高輝度放射光を用いた半導体・磁性体の 表面電子状態の研究

尾 嶋 正 治

東京大学大学院工学系研究科・放射光連携研究機構, JST-CREST 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(2009 年 11 月 4 日受理)

Surface Electronic Structures of Semiconductor and Magnetic Materials Revealed by Synchrotron Radiation Analyses

Masaharu OSHIMA

School of Engineering, The University of Tokyo, Univ-of-Tokyo Synchrotron Radiation Research Organization, JST-CREST
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received November 4, 2009)

Synchrotron radiation surface research has shown drastic progress in these twenty years mainly owing to higher brilliance of synchrotron radiation sources and higher sensitivity and/or resolution of detectors. We have developed an *in situ* analysis system combined with a thin film growth chamber for advanced device applications, and have used this system as a nano-space laboratory for analyzing surface/interface electronic structures.

KEYWORDS : synchrotron radiation analysis, photoelectron spectroscopy, surfaces and interfaces, semiconductor, magnetic materials

1. は じ め に

放射光を用いた表面研究は 30 年以上前から半導体表面や触媒化学をターゲットにして進められており、特にエネルギー可変の真空紫外線・X 線を利用した光電子分光や XAFS など放射光の有効性が証明されてきた。その後、第 2 世代、第 3 世代の放射光源の開発と光電子分析器や X 線検出器の高感度化、高分解能化と相俟って大きな発展を遂げてきた。また、表面研究では走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いた表面構造、局所電子構造の解析も急激な進展を見せており、これに刺激されて高分解能放射光電子状態解析法が相補的な役割を担うようになってきた。

一方、電子デバイスは驚くべきスピードで進み、次世代の大規模集積回路 (LSI)、超高密度磁気記憶システムなどの開発に向けて、ナノサイズの極薄絶縁膜、磁性体

の研究が進められている。筆者自身が放射光研究を始めた 28 年前では LSI のゲート絶縁膜は数十 nm の厚さであったために素子特性と相関のある界面情報を放射光で得ることは困難であったが、現在の LSI ではゲート絶縁膜 1-2 nm と極薄化しているために、放射光光電子分光が最適な解析ツールとなっている。また、次世代の超高記録密度磁気ディスク (HDD) システムにおいては、超高感度なトンネル磁気抵抗効果 (TMR) ヘッドの開発が急務であり、トンネル絶縁膜 (1-2 nm 厚さ) と電極層との界面を原子オーダーの精度で解析することが強く求められている。この電極層に完全スピン偏極強磁性体であるハーフメタルを用いた TMR 素子の研究開発においては、界面欠陥が原因となる界面磁気特性の劣化によって理論予測から大きく離れた特性しか得られていないのが現状である¹⁾。またバンド絶縁体である LaAlO_3 と SrTiO_3 との界面では、電荷移動に伴う Ti の価数変化によって界面金属状態の出現が報告されている²⁾。これは遷移金属酸化物特有の新しい界面現象であり、これを

活用した新しいデバイス開発が期待されている。このように次世代デバイス開発では「界面を制御」することの重要性はますます高まっている。

そこで我々は高輝度放射光を用いた高分解能解析技術と最先端デバイス用薄膜（多層膜）の成長技術を融合させた *in situ* 解析システム³⁾ (Fig. 1) を開発し、これをナノスペースラボとして表面・界面電子状態解析を行い、デバイスサイドにフィードバックすることを目的として研究を進めてきた。

2. 次世代 LSI 用ゲートスタック構造の解析

LSI（大規模集積回路）はムーアの法則として知られるように、3年で4倍高集積化という速度で性能が向上

Fig. 1. (color online). A schematic diagram of the sample entry, preparation, deposition, and analysis chambers of the *in situ* ARPES-laser MBE system.

