

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2008～2012

課題番号：20224007

研究課題名（和文） 微小領域二次元光電子分光に関する研究

研究課題名（英文） Two-dimensional Photoelectron Spectroscopy from Micro Region

研究代表者

大門 寛 (DAIMON HIROSHI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：20126121

研究成果の概要（和文）：

新しく発明した立体光電子顕微鏡（楕円メッシュ二次元分析器）を完成して、試料の拡大像を観測し、微小領域だけからの二次元光電子分光を行ない、微小領域の電子状態と原子構造を立体的に詳しく観測することを目的としている。放射光施設（SPring-8）にて光電子を用いた性能評価実験を行い、0.2%という高いエネルギー分解能、25 ミクロンという顕微鏡の分解能、±50 度までの放出角度分布を確認し、微小グラフェン試料からの光電子回折実験にも成功し、目的の性能が達成された。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this study is to develop a new stereo-microscope (Display-type Ellipsoidal Mesh Analyzer) which enables us to observe magnified image of the sample as well as their electronic and atomic structure by performing a two-dimensional photoelectron spectroscopy from only small area. Performance evaluation was made at SPring-8. A good energy resolution of 0.2%, an image resolution of 25 micron, wide acceptance angle of ±50 degree were confirmed. Photoelectron diffraction pattern from small grapheme was successfully obtained. The development of a new microscope was succeeded.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	29,000,000	8,700,000	37,700,000
2009 年度	19,700,000	5,910,000	25,610,000
2010 年度	41,300,000	12,390,000	53,690,000
2011 年度	21,500,000	6,450,000	27,950,000
2012 年度	20,700,000	6,210,000	26,910,000
総計	132,200,000	39,660,000	171,860,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：表面、界面、光電子分光

## 1. 研究開始当初の背景

本研究が始まるまで、我々は球面鏡分析器を用いて、世界で初めての3次元バンドマッピングや原子軌道の解析に成功したり、世界で初めての原子配列の立体写真撮影に成功

するなど、世界的にオンリーワンの技術として、電子状態や原子構造の詳しい解析を行なってきていた。しかしながら、これら従来の二次元光電子分光は、観測している領域が励起光の試料上でのスポットサイズで決まっ

しており、1mm以上の領域の平均の情報しか得られなかった。そのため、大きな単結晶についてのみ測定が行なわれてきており、小さな結晶や半導体素子などの微細領域の解析ができなかった。

## 2. 研究の目的

本研究計画では、新しく発明した立体光電子顕微鏡（楕円メッシュ二次元分析器）を完成して、試料の拡大像を観測し、微小領域だけからの二次元光電子分光を行ない、微小領域の電子状態と原子構造を立体的に詳しく観測することを目的としている。研究対象としては、表面新物質などをとりあげ、単一微小領域だけからの二次元光電子分光を行ない、微小物質特有の低次元・量子機能の電子状態と原子構造からの解明をめざす。

## 3. 研究の方法

我々は、平成14年から19年まで5年間、JST-CRESTの助成を戴いて、微小領域からの立体写真撮影を可能にする立体光電子顕微鏡の開発を行ない、その過程で楕円メッシュを使用した「広角対物レンズ」を発明して±60°という高角度に渡って球面収差をゼロにすることに成功し、特許を申請した。この「広角対物レンズ」に絞りとレンズを追加することでできる「楕円メッシュ二次元分析器」（図1）が立体光電子顕微鏡として使えることを見出した。

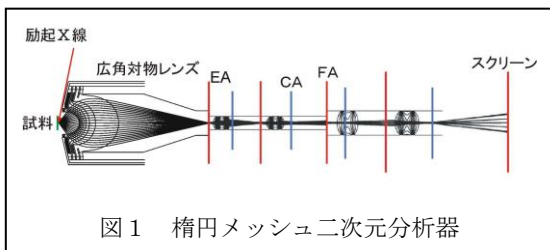


図1 楕円メッシュ二次元分析器

レンズの作用により顕微鏡観察が可能になり、試料の拡大像を見ながら測定したいところだけの電子をアパチャーで透過させ、微小領域だけからの立体原子写真撮影が可能になる。しかしながら、このような装置の開発には長い年月が必要であり、完成までに至っていない。

