軟 X 線領域の分光の進展

木 下 豊 彦

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

(2015 年 2 月 13 日受付; 2015 年 3 月 2 日掲載決定)

Progress of Spectroscopy in Soft-X-Ray Region

Toyohiko KINOSHITA

Japan Synchrotron Radiation Research Institute, SPring-8, 1-1-1 Koto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

(Received February 13, 2015; Accepted March 2, 2015)

Progress of spectroscopic studies in soft-X-ray regime is discussed. From the first utilization of ES (Electron Synchrotron) in University of Tokyo, synchrotron radiation spectroscopy, especially in vacuum ultraviolet and soft-X-ray region plays important rolls for the study of condensed matters. Not only the advanced synchrotron light source but also new detection methods have given us a lot of advantages in investigations especially in surface science. Recent trend in spectroscopy is combination with microscopy and time-resolved measurements. These show us the frontiers in intrinsic nature of matters.

KEYWORDS : soft-X-ray, spectroscopy, synchrotron radiation

1. は じ め に

1960 年代に、東京大学原子核研究所に建設された電子シンクロトロン ES に寄生する形で放射光利用が始まってから¹⁾、ほぼ半世紀が経過しようとしている。その後、ES を入射器とする放射光専用リング、SOR-RING が建設され、東京大学物性研究所の全国共同利用施設として、様々な形で分光研究が行われた。SOR-RING のビームラインから供給される放射光は最大でも 180 eV で、軟 X 線としては低いエネルギー領域を供給していたが²⁾、固体の共鳴光電子分光実験が盛んに行われたほか、現在奈良先端大学で活躍しておられる大門寛教授の開発された 2 次元表示型の光電子アナライザーの研究が進められるなど³⁾、表面科学においても様々な研究が進展した。1980 年代に入って、つくばのフォトンファクトリー (PF)、岡崎の UVSOR が稼働を始め、光電子分光実験が汎用的に行われるようになったほか、XAFS による触媒研究、放射光の偏光特性を利用した磁性研究など、放射光は表面科学の研究にとってなくてはならない

ツールとなった。筆者が在籍していた東京大学物性研究所では、1989 年より PF 内につくば分室を開設し、3 本の先進的な分光実験用ビームラインを共同利用に提供し、2014 年 3 月にその役割を終えるまで⁴⁾、多くの成果と、現在各分野で活躍する多くの人材を輩出した。1990 年代前半にアメリカの ALS が稼働を始め、本格的な高輝度軟 X 線の利用が可能になった。その後この領域の分光の進展は目覚ましいものがある。日本では、本来硬 X 線リングである SPring-8 で、90 年代後半から高輝度軟 X 線の利用が可能になり、バルク敏感な光電子分光の発展など、一時は世界の追随を許さない測定手法をユーザーに提供してきた⁵⁾。しかし、最近 2~3 GeV クラスの中型高輝度光源が世界各地で稼働を始め、ビームラインの性能では SPring-8 のそれを上回るものが数多く建設された。たとえば、スイスにある Swiss Light Source の ADDRESS と呼ばれるビームラインでは⁶⁾、同じエネルギー分解能に設定したときのフラックスが、SPring-8 の BL25SU⁵⁾のものの 30 倍程度に達しており、高分解能角度分解光電子分光や発光分光で威力を発揮している。本来これらの中型光源は軟 X 線領域の放射光を発生するのに最適化されており、2005 年ぐらいまで、東京大学

を中心にその建設にむけた努力がなされてきたものの^{7,8)}、日本ではいまだ実現していない。今、新たに中型高輝度放射光光源計画の機運が盛り上がってきており、ぜひ、その実現に向けての弾みをつけたいところである。

高輝度軟 X 線の利用では、エネルギー分解能を追及する研究のほかに微小領域の測定、すなわち顕微分光や、そのほか時間分解測定なども重要な測定手法である。最近発展が著しく期待も大きなオペランド測定とともに、これまでの進展と今後について考えてみたい。

