CCD カメラによる軟 X 線発光分光

佐々木 貞吉^{*, **}・中岸 信彦^{**}^{*}日本原子力研究所放射光科学研究センター ☎ 679 5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1 1 1^{**}姫路工業大学大学院理学研究科 ☎ 678 1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3 2 1

(2001 年 3 月 28 日受理)

Soft X-ray Emission Spectroscopy Employing CCD Camera

Teikichi A. SASAKI^{*, **} and Nobuhiko CHUGAN^{**}^{*}Synchrotron Radiation Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI),
1 1 Kouto, Mikazuki-cho, Hyogo 679 5148^{**}Graduate School of Science, Himeji Institute of Technology (HIT), 3 2 Kouto, Kamigori-cho, Hyogo 678 1297

(Received March 28, 2001)

Performance of a soft X-ray emission spectrometer employing a thinned back-illuminated CCD detector and a Rowland circle of 1 m in radius was examined in the energy range of 58-1254 eV. The *K* and *L* emission spectra of metal oxides, graphite, silicon compounds etc. stimulated by a low-energy electron were in good agreement with those obtained in the previous observations with conventional MCP detectors. The examinations suggested that well-resolved spectra can be obtained by several-tens of second measurements when the distance between an optical source-point (sample) and grating is 7-8 cm.

1. はじめに

表面電子状態解析法として、光電子分光法が広く用いられている。得られる情報は全状態密度に関するものである。近年、軟 X 線放射光の高輝度化に伴い、発光分光法による電子状態研究が急速に普及してきた。本手法は、光電子分光法では不可能であった部分状態密度について貴重な知見をもたらす。また、軟 X 線の侵入深さに応じて、強相関電子系物質や機能性物質における 1-100 nm の表面層、表面・界面層、バルクの電子状態解析に利用される¹⁻³⁾、半導体や環境試料などの微量状態分析^{4,5)}においても、着実な進展を見せている。

本手法の難点は、微弱光である軟 X 線発光を、0.1-1 eV 程度のエネルギー分解能で分光しなければならないことにある。励起源に高輝度放射光を用いた場合でも、波長分散型分光器によるスペクトル測定では、数 10 分-10 時間を要する。このため、検出器について高効率化や位置分解能の向上が求められ、Multi-channel Plate

(MCP) について CsI や MgF₂ による表面改質^{6,7)}、チャンネルサイズの微細化などが試みられてきた。

本研究では、CCD 特有の優れた位置分解能に着目し、軟 X 線検出効率の大幅な向上、測定装置の小型化、時分割測定などの可能性を目指して、背面照射型 (thinned back-illuminated) CCD カメラにより斜入射配置でスペクトル計測を行った。分光器としての性能評価を通して、MCP を採用した既存の軟 X 線発光分光装置に比べ、極めて高効率で且つコンパクトな分光系になり得ることを確認した。

2. CCD 検出器

CCD は、可視領域および X 線領域の撮像素子として広く利用されている。科学計測用の標準的な CCD は、2.5 cm 角、画素サイズ 12-24 μm 角、100-400 万画素からなる受光面を持つ。CCD は、1 画素当たりのダイナミックレンジが広い (電荷容量にして 10⁵-7.5 × 10⁵ e⁻/画素)、画素同士の感度の均一性が高いなどの特徴を持つ。長時間露光が可能であるため、微弱光検出器として極めて有望である。また、高磁場環境下で使用できる他、

堅牢であるため、高速稼働部にも利用可能である。

このように優れた特性を有するにもかかわらず、50 1000 eV の軟 X 線エネルギー領域における検出器としての実績はほとんどない。わずかに、人工衛星に搭載する軟 X 線分光系⁸⁾やレーザー誘起プラズマ発光計測における軟 X 線分光系^{9~11)}の検出器として、垂直入射に近い配置で利用された実績があるのみである。透過力の低い軟 X 線が、受光面を覆う金属製電極やゲート酸化膜(約 0.1 μm 厚 SiO_2)で吸収される、軟 X 線領域での検出効率が不明である、ローランドマウント方式の斜入射(80 88°)配置では検出効率が低下するなどの理由によると考えられる。

入射光子は、画素を構成する MOS 型構造基盤の p 型シリコン中で電子・正孔対を形成する。電子は MOS 型構造の空乏層に蓄積され、その電荷量は、計測(露光)終了と同時に 50 1000 kHz の転送及び読み出し速度でデジタル信号に変換される¹²⁾。100 万画素 CCD の読み出しには、1 20 秒を要し、1 フレームの画像として表示される。なお、100 eV 光子は約 30 個、1000 eV 光子は約 300 個の電子・正孔対を発生させる。この結果、電荷容

