, T. Muro, F. Matsui, N. Happo, S. Hosokawa, K. Ohoyama, A. Sato-Tomita, Y. C. Sasaki and K. Hayashi: J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 061002 (2018).
- 18) T. Matsushita, F. Matsui, H. Daimon and K. Hayashi: J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **178-179**, 195 (2010).
- 19) T. Matsushita, T. Muro, T. Yokoya, K. Terashima, Y. Kato, H. Matsui, N. Naejima, Y. Hashimoto and F. Matsui: Phys. Status Solidi B **257**, 2000117 (2020).
- 20) T. Matsushita, A. Agui and A. Yoshigoe: Europhys. Lett. **65**, 207 (2004).
- 21) T. Matsushita, A. Yoshigoe and A. Agui: Europhys. Lett. **71**, 597 (2005).
- 22) T. Matsushita: Phys. Status Solidi B **255**, 1800091 (2018).

著者紹介



松下智裕

奈良先端科学技術大学院大学先端科学技術
研究科 教授

E-mail: t-matusita@ms.naist.jp

専門：光電子ホログラフィー。実験装置開
発とホログラムのシミュレーションやデー
タ解析理論を研究。蛍光X線ホログラフ
ィーの解析理論の研究も行う。

【略歴】

1996年大阪大学大学院基礎工学研究科修
了。博士（理学）。1996年 高エネルギー
研究所。1997年 高輝度光科学研究セン
ター 研究員。2015年 同，主席研究員。
2019年 奈良先端科学技術大学院大学 教
授。



橋本由介

奈良先端科学技術大学院大学先端科学技術
研究科 助教

E-mail: yusuke@ms.naist.jp

専門：光電子ホログラフィー実験。二次元
表示型電子エネルギー分析器の開発も行う。

【略歴】

2018年 奈良先端科学技術大学院大学 物
質創成科学研究科 修了。博士（理学）。
2018年 KTH Royal Institute of Technol-
ogy 博士研究員（PD）。2020年 奈良先端科
学技術大学院大学 先端科学技術研究科 助
教。

Atomic arrangement analysis using photoelec- tron holography with L1 regularization

Tomohiro MATSUSHITA

Nara Institute of Science and Technology, Graduate School of Science
and Technology, Division of Materials Science 8916-5 Takayama-cho,
Ikoma Nara 630-0192, Japan

Yusuke HASHIMOTO

Nara Institute of Science and Technology, Graduate School of Science
and Technology, Division of Materials Science 8916-5 Takayama-cho,
Ikoma Nara 630-0192, Japan

Abstract Atomic resolution holography, including photoelectron holography, is developing in synchrotron radiation facilities. In principle, it is possible to reconstruct the three-dimensional atomic arrangement from the holograms. This paper introduces the measurement principles and apparatus of photoelectron holography, using the observation of defect arrangements in a diamond interface as an example. It also discusses data processing for the obtained data and the reconstruction of atomic images from the hologram.