

光電子回折の新展開： 回折分光による局所電子状態プローブ

松井文彦

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 〒630-0192 奈良県生駒市高山町8916-5

松下智裕

公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1 丁目 1-1

大門 寛

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 〒630-0192 奈良県生駒市高山町8916-5

要旨 局在した内殻準位から放出される光電子・Auger 電子回折パターンには励起原子の周囲の原子配列の情報が記録されている。ここから周囲の原子配列を求めることができるが、逆に励起原子のサイトの特定も可能になる。したがって、回折パターンを局所プローブとして利用することができる。他方、光電子分光法や軟 X 線吸収分光法は表面の電子・磁気構造の有力な分析手段である。両者を組み合わせた回折分光法は表層下領域のサイト選択的な電子・磁気構造の原子レベル解析を可能にする。本稿では光電子回折分光の原理と最近の進展について紹介する。

1. 緒言

物質科学の発展史において、光を物質に照射しその応答から固体の原子配列や電子状態を解明していく放射光の果たす役割は、近年ますます大きくなってきている。光励起で原子核の束縛を絶った電子は原子と相互作用しながら表面に到達し、原子構造の情報や固体の電子物性にかかわる豊富な情報を持って真空中に飛び出す。本稿で紹介する光電子回折 (PED: photoelectron diffraction) は、電子の物質波という量子現象を利用する元素選択的・非破壊的な局所立体原子配列解析手法である¹⁾。特に光電子の運動エネルギーが数百 eV 以上の場合、試料から放出された光電子の角度分布 (以下パターンとする) には、光電子を放出した励起原子と散乱を引き起こす散乱原子を結ぶ方向に前方収束ピーク (FFP: forward focusing peak) とそれを取り囲む回折リングが現れる。FFP と回折リングから周囲の原子の方向と距離を知ることができる。低エネルギーの場合、電子の平均自由行程が短くなるため表面敏感となり、表面吸着種の構造解析に有利な条件となる。これまで放射光ならではのエネルギー可変性 (energy scan PED²⁾、differential photoelectron holography³⁾ などや偏光特性 (near node photoelectron holography⁴⁾、photoelectron stereo atom scope⁵⁾ など) を活かし、光電子回折を基盤にした様々な表面構造解析法が開発されてきた。海外では、現在も新たな開発が進み、スイスライトソースにて 2 次元角度分布測定を行うための専用ビームライン (PEARL: PhotoEmission and Atomic Resolution Laboratory)、英国

のダイヤモンドライトソースの硬・軟両 X 線複合ビームライン (I09) でエネルギー走査型の光電子回折測定ステーションの建設が行われている。

物質・情報・環境・エネルギーの結節点であるナノ構造体の表面活性サイトでは、局所電子状態が新奇機能発現の鍵を握る。光電子のエネルギー・運動量・放出強度から、いかにこうした情報を読み解くかが、光電子分光・回折法の醍醐味である。我々はこれらの電子状態を非破壊的に原子レベルで調べる有効な手段として、光電子・Auger 電子回折と光電子分光・X 線吸収分光法を組み合わせた回折分光法⁶⁾を開発し、磁性極薄膜^{7,8)}・高温超伝導体表面⁹⁾・SiC 上グラフェン及び酸化窒化膜などの局所電子状態解析を行ってきた。本稿では Ni 薄膜やグラフェン^{10,11)}の研究を例に回折分光法の原理と応用について紹介する。

2. 光電子回折とは？

光を原子に照射すると光電子が飛び出す。ここでは光電子の波動関数が単純な s 波の場合を例にとり考える。その波動関数は $\Psi_0 = \exp(ikr)/r$ で表され、この波面が四方八方に拡がっていく。 k は波数ベクトル \mathbf{k} の大きさ、 r は励起原子からの距離である。波動関数 Ψ_0 と周囲の原子がつくるポテンシャルで生じる散乱波 Ψ^s の干渉の結果、光電子パターン $I(\theta, \phi) = |\Psi_0 + \Psi^s|^2$ が現れる。具体例として 13 原子のグラフェンクラスターを用いて光電子の散乱過程を計算した。計算コード TMSP (Total-analysis Multiple Scattering Program)^{12,13)} は著者の一人 (松下) が独