している。この性能向上は MOSFET（金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ）素子寸法を縮小化することによって達成されてきた。しかし、素子の心臓部に相当するゲート絶縁膜は 1 nm 程度にまで薄くなっており、量子力学的なトンネル効果によるゲート漏れ電流が深刻な問題となっている。そこで、従来の酸化シリコン (SiO_2) 膜よりも大きな誘電率 (high- k) を持つ酸窒化シリコン (SiO_xN_y) 膜および金属酸化物薄膜を用いた素子開発が精力的に行われている。High- k 酸化物薄膜を用いると物理膜厚を厚くすることが可能であるため、トンネル効果による漏れ電流の問題を解決できる。今後、MOSFET の進化を継続させるためにはゲート絶縁膜の高誘電率 (high- k) 化は必須である。

(1) シリコン基板の初期酸化状態の解析

X 線光電子分光法の有効性はシリコン表面の初期酸化解析において示され、その後放射光を用いた高分解能解析で Himpsel ら⁴⁾ が示した見事な Si 2*p* 光電子スペクトルは多くの表面研究者を魅了した。最近の LSI 高集積化に伴うゲート酸化膜の極薄化により、プロセス技術者も放射光解析結果の有効性を認めざるを得なくなってきている。次世代の high- k 絶縁膜をシリコン表面に直接堆積すると界面準位密度が高くなるため、通常は極薄シリコン熱酸化膜を成長させてから high- k 絶縁膜を堆積させているため、初期酸化の解析は大きな意味がある。我々は超高真空中で Si 基板を通電加熱によって清浄化し、その表面を高温で酸素雰囲気曝すことで初期酸化状態を解析した。Si 2*p* 光電子スペクトルを Fig. 2 (a)

Fig. 2. Si 2*p* core-level spectra taken from ultrathin $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ at (a) polar emission angles θ of 0° and (b) 60° , with a photon energy of 130 eV. The ultrathin SiO_2 layer is formed by a 150-L O_2 dose on the Si(001) 231 surface, held at 600°C . The dots are experimental data points, and the solid lines are the results.

Fig. 3. (color online). Chemical-state-resolved in-depth profiles of the SiO₂/SiON/Si stack film (a) and in-depth profiles from the rear side of the TiN/La-O/HfSiON/SiO₂/Si stack film (b) calculated by MEM analysis.

に示す。Si 2*p* スペクトルはバルク成分の他に Si⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺ 成分に明瞭に分かれており、高分解能の威力がよくわかる。これらの成分強度を光電子取り出し角度を約2度ずつ変化させて測定し、Fig. 2 (b) のような3層モデルによって解析したところ、第1層目は Si⁺ が36%, Si²⁺ が64% 存在しており、第2, 第3層における Si³⁺, Si⁴⁺ 成分の割合も正確に求まることがわかった⁵⁾。この結果は完全な SiO₂ 層を形成するには界面に3層分の遷移層が必要であることを示唆しており、Mueller らの透過型電子顕微鏡 (TEM) + エネルギー損失分光 (EELS) の結果⁶⁾ とよく対応する。

(2) High-*k* ゲート絶縁膜の深さ方向分布解析

一般に誘電率の高い酸化物はバンドギャップが小さい傾向にあり、熱的安定性の点で課題がある。そこで、従来の SiO₂ 膜に代わって、まず窒化シリコン (SiN) 膜を利用しようという試みがなされてきた。しかし、界面に多くの窒素が存在すると電気的な欠陥、キャリヤトラップとして働くため、2-3 nm 厚さの絶縁層中の分布制御が大きな課題となる。我々は角度分解光電子分光および最大エントロピー法 (MEM) を用いて深さ方向分布を正確に決定する手法の開発を進めてきた。Fig. 3 (a) にシリコン (Si) 基板上に堆積させた SiN 膜を酸化させた試料の深さ方向分布を示す⁷⁾。内殻光電子スペクトルの検出角度を変えて測定したスペクトルが生データであり、それらを解析することにより深さ方向分布を求めた。表面から 1.0 nm 付近までは SiO₂ であり、1.0 nm から 2.5 nm まで窒素濃度が 25% 程度の SiO_xN_y 膜であることがわかる。さらに、N 1*s* 内殻準位スペクトルの化学シフトを詳細に解析することによって、窒素は図中に示すような結合形態を取っていることが明らかになった。従来法であるラザフォード後方散乱法では、元素濃