2. これまでの軟 X 線分光の進展

2.1 エネルギー分解能の向上

我が国における放射光実験は ES における吸収分光実験から始まった¹⁾。専用蓄積リングからの放射光とは異なり、当時の放射光は光源の位置や強度などが不安定であったため、現在当たり前に行われている電流計測やバルスカウント計測によるスペクトル測定は不可能であり、写真乾板によるスペクトログラフ計測によってデータを得ていたということである。しかし、スペクトル化された 200 eV 近辺のその図を見ると、現在同様のアルカリハライド物質などの吸収スペクトルを取ったとしても遜色のないものが得られている。

その後、さらに高い軟 X 線領域での内殻吸収分光の発展に伴い、高分解能の斜入射分光器が開発されるようになった。最初の高分解能分光器と知られているのは、Chen らによって開発された DRAGON 分光器⁹⁾であり、また、SX-700 (Petersen type) と呼ばれる平面回折格子分光器¹⁰⁾もドイツで開発された。現在ヨーロッパの高輝度光源で利用されている分光器はほとんどこのタイプの発展形である。一方、日本では上記 SPring-8 の BL25SU⁹⁾のものと同様の不当刻線間隔平面回折格子を用いた分光器が数多く導入されている。国内の高分解能軟 X 線分光器はほとんどこのタイプであり、分解能 $E/\Delta E \sim 10000$ を超える性能を達成しているものが多い。この分解能は、ほとんどの元素の内殻吸収分光では寿命幅よりも狭い構造を分解できる性能であり、この意味で通常の吸収分光においては現在の性能水準は満足すべき領域に達したといえる。

一方、光電子分光や発光分光などの場合は、この分解能でもまだ満足すべき水準にあるとはいえない。1980 年代の中ごろまでは、国内の放射光施設での光電子分光の分解能は ~ 200 meV 程度であったと思う。ちょうどその頃、高温超電導体が発見され、フェルミ面近傍の電子状態を詳しく研究する必要性が叫ばれ、分解能は向上した。先に紹介した東大物性研のつくば分室では 100 meV

分解能の光電子スペクトルを測定できることが設計目標とされていたが、結果的には 35 meV を達成した。当時、世界的にも高分解能の光電子分光実験がどんどん実現され、Ce 化合物などの近藤ピークの裾を検出する実験なども行われていたが、ようやくそのレベルに追い付いたという感じであった¹¹⁾。その後、今では各地で当たり前のように設置されている検出器として MCP と CCD を組み合わせた SCIENTA の大型アナライザーが導入され、エネルギー分解能、角度分解能ともに長足の進歩を遂げた。この進展に伴い、数多くの物質について角度分解光電子分光実験が実施され、バンド分散の様子、フェルミ面の形状などが詳細に観察されるようになった。この間アンジュレータビームラインが数多く建設され、利用されるようになったことも大きい。高分解能を実現しつつ光電子分光を行うための十分なフラックスを得る上では必須である。

放射光光電子分光実験の一つのブレイクスルーになったのが、1000 eV 近辺での比較的高いエネルギーでの実験が高分解能で行えるようになったことである。先に紹介した SPring-8 の BL25SU において、Ce 化合物の高分解能共鳴光電子分光が実施され¹²⁾、近藤ピークの裾の振る舞いが近藤温度などの物性測定結果と矛盾していた原因に決着がついたのは有名な事例である。すなわち、数十から数百 eV の低エネルギー領域ではほとんど表面の情報を測定しているにすぎず、その物質本来のバルク情報を引き出すためにはエネルギーを上げてなおかつ高分解能実験が必要だったわけである。その後、1000 eV 程度のエネルギーでの角度分解光電子分光実験が可能になり、バルクのバンド分散の情報を得ることができるようにもなった¹³⁾。また、SPring-8 では、5~15 keV 程度の硬 X 線を利用した光電子分光 (HAXPES) も 100 meV を切る高分解能で可能になり、さらにバルク敏感な測定で世界を先導するようになった¹⁴⁾ことも大きなブレイクスルーである。しかし、数~数十 eV の真空紫外領域で実現している光電子分光の分解能が $\mu\text{eV} \sim \text{meV}$ オーダーであることを考えると、特にフェルミレベル近辺の微細な変化を軟 X 線領域で追い求める研究に関しては満足いくものとはなっていない。先に述べたように欧米の軟 X 線ビームラインに比べると立ち遅れている事実もある。この部分は分光器や検出器開発の努力だけでは埋めきれない差であり、ぜひ中型高輝度光源の実現を期待したい。