自に開発してきたものである。原子配列モデルからの光電子パターンシミュレーション、および実測の光電子パターンからの原子配列の決定の両方の解析が行える。Fig. 1(a)は Ψ_0 (赤)と散乱波 $\Psi^S = \sum_i \psi_i^S$ (青)の波動関数の実部である。距離 r をかけて見やすくしている。光電子の運動エネルギーは500 eVに設定した。中央の白丸は励起原子の位置を示す。本例のシミュレーションの場合、まず Ψ_0 を散乱原子の位置で軌道角運動量 (l) が13程度までの部分波に展開し、それぞれの位相シフト (ポテンシャルによる位相のずれ) を計算した。軌道角運動量 $l=0$ に対する位相シフト δ_0 は -79° 、 $l=1$ に対する位相シフト δ_1 は 51° 、 $l=2, 3, 4, \dots$ については正の小さな値となる。位相シフトを考慮し部分波を足し合わせると、散乱波 ψ_i^S の形状が決まる。散乱原子がつくるポテンシャルによって生じる散乱波 ψ_i^S は単純な球面波ではなく、前方に強度が集中する平面波に近い形状をしている。光電子を放出した原子と散乱を引き起こす原子を結ぶ方向にこうした前方収束の効果が現れる。

Fig. 1(b)に実空間での光電子強度分布変化 $\chi(\mathbf{r}) = (I - \Psi_0^2) / \Psi_0^2$ を示した。散乱原子から彗星のように光電子強度が尾を引いている様子がわかる。回折パターンは十分離れた位置においた検出器で観測する $\chi(\mathbf{r})$ の角度分布 $\chi(\theta, \phi)$ である。この「彗星の尾」が前方収束ピークとなる。また、 ψ_i^S と Ψ_0 の位相差が 2π の整数倍の方向で両者の波動関数が強め合い、FFPの周りに回折リングが形成される。Fig. 1(d)に実空間の原子配列と回折強度と検出器で観測される回折パターンの関係を示した。ちょうど回折リングが重な

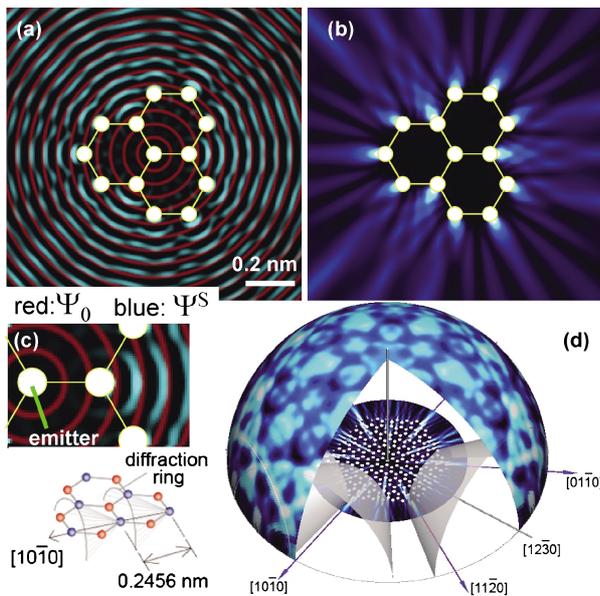


Fig. 1 (a) The real part of the photoelectron wave function and (b) the photoelectron diffraction intensity distribution in the real space $\chi(\mathbf{r})$ from the central carbon atom in a C_{13} cluster. (c) The enlargement of (a). (d) Simulated photoelectron diffraction pattern $\chi(\theta, \phi)$ from a C_{253} cluster.

り合うところで光電子強度がさらに大きくなる。

光電子だけでなく、内殻空孔の緩和過程で放出される Auger 電子のパターンにも FFP や回折リングが現れる。特に内殻の吸収端での Auger 電子の強度は、同じ運動エネルギーの光電子のそれよりも2桁ほど大きく、二次電子によるバックグラウンド¹⁴⁾も小さい。また運動エネルギーが励起光エネルギーに依存せず一定であることは、X線吸収分光法との組合せ⁷⁾の際に回折の条件が一定となるので都合が良い。

なおグラフィットのように、単位胞に複数の励起原子のサイトがある場合には、実際に測定されるパターンはすべてのサイトのパターンを足したものになる。しかし下記に示すような解析を行えば、特定条件下で原子サイトを分離することも可能となる。

3. 表示型球面鏡分析器 (DIANA)

光電子や Auger 電子のパターンは市販の電子アナライザを用いて測定することも可能であるが、 $\pm 60^\circ$ の立体角 (1π sr) を一度に取り込む表示型球面鏡分析器 (DIANA: display-type spherical mirror analyzer)¹⁵⁾を用いるのが効