このような状況を背景として、本研究計画では、楕円メッシュ二次元分析器の開発を継続し、使用できるようにして、それらの顕微鏡機能を使って試料の拡大像を観測し、測定したいところを選び、微小領域からだけの二次元光電子分光を可能にすることを目的とする。

## 4. 研究成果

完成した装置（図2）を放射光施設

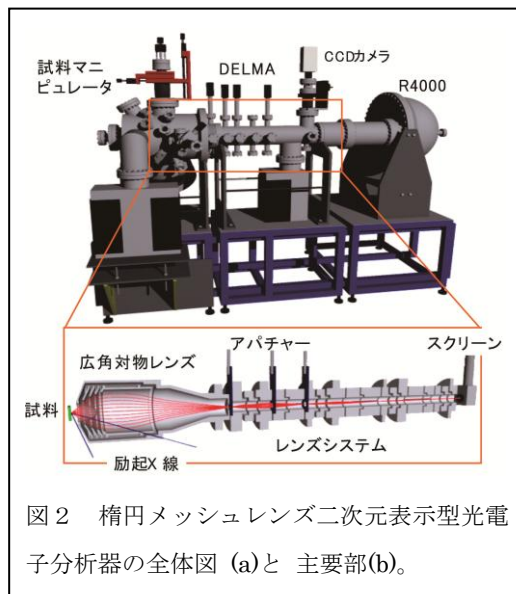


図2 楕円メッシュレンズ二次元表示型光電子分析器の全体図 (a)と 主要部(b)。

(Spring-8) に運び込み、放射光を励起光として光電子を用いた性能評価実験を行ってきた。光電子分光のピーク幅から全分解能を見積もり、0.2%という高いエネルギー分解能を確認することができた。試料の拡大像も25ミクロンの分解能で得ることができた（図3）。角度分布測定ジグを用いて、±50度までの角度分布がきれいに測定できることを確認した。

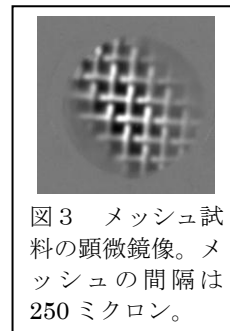


図3 メッシュ試料の顕微鏡像。メッシュの間隔は250ミクロン。

微小領域の結晶構造が解析できるという特徴を確認するため、太陽電池の省コスト化に貢献する多結晶Si基板（図4）および100ミクロン程度の微小試料である単層グラフェンからの光電子回折パターン測定にも成功した。このような微小試料について、結

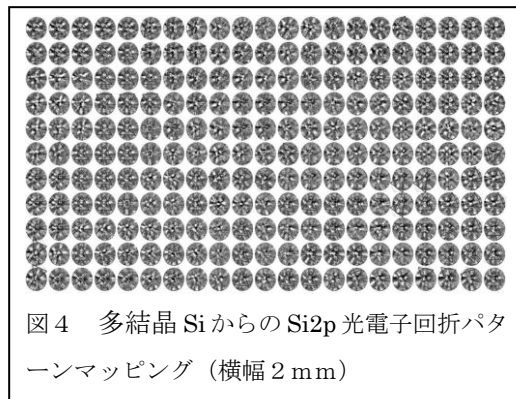


図4 多結晶SiからのSi2p光電子回折パターンマッピング（横幅2mm）

晶方位を見ることは最近の走査電子顕微鏡SEMについているEBSDという機能を用いると可能であるが、それは結晶全体を見るものであり、この測定のような元素を選んでその周りの原子配列構造を観測できたのは世界で

初めての成果である。今後は添加元素などの周りの構造を各微小組織ごとに観測できるようになるため、機能性材料の開発などが促進されると期待される。

また、電子状態も3次的に詳しく解析できるという特徴を確認するため、グラファイトや表面超構造であるSi(111)5x2-Au構造からの3次元価電子帯の観測を行い、高エネルギー分解能の3次元バンド構造の取得に成功し、強度分布に大きな非対称性を見出した(図5)。我々が提唱してきた「光電子構造

