

電子繞射圖案反轉直接得到原子結構新技術之發展

中央研究院物理研究所 魏金明

表面科學是現代科學研究中相當重要的一門分支，然而在表面科學中各式各樣的題材，諸如表面擴散、表面化學反應、磊晶成長等等課題，進行研究的第一步驟，毫無疑問就是如何能夠快速而精確地決定乾淨表面或原子分子吸附表面的結構，以做為進一步研究的基礎。

雖然 1980 年代以後，由於掃描穿隧顯微術(Scanning Tunneling Microscopy, STM)的發明及技術的不斷演進，在平坦表面上直接地觀察單一原子、分子的穩定結構，或進一步研究其擴散運動，已逐漸成為可能。但是由於掃描穿隧顯微術直接觀測得到的訊息，是位於表面上已填滿或未填滿電子軌道的分佈情況，在大多數的情況下，無法直接顯示原子或分子的吸附結構，因此無法得到精確的表面結構。近年來由於電腦平行計算的快速發展以及普及化，使得利用電子密度泛函理論(Density Functional Theory, DFT)計算方法，研究表面的吸附結構及其相關現象，不再如過去天方夜譚似的困難。但是這種第一原則總能量計算(*ab-initio* total-energy calculations)的理論方法，受限於電腦記憶體的大小及 CPU 的使用量，往往無法處理稍為複雜的表面結構系統，再加上如果沒有任何其他經實驗測量提供的結構模型，可供做為計算的參考，則使得表面結構的精確決定更加困難。

截至目前為止，大多數的表面結構，都是使用低能電子繞射的方法決定。經由測量低能電子繞射曲線隨著入射電子能量的相對強度，進一步使用量子力學多重散射的理論，模擬許多不同表面結構的電子繞射能量曲線，依據 R-factor 的理論，將所有的計算曲線與實驗測量曲線互相比較，找出與實驗測量最接近之理論結果，進而決定正確的表面結構。大致而言，這種嘗試與錯誤的方法，需要計算的表面結構的數目，至少數萬，乃至數十萬，因此需要使用大量的電腦時間及可觀的人力資源。再加上這種理論計算的複雜性及困難度，僅有極少數的專家可以勝任，因此可以想見，使用這種嘗試與錯誤的方法，決定表面結構的困難程度。

從以上的討論得知，掃描穿隧顯微術具有直接觀察單一原子或分子位於表面上吸附結構的可能性，但其空間解析率卻往往遠大於一埃(1Å)，因此無法得到精確的表面結構。另一方面，低能電子繞射方法雖具有空間解析率小於 0.1 埃的精確度，卻是一個必須經由嘗試與錯誤的間接方法。自 1992 年代以後，經由與清華大學周亞謙教授研究群的長期合作，我們發現到任意的電子繞射圖案的全像反轉或 Patterson 反轉，都可以直接得到空間解像率小於一埃的表面原子結構三度空間的影像，成為決定表面結構的新技術。由於這種新方法可以像掃描穿隧顯微術一樣地直接，只需將實驗的繞射圖案作簡單的數學轉換，即可得到空間解析率小於一埃的原子影像，因此可以說是一個突破性的重大發展。

這種【反轉電子繞射圖案直接得到原子結構】的方法，是近年來在表面科學研究中，異軍突起具有突破性重要發展的新技術。以下首先介紹這個技術從開始發展至成熟階段的過程，進而簡述我在這些發展過程中的具體貢獻。

遠自 1948 年 Gabor 就曾提出電子全像術(electron holography)的概念，希望突破電子顯微鏡因電鏡色散所伴隨之解析度瓶頸，以達到原子尺度的要求。Gabor 藉用光學全像術的概念，認為使用單色電子，即單一能量高度相干的電子物質波為參考波(reference wave)，經原子散射之電子波則為對物波(object wave)，這二者的干涉圖像即形成電子全像。由於單色電子難以製備，一直到七十年代的後期，Tonomura 使用場發射產生單一能量高度相干的電子源，才使得電子全像術的產生成為可能。