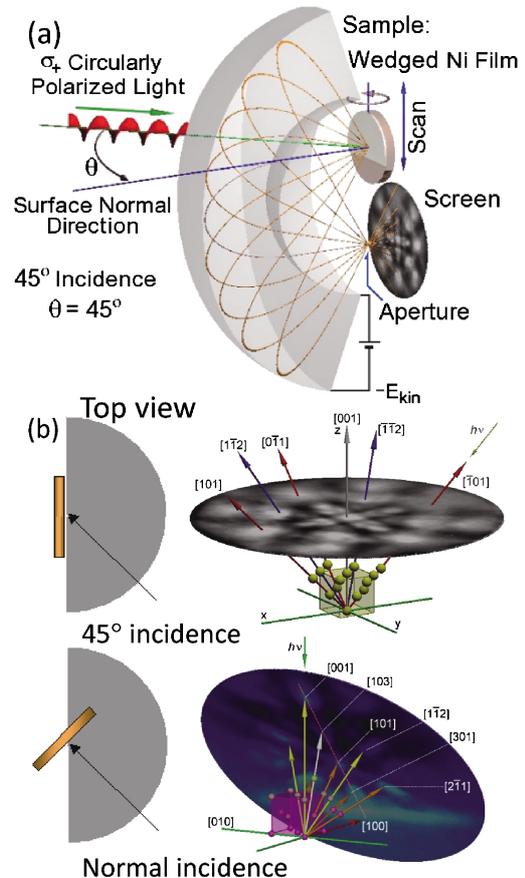


Fig. 2 (a) Schematic diagram of Display-type analyzer installed at SPring-8. (b) Two different geometries for photoelectron angular distribution measurements.

IV 解析の研究から決定している²⁰⁾。6H-SiC(0001)微傾斜表面上に形成した SiON 膜からの N 1s 光電子パターンについて解析を行った。上述で分離した β サイトからの C 1s の光電子パターンと N 1s 光電子パターンの FFP の方位がそれぞれ同じであることがわかった。これはまさに窒素原子が界面で C と置換していることを示している。これにより N 原子は界面単位を不活性化し、さらにそこで積層欠陥が起こっていることが確認できた²¹⁾。

4.3 Ni/Cu 界面

高密度記録の実現の鍵となる磁性薄膜の垂直磁化は表面と固体内部の磁性の微妙なバランスの上に成り立つ現象である。磁性と次元性の関係を解明する上で Cu(001) 表面上の Ni 薄膜には様々なヒントが内包されている。特に、膜厚が増大するにつれ容易磁化軸が面内から面直へ、さらに面内へと変化する特異なスピン再配向転移²²⁻²⁴⁾は多くの研究者を惹きつけてきた。しかし薄膜磁性を理解する上で基本となる原子配列構造についてさえ十分に解明されていない。Ni 薄膜の成長過程に関しては STM²⁵⁾や電子回折²⁶⁾による報告があるが、元素識別が困難なため、成長初期の最外層原子が Ni か Cu か、論争があった。

そこで Cu(001) 表面に傾斜膜厚 Ni 薄膜を成長させ、Ni LMM Auger 電子パターンの膜厚依存性を測定した。Fig. 4(a)-(d) は代表的な膜厚での Auger 電子パターンである。膜厚が増すにつれ、Ni LMM Auger 電子の強度が大きくなるが、FFP の現れ方に膜厚依存性を確認することができる。[100]⇒[101]⇒[001]⇒[103]の順でそれぞれの方向に新たに FFP が現れる。[101]方向の FFP の出現は、Fig. 4(f) に示すように第 2 層 (2nd layer) に電子放出原子が存在することを意味する。同様に[001]方向の FFP は第 3 層 (3rd layer) の原子に対応する。水平線の[100]方向の FFP は主に表面最外層 (1st layer) 原子に起因する。しかし、Fig. 4(a) の Ni 1 原子層厚 (1 ML: monolayer) のパターンには第 2 層の存在を示す[101]方向のピークが、Fig. 4(b) の Ni 2 原子層厚 (2 ML) のパターンには第 3 層の存在を示す[001]方向のピークが弱いながらも既に出現している⁷⁾。これは実際の蒸着量よりも Ni の深さ方向の分布が広いことを示唆し、界面では下層の Cu と一部の Ni が置換していることがわかる。

Ni 表面の各原子層のパターンは実験データから計算で求められる。一度各原子層のパターンが得られると、それを基底ベクトルとして実測パターンを分解することで、薄膜内の Ni 原子の分布を定量的に評価したり、次章に述べるように X 線吸収スペクトルを各原子層の成分に分解したりすることができるようになる。

測定した i ML の各パターン $\mathcal{P}_{i\text{ML}}$ は各原子層のパターン $\mathcal{A}_{j\text{th layer}}$ の線形結合として連立方程式 $\mathbf{P} = \mathbf{C}\mathbf{A}$ を解けばよい。 \mathbf{P} 、 \mathbf{A} はそれぞれ $\mathcal{P}_{i\text{ML}}$ 、 $\mathcal{A}_{j\text{th layer}}$ の n 次のベクトル、 \mathbf{C} は Ni 原子分布を表す n^2 の行列である。 \mathbf{C} を決定し、逆