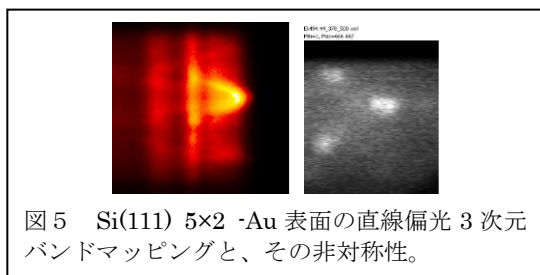


図5 Si(111) 5x2-Au 表面の直線偏光3次元バンドマッピングと、その非対称性。

因子」と「原子軌道からの角度分布」の概念を用いれば、原子軌道や分子軌道まで解析できることが示された。

このように、これまでは大きな単結晶試料でのみ観測できていた光電子回折パターンや3次元バンド構造を、微小領域から観測することに成功し、かつエネルギー分解能の高い測定ができたことから、本研究の目的はほぼ達成できたと考えられる。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 42 件) 全て査読あり

- 1 Photoelectron Diffraction and Holographic Reconstruction of Graphite, Fumihiko Matsui, Tomohiro Matsushita, Hiroshi Daimon, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 114604 (9 pages), October (2012)、DOI: 10.1143/JPSJ.81.114604
- 2 Three-Dimensional Reciprocal-Lattice Analysis Using Azimuth-Scan Reflection High-Energy Electron Diffraction: Determination of Complex Crystal Orientations of Al Grains of Si(111) Surface, K. Hattori, H. Oi, K. Tanaka, T. Kumagai, H. Daimon, Japan Journal of Applied Physics 51, 055801(5pages), April (2012)、DOI: 10.1143/JJAP.51.055801
- 3 Details of  $1\pi$  sr wide acceptance angle electrostatic lens for electron energy and two-dimensional angular distribution analysis combined with real space imaging, L. Toth, H. Matsuda, F. Matsui, K. Goto, H. Daimon, Nucl. Inst. Meth. Phys. Research Sec. A 661, (1) 98-105 January (2012)、<http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2011.09.018>
- 4 Negative Photoelectron Diffraction Replica in Secondary Electron Angular Distribution, F. Matsui, T. Matsushita, M. Hashimoto, K. Goto, N. Maejima, H. Matsui, Y. Kato, H. Daimon, J. Phys. Soc. Jpn. 81, (1) 013601(4pages), January(2012)、DOI: 10.1143/JPSJ.81.013601
- 5 Direct imaging of three-dimensional atomic arrangement by stereophotography using two-dimensional photoelectron spectroscopy, H. Daimon, F. Matsui, T. Matsumoto, K. Goto, Y. Kato, T. Matsushita, Nucl. Inst. Meth. Phys. Research Sec. A 648, S139-S141 August (2011)、<http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2010.12.066>
- 6 New  $1\pi$  sr acceptance angle display-type ellipsoidal mesh analyzer for electron energy and two-dimensional angular distribution as well as imaging analysis, L. Toth, K. Goto, H. Matsuda, F. Matsui, H. Daimon, Nucl. Inst. Meth. Phys. Research Sec. A 648, S58-S59 August (2011)、<http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2010.12.192>
- 7 Development of Display-Type Ellipsoidal Mesh Analyzer, K. Goto, H. Matsuda, M. Hashimoto, H. Nojiri, C. Sakai, F. Matsui, H. Daimon, L. Tóth, T. Matsushita, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 9, 311-314 August (2011)、<http://dx.doi.org/10.1380/ejsnt.2011.311>
- 8 Reconstruction Algorithm for Atomic Resolution Holography, T. Matsushita, F. Matsui, H. Daimon, K. Hayashi, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 9, 153-157, February (2011)、<http://dx.doi.org/10.1380/ejsnt.2011.153>
- 9 Site-Specific Stereograph of SiC(0001) Surface by Inverse Matrix Method, F. Matsui, N. Nishikayama, N. Maejima, H. Matsui, K. Goto, M. Hashimoto, T. Hatayama, T. Matsushita, Y. Kato, H. Daimon, J. Phys. Soc. Jpn. 80, (1) 013601, January (2011)、DOI: 10.1143/JPSJ.80.013601
- 10 Photon energy dependence of graphite