度の深さ方向分布は決定できるが、化学結合状態を分離することができない。また、TEM では窒素や酸素の結合形態を区別することは困難である。この解析技術は、より詳細な化学反応モデルの構築などに利用できるとともに、実際のデバイスプロセス薄膜とデバイス特性との対応付けが可能となる等、応用の幅は広い。

一方、high-*k* ゲート絶縁膜については、Si 基板上極薄 SiO₂ 膜 (界面層: IL) の上に堆積するが、そのバンドオフセットを正確に決定することは重要である。我々は光電子分光と X 線吸収分光 (XAS) によってその値の決定に成功しており⁸⁾、またその熱的安定性⁹⁾、結晶化の様子をも光電子分光と XAS で評価する手法を開発した。さらにこれら多層構造のゲートスタックについて上記角度分解光電子分光と MEM 解析により正確な深さ方向分布を算出している¹⁰⁾。しかし、電極金属の堆積などさまざまな処理を施した後の分布がどのようになっているかが素子特性との相関を解明して特性向上を図る上で極めて重要である。そこで我々は素子構造をそのまま解析するために、Si 基板側を研磨 + 化学エッチングで除去し、そこに放射光を照射して角度分解光電子スペクトルを測定し、MEM 解析で深さ分布に変換した。結果を Fig. 3 (b) に示す¹¹⁾が、断面 TEM ではわからなかった La 原子の拡散が明瞭に検出されており、本手法の有効性が確認された。

3. レーザー MBE 成長磁性酸化物薄膜の *in situ* 光電子分光解析

強相関エレクトロニクスでは電荷、スピン、軌道がそれぞれ強い相関効果を受けているので、温度、圧力、磁場、光など外部からのわずかな刺激によって、電氣的、磁氣的、光学的物性の劇的かつ超高速の変化が起こ

Fig. 4. (color online). *In situ* angle-resolved photoemission spectra along the Γ -X direction of a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ thin film grown epitaxially on a SrTiO_3 substrate by laser MBE. The corresponding path in the BZ is indicated with a thick line in the inset. Polar angle referred to the surface normal is indicated. Experimental band structure in the Γ -X direction of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ thin film obtained from the ARPES measurements. Dark parts correspond to the energy bands. (b) The bandstructure calculation for LSMO using the local density approximation including on-site Coulomb interactions $\text{LDA} + U$, $U = 2.0$ eV. Solid and broken lines correspond to majority and minority bands, respectively.

る¹²⁾。物質の電子状態，すなわちバンド構造・フェルミ面を実験的に明らかにする手法として，角度分解光電子分光法が極めて有効である。我々は，3次元構造を持つペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) 単結晶薄膜のその場 (*in situ*) 角度分解光電子分光測定を行うことにより，LSMO 薄膜のバンド構造・フェルミ面を実験的に直接決定し，LSMO 薄膜のバンド構造のホールドーピング量・温度・圧力依存性とその特異な物性発現との相関関係を明らかにすることを試みた。

実験は，KEK-PF ビームラインに設置した *in situ* レーザー MBE-光電子分光複合装置 (Fig. 1) を用いて行った。Fig. 4 (a) に励起光 88 eV で測定した Γ -X 方向の LSMO ($x=0.4$)/STO 薄膜の角度分解光電子分光スペクトルを，Fig. 4 (b) に2階微分スペクトルを示す¹³⁾。約 0.5 eV に底を持つ Γ 点を中心とした電子ポケットは，局所密度近似 (LDA) + U バンド計算と比較することにより，完全スピン偏極強磁性の伝導を担っている Mn 3d ($3x^2 - r^2$) 軌道 majority band により形成されていることがわかった。また，LSMO の強い電子相関の影響を受けた「バンドの練り込み効果」を見出した。また，LSMO ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 薄膜のバンド構造から，

Fig. 5. (color online). Mn 3d spectra of LSMO layers in the vicinity of an interface with STO. Mn 3d spectra of LSMO ($x=0.4$ and $x=0.55$) films are also presented for comparison. The inset shows a plot of the relative intensity of $eg \uparrow$ states as a function of STO overlayer thickness. The hole concentration x , given along right vertical, was calculated assuming that the peak intensity is proportional to the filling of $eg \uparrow$ states.