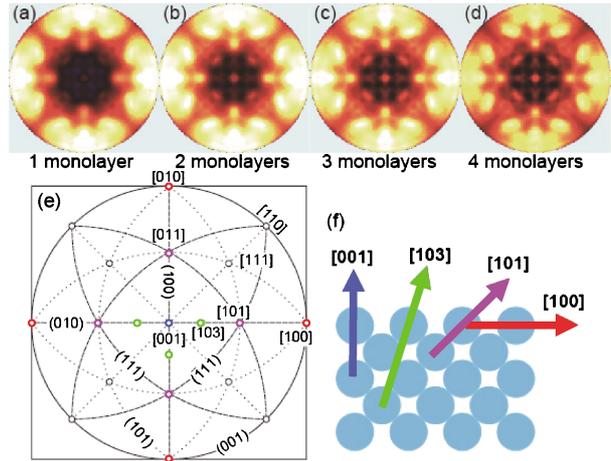


Fig. 4 (a)-(d) Ni LMM Auger electron patterns from 1~4 monolayer Ni films on Cu(001) surface, respectively. (e) High symmetric directions and planes. (f) The orientation of the fcc crystal structure and position of photoelectron emitter atoms.

行列を解くことで原子層別パターン $\mathcal{A}_{j\text{th layer}}$ が得られる。

$$\begin{pmatrix} \mathcal{P}_{1\text{ML}} \\ \mathcal{P}_{2\text{ML}} \\ \vdots \end{pmatrix} = \mathbf{C} \begin{pmatrix} \mathcal{A}_{1\text{st layer}} \\ \mathcal{A}_{2\text{nd layer}} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} c_{1\text{st}}^{1\text{ML}} & c_{2\text{nd}}^{1\text{ML}} \\ c_{1\text{st}}^{2\text{ML}} & c_{2\text{nd}}^{2\text{ML}} \\ \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (2)$$

この場をお借りして、なかなか書く機会のない数学的なカラクリについて記録に残しておきたい。ベクトル $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \dots$ が正規直交系を成す場合、それらの線形結合で任意のベクトル \vec{p} を表現することができ、係数は \vec{p} とそれぞれのベクトルの内積となる。

$$\vec{p} = c_1 \vec{a}_1 + c_2 \vec{a}_2 + \dots = (\vec{a}_1 \cdot \vec{p}) \vec{a}_1 + (\vec{a}_2 \cdot \vec{p}) \vec{a}_2 \dots \quad (3)$$

$\mathbf{A} \equiv (\vec{a}_1 \ \vec{a}_2 \ \dots)$ とその転置行列 \mathbf{A}^T を定義すると、係数は $(c_1, c_2, \dots) = \mathbf{A}^T \cdot \vec{p}$ と表せる。非直交系の場合はこの関係は成立しない。

$$\vec{p} = c_1 \vec{a}_1 + c_2 \vec{a}_2 + \dots \neq (\vec{a}_1 \cdot \vec{p}) \vec{a}_1 + (\vec{a}_2 \cdot \vec{p}) \vec{a}_2 \dots \quad (4)$$

係数は、例えば Schmidt の直交化で生成した正規直交基底ベクトルによる線形結合から導出することもできるが、ここではより簡便な方法を紹介する。正規化行列 $\mathbf{M} \equiv \mathbf{A}^T \mathbf{A}$ を定義し、内積 $\mathbf{A}^T \cdot \vec{p}$ を(5)式のように展開する。ちなみに正規直交系の場合 \mathbf{M} は単位行列となる。

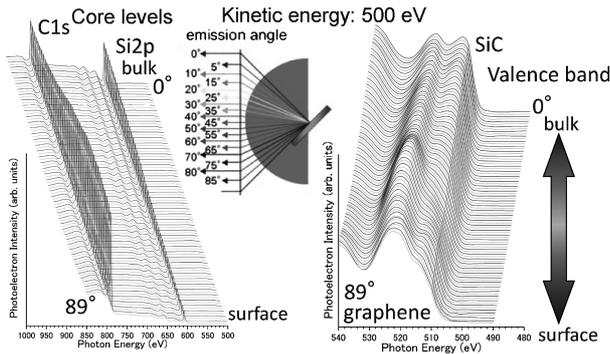


Fig. 6 Emission angle dependence of the photoelectron spectra for (a) core levels and (b) valence band from graphene bilayer film grown on the SiC(0001) surface. Photoelectron kinetic energy was fixed to 500 eV.