角度分解光電子分光は、固体の電子物性研究において有力な手段であるが、スピン量子数の情報を得るためにはスピン分解光電子分光を行う必要がある。我が国では 1990 年代に入ってからようやくスピン分解光電子分光

が実現した¹⁵⁾。ヨーロッパに比べるとほぼ10年の遅れであった。当時、スピン検出器として100 kVに電子を加速し、金のターゲットからの後方散乱を検出するモット検出器が利用された¹⁶⁾が、その効率の悪さのため、エネルギー分解能を上げることは非常に難しく、200~300 meV程度に抑えることでカウントを稼ぎ、データを得ていた。当然アンジュレータの利用は必須である。同じところドイツでは、低速電子を鉄のターゲットに衝突させ、その反射ビームを検出することで、検出効率を大幅に改善したVLEED検出器が用いられるようになっていた¹⁷⁾が、鉄のターゲットの作成や劣化の問題があり、広く使われるようにはならなかった。最近物性研つくば分室ではその問題を解決した新たなVLEED検出器を開発し¹⁸⁾、その後そのノウハウが広島大学の放射光科学研究センターでさらに発展し¹⁹⁾、エネルギー分解能~7.5 meV、角度分解能~0.19°という通常の光電子分光に迫る性能を発揮できるようになってきた*。現在研究の盛んなスピントロニクス分野においても、Rashba効果やトポロジカル絶縁体は大きなトピックスとなっているが、それらの研究手段として不可欠なものになっている。この高効率スピン検出器の開発の事例で思うことは、高輝度光源計画が実現しない中、何とか世界に誇れる研究成果を出したいと努力し続け、我が国発の検出技術を世界に広めることができるようになり、重要なインパクトがあったということである。そして、その間開発にかかわった人たちには貴重なノウハウと経験が蓄積されたことである。今後の分野全体の進むべき方向を考える上でも参考になる事例かと思う。

発光分光もスピン分解光電子分光同様、非常に検出効率の低い実験であるため、アンジュレータの利用が必須である。我が国の軟X線領域での利用はいくつかのグループによりPFで実験が開始された^{20, 21)}。当初は $E/\Delta E < 1000$ 程度の低い分解能しか実現していなかったが、SPring-8の利用が始まり、その分解能は向上した。現在では東大ビームラインBL07LSU²²⁾において10000を超える分解能での実験が当たり前になり、SLSと並んで⁶⁾ほぼ世界最高の性能を発揮している。光電子分光法に比べるとはるかにバルク敏感であること、液体や絶縁体などの測定も可能であることなど、応用範囲が広く、最近では世界中の同種のビームラインでの課題選定の競争率が上がっているという情報に接している。2.3節で述べる多様な環境下での測定が可能なことも研究が盛んになっている一因であろう。BL07LSUには、多くの外国人研究者も殺到しており活況を呈しているが、今後どの

ぐらいの間この様相が続くのかを考えてみると危機感を覚えざるを得ない。諸外国ではすでに100000を超える分解能の装置の建設が始まっている。やはり、この領域で最もその性能を発揮する中型高輝度光源の果たす役割は大きい。

2.2 空間分解(顕微分光)、時間分解測定の実現

高輝度光源の特徴を活かす実験手法の一つは空間分解能を備えた分光、すなわち顕微分光である²³⁾。軟X線領域のイメージングを目的とした顕微鏡は、UVSORなどでも行われており、その後立命館大学の放射光施設でその発展を見ているが、分光と組み合わせた手法に関しては高輝度光源の存在がないこともあり、諸外国にかなり立ち遅れていた状況であった。