- valence band photoelectron intensity, M. Takizawa, H. Namba, F. Matsui, H. Daimon, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 181, (2-3) 193-196 August (2010), <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2010.05.031>
- 11 Atomic-layer-resolved analysis of surface magnetism by diffraction spectroscopy, F. Matsui, T. Matsushita, H. Daimon, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 181, (2-3) 150-153 August (2010), <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2010.02.015>
  - 12 Stereo atomscope and diffraction spectroscopy-Atomic site specific property analysis, F. Matsui, T. Matsushita, H. Daimon, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 178-179, 221-240 May (2010), <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2009.09.001>
  - 13 Photoelectron holography with improved image reconstruction, T. Matsushita, F. Matsui, H. Daimon, K. Hayashi, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 178-179, 195-220 May (2010), <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2009.06.002>
  - 14 Simple method for making deeply curved mesh, L. Toth, H. Matsuda, H. Daimon, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 171, (1-3) 64-67 April (2009), <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2009.02.013>
  - 15 Stereophotograph of InP(001), T. Matsumoto, F. Matsui, T. Matsushita, K. Goto, Y. Kato, H. Daimon, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 7, 181-185 February (2009), <http://dx.doi.org/10.1380/ejssnt.2009.181>
  - 16 Disentangling atomic-layer-specific x-ray absorption spectra by Auger electron diffraction spectroscopy, F. Matsui, T. Matsushita, Y. Kato, M. Haashimoto, H. Daimon, J. Phys. : Conf. Ser. Vol.190 No.1 012111 November (2009), <http://iopscience.iop.org/1742-6596/190/1/012111>
  - 17 Orbital Angular Momentum of Iron Valence Band Electron Analyzed by Photoelectron Stereography, K. Goto, F. Matsui, Matsushita, Y. Kato, and H. Daimon, J. Phys. Soc. Jpn. 77, (10)103301 October (2008), DOI: 10.1143/JPSJ.77.103301
  - 18 Reconstruction Algorithm for an Atomic-Resolution Holography using Translational Symmetry, T. Matsushita, F. Z. Guo, M. Suzuki, F. Matsui, H. Daimon, and K. Hayashi, Phys. Rev. B, 78 (14) 144111 October (2008), DOI:10.1103/PhysRevB.78.144111
  - 19 New Simple Photoemission Electron Microscope with an Energy Filter, L. Toth, H. Matsuda, T. Shimizu, F. Matsui, H. Daimon, J. Vac. Soc. Jpn. 51, (3) 135-137 May (2008), [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj2/51/3/51\\_3\\_135/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj2/51/3/51_3_135/_pdf)
  - 20 Atomic-Layer Resolved Magnetic and Electronic Structure Analysis of Ni Thin Film on a Cu(001) Surface by Diffraction Spectroscopy, F. Matsui, T. Matsushita, Y. Kato, M. Hashimoto, K. Inaji, F. Z. Guo, H. Daimon, Phys. Rev. Lett. 100, (20) 207201 May (2008), DOI:10.1103/PhysRevLett.100.207201
- [学会発表] (計 316 件)
- 1 松井文彦、光電子回折分光による局所電子状態と原子構造の研究、日本物理学会 第 68 回年次大会、2013 年 3 月 26 日 広島大学
  - 2 H. Daimon、3D atomic imaging around specific atoms by stereo-photograph and photoelectron holography using new 2D photoelectron micro-spectrometer、IWAMSN 2012、October 30, 2012, Ha Long City, Vietnam
  - 3 H. Daimon、Study of lattice distortion of porous Si by Li adsorption using two-dimensional photoelectron diffraction、12th International Conference ICESS-12、18 September, 2012, Saint Malo, France
  - 4 F. Matsui、Soft X-Ray two-dimensional photoelectron structure factor analysis of graphite valence band by newly developed display-type analyzer、12th International Conference ICESS-12、18 September, 2012, Saint Malo, France
  - 5 F. Matsui、Photoelectron Diffraction Spectroscopy for Atomic Site Specific Property Analysis of Surface and Subsurface、3D-AINAS 2012、7 August, 2012, ISSP, Univ. of Tokyo, Japan
  - 6 F. Matsui、Atomic structure visualizations of graphaite and monolayer graphene by photoelectron