現れる FFP の光電子を選択的に分光し、端部原子からの電子状態の検出に挑戦した。

試料には $[11\bar{2}0]$ 方向に 8° 傾斜した $4H$ -SiC(0001) 微傾斜面を用いた。真空中加熱により $4H$ -SiC(0001) テラス面に成長したグラフェン膜を作製し、SPRING-8 BL25SUにて軟X線励起の価電子帯光電子スペクトルを測定した。この微傾斜試料の場合、2方向の $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{SiC}}$ に沿ったステップが優勢に現れていることをSTMで確認した³²⁾。4.2節の微傾斜試料と異なり、2種のテラスが現れるので、SiC基板に関しては6回対称の回折パターンが得られる。この微傾斜面には基板の $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{SiC}}$ 方位に対し、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{graphene}}$ 方位が直交する関係でグラフェンがエピタキシャル成長する。 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{SiC}}$ ステップ方向に沿って端部が現れるとすれば、それはアームチェア型となる。実際にはグラフェン形成過程で下地のSiCのステップ部からSiが蒸発し、グラフェンが階段を覆う絨毯のようにステップを連続的に覆っている、という報告があり、ステップ端ではグラフェンがアームチェア型の褶曲部分を形成している可能性もある。いずれにしても表面のステップをうまく使うとステップで変調された薄膜の局所原子構造と電子状態を調べることができる。

まず**Fig. 6(a)**に内殻光電子スペクトルの出射角度依存性を示した。より表面敏感な極角の大きな領域でのスペクトルではC 1sのピークが大きくなり、Si 2pのピークが小さくなっている。この角度依存性からSiC(0001)表面上のグラフェンの膜厚は約2原子層と見積もられた。価電子帯スペクトルでも同様の角度依存性が現れる。よりバルク敏感の直出射方向ではSiC特有の2つのピークが現れる。他方、低出射角度方向のスペクトルにはグラフェンのテラス領域からの光電子強度が大きく寄与し、グラファイトのそれと似たものとなる。

Fig. 7(a)と**7(b)**に作製した2層グラフェンと単結晶graphiteのC 1s光電子パターンを示す。両者に共通して多数みえる円弧状のパターンは**Fig. 1(d)**で確認した面内の

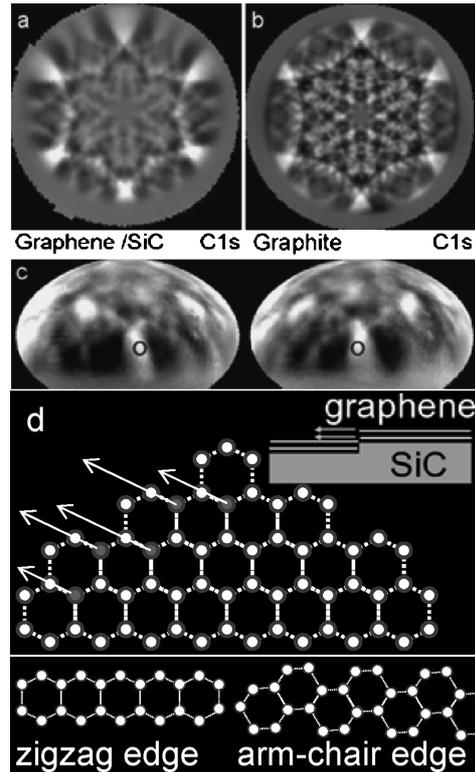


Fig. 7 C1s photoelectron angular distribution patterns from (a) the graphene grown on the inclined $4H$ -SiC(0001) surface and (b) crystal graphite. (c) A pair of C 1s photoelectron angular distribution patterns from graphene around $[21\bar{3}0]$ direction excited by left and right circularly polarized x-ray for stereo viewing. (d) The structure model of atomic arrangement around the steps.

炭素原子同士での光電子の干渉によって現れる回折リングである。ちょうど回折リングが重なり合うところで光電子強度がさらに大きくなる。そのため単層のグラフェンでも面垂直方向付近の極角の小さい領域にも6回対称の光電子パターンが観測される¹¹⁾。**Fig. 7(c)**に左右の円偏光で励起したときの光電子パターンを示した。励起原子を取り囲む周囲の原子の方向にFFPが現れる。円偏光軟X線で励起すると、原子間距離に反比例した「FFP位置の視差角シフト」が起こり、原子配列の立体写真撮影が可能となる⁵⁾。上は天頂方向、下部中央はグラフェンの面内のC-C結合の一つの方向に対応し、FFPの視差角シフトが確認できる。それぞれ左右の目で見ると立体写真となる。これは**Fig. 7(d)**に示すように、端部領域の原子(●印)から最外原子(○印)を見たことに対応している。

Fig. 8はグラフェン膜および単結晶グラファイトの価電子帯からの光電子パターンである。両者の各 Γ 点にグラファイト層内の炭素原子同士を結ぶ $2p_{xy}$ 軌道のバンドに起因する輝点が見られる。光電子の干渉(光電子放出構造因子^{10,33)})の影響で、一つおきに輝点が見れないブリルアンゾーンがある。これはバンドを構成する $2p_{xy}$ 軌道の線形結合の係数の符号が反対であるためである。