筆者は1993~94年にドイツに滞在する機会を得たが、その当時まだ動いていたBESSY Iにおいて初めて光電子顕微鏡(Photoemission Electron Microscope: PEEM)実験を行い、磁区観察に成功した²⁴⁾。その後、PFにおいて東大工学部尾嶋正治教授、PF小野寛太准教授の協力を得ながらPEEM実験を開始した²⁵⁾。放射光のビームラインにPEEMを持ち込んだ当初から、内殻吸収端近傍における磁気円二色性や線二色性との組み合わせで、元素選択的な磁気イメージングが可能であることは広く知られており、我々もいくつかの実験を行った。

その後筆者はSPring-8に移動したが、そこでもちょうどPEEM装置の立ち上げが始まっており²⁶⁾、現在に至るまで磁気イメージングを中心に多くの成果を輩出している。PFで得られたものと比べると分解能やコントラストの点ではるかに優れた成果が得られており、ポンプ&プローブ時間分解手法との組み合わせによる磁気ダイナミクスの研究も進んでいる²⁷⁾。PEEMによる磁気ダイナミクスの研究に関しては、放射光の教科書を紐解くと必ず出てくる、「広帯域」、「高輝度」、「偏光制御可能」、「パルス特性」のすべての特徴を活かした研究となっている。

欧米に比べ立ち遅れていた光を絞る方式による顕微分光は、UVSOR²⁸⁾、PF²⁹⁾に続いてSPring-8³⁰⁾でも装置の立ち上げが終わり、研究が開始された。PEEMに比べると、試料形状や環境に対する制限がさほど厳しくなく、互いに相補的な手法となって発展していくことが期待されている。

放射光を利用したPEEMの空間分解能はSPring-8や欧米の各施設で約20 nmとなっており、ゾーンプレートを用いた集光タイプの顕微鏡で約10 nmである。それを上回る空間分解能での観察をしたいという要求に応えるためのいくつかの試みがあり、たとえば、放射光で試料構成元素の内殻励起を行い、走査プローブ顕微鏡

* 2011年度、表面科学会技術賞受賞、奥田太一。

(Scanning Probe Microscope ; SPM) の探針で局所的な信号を検出することで nm 領域の空間分解能を実現しようという試みがなされている。我々は、物性研究所の長谷川幸雄准教授のグループと共同で、1 cm 近い大きなスポットサイズの場合でも 10 nm 程度の空間分解能で元素選択的なイメージングに成功した³¹⁾。SPring-8 やアメリカの大型放射光施設 APS でも硬 X 線領域ではあるものの同様の試みがあり^{32, 33)}、最近では 2 nm の空間分解能を実現したとの報告も出ている。

空間分解能を備えた分光法とともに最近では時間分解観察も盛んになってきている。この分野の国際会議などが開催されても時間分解研究のセッションがかなりの割合を占めており、20 年程前と比べると大きな進歩がみられる。時間分解測定の方角性の一つは、表面化学反応や触媒反応などの実時間観察で、2.3 節で述べるいろいろな環境下での測定ともつながる。一過性の反応を高速で測定することが必要で、たとえば Dispersive XAFS, Quick XAFS と呼ばれる高速 X 線吸収分光手法が発展してきた³⁴⁾。観察の時間スケールはミリ秒から分の単位である。もう一つが、 μ 秒以下の高速現象をポンプ & プローブ手法で観察するもので、電場、磁場、光などの外場と放射光を同期・遅延を行うことで繰り返し現象のデータを蓄積する。筆者らも先に紹介した PEEM ですでに時間、空間分解を両方兼ね備えた実験に成功しているが、SPring-8 の東大アウトステーション²²⁾のようにすでに外部ユーザーへの供用が始まっているビームラインもあり、当たり前実験が行える環境が整ってきている。