量 3×10^5 e-/画素の標準的な CCD の場合、ダイナミックレンジは 100 eV 光子に対し 10^4 /画素、1000 eV 光子に対し 10^2 /画素程度となる。

Fig. 1 (b) に示すように、裏側を受光面にすることで軟 X 線の検出効率を飛躍に向上させたのが背面照射型 CCD で、p-型シリコンが受光面となる。最近の Skinner ら¹³⁾の計算によれば、83 87°の斜入射配置においても、軟 X 線エネルギー領域での検出効率は、概ね 20% 以上になると期待される。直接検出方式であるため、画素サイズが位置分解能に対応する¹⁴⁾。通常の使用法において、MCP のチャンネルサイズが 75 μm 程度、にじみに伴うばやけなどで位置分解能が 100 μm を越えることを考えると、背面照射型 CCD を採用するだけで、エネルギー分解能を犠牲にすることなしに、光学系の 1/4 以下の小型化が可能となる。

3. 実 験

試料処理、試料照射、光学系の 3 チャンバーからなる装置を用いた。試料照射・光学系の概略を Fig. 2 に、また、装置の主要パラメータを Table 1 に示す。試料表面から入射スリットまでの距離 d は 13 cm であった。

4 種類の入射スリット(3.9 μm , 7.3 μm , 15.0 μm , 37.0 μm)、及び 2 種類の凹面回折格子(600 l/mm, 2400 l/mm)は、真空外から交換可能である。回折格子は、曲率半径 2 m、ブレース角 1.31°(600 l/mm)及び 1.0°(2400 l/mm)であった。また、回折格子への軟 X 線の入射角は 88°に設定した。一方、半径 1 m のローランド円を採用することで、CCD カメラへの最大入射角を 88°とし、1.5 keV を越えるエネルギー領域をカバーできる分光系とした。

入射光がローランド円周上で回折条件を満たすとき、スリット幅 w 、回折次数 n 、回折格子の曲率半径 R 、回

Fig. 1 Schematic view of CCD. (a) Front-illuminated type (b) Back-illuminated type.

Fig. 2 Schematic view of present optical system. Distance between the sample surface and the slit, d is 13 cm.

Table 1 Main parameters of the spectrometer.

Electron energy: 0.3–1.56 keV
Base pressure of sample chamber: 1.5×10^{-10} Torr
Pressure during measurement: better than 7×10^{-9} Torr
Distance between sample and slit: 13 cm
Slits: 3.9 μm , 7.3 μm , 15.0 μm and 37.0 μm
Gratings: 600 lines/mm and 2400 lines/mm
Braze angles of gratings: 1.31° (600 l/mm grating) and 1.0° (2400 l/mm grating)
CCD: ST-003 (SiTe), 1024×1024 pixel
Pixel size: $24 \mu\text{m} \times 24 \mu\text{m}$
Maximum incident angle to CCD: 88°
Cooling temperature of CCD: -47°C

折格子の溝間隔 d として、回折光の半値幅 ΔE は次式で与えられる。

$$\Delta E = (8.07 \times 10^5) \cdot w d E^2 / (n R) \quad (1)$$

1 次回折光に対し、 $w = 10 \mu\text{m}$ として見積もった ΔE 及び 1 画素当たりのエネルギー半値幅を Table 2 に示す。また、Fig. 3 には、本装置の光学系に対して見積もった 1 次回折光の半値幅を、発光エネルギーとともに示す。

検出器には、2.5 cm 角、 1024×1024 画素の受光面を持つ SiTe 社製の背面照射型 CCD (オープンノーズ型、ST-003、電荷容量 1.6×10^5 e/画素、 6.5×10^5 e/レジスタ) を用いた。暗電流に伴うバックグラウンド増大を避けるため、受光面裏側をベルチエ素子により -47°C に冷却して測定を行った。カメラ制御には、Princeton Instruments 社製コントローラ ST-138¹⁵⁾ を使い、100 kHz のスキャン速度で読み出しを行った。このときの暗電流ノイズ、読み出しノイズは、それぞれ、1.22 e/画素・秒、10 e RMS (root mean square) /画素・読み出しであった。