1986 年，Szoke 首先指出固體內部局部發射之電子源，例如光電子，具有產生原子尺度三度空間全像的可能性。Szoke 提議經由測量及重建一個光電子全像，這種原子尺度的電子顯微術可利用光電子來完成。1988 年，Barton 進一步說明 Szoke 的理念，指出光電子的繞射現象可詮釋為光電子全像術。當光電子經由不同的路徑到達偵測器形成繞射圖案，一個基本

路徑是光電子被激發出來以後，直接到達偵測器，其它的路徑則是經由鄰近原子彈性散射之後到達偵測器。這兩種不同的路徑可分別視為參考波及對物波，所以光電子繞射圖案可視為一個全像，具有經由傅立葉轉換重建產生原子三度空間影像的可能性。為了測試這個想法，Barton 利用電子多重散射理論，計算模擬 $c(2 \times 2)$ S/Ni(001)表面上 S 原子(1s)光電子的繞射圖案，將這以 S 原子為局部發射電子源形成之光電子全像，經由二維的傅立葉轉換，重建產生 Ni 原子三度空間的影像。Barton 的理論模擬得到某種程度的成功，使得新種新技術的開發，引起了人們的注意。

1990 年，Saldin 和 Andres 指出含無序排列吸附原子的表面系統，由入射電子產生的擴散性低能電子繞射圖案(diffuse LEED pattern)可視為一電子全像，他們利用量子力學多重散射理論，計算模擬 O/Ni(001)表面的擴散性低能電子繞射圖案，將繞射圖案作傅立葉轉換，希望得到 Ni 原子三度空間的影像。雖然這個理論模擬並不成功，但是將擴散性低能電子繞射，詮釋為電子全像的理念，卻再度引起人們的注意，使得電子全像術的研究，逐漸受到重視。

1990 年，Harp, Saldin 和 Tonner 將 Cu(001)表面量到的菊池電子繞射圖案，作傅立葉轉換，希望得到 Cu(001)表面的結構，雖然他們得到的原子三維影像，仍然有許多假效應，但在 Cu 原子的真實位置的確出現了影像，證明電子全像術成為表面結構新技術的可能性。

這種【反轉電子繞射圖案直接得到原子結構】的新技術之所以會引起廣泛的興趣與重視，是因為它是一種完全直接的方法(direct method)，僅需使用簡單的傅立葉轉換，即可得到解像率小於一埃的原子結構三度空間的影像，完全不需複雜的電子多重散射理論的計算，因此令人們感到特別的興奮與期待！

在理論發展的初期，對於如何重建電子全像以得到正確的表面結構，存有極大的爭議。一般而言，電子全像重建過程中產生假影像(artifacts)的原因，有下列三種：一、電子參考波的非等向性波前；二、鄰近原子散射因子的相位移及非等向性振幅；三、電子的多重散射效應。由 Saldin 領導的研究群，經由修正電子參考波的非等向性波前及被鄰近原子散射產生的相位移、非等向性振幅的

效應，他們宣稱單一能量電子全像重建之流程，即可成為威力強大的表面結構分析工具。然而僅有極少數的表面結構，在特殊的入射能量下，其鄰近原子散射能力非常微弱，且電子參考波的波前近乎圓形，單一能量流程可以幸運地產生正確的原子的影像。使用單一能量流程的電子全像術，無法成為直接地表面結構分析工具的最重要原因，是由於電子與表面原子的多重散射效應，在影像重建過程中產生的假效應，無法經由單一能量流程的影像重建來消除，會與真實的原子的影像相混合，導致無法得到正確的表面結構。因此在理論方面，最重要的問題是如何消除電子多重散射造成的假效應。

為了解決這個最基本的問題，Barton、Tong 和我分別提出多重能量相位疊加的理論，以重建出高真實度及解析度的原子的影像。這個理論方法，所以能消除電子多重散射造成的假效應，是因為不同能量之真實影像的振幅，經相位疊加可以累積起來，然而多重散射所產生假效應的振幅，則在相位疊加時彼此相消，隨著能量點的增加而逐漸消失。因此多重能量相位疊加方法可以得到正確的原子的影像，成為威力強大的表面結構分析工具。