ホールドープ量の減少に伴って、バンド構造が高結合エネルギー側へ「Rigid」にシフトしている様子が見られた¹⁴⁾。この Mn $3d_{eg}$ 状態の擬ギャップあるいはギャップ形成が、LSMO のホールドープに伴う金属-絶縁体転移の起源であることを見出した。

さらに、STO/LSMO ($x=0.4$)/STO 基板ヘテロ接合における界面磁化劣化層の原因を解明するため、STO を 1 原子層ずつ堆積した LSMO の価電子帯スペクトルを測定したところ、Fig. 5¹⁵⁾ に示すように絶縁層と強磁性層の界面で強磁性層の磁化が大幅に減少していることがわかった。なお、STO/LSMO ($x=0.4$) 界面を LAO/LSMO ($x=0.4$) とすることで、界面磁化の向上が報告されている¹⁶⁾。この理由として、界面における電荷移動および価数不整合層の違いによるものと考えられている。

4. トンネル磁気抵抗 (TMR) 素子用強磁性薄膜パターンの磁区構造解析

磁気記録デバイスの超高密度化に伴い、微小パターンにおける磁気構造の詳細な解析が必要になってきている。磁気力顕微鏡 (MFM) の進歩や磁気シミュレーション技術の発展によって、サブ 100 nm 領域の磁区構造の解析が可能になっているが、面内磁化である flux closure では漏れ磁界が中心にしかないために、MFM によって磁区構造を観測することは困難である。これに対して、円偏光放射光を用いた X 線磁気円二色性 (X-ray magnetic circular dichroism: XMCD) 光電子顕微鏡 (photoemission electron microscopy: PEEM) は元素選択性、面内磁区構造観察、nsec オーダーの時間分解測定、数十 nm の空間分解能という大きな特徴を持っており、また、直線偏光放射光を用いた X 線磁気線二色性 (X-ray magnetic linear dichroism: XMLD) を用いると反強磁性のイメージングが可能という優れた特長を有する。

我々は磁気デバイス用微細パターン中磁区構造を解明するため、SrTiO₃ ステップ基板上に成長させた完全スピン偏極強磁性 La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSMO) 薄膜の磁区構造を XMCD-PEEM によって調べた。その結果、ステップ基板上に成長させた LSMO 薄膜は、2-3 nm の幅を持った細長い 180° 磁区が支配的な一軸磁気異方性を持っていることが明らかになった¹⁷⁾。

一方、ナノ加工を行った LSMO パターンにおける磁区構造を測定した。結果を Fig. 6 に示す。結晶磁気異方性、ステップ誘起一軸異方性、形状磁気異方性、サイズ効果などの支配要因が競争的に働いていることがわかった¹⁸⁾。これらの結果は、TMR 素子用トンネル絶縁膜として STO を、またハーフメタル電極として LSMO を用いる場合、単一磁区構造の形成には直方体のナノパター

Fig. 6. (color online). (a) Magnetization curves are shown in the case of applying a magnetic field parallel/perpendicular to the stepstructure. Magnetic domains in zero magnetic field after applying a magneticfield (b) parallel and (c) perpendicular to the step-and-terrace structures that run parallel to the longitudinal side in the thin films of $5 \times 10 \mu\text{m}^2$ in size. (d) The scanning electron microscopy picture of the thin film is shown.