こうした実験の発展に関しては、放射光源や分光器、検出器などの開発のほか、光学遅延回路ではなく、電子制御による同期・遅延回路の開発や、レーザーの取り扱いのプロフェッショナルでなくともフェムト秒レーザーが取り扱えるようになったことなど、周辺技術の進展も大きい。放射光関係者のみならず、周囲の研究者との協力も大きな力になったことだと思う。

2.3 多彩な環境下での分光実験

上記のような顕微分光、時間分解分光の発展とともに、最近ではオペランド分光という言葉が盛んに使用されるようになってきた。すなわち、より実デバイスの動作環境に近い状態で、電子状態や磁気状態を知る必要があり、たとえばゲート電圧をかけた状態での光電子分光実験や、電池電極材料の電圧印可状態、あるいは電解液の中での変化を観察する吸収分光などである。吹留らはグラフェン上にゲート回路を作成し、PEEM や、ゾーンプレートを用いた集光光学系と光電子分光装置を組み合わせ、電圧印可状態での電子状態の変化を議論している^{35, 36)}。

磁性体研究では、強相関物質、磁石材料、スピントロニクス関連など研究分野が広がってきている。吸収分光における磁気円二色性 (X-ray Magnetic Circular Dichroism ; XMCD) を利用した研究が威力を発揮しているが、軟 X 線領域ではこれまで、超電導マグネットを利用して強磁場を発生する機構で、10T 近辺の性能にとどまっていた。最近 SPing-8 の BL25SU では、パルスマグネットを導入することにより、40T 近い条件下での XMCD の測定も可能となってきた³⁷⁾。

軟 X 線領域の分光では、表面敏感な手法であることがメリットでもあり、デメリットにもなっている。特に、液体が絡んだ表面や界面の研究、気体、液体などと表面との進行中の反応の研究 (触媒反応など)、生体物質の研究などはこれまで苦手な分野であった。最近、発光、吸収、光電子分光では、差動排気システム^{38, 39)}や、溶液セル^{40, 41)}など工夫を凝らした装置が開発されており、それらの利用が一般的になってきたことは大きな進歩である。光電子分光装置に関しては、Ambient Pressure PES 装置という名で市販品も現れており、数百〜数千 Pa のガス圧環境下での実験も可能になっている⁴²⁾。

ここに掲げたいいくつかの実験を実現していくうえでも日本の研究者たちが様々な工夫を凝らしていることがよくわかる。こうしたことに取り組む若い研究者たちが引き続き努力をされていくことを望む。

3. 今後の取り組み

2014 年 10 月 31 日に、日本学術会議において、公開シンポジウム「中型高輝度放射光源に期待するこれからの科学技術」が開催された⁴³⁾。化学委員会・物理学委員会・総合工学委員会・材料工学委員会の代表の諸先生から、高輝度放射光源に対する熱い期待が寄せられた。その中で、顕微分光や時間分解測定についても議論になり、空間分解能 1 nm、時間分解能 1 psec 程度が実現するとナノデバイス開発における基礎研究において大きなツールになりうるという期待と目標が示された。現時点で、光電子顕微鏡、あるいは集光光学系を用いた軟 X 線顕微鏡で 1 nm の空間分解能は実現しておらず、10 nm が一つの壁になっていると思う。一方で、上で紹介したような放射光照射下での SPM 実験では、数 nm の空間分解能が手の届くところに来ている。このような手法と時間分解実験を組み合わせた実験はまだないものの、筑波大学の重川グループでは、レーザー照射下の SPM 実験が実施されており⁴⁴⁾、フェムト秒の時間分解能とナノメートル領域の空間分解能の両方を兼ね備えた研究が進められている。この手法が軟 X 線領域に広がれば、元素選択性や化学状態の識別能力を兼ね備えるこ