励起源には 0.3–1.56 keV (エネルギー安定性は $\pm 0.2\%$ 以内) の収束レンズ付き電子銃を用い、必要に応じ試料に逆バイアスを印加することにより、低エネルギー側をカバーした。また、照射試料には、単結晶及び高純度化合物を用いた。試料表面における照射電流密度は $10\text{--}500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、計測 (露光) 時間は 3–30 分とした。試料照射中及び計測 (露光) 中の真空度は、 7×10^{-9} Torr 以下であった。

電子線と試料表面のなす角度を 82° 、電子線と入射スリットのなす角度を 90° に設定した。また、入射スリットについては、エネルギー分解能に関する既報の結果¹⁶⁾に基づき、 $\text{Si } L_{2,3}$ 線の場合は $37 \mu\text{m}$ 幅、 $\text{C } K\alpha$ 線及び $\text{Metal } L_{2,3}$ 線の場合は $15 \mu\text{m}$ 幅とした。

軟 X 線発光強度は極めて微弱であるため、制動放射線や電子銃フィラメントからの可視光に伴うバックグラウンドの寄与を無視し得ない。そこで、計測したイメージ画像からバックグラウンド画像を差し引いてスペクトル解

Table 2 Energies covered with one pixel and FWHM values of representative spectral lines. A slit-width of 10 μm is assumed.

Line energy (eV)	Energy/pixel (eV)	FWHM value (eV)
600 l/mm grating		
67.0	0.011	0.030
150	0.038	0.15
317	0.12	0.68
449	0.22	1.35
703	0.46	3.32
2400 l/mm grating		
150	0.018	0.038
300	0.053	0.15
500	0.12	0.42
800	0.24	1.07
1000	0.34	1.67

Fig. 3 Calculated FWHM values against photon energy for present optical system of a slit width between 3.9 and 37 μm . Vertical and horizontal hatchings are FWHM values covered by 600 l/mm and 2400 l/mm concave diffraction gratings, respectively. A dotted line shows an energy resolution $E/\Delta E$ of 1000.

析を行った。また、凹面回折格子からの分散光は、Fig. 4(a)のように CCD 上で湾曲した線スペクトルとなる。これをエネルギースペクトルに変換するため、適当な半径の円弧を仮定し、コンピュータソフトにより直線化及び垂直化を行った (Fig. 4(b))。これによって強度の見積もりが可能となり、Fig. 4(c) に示すエネルギースペクトルを得た。

4. 結果および考察

NiO 単結晶からの $\text{Ni } L_{2,3}$ 線領域 (850–870 eV) について、電子線励起 (検出器は CCD カメラ) 及び放射光

Fig. 4 A typical line image and Zn $L_{2,3}$ SXES spectrum from Zn metal. (a) Line image on CCD before a conversion into straight lines by a computer. (b) 1024 spectra obtained by the conversion and digitization. (c) A spectrum obtained by an integration of 1024 spectra.

Fig. 5 C $K\alpha$ SXES spectra from highly oriented pyrolytic graphite taken with different takeoff angles. When the angle is small, emissions from both the σ and π orbitals are observed.

励起（検出器はMCP）で測定した結果を比較したところ、いずれの場合もNi L_3 線のピーク幅は4.0 eVとなり、電子線励起と組み合わせたCCDカメラによって、エネルギー分解能的にほぼ満足しうるスペクトル測定が可能であることを確認した¹⁶⁾。また、計測可能なエネルギー範囲確認のため、低エネルギー側ではO $K\alpha$ 線の9次光スペクトル（ ~ 58 eV¹⁷⁾）を、高エネルギー側ではMg $K\alpha$ 線（1253.6 eV）に対するスペクトルを取得した。以下に、本実験で得たスペクトル計測例を示す。

Fig. 5は、グラファイト劈開面からのC $K\alpha$ 線について、出射角 θ の依存性を示す。 θ が小さい場合には、模式図に示す6員環の σ 軌道（ sp^2 混成軌道）及び π 軌道（ p_z 軌道）からの発光がそれぞれ、275.2 eV、280 eV付近に観測される。これに対し、 θ が大きくなると6員環に垂直な（c軸に平行な） π 軌道からの寄与が薄れ、 σ 軌道からの寄与が相対的に大きくなる。類似の出射角依存性は、グラファイトの放射光励起によるC $K\alpha$ 線^{3, 18, 19)}、吸着CO分子の放射光励起によるC $K\alpha$ 線及びO $K\alpha$ 線²⁰⁾などのスペクトルについて観測された。特