- holography, NSS-7, 4 July, 2012, Zurich, Switzerland
- 7 H. Daimon, New Photoelectron Emission Microscope for Stereophotograph of Atomic Arrangement, ACSIN' 11, 6 October 2011, St Petersburg, Russia
  - 8 松井文彦, Fe L3 吸収端での円偏光二次元光電子・Auger 電子回折-II、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 21 日 富山大学
  - 9 Laszlo Toth、Wide acceptance angle photoelectron spectrometer for stereophotograph of atomic arrangement, ECASIA' 11、6 September 2011, Cardiff City Hall, Cardiff, Wales, UK
  - 10 F. Matsui、Direct Observation of the Adatoms and Dimer Atoms at the Initial Stage of Si Surface Oxidation by 0 KLL Auger Electrons、ICFSI 13、4 July 2011, Prague, Czech Republic
  - 11 松井文彦、L3 吸収端での円偏光二次元光電子・Auger 電子回折、日本物理学会 第 66 回年次大会、2011 年 3 月 28 日 新潟大学
  - 12 大門寛、産業利用に向けた放射光を使った最先端測定技術、第 58 回応用物理学関係連合講演会 2011 年 3 月 24 日 神奈川工科大学
  - 13 H. Matsuda、Wide acceptance angle photoelectron spectrometer for stereophotograph of atomic arrangement、3' S 11、11 March, 2011, Baqueira Beret, Lleida, Spain
  - 14 松田博之、顕微二次元光電子分析器の開発、第 24 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2011 年 1 月 10 日 つくば国際会議場
  - 15 松井文彦、FeL3 吸収端での光電子・Auger 電子スペクトルと角度分布、第 24 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2011 年 1 月 10 日 つくば国際会議場
  - 16 H. Daimon、Surface Structure Analysis by Stereo-photograph of Atomic Arrangement, RJSSS-9、September 27, 2010 Vladivostok, Russia
  - 17 松井文彦、二次電子角度分布に現れる内殻光電子回折のネガパターン、日本物理学会 秋季大会、2010 年 9 月 23 日 大阪府立大学
  - 18 H. Daimon、Direct Imaging of Three-Dimensional Atomic Arrangement by Stereophotography Using Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy, Imaging 2010、8 June 2010 Stockholm, Sweden
  - 19 L. Tóth、New  $1\pi$  sr acceptance angle display-type ellipsoidal mesh analyzer for electron energy and two-dimensional angular distribution as well as imaging analysis, Imaging 2010、8-11 June 2010 Stockholm, Sweden
  - 20 大門寛、光電子ホログラフィーと立体原子写真、日本物理学会第 66 回年次大会、2010 年 3 月 21 日 岡山大学
  - 21 L. Tóth、Display-type Ellipsoidal Mesh Analyzer for Microscopic and High-resolution Two-dimensional Photoelectron Spectroscopy, ALC' 09、10 December 2009 Hawaii, USA
  - 22 F. Matsui、Atomic-layer-resolved analysis of surface magnetism by diffraction spectroscopy, ICES-11、2009 年 10 月 6 日 奈良新公会堂
  - 23 松井文彦、SiC(0001)表面上のグラフェンエッジの価電子帯回折分光、日本物理学会 第 65 回年次大会、2009. 09. 27 熊本大学
  - 24 H. Daimon、Application of Wide Acceptance Angle Electrostatic Lens to high-energy two-dimensional photoelectron spectroscopy, EMRS 2009 Spring Meeting、09 June 2009 Strasbourg, France
  - 25 松井文彦、2 次元光電子分光による表面の原子軌道解析、日本物理学会第 64 回年次大会、2009. 03. 28 立教大学
  - 26 H. Daimon、Two-dimensional photoelectron spectroscopy by a conventional and newly-developed display analyzer, ISSS-5、November 9-13, 2008, Waseda Univ., Tokyo
  - 27 H. Daimon、New Display-type Analyzer for Atomic Imaging as well as Energy, Position, and Angular Distribution Analysis, AISAMP2008, Perth, Australia Nov. 24, 2008
  - 28 H. Daimon、Performance of Stereo-PEEM for Taking Stereopicture of Atomic Arrangement in Laboratory, VASSCAA-4, 30 October 2008, Matsue, Japan
  - 29 松井文彦、松下智裕、後藤謙太郎、松本拓、田中攻、加藤有香子、酒井智香子、成川隆史、大門寛、回折分光のサイト選択性と深さ分解能、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 23 日 岩手大学
  - 30 H. Daimon、Development of Stereo-PEEM and a new display analyzer for Stereo-pictures of atomic arrangement, LEEM PEEM 6、2008 年 9 月 9 日、Trieste, Italy
- [図書] (計 3 件)
- 1 大門寛 他、ケイ・ディー・ネオブック、ひかりエネルギー革命 — グリーンフォ