とになり、ナノスケールの電子、磁気状態ダイナミクス研究が格段に進展するに違いない。現在の光源性能や技術レベルからただちに 1 nm, 1 psec 両方を兼ね備えた軟 X 線分光は難しいものであるが、決して夢物語とは思わず、いろいろな挑戦を試み、実現に向けた努力をするべきだと思う。また、光源計画実現だけでなく、日本初のオリジナリティのある測定・検出手法などの重要性に関しても意見が述べられた。世界の中型高輝度放射光源で導入されている真空封止アンジュレータ、可変偏光アンジュレータ、ダイヤモンド位相子による硬 X 線偏光制御のほかにも、上で述べたような高効率スピン検出器、光照射下での SPM 開発など、日本で開発されてきた技術は世界に広まりつつある。高輝度光源を作ろう、是が非でも必要である、という声だけで計画が実現されるわけではないであろうし、またその保証があるわけでもない。しかし、不斷の努力により、目標達成のための装置や手法の開発、それに伴う人材育成は必ず将来の研究の発展の種となってつながっていくものである。筆者自身、先に述べた東大物性研つくば分室⁴⁾での様々な研究開発を通して、多くの学生さんが育ちその後、各方面の研究分野で活躍し、その方たちが今光源計画実現のための最大のサポーターとなっている現実を目の当たりにしている。

上記のような新規の研究手法、測定装置の開発のほか、分光光学系に新しいアイデアが持ち込まれたり、より精度の高い光学素子が開発されたりすることも期待したい。現在の軟 X 線ビームラインでは、光の分解能で $E/\Delta E \sim 10000$ は当たり前になっている。しかし、光電子分光や発光分光など、まだまだ分解能と光束密度の向上、などが必要である。そのためにはスロープエラーを現在の標準からさらに 5 倍ぐらい精度を上げた 0.1 μrad 以下の精度のもの、2000 eV を超えても反射率の高い多層膜素子による回折格子の開発、刻線密度が多くなっても十分な回折効率のある回折格子の開発、新しい光学配置 (オプティクス) の提案 (分光システム、たとえば干渉計の利用など)、透過型素子の開発など多くの課題に挑戦し、克服していくべきであろう。

光源に対する要望としては、やはり軟 X 線領域に最適化された電子ビームの加速エネルギーを望むことや、蓄積電流が大きいこと、エミッタンスが小さいことなど、よく議論されている項目のほかに、パルス光を使った時間分解のことも考慮する必要があるだろう。すなわち、空間分解能やエネルギー分解能を追及する実験のときは、空間電荷効果を避けるために、できるだけエミッタンスが小さく、しかも蓄積リング内のバンチ全体に電荷が分布している状況が理想である。一方で、時間分解測

定を行う際には、孤立バンチに電荷を多く蓄積する必要がある。この二つは相反するリングの運転条件かと思う。運転モードの変更などをフレキシブルに行うことのできるようなリングの仕様を要求していく必要がある。偏光制御と合わせ、欲張りな要求は掲げていくべきかと思う。

4. ま と め

軟 X 線領域の分光の進展に関し、これまでの発展と今後の取り組みなどについて私見を述べさせていただいた。いずれにしてもこの分野のさらなる発展を願わずにはいられない。なお、本稿は 2014 年 11 月に松江で開催された表面科学会のシンポジウムにおける講演内容をまとめたものであるが、内容に関しては東京大学物性研究所の原田慈久准教授、山本達助教、広島大学の奥田太一准教授、兵庫県立大学の籠島靖教授に様々なご助言をいただいた。ここに感謝申し上げたい。