軟 X 線で励起すると価電子帯の光電子パターンにも回折効果が現れることから、サイト選択的な電子状態を引き出すことができる¹⁰⁾。Fig. 9(a)は Fig. 8(a)で示した価電子帯の光電子パターンと同じものである。面垂直方向 α には基板の SiC からの光電子の寄与が大きい。他方、C 1s の光電子パターンでは明るい輝点が現れている方向 β は、ちょうど回折リングが重なり合う点に相当し、SiC テラス上のグラフェン膜からの光電子の強度が大きくなっている。最後に面内の C-C 結合に沿った方向の FFP が現れる方向 γ の信号には、ステップ近傍のグラフェンのアームチェア型の端部、あるいは褶曲部分の情報が含まれる。Fig. 9(b)はこれら異なる方向から引き出した価電子帯スペクトルである。価電子帯分散の効果をとり除くために積算する範囲をブリュアンゾーンよりも大きくしている。 β のグラフェンのテラス部分からのスペクトルはフェルミ準位から立ち上がりがあるが、 γ の価電子帯スペクトルではフェルミ準位付近の強度が落ちている。ギャップが開いていることを示唆している。

遷移金属表面でもグラフェンが成長する。金属のステッ

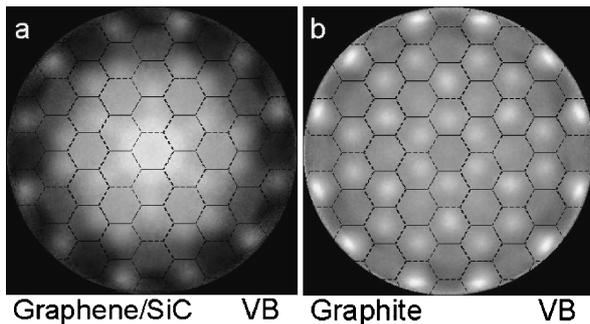


Fig. 8 Valence band photoelectron angular distribution patterns from (a) the graphene grown on the 4H-SiC(0001) surface and (b) crystal graphite. Photoelectron kinetic energy was set to 500 eV. Binding energy was 5 eV. Hexagonal mesh indicates the surface Brillouin zones.

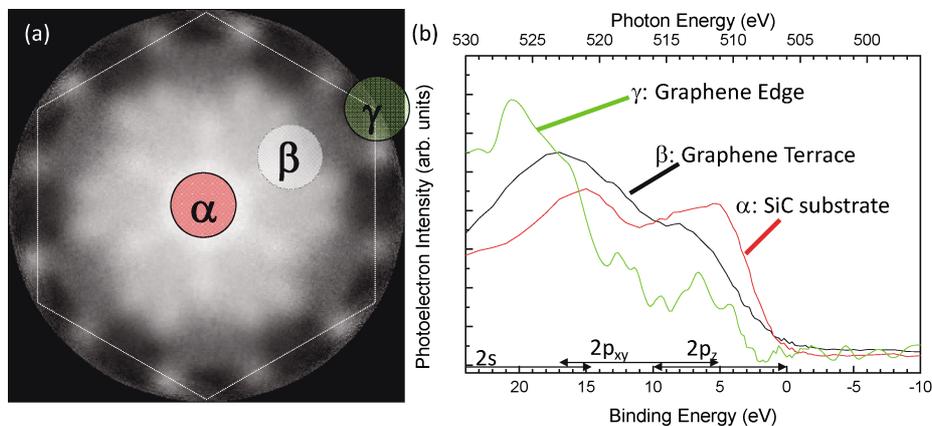


Fig. 9 (a) Valence band photoelectron angular distribution patterns and (b) the site specific photoelectron spectra from the graphene grown on the 4H-SiC(0001) surface.

プ表面を利用することでアームチェア型・ジグザグ型の両タイプの端部についての解析に応用できる。

6. 回折分光法の展開

Fig. 10 は試料と検出器を「光」が注ぎ込まれた蹲踞と柄杓に見立てて、放射光分析によってどのような情報を汲み出すか、図案化したものである。吾唯知足の文字の中に顕微法（実空間 \mathbf{r} ）、分光法（エネルギー E ）、時分割法（時間 t ）、回折法（波数空間 \mathbf{k} ）が隠れている。手法を組み合わせることで、新しい情報が引き出せる。顕微分光 $I(E, \mathbf{r})$ や時間分解測定 $I(E, t)$ 、また本稿で紹介した光電子回折分光 $I(E, \mathbf{k})$ といった具合である。