1994 年，我和周亞謙等人測量 Ag(111)、Ag(100)及 (2×1) Si(001)表面的菊池電子繞射圖案，以多重能量相位疊加方法作傅立葉轉換，第一次得到菊池電子全像，完全無假效應之三維原子表面結構。另一方面，我和 Tong、Keinz 等人合作測量 K/Ni(001)表面的擴散性低能電子繞射圖案，以多重能量相位疊加方法作反轉，首先得到 K/Ni(001)表面無假效應之三維原子表面結構。

時至今日，空間解析率小於一埃的【反轉電子繞射圖案得到原子結構】的新技術，已發展至成熟的階段，它之所以能發展成功的因素，是多重能量相位疊加的理論方法，可以非常有效地消除電子與原子多重散射造成的假效應，因而成為直接地決定表面結構的新技術。自從民國八十年，這種技術逐漸引起表面科學研究者的興趣及重視以來，我就開始從事這個重要研究課題的原創性工作，是這類研究領域的先驅之一，經過多年的努力以赴，已經有許多成果，對這類表面結構新技術的發展成功，有相當的貢獻。以下將我與合作者的一些具體貢獻，簡單敘述於下：

(I) 【電子全像術】的發展及應用(1991~1994):

首先提出並應用多重能量相位疊加理論於光電子全像及擴散性低能電子繞射全像，為電子全像術提供良好的理論基礎；更進一步將這個方法應用於擴散性低能電子繞射全像術實驗及菊池電子全像術實驗，為電子全像術的實現提供良好的實驗基礎。

(II) 【菊池電子全像術】的推廣及應用(1995~1999):

經由與周亞謙教授研究群的長期合作，測量及轉換許多不同表面的菊池電子繞射圖案，將菊池電子全像術發展成熟，成為決定表面結構的新技術，這項發展，對於傳統使用電子繞射方法決定表面結構的技術，有重大的衝擊。由於這個新技術的簡易性，我們更進一步地將其發展成為觀察表面磊晶成長的有力工具，經由對 H 原子吸附於 Si(113)表面的仔細研究，明確地證明這個方法的可行性。

(III) 【電子相關熱散射圖案之 Patterson 反轉】的發展(1997~1999):

由於菊池電子全像術的極度成功，引起日本東北大學河野省三教授的興趣，因此邀請我於 1997 年底前往訪問，移轉電子全像術的理論反轉技術，在訪問的四個月及回國的數月間，經由與河野教授研究群的合作，發展出【電子相關熱擴散散射圖案 Patterson 反轉】的表面結構新技術。這個一個重要的發現，因為它顯示所有的繞射圖案，都可以經過【全像反轉】或【Patterson

反轉】得到原子結構的訊息。

(IV) 【電子繞射曲線之 Patterson 反轉】的發展(1998~1999):

經由與周亞謙教授的再度合作，發現【低能電子繞射曲線 Patterson 的反轉】可以直接得到表面結構的訊息，由於目前決定表面結構，約有 90%是經由測量低能電子繞射曲線，與許多結構相關之電子多重散射理論計算曲線互相比較而決定，因此可以預期這個新技術，對決定表面的結構，會有重大的衝擊。

從以上的研究工作，我們可以歸納出一個簡單的結論，即是各種不同的電子繞射圖案可分為兩種：(i) Patterson 繞射圖案；(ii) 全像繞射圖案，可分別以 Patterson 反轉或全像反轉直接得到原子結構的訊息。整體而言，這種新的表面結構技術，將測量得到的電子繞射圖案做傅立葉轉換，直接清楚地看到所探測系統的原子三維結構，既簡單又迅速，相對於傳統【嘗試與錯誤】的電子繞射方法，以求得原子結構的複雜程序，是一個革命性的突破及進展。

參考文獻：

1. T. Aubukawa, C. M. Wei, T. Hanano and S. Kono, Phys. Rev. Lett., **82**, 335 (1999).
2. C. Y. Chang, Y. C. Chou, and C. M. Wei, Phys. Rev., **B59**, Rapid Communication, R10453 (1999).
3. C. Y. Chang, Z. C. Lin, Y. C. Chou and C.M. Wei, Phys. Rev. Lett., **83**, 2580 (1999).