に、後者は、 π 軌道と σ 軌道を有する分子の吸着構造を、結合軸の分子軌道対称性に着目して解析できることを示した好例である。

Fig. 6 は、 $C K\alpha$ 線について観測した 1 3 次回折光のスペクトルを示す。それぞれのスペクトルは、最大強度に対して規格化されている。(1) 式から、高次の回折光ほどエネルギー分解能の向上が期待されるが、Fig. 6 はこの様子をよく反映している。3 次回折光で認められる 276~281 eV の微細構造は、バンド分散に由来するグラフィイト特有のパターンである¹⁹⁾。

Fig. 7 は、エネルギー半値幅 ~ 0.2 eV で測定した Si (111) 面、シリコン蒸着膜、及び熱酸化シリコン SiO_2 の $Si L_{2,3}$ 線である。Fig. 7 (a) 及び Fig. 7 (b) は、それぞれ、結晶状態及び非晶質状態に特有のスペクトルパターンで、ピーク A, B は $Si 3s \rightarrow Si 2 p_{1/2, 3/2}$ 遷移、ピーク C は $Si 3d \rightarrow Si 2 p_{1/2, 3/2}$ 遷移による発光である²¹⁻²⁴⁾。 $Si 2 p_{1/2, 3/2}$ 軌道は、スピン 軌道相互作用により 0.61 eV だけ分裂するため、おのおののピークは多少ブロードな構造になる。

Fig. 6 $C K\alpha$ SXES spectra from highly oriented pyrolytic graphite taken with the 1st, 2nd and 3rd order of the diffracted photons. The corresponding energy resolutions are assumed to be about 360, 720 and 1080, respectively.

Fig. 8 は、5 keV の Ar 原子ビームで照射 (入射角 60°) した $Si(111)$ 面を、プローブである電子線のエネルギーを変化させて測定した結果である。電子線エネルギーが低い場合には、Fig. 8 (b) 及び Fig. 8 (c) のようにピーク A, B がブロードになる。これは、Ar 原子照射により表面層の sp^3 混成からなるダイヤモンド構造が破壊され、非晶質状態になったことによる。損傷によってピーク C が変化しないという事実は、 $Si 3d$ 軌道が結合に関与せず、非結合性バンドを形成していることの証拠でもある。一方、電子線エネルギーを大きくすると、Fig. 8 (d) のように未照射試料と同じパターンとなって、バルクの電子状態情報を反映するようになる。

以上のスペクトル変化の様子は、TRIM コードで見積もった Ar 原子の注入深さ分布とも一致する。すなわち、 $Si(111)$ 面への 5 keV Ar 原子の注入深さは、10.7 nm と見積もられる。一方、電子線励起による $Si L_{2,3}$ 線の発

Fig. 7 $Si L_{2,3}$ SXES spectra from various Si samples. (a) Si (111) plane. Peaks A and B are assigned to the $Si 3s \rightarrow Si 2 p$ dipole transition, while peak C is from the $Si 3d \rightarrow Si 2 p$ dipole transition. (b) Amorphous Si evaporated on MoS_2 film. (c) Thermally oxidized SiO_2 .

Fig. 8 Si $L_{2,3}$ SXES spectra from Si(111) plane bombarded with 5-keV Ar atom beam. (a) Before the Ar bombardment. (b) (d) After the Ar bombardment and recorded with various electron energies. Peak broadenings around peaks A and B in Figs. 8 (b) and (c) suggest that the Ar-induced damage layer is larger than a detection depth of 0.6 keV electrons (ca. 8.6 nm estimated from ref. 25) but less than a detection depth of 1.5 keV electrons (42.5 nm estimated from ref. 25).

生深さ D (nm) は、次の経験式²⁵⁾で与えられる。

$$D(\text{nm}) = 25 A (V_k^{1.7} - V_e^{1.7}) / (\rho Z) \quad (2)$$

ここで、 A , Z , ρ は、原子量、原子番号、密度である。また、 V_k , V_e は、それぞれ、電子線エネルギー (keV), Si $2p_{1/2, 3/2}$ 結合エネルギー (keV) である。0.4 keV 電子、0.6 keV 電子及び 1.5 keV 電子による Si $L_{2,3}$ 線の発生深さは、(2) 式よりそれぞれ、4.1 nm, 8.6 nm, 42.5 nm と見積もられる。したがって、Fig. 8 (b) 及び Fig. 8 (c) は、Ar 原子による損傷を反映した領域からの発光スペクトルであることがわかる。