第三・四世代放射光の登場により、新しい光の微小ビーム・極短パルスという特徴を生かし、高エネルギー分解能光電子分光法に顕微法（実空間）や時分割法（時間）を組

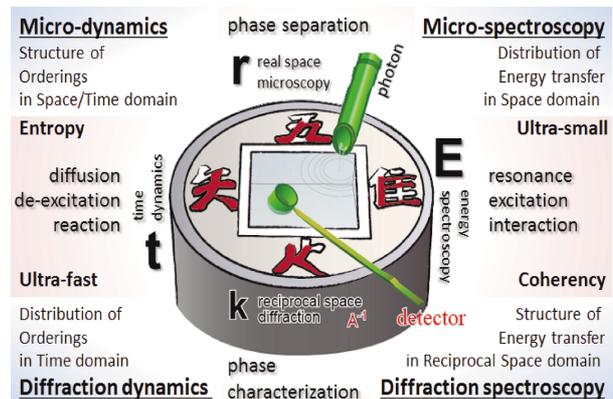


Fig. 10 Schematic diagram showing relation between \mathbf{r} (real space), \mathbf{k} (reciprocal space), E (energy) and t (time). They correspond to microscopy, diffraction, spectroscopy, and dynamics measurements, respectively. Combination of the existing two methods leads to a possibility of new methodology development.

み合わせた手法が次々と開発されている。さらにこれまで挿入光源が可能にした様々な偏光特性を存分に活用し、また新光源の高輝度・大強度に対応するためには、これら「顕微・分光・時分割」測定に、試料からあらゆる方向に放出される信号を余すところなく拾い集める回折法（波数空間）的測定を掛け合わせる発想が有効かつ重要である。

これまで光電子分光の分野では回折法的測定はデータサンプリング点数が膨大で測定に長い時間を要することから、光電子フェルミオロジーなどの例外を除き、他の手法と組み合わせた展開は未開拓であった。近年の革新的な分析器・励起光源の登場により良質なデータが短時間で測定できるようになり、光電子回折と分光の組み合わせを始め、様々な測定法による展開が可能になった。また解析手法・理論と計算機の能力の飛躍的な発展のおかげで、大量のデータ処理ができるようになり、今まで取り出すことのできなかった情報にアクセスできるようになった。現在、こうした条件を背景に光電子回折の適応範囲はますます拡大していつている。

謝辞

本研究は奈良先端大の大門研究室および SPring-8 光電子分光チームの共同で進めてきたものである。実験は SPring-8 の軟 X 線固体分光ビームライン BL25SU（課題番号：2006A1688, 2006B1572, 2008A1519, 2009B1769, 2011A1471 など）で行なった。SPring-8 の室隆桂之、中村哲也両博士からは実験の支援を得た。加藤有香子、酒井智香子、後藤謙太郎の諸博士、田中攻、西嘉山徳之、前島尚行、松井公佑の諸氏を始めとする多くの方々の実験・議論に参加していただいた。この場をお借りして御礼申し上げます。

