

光電子回折を利用した局所構造と電子状態解析

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 松井文彦

Site-specific atomic and electronic structure analysis by using photoelectron diffraction

Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, F. Matsui

1. 光電子分光回折と回折分光：局所原子構造・電子状態解析

内殻準位から放出される光電子の強度角度分布には、励起原子からの参照波と周囲の原子の散乱による物体波が干渉し、光電子回折模様（ホログラム）として原子配列の立体的な情報が記録される。励起原子から隣接原子の方向に前方収束ピークが現れ、その周りの回折リングの開き角から原子間距離が算出できる。また、最新のホログラフイーアルゴリズム[T. Matsushita *et al.* Phys. Rev. B **75** (2007) 085419]を用いて立体的な原子配列像が再現できる[Sci. Rep. **6** (2016) 36258]。十分なエネルギー分解能があれば、化学シフトを利用し、価数や結合の異なる原子サイトを個別に局所構造解析（分光回折）することができる。

他方、回折分光法では原子構造解析と同時にサイト選択的な電子状態の解析を行う。異なる光電子放出原子サイトからの前方収束ピークや回折リングは異なる方向に現れる。周囲の原子の方向を指し示す回折模様から逆に励起原子のサイトを特定し、光電子と局所情報を対応付けることができる。光電子スペクトルには電子の平均自由行程の範囲内にある全原子の情報が混ざっているが、こうした光電子回折の情報を活用することで各原子層・サイトのスペクトルに分離できるのである。これまで Auger 電子回折と X 線吸収スペクトル・磁気円二色性を組み合わせ、Ni 磁性薄膜の原子層別の表面磁気構造の解析[Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 207201]を行った他、InSb(001)の例では[111]と[-111]で励起サイトが異なることを利用し、価電子帯の各分散の構成元素組成比の情報を引き出すことに成功した。

2. 光電子・共鳴 Auger 電子回折の円二色性：軌道磁気量子数計測

円偏光軟 X 線で励起すると、光から光電子に角運動量が受け渡され、前方収束ピークの方向がシフトする。その量は原子間距離に反比例し、光電子の角運動量 m^* （励起される軌道の磁気量子数 m_i と光の偏光 σ の和）に比例する。したがって円偏光軟 X 線励起による「前方収束ピークの視差角シフト」を用いて、軌道磁気量子数 m_i が元素・サイト選択的に計量できる[J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 013705]。

また吸収端近傍にて内殻電子が伝導帯に捕捉され、Auger 電子回折に円二色性が現れることを見出した。Auger 電子の視差角シフトと始状態の角運動量の関係を詳細に研究し[Phys. Rev. Lett. **114** (2015) 015501]、回折効果を活用した軌道磁気量子数分解 X 線磁気円二色性(XMCD)測定法を考案した。内殻準位が関与するため、元素選択性があり、薄膜やドーパントに特化した解析が行える。パラメータを変えた一連の試料を測定すると、電荷ドーブや異方的磁化に伴う価電子準位占有の変化や偏極の情報が得られ、「実際にどの原子軌道 m_l が物性発現の主役となるか」解明する手法となる。

謝辞 本研究は奈良先端大大門寛教授および SPring-8 松下智裕博士、Swiss Light Source Dr. M. Muntwiler らと共同で進めてきたものである。SPring-8 BL25SU の室隆桂之、中村哲也両博士からは実験の支援を得た。この場をお借りして御礼申し上げます。