電子線励起による軟 X 線発光分光は、高エネルギー領域の逆光電子分光と見なすことができる。したがって、

スペクトルの高エネルギー部分、すなわち制動放射スペクトルの部分は、表面・界面層における非占有軌道の状態密度に関する情報を含む。電子線エネルギーを内殻結合エネルギーに一致させると、共鳴に伴い発光強度が増加するため、状態密度に関し元素選択的な情報を引き出すことができる²⁶⁾ (共鳴逆光電子分光)。Fig. 9 は、NiO 単結晶の Ni L_3 線について観測した共鳴逆光電子分光スペクトルである。Fig. 9 (b) は、Fig. 9 (a) の吸収端スペクトルに矢印で示すエネルギーの電子線を照射したときの Ni L_3 スペクトルである。Fig. 9 (c) ではバックグラウンドスペクトルを差し引き、差スペクトルとして表示した。エネルギー分解能が不十分で発光強度も小さいため、電子状態について詳細な議論はできないが、851.3–853.3 eV における強度増加、853.3–855.3 eV における強度減少は共鳴励起に伴う現象である。また、ピーク位置の高エネルギー側へのシフトは、X 線共鳴ラマン散乱²⁷⁾、オージェ共鳴ラマン散乱²⁸⁾などと類似の非弾性散乱過程によると考えられる。

5. おわりに

背面照射型 CCD カメラを、斜入射配置で用いたときの性能試験結果を紹介した。ローランド半径 1 m の分光系を採用したが、グラファイトの $CK\alpha$ 線、シリコン化合物の Si $L_{2,3}$ 線、遷移金属化合物の Metal $L_{2,3}$ 線などのスペクトルを測定し、ローランド半径 5–10 m の従来装置に匹敵する性能を確認した。本研究では、光学系チャンバーを差動排気しなければならず、試料表面から回折格子までの距離を 20 cm 以下にすることはできなかった。このため、スペクトル計測に 3–30 分を要したが、この距離を従来装置のように 7–8 cm とすることで、数 10 秒単位のスペクトル計測も可能になると期待できる。また、トリガー信号に連動させ、Fig. 4 (b) の画面縦軸方向にスイープすることによって、数 10 ミリ秒単位の時分割計測が可能となる。

正面照射型 (front illuminated) CCD については、すでに画素サイズ 5 μm 角、600 万画素を越える素子が入手可能である。一方、背面照射型 CCD でも、画素サイズ 15 μm 角、80 万画素を越える素子が入手可能であるが、現状では各画素間の特性に不均一性の問題が残る。例えば、画素に欠陥があると柱状のイメージが画面上に表示され、計測 (露光) 時間とともに成長する。これは電荷トラップと呼ばれ、画素間の電荷移動が妨げられることから生じる。また、保護膜なしの受光面は汚染に弱く、酸化による劣化も無視できない。しかしながら、利用が普及することで品質の向上が図られ、将来的には真空紫外～軟 X 線領域の固体検出器として、利用が急速に進

Fig. 9 Resonant inverse Ni $L_{2,3}$ photoemission spectra of NiO single crystal. (a) Ni $L_{2,3}$ absorption edge in the total electron yield by synchrotron radiations. Arrows indicate energies for the electron excitations in Fig. 9 (b). (b) Resonant and non-resonant spectra by the electron excitations. Numerals at left side are electron energies for the excitations and labels a through i from the absorption spectrum. (c) Difference spectra subtracted by the spectrum measured at the electron energy of 851.3 eV.