参考文献

- 1) C. S. Fadley: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **178-179**, 2 (2010).
- 2) D. P. Woodruff: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **178-179**, 186 (2010).
- 3) S. Omori, Y. Nihei, E. Rotenberg, J. D. Denlinger, S. Marchesini, S. D. Kevan, B. P. Tonner, M. A. Van Hove and C. S. Fadley: Phys. Rev. Lett. **88**, 055504 (2002).
- 4) J. Wider, F. Baumberger, M. Sambri, R. Gotter, A. Verdini, F. Bruno, D. Cvetck, A. Morgante, T. Greber and J. Osterwalder: Phys. Rev. Lett. **86**, 2337 (2001).
- 5) H. Daimon: Phys. Rev. Lett. **86**, 2034 (2001).
- 6) F. Matsui, T. Matsushita and H. Daimon: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **178-179**, 221 (2010).
- 7) F. Matsui, T. Matsushita, Y. Kato, F. Z. Guo, M. Hashimoto, K. Inaji and H. Daimon: Phys. Rev. Lett. **100**, 207201 (2008).
- 8) F. Matsui, T. Matsushita and H. Daimon: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **181**, 150 (2010).
- 9) C. Sakai, F. Matsui, T. Matsushita, Y. Kato, T. Narikawa and H. Daimon: e-J. Surf. Sci. Nanotech. **5**, 143 (2007).
- 10) F. Matsui, T. Matsushita, Y. Kato, F. Z. Guo and H. Daimon: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 013705 (2007).
- 11) F. Matsui, T. Matsushita and H. Daimon: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, (2012) accepted.
- 12) <http://sourceforge.jp/projects/tmcoca/>.
- 13) T. Matsushita, F. Matsui, H. Daimon and K. Hayashi: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **178-179**, 195 (2010).
- 14) F. Matsui, T. Matsushita, M. Hashimoto, K. Goto, N. Maejima, H. Matsui and H. Daimon: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 013601 (2012).
- 15) H. Daimon: Rev. Sci. Instrum. **59**, 545 (1988).
- 16) M. Kotsugi, Y. Miyatake, K. Enomoto, K. Fukumoto, A. Kobayashi, T. Nakatani, Y. Saitoh, T. Matsushita, S. Imada, T. Furuhashi, S. Suga, K. Soda, M. Jinno, T. Hirano, K. Hattori and H. Daimon: Nucl. Instrum. Meth. **A467-468**, 1493 (2001).
- 17) E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson and S. M. Stishov: Nature (London) **428**, 542 (2004).
- 18) Y. Kato, F. Matsui, T. Matsushita, F. Z. Guo and H. Daimon: Appl. Phys. Lett. **91**, 251914 (2007).
- 19) F. Matsui, N. Nishikayama, N. Maejima, H. Matsui, K. Goto, M. Hashimoto, T. Hatayama, T. Matsushita, Y. Kato, S. Tanaka and H. Daimon: J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 013601 (2011).
- 20) T. Shirasawa, K. Hayashi, S. Mizuno, S. Tanaka, K. Nakatsuji, F. Komori and H. Tochiyama: Phys. Rev. Lett. **98**, 136105 (2007).
- 21) N. Maejima et al.: International Conf. Formation Semiconductor Interface (2011) Prague, Czech.
- 22) F. Huang, M. T. Kief, G. J. Mankey and R. F. Willis: Phys. Rev. B, **49**, 3962 (1994).
- 23) W. L. O'Brien and B. P. Tonner: Phys. Rev. B **49**, 15370 (1994).
- 24) B. Schulz and K. Baberschke: Phys. Rev. B **50**, 13467 (1994).
- 25) J. Shen, J. Giergiel and J. Kirschner: Phys. Rev. B **52**, 8454 (1995).
- 26) J. Lindner, P. Pouloupoulos, F. Wilhelm, M. Farle and K. Baberschke: Phys. Rev. B **62**, 10431 (2000).
- 27) H. L. Meyerheim, D. Sander, N. N. Negulyaev, V. S. Stepanyuk, R. Popescu, I. Popa and J. Kirschner: Phys. Rev. Lett. **100**, 146101 (2008).
- 28) 松井文彦, 松下智裕, 大門 寛: 触媒 (触媒学会誌) **53**, 173 (2011).
- 29) M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kusakabe: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1920 (1996).
- 30) Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe and Y. Kaburagi: Phys. Rev. B **71**, 193406 (2005).
- 31) K. Suenaga and M. Koshino: Nature **468**, 1088 (2010).
- 32) 田中 攻: 2009年修士論文, 奈良先端科学技術大学院大学.
- 33) H. Daimon, S. Imada, H. Nishimoto and S. Suga: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **76**, 487 (1995).

著者紹介



松井文彦

奈良先端科学技術大学院大学助教
E-mail: matui@ms.naist.jp
専門：放射光による表面分析法開発

【略歴】

2000年3月東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。博士（理学）。00年4月より奈良先端科学技術大学院大学助手，07年4月より現職。2011年11月より海外派遣研究員としてスイスチューリッヒ大学に滞在中。



大門 寛

奈良先端科学技術大学院大学教授
E-mail: daimon@ms.naist.jp
専門：表面物理学

【略歴】

1978年東京大学大学院理学系研究科修士課程修了。83年理学博士（東京大学）。東京大学物性研究所教務職員，東京大学理学部助手，大阪大学基礎工学部助教授を経て，97年より現職。理学博士。



松下智裕

財高輝度光科学研究センター 制御・情報部門 制御グループ主幹研究員
E-mail: matusita@spring8.or.jp
専門：原子分解能ホログラフィ

【略歴】

1996年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了。博士（理学）。96年高エネルギー研究所 非常勤講師，97年現センター研究員，副主幹研究員を経て2007年より現職。

Innovations in Photoelectron Diffraction: Local Electronic Structure Probing by Diffraction Spectroscopy

Fumihiko MATSUI

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

Tomohiro MATSUSHITA

JASRI/SPring-8
1-1-1 Koto, Sayo, Sayo, Hyogo 679-5198 Japan

Hiroshi DAIMON

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

Abstract We have been developing a new approach for investigating the properties of subsurface region in atomic level non-destructively. Photoelectron and Auger electron diffractions are element specific local structure analysis methods. Atomic arrangements around photoelectron emitter atom can be deduced from the positions of forward focusing peaks and radii of diffraction rings around them. By combining these diffraction techniques with core level spectroscopies—we call it *diffraction spectroscopy*, one can get access to each atomic site structure and have their electronic property information individually. We have applied this method to study various subsurface structures and electronic properties.