文 献

- 1) See, for example, T. Sagawa, Y. Iguchi, M. Sasanuma, T. Nasu, S. Yamaguchi, S. Fujiwara, M. Nakamura, A. Ejiri, T. Masuoka, T. Sasaki and T. Oshio : J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 2587 (1966).
- 2) Activity Report of Synchrotron Radiation Laboratory 1997/1998, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo.
- 3) T. Okuda, H. Daimon, M. Kotsugi, K. Nakatsuji, M. Fujikawa, S. Suga, Y. Tezuka, S. Shin, M. Kasai and Y. Tokura : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **88-91**, 473 (1998).
- 4) <http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/sor/tsukuba/index-j.html>
- 5) Y. Saitoh, T. Nakatani, T. Matsushita, T. Miyahara, M. Fujisawa, K. Soda, S. Ueda, H. Harada, M. Kotsugi, A. Sekiyama and S. Suga : Rev. Sci. Instrum. **71**, 3254 (2000).
- 6) V.N. Strocov, T. Schmitt, U. Flehsig, T. Schmidt, A. Imhof, Q. Chen, J. Raabe, R. Betemps, D. Zimoch, J. Krempasky, X. Wang, M. Grioni, A. Piazzalunga and L. Patthey : J. Synchrotron Rad. **17**, 631 (2010).
- 7) 大門 寛, 木下豊彦, 神谷幸秀 : 日本物理学会誌 **55**, 443 (2000).
- 8) 木下豊彦, 固体物理 **35**, 371 (2000).
- 9) C.T. Chen and F. Sette : Rev. Sci. Instrum. **60**, 1616 (1989).
- 10) H. Petersen : Nucl. Instrum. Meth. **A246**, 263 (1986).
- 11) T. Kashiwakura, T. Okane, S. Suzuki, S. Sato, M. Watanabe, A. Harasawa, T. Kinoshita, A. Kakizaki, T. Ishii, S. Nakai and Y. Ishikawa : J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3095 (2000).
- 12) A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Ônuki and S. Suga : Nature **403**, 396 (2000).