- トクスー、2012年、134頁のうち34-39頁
- 2 大門寛 他、ブルーボックス、放射光が解き明かす驚異のナノ世界 魔法の光が拓く物質世界の可能性、2011年、276頁のうち119-153頁
  - 3 松井文彦・大門寛 他、エヌ・ティー・エス、ナノイメージング、2008年、572頁のうち385-393頁

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 6件)

- 1 名称: 反射型回折格子ホログラム及びX線集光システム  
発明者: 大門 寛  
権利者: 奈良先端科学技術大学院大学  
種類: 特許  
番号: 特許第 5256452  
取得年月日: 2013年5月2日  
国内外の別: 国内
- 2 名称: 非球面メッシュによる球面収差補正レンズ  
発明者: 大門 寛、松田 博之、嘉藤 誠、工藤 政都  
権利者: 奈良先端科学技術大学院大学、日本電子(株)  
種類: 特許 (ドイツ・スウェーデン)  
番号: EP1793410(B1) (ドイツ・スウェーデン共通)  
取得年月日: 2012年6月13日  
国内外の別: 国外
- 3 名称: 球面収差補正減速型レンズ、球面収差補正レンズシステム、電子分光装置および光電子顕微鏡  
発明者: 大門 寛、松田 博之  
権利者: 奈良先端科学技術大学院大学  
種類: 特許  
番号: 特許第 4900389  
取得年月日: 2012年1月13日  
国内外の別: 国内
- 4 名称: 非球面メッシュによる球面収差補正レンズ  
発明者: 大門 寛、松田 博之、嘉藤 誠、工藤 政都  
権利者: 奈良先端科学技術大学院大学、日本電子(株)  
種類: 特許  
番号: 特許第 4802340  
取得年月日: 2011年8月19日  
国内外の別: 国内

- 5 名称: 回路形成用カセットおよびその利用  
発明者: 大門 寛、長村 俊彦  
権利者: 奈良先端科学技術大学院大学、(株)ユニソク  
種類: 特許  
番号: 特許 4502139号  
取得年月日: 2010年4月30日  
国内外の別: 国内

- 6 名称: 非球面メッシュによる球面収差補正レンズ  
発明者: 大門 寛、松田 博之、嘉藤 誠、工藤 政都  
権利者: 奈良先端科学技術大学院大学、日本電子(株)  
種類: 米国特許  
番号: US2008-0135748  
取得年月日: 2010年2月2日  
国内外の別: 国外

[その他]

報道関連情報

- 1 2011/7/12 大門教授らの研究グループが原子構造の立体画像を「ニンテンドー3DS」で見ることができるとの技術を開発 - 新聞5紙に掲載
- 2 2008/5/27 大門教授、松井助教他は、SPring-8の松下智裕氏、郭方准氏とともに極薄の磁性体膜の磁気構造について、原子層ごとに可視化する技術を世界で初めて開発 - 新聞5紙に掲載

ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/daimon/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大門 寛 (DAIMON HIROSHI)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授  
研究者番号: 20126121

(2) 研究分担者

松井 文彦 (MATSUI FUMIHIKO )  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教  
研究者番号: 60324977

(3) 研究協力者

松田 博之 (MATSUDA HIROYUKI)  
DMT科学株式会社  
代表取締役