ンをステップに沿って電極パターンを形成することが有効であることを示唆しており、放射光解析がデバイス設計に有用な情報を与えることが実証できた。

5. 絶縁体薄膜界面における金属伝導現象の *in situ* 解析

通常の絶縁体である LaAlO₃ 薄膜と SrTiO₃ 基板の二つを接合させると生じるとされている界面金属伝導層は 2004 年に大友ら²⁾によって発見されたユニークなもので、この起源として界面のチタンイオンが一部還元されて伝導層を形成するものと考えられていた。従来は界面近傍でのみ起こる酸化・還元反応であると考えられていた。そこで我々は SrTiO₃ 基板上に LaAlO₃ 薄膜を 1 層ずつ丁寧に堆積し、そのつど界面の状態を *in situ* 解析する手法を用い、チタンが還元される様子を調べたが、従来言われているチタンイオンの還元は起こっていないことがわかった。

Fig. 7 に Ti $2p$ 光電子スペクトルのシフトを示す¹⁹⁾。n 型と言われる TiO₂ 終端 STO 基板上に堆積させた LaAlO₃ 薄膜の場合には Ti $2p$ ピークは LAO 堆積膜厚の増加に伴ってシフトが大きくなる。つまり内殻準位が深くなることを示しており、界面に向かって STO のバンドが下方に曲がることを意味している。これは Ti の還元ではなく、むしろ LaO⁺ 層と AlO₂⁻ 層の間に働く電気双極子によって SrTiO₃ 基板中の電子が界面に引き寄せられて金属的な伝導層が形成されたものであると考えられる。

この結果は電界によって絶縁体界面に流れる電流を大幅に制御できることを示しており、beyond CMOS の 3 端子素子や電界誘起抵抗変化不揮発メモリーなどに応用できるものと期待される。

Fig. 7. (color online). Band bending of SrTiO₃ layers for metallic and insulating LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces : (a) Ti 2p core-level spectra of a TiO₂-terminated SrTiO₃ and a metallic LaAlO₃ = TiO₂-SrTiO₃ interface. (b) Spectra of a SrO-terminated SrTiO₃ and an insulating LaAlO₃/SrO-SrTiO₃ interface. (c) Plots of the energy shift of the Ti 2p core-level peaks for metallic and insulating LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces as a function of the LaAlO₃ overlayer thickness.

6. 高分解能硬 X 線光電子分光

放射光利用光電子分光では主に真空紫外線や軟 X 線を用いていたために、光電子の脱出深さが浅く、表面敏感な測定が可能であり、*in situ* 測定が大きな威力を発揮してきた。しかし実際のデバイスは埋もれた界面を利用しているため、高分解能で脱出深さの大きな光電子分光法の開発が強く求められていた。小林らは SPring-8 の硬 X 線を二結晶分光器とチャンネルカット分光器を組み合わせてエネルギー分解能数十 meV の硬 X 線光電子分光法を開発した²⁰⁾。この手法はさまざまな電子・光・磁気デバイスの解析に用いられている。我々は電極/p-GaN 界面の低抵抗化をめざした界面 Schottky 障壁高さ決定と障壁高さ低減方策の提案、および窒化物半導体 HEMT 構造の実現をめざした AlN/InN 界面不連続 (伝導帯オフセット) の解明²¹⁾などの研究を行っている。また、燃料電池用カーボンアロイ触媒の化学構造の解析を行い、発電特性 (開放電圧と電流密度) の向上に向けた提案を行っている。前述の軟 X 線光電子分光と併せることで、デバイス特性向上につながる界面情報が得られつつある。

7. 今後の展望

微細化する電子デバイス、磁気デバイスの高度化を放射光利用高分解能界面解析技術で支えるため、結晶成長用レーザー MBE 装置と UHV 中で結合させた *in situ* 角度分解光電子分光装置を開発し、次世代 LSI 用ゲートスタック構造の解析、酸化物磁性体薄膜の解析を行った。さらに TMR 素子応用をめざして、磁区構造の解析を行った。