- 13) A. Sekiyama, S. Kasai, M. Tsunekawa, Y. Ishida, M. Sing, A. Irizawa, A. Yamasaki, S. Imada, T. Muro, Y. Saitoh, Y. Onuki, T. Kimura, Y. Tokura and S. Suga : Phys. Rev. **B70**, 060506 (2004).
- 14) K. Kobayashi : Nucl. Instrum. Meth. **A601**, 32 (2009).
- 15) T. Kinoshita, T. Ikoma, A. Kakizaki, T. Ishii, J. Fujii, H. Fukutani, K. Shimada, A. Fujimori, T. Okane and S. Sato : Phys. Rev. **B47**, 6787 (1993).
- 16) J. Fujii, T. Kinoshita, K. Shimada, T. Ikoma, A. Kakizaki, T. Ishii, H. Fukutani, A. Fujimori, K. Soda and H. Sugawara : Proceedings of the 10th international symposium on "High Energy Spin Physics" in Nagoya, 1992, ed. by T. Hasegawa et al. (Universal Academy Press, Tokyo, 1993) p. 885.
- 17) D. Tillmann, R. Thiel and E. Kisker : Z. Phys. B **77**, 1 (1989).
- 18) T. Okuda, Y. Takeichi, A. Harasawa, I. Matsuda, T. Kinoshita and A. Kakizaki, Rev. Sci. Instrum. **79**, 123117 (2008).
- 19) T. Okuda, K. Miyamaoto, H. Miyahara, K. Kuroda, A. Kimura, H. Namatame and M. Taniguchi : Rev. Sci. Instrum. **82**, 103302 (2011).
- 20) Y. Muramatsu, J. Kawai, T. Scimeca, M. Oshima and H. Kato : Phys. Scr. **50**, 24 (1994).
- 21) Y. Tezuka, S. Shin, A. Agui, M. Fujisawa, T. Ishii and A. Yagishita : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **79**, 195 (1966).
- 22) Y. Senba, S. Yamamoto, H. Ohashi, I. Matsuda, M. Fujisawa, A. Harasawa, T. Okuda, S. Takahashi, N. Nariyama, T. Matsushita, T. Ohata, Y. Furukawa, T. Tanaka, K. Takeshita, S. Goto, H. Kitamura, A. Kakizaki and M. Oshima : Nucl. Instrum. Meth. **A649**, 58 (2011).
- 23) D. Attwood : "Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation : Principles and Applications" (Cambridge University Press, 1999).
- 24) D. Spanke, J. Dresselhaus, T. Kinoshita, Ch. Roth, H.B. Rose, F.U. Hillebrecht and E. Kisker : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **78**, 299 (1996).
- 25) 小野寛太, 木下豊彦, 尾嶋正治 : 表面科学 **23**, 300 (2002).
- 26) 郭方准, 小林啓介, 木下豊彦 : 表面科学 **26**, 20 (2005).
- 27) T. Kinoshita, T. Ohkouchi, H. Osawa, K. Arai, K. Fukumoto, T. Okuda, M. Kotsugi, T. Muro, T. Nakamura and T. Matsushita : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **185**, 389 (2012).
- 28) T. Ohigashi, H. Arai, T. Araki, N. Kondo, E. Shigemasa, A. Ito, N. Kosugi and M. Katoh, J. Phys. : Conf. Ser. **463**, 012006 (2013).
- 29) Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, T. Ueno, S. Kishimoto, Y. Takahashi and K. Ono : J. Phys. : Conf. Ser. **502**, 012009 (2014).
- 30) 中村哲也, 室隆桂之, 大河内拓雄, 小谷佳範, 辻成希, 木下豊彦, 松下智裕, 仙波泰徳, 大橋治彦 : SPring-8/SACLA 利用成果集 **3**, Sec. C, 186 (2015).
- 31) T. Okuda, T. Eguchi, K. Akiyama, A. Harasawa, T. Kinoshita, Y. Hasegawa, M. Kawamori, Y. Haruyama and S. Matsui : Phys. Rev. Lett. **102**, 105503 (2009).
- 32) A. Saito, J. Maruyama, K. Manabe, K. Kitamoto, K. Takahashi, K. Takami, Y. Tanaka, D. Miwa, M. Yabashi, M. Ishii, Y. Takagi, M. Akai-Kasaya, S. Shin, T. Ishikawa, Y. Kuwahara and M. Aono : J. Synchrotron Rad. **13**, 216 (2006).
- 33) N. Shirato, M. Cummings, H. Kersell, Y. Li, B. Stripe, D. Rosenmann, S.-W. Hla and V. Rose : Nano Lett. **14**, 6499 (2014).
- 34) A.J. Dent : Top. Catal. **18**, 27 (2002).
- 35) H. Fukidome, M. Kotsugi, K. Nagashio, R. Sato, T. Ohkouchi, T. Itoh, A. Toriumi, M. Suemitsu and T. Kinoshita : Sci. Rep. **4**, 3713 (2014).
- 36) H. Fukidome, T. Ide, Y. Kawai, T. Shinohara, N. Nagamura, K. Horiba, M. Kotsugi, T. Ohkouchi, T. Kinoshita, H. Kumigashira, M. Oshima and M. Suemitsu : Sci. Rep. **4**, 5173 (2014).
- 37) Y. Narumi, T. Nakamura, T. Kinoshita, Y.H. Matsuda and H. Nojiri : Synchrotron Radiation News **25**, 12 (2012).
- 38) Y. Tamenori : J. Synchrotron Rad. **17**, 243 (2010).
- 39) Y. Tamenori : J. Synchrotron Rad. **20**, 419 (2013).
- 40) 徳島 高, 堀川裕加, 原田慈久, 辛 埴, 放射光 **23**, 358 (2010).
- 41) M. Nagasaka, T. Hatsui, T. Horigome, Y. Hamamura and N. Kosugi : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 130 (2010).
- 42) See, for examples,
<http://www.vgscienta.com/productlist.aspx?MID=273>
http://www.specs.de/cms/upload/PDFs/SPECS_Prospunkte/2010_11_PHOIBOS_150_NAP_product_brochure_final_web.pdf
- 43) 足立伸一 : 放射光 **28**, 25 (2015).
- 44) H. Shigekawa, S. Yoshida and O. Takeuchi : Nat. Photonics **8**, 815 (2014).