



## 微小領域 XAFS と化学状態イメージング

飯田 厚夫

高エネルギー物理学研究所 放射光実験施設

### $\mu$ -XAFS and its application to chemical state imaging

Atsuo IIDA

Photon Factory, National Laboratory for High Energy Physics

A synchrotron X-ray microprobe has been applied to XAFS measurements over a small region. Either an ellipsoidal mirror or a modified Kirkpatrick-Baez configuration is used as an X-ray focusing element in combination with a double crystal monochromator. The X-ray beam size at the sample is around  $5 \mu\text{m}$  with a photon flux of  $10^7$  to  $10^8$  photons/s/300 mA. Minerals in thin sections of rock samples have been analyzed. For analysis of practical samples, fluorescence detection is useful and effective. Deformation of the XAFS spectrum due to a self-absorption effect has been experimentally minimized using the small exit-angle condition; it can also be numerically corrected using physical parameters. Chemical state imaging has also been carried out using the chemical shift of the absorption edge. Lateral distributions of magnetite and hematite in a sintered iron ore have been obtained.

#### 1. はじめに

近年、材料科学、生物学、地球物理学、医学など多くの研究分野において、極表面や微小領域における試料の評価、分析が必須のものとなってきている。実際現代の主要な分析機器、例えばレーザーや電子、イオンをプローブとする多くの手法は、局所（表面、微小領域）分析機能を基本的な

特徴として持っている。これらのプローブにたいして、X線分析手法は、基本的にはバルク評価法と考えられ、局所領域評価法としての手法はこれまであまり進展が見られなかった。

70年代から始まった放射光利用研究の発展により、放射光を利用した分光学的手法・回折散乱法は、現代科学において不可欠の手法となりつつあ

る。中でも放射光の発展によりめざましい展開を遂げた代表的な分野の一つがXAFSであることは論を待たないであろう。周知のようにXAFSはバルクの評価法としてのみではなく、表面の評価手法としても発展している<sup>1)</sup>。

最近、光電子分光の分野では微小領域光電子分光法あるいは光電子イメージングの手法が発展し、局所領域評価法としての機能が確立しつつあり、基礎的にもまた応用の面からも興味あるデータが得られるようになってきている<sup>2,3)</sup>。これに対して、X線領域での微小領域XAFSの手法( $\mu$ -XAFS)も最近になって発展を見せている。これは放射光利用技術の全体的な発展とともに、X線集光素子の製作・評価技術が進み、各国の放射光施設で $\mu$ mオーダーのX線マイクロビームが得られるようになってきたためである。但しこれらは、主に蛍光X線微量分析を目的として開発されてきたシステムであり<sup>4)</sup>、多くはXAFSの必要とするエネルギー分解能を満足していない。最近になって全反射ミラーと2結晶モノクロメータを用いた $\mu$ -XAFS実験が早川ら<sup>5)</sup>によって初めて行われ、10~20  $\mu$ m径のX線ビームにより微小領域XANESとEXAFSの測定が行われた。また鈴木ら<sup>6)</sup>は約5  $\mu$ mのX線ビームによりXANESスペクトルを得ている。

本稿では、最近開発された実用的な $\mu$ -XAFS測定システムを紹介し、あわせて実際の測定例とイメージングへの応用例を示す。はじめに、放射光X線マイクロビーム開発の現状についてまとめ、次に微小領域でのXAFS測定の実例を示す。不均一試料の微小領域でのXAFS測定に、特に有用であると思われる蛍光X線測定モード(蛍光XAFS)の問題点と、その解決法に対する提案を行う。さらに、材料評価法として興味のある、化学状態別イメージングについて述べることにする。なお本稿は、XAFS VII proceedings<sup>7)</sup>と重複していることをお断りします。

## 2. X線マイクロビームシステム

X線領域のマイクロビームの研究・開発は、主に蛍光X線による微量元素分析の分野を中心に進められてきた<sup>4)</sup>。表1に示したのはこれまでに報告されているX線マイクロビーム光学系である。