一方、さらに微細化するナノデバイスの局所電子状態解析を行うため、SPring-8 の超高輝度性という特徴を生かして軟 X 線ナノビームを作り、ナノ領域の新物質の電子構造、物性を解析する研究を展開している。これによって、次世代 LSI 用ゲート絶縁膜の x-y-z 3 次元分布解析 (化学結合状態識別) が可能になる。また、InGaN などの半導体量子ドットや強相関系酸化物薄膜パターンにおいては相分離現象の制御 (あるいは活用) が大きな課題となっており、ナノ領域における組成、電子 (化学) 状態の解明、処理時間依存性の解析によって、相分離メカニズムの解明に大きな威力を発揮するものと期待している。

謝 辞

本研究は東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻尾嶋研究室で行った研究に基づいてまとめたもので、組頭准教授、堀場助教、呉博士、谷内博士、豊田博士、小林篤博士、近松博士、箕原博士、および学生たち、さらに尾嶋研の元スタッフの方々に感謝する。また、本研究の遂行にあたり支援を頂いた半導体理工学研究センター、JST-CREST、高エネルギー加速器研究機構 PF に感謝する。

文 献

- 1) F. Pailloux, D. Imhoff, T. Sikora, A. Barthélémy, J.-L. Maurice, J.-P. Contour, C. Colliex and A. Fert : *Phys. Rev. B* **66**, 014417 (2002).
- 2) A. Ohtomo and H.Y. Hwang : *Nature (London)* **427**, 423 (2004).
- 3) K. Horiba, H. Ohguchi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, N. Nakagawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma : *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3406 (2003).
- 4) F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahim, A. Yarmoff and G. Hollinger : *Phys. Rev. B* **38**, 6084 (1988).
- 5) J.H. Oh, H.W. Yeom, K. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Niwa, A. Toriumi and A. Kakizaki : *Phys. Rev. B* **63**, 205310 (2001).
- 6) D.A. Mueller, T. Sorsch, S. Moccio, F.H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp : *Nature (London)* **399**, 758 (1999).
- 7) S. Toyoda, J. Okabayashi, M. Oshima, K. Ikeda, G.L. Liu, Z. Liu and K. Usuda : *Surf. Interface Anal.* **40**, 1619 (2008).
- 8) M. Oshima and S. Toyoda et al. : *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2172 (2003).
- 9) H. Takahashi, S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ikeda, G.-L. Liu, Z. Liu and K. Usuda : *Appl. Phys. Lett.* **91**, 012902 (2007).
- 10) S. Toyoda, H. Kumigashira, M. Oshima, G.L. Liu, Z. Liu and K. Ikeda : *J. Surf. Anal.* **15**, 299 (2009).
- 11) S. Toyoda et al. : *Appl. Phys. Lett.* in press.
- 12) M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura : *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- 13) A. Chikamatsu et al. : *Phys. Rev. B* **73**, 195105 (2006).
- 14) A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma : *Phys. Rev. B* **76**, 201103 (R) (2007).
- 15) H. Kumigashira, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Wadati, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki and H. Koinuma : *Appl. Phys. Lett.* **88**, 192504 (2006).
- 16) H. Yamada, Y. Ogawa, Y. Ishii, H. Sato, M. Kawasaki, H. Akoh and Y. Tokura : *Science* **305**, 646 (2004).
- 17) T. Taniuchi, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Wakita, T. Yokoya, M. Kubota, K. Ono, H. Akinaga, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma : *Appl. Phys. Lett.* **89**, 112505 (2006).
- 18) M. Kubota, T. Taniuchi, R. Yasuhara, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, H. Okazaki, T. Wakita, T. Yokoya, H. Akinaga, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma : *Appl. Phys. Lett.* **91**, 182503 (2007).
- 19) K. Yoshimatsu, R. Yasuhara, H. Kumigashira and M. Oshima : *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026802 (2008).
- 20) K. Kobayashi : *Proc. Workshop Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France, 2003, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **547**, 98 (2005).
- 21) T. Fujii et al. : *Appl. Phys. Exp.* **2**, 011002 (2009).