むと考えられる。

謝 辞

装置の概念設計段階で、東大物性研 辛 埴 助教授に議論して頂いた。装置設計では、原研 馬場祐治主任研究員、山本博之副主任研究員、吉井賢資研究員、大阪府立大 魚住孝幸助手の各氏にお世話になった。また、装置の製作・整備に関しては、イスラエル・ヘブライ大学 Prof. J.L. Schwob、原研・放射光科学研究センターの方々から多くの有益な助言を受けた。米国 LBNL (Lawrence Berkeley National Laboratory) の ALS における参照データの取得では、原研 村松康司副主任研究員、ALS Prof. R.C.C. Perera に御協力頂いた。以上の方々に、厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) S.M. Butorin: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **110/111**, 213 (2000).
- 2) L.-C. Duda: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **110/111**, 287 (2000).
- 3) J. Guo and J. Nordgren: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **110/111**, 105 (2000).
- 4) P.O. Nilsson, S. Mankefors and E. Lundgren: J. Alloys and Comps. **286**, 31 (1999).
- 5) Y. Ueno and Y. Muramatsu: Carbon **38**, 1939 (2000).
- 6) R.F. Malina, Ph. D. dissertation (University of California, Berkeley, Calif., 1979); control number 8014793, University Microfilms International, P.O. Box 1764, Ann Arbor, Mich. 48106.
- 7) S. Shin, A. Agui, M. Fujisawa, Y. Tezuka and T. Ishii: Rev. Sci. Instrum. **66**, 1584 (1995).
- 8) M. Shouho, K. Katayama, H. Katayama, T. Kohmura, H. Tsunemi, S. Kitamoto, K. Hayashida, E. Miyata, K. Hashimoto, K. Yoshita, K. Koyama, G. Ricker, M.W. Bautz, R. Foster and S. Kissel: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **A 436**, 85 (2001).
- 9) H. Tsunemi, S. Nomoto, K. Hayashida, E. Miyata, H. Murakami, Y. Kato, G. Yuan, K. Murai, R. Kodama and H. Daido: Appl. Phys. B **57**, 331 (1993).
- 10) T. Ogata, K. Iimura, S. Aoki, Y. Yoshidomi, O. Mitomi and K. Shinada: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **80**, 357 (1996).
- 11) H. Fiedorowicz, A. Bartnik, M. Szczurek, H. Daido, N. Sakaya, V. Kmetik, Y. Kato, M. Suzuki, M. Matsumura, J. Tajima, T. Nakayama and T. Wilhein: Opt. Commun. **163**, 103 (1999).
- 12) 鈴木範人: “日本分光学会測定法シリーズ 22 光の検出器とその使い方” (学会出版センター, 東京, 1994) 2 章.
- 13) C.H. Skinner and J.L. Schwob: Appl. Optics **35**, 4321 (1996).
- 14) 斜入射配置であるため、実質的な位置分解能は、24 μm よりもはるかに小さくなる.
- 15) A.D. Conder, J. Dunn and B.K.F. Yung: Rev. Sci. Instrum. **66**, 709 (1995).
- 16) T.A. Sasaki, N. Chugan and Y. Muramatsu: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **A 467/468**, 1489 (2001).
- 17) 正確には 525 eV 光子であるが、9 次回折光であるため 1 次回折光の場合の ~ 58 eV 位置に現れる.
- 18) P. Skytt, P. Glans, D.C. Mancini, J.-H. Guo, N. Wassdahl and J. Nordgren: Phys. Rev. **B 50**, 10457 (1994).
- 19) J.A. Carlisle, E.L. Shirley, E.A. Hudson, L.J. Terminello, T.A. Callcott, J.J. Jia, D.L. Ederer, R.C.C. Perera and F.J. Himpsel: Phys. Rev. Lett. **74**, 1234 (1995).
- 20) A. Nilsson, P. Bennich, T. Wiell, N. Martensson and J. Nordgren: Phys. Rev. **B 51**, 10244 (1995).
- 21) M. Kasaya, S. Yamauchi, M. Hirai, M. Kusaka, M. Iwami and H. Watabe: J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 4097 (1994).
- 22) S. Eisebitt, J. Luning, J.-E. Rubensson, T. van Buuren, S. N. Patitsas, T. Tiedje, M. Berger, R.A. Fisscher, S. Frohnhoff and W. Eberhardt: Solid State Commun. **97**, 549 (1996).
- 23) S. Shin, A. Agui, M. Watanabe, M. Fujisawa, Y. Tezuka and T. Ishii: Phys. Rev. **B 53**, 15660 (1996).
- 24) S. Eisebitt, J. Luning, J.-E. Rubensson, A. Settels, P.H. Dederichs, W. Eberhardt, S.N. Patitsas and T. Tiedje: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **93**, 245 (1998).
- 25) 副島啓義: “X 線分析の進歩 VII” (X 線分析研究懇談会編, アグネ技術センター出版, 東京, 1974) p. 79 ; “電子線マイクロアナリシス” (日刊工業新聞社出版, 東京, 1987) p. 108.
- 26) 例えば, M. Grioni, P. Weibel, M. Hengsberger and Y. Baer: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **101 103**, 713 (1999).
- 27) T. Aberg and B. Crasemann: “Resonant Anomalous X-ray Scattering: Theory and Applications”, ed. by G. Materlik, C.J. Sparks and K. Fischer (North-Holland, Amsterdam, 1994) p. 431.
- 28) T.A. Sasaki, Y. Baba, K. Yoshii and H. Yamamoto: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **79**, 215 (1996).