XAFS測定に必要なX線マイクロビームの条件は、入射X線のエネルギー分解能( $\Delta E/E$ )が $10^{-4}$ 程度であること、入射エネルギーを変えても集光点が変わらないことである。必要なエネルギー分解能は通常の2結晶モノクロメータを用いれば得られる。またX線反射ミラーを用いた集光光学系は、臨界エネルギー以下のX線にたいしては集光条件が変わらないため、入射X線のエネルギーの変化に対して焦点が移動しない。従って、2結晶モノクロメータとX線ミラーを用いることにより $\mu$ -XAFSシステムを構成することができる。しかしマイクロビームシステムにおいては、一般にはビーム径を小さくしようとすると入射X線強度も減少するため、両者を目的に合わせてバランスさせることが重要である。

以下に簡単に、筆者らの用いたX線光学系について述べる<sup>10)</sup>(図1)。実験は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設BL-4Aにおいて行われた。このビームラインは偏光電磁石からの放射光を用いており、光源より9.5mの地点に結晶モノクロメータ(反射面Si 111, constant-exit型)がある。X線ビームの集光は、Krikpatrick-Baez(K-B)型の光学系を用いた<sup>10)</sup>。K-B型は、2枚のX線ミラーにより縦と横の集光を独立に行うタイプであり、設計・製作が比較的容易という特長を持つ。ミラーは熔融石英にPtコートした楕円ミラーであり、球面収差を抑え表面粗さの影響も少ない。ミラーの臨界角は5.3mrad、従って利用できるエネルギーの上限は約16keVである。ミラー中心部での縮小率は、縦が約1/80、横が1/200である。以下に示す実験は、鉄のK吸収端(7.1keV)近傍で行われているが、そのときのビームサイズは約

Table 1 SR X-ray micro-probe  
K-B: Kirkpatrick-Baez system  
Z. P.: Zone plate

Optics	Research group (Facility)	References
Pinhole / slits	(NSLS, DESY, PF)	8
Multilayer K-B	LBL (NSLS, SSRL)	11
Elliptical K-B (Metal)	Hitachi (PF)	12, 6
Elliptical K-B (Quartz)	PF (PF)	18
Walter type	Tokyo Univ., Tsukuba Univ., PF (PF)	13
Ellipsoidal Mirr.	(NSLS, PF)	5, 9
Ellipsoidal Crys.	Free Univ. (SRS)	17
Multilayer Z.P.	ULVAC, PF (PF) APS	15, 16
Guide Tube	Chalmer Univ. (DESY)	14

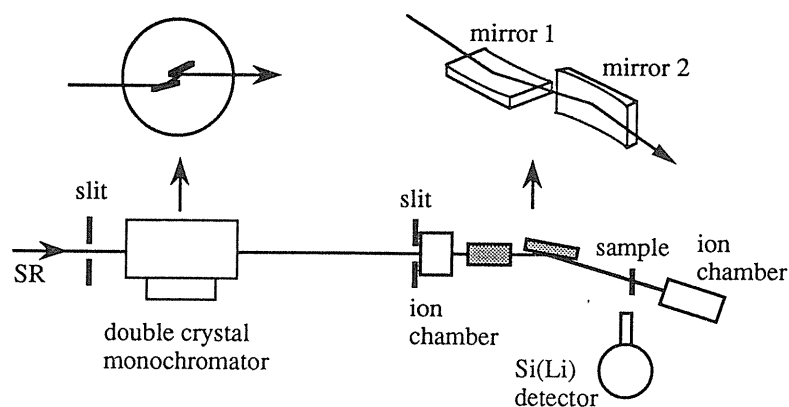


Fig.1 Experimental arrangement for the micro-XAFS measurement.

$6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ , 入射 X 線強度は約  $1.2 \times 10^8$  photons/s/300mA であった。図 1 に示すスリットを適当に調整すると、ビームサイズは  $3 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$  程度になるが、強度は  $10^7$  photons/s 台に低下した。またエネルギー走査にたいして、焦点でのビーム位置の変動は  $\pm 1 \mu\text{m}$  以下であった。

試料は、x-y- $\theta$  ステージに接着し、光学顕微鏡で位置決めを行っている。XAFS の測定は、透過

モードでは通常通りイオンチェンバーを用い、蛍光 X 線測定モードでは、半導体検出器 (Si(Li) 型) を用いた。入射強度モニター ( $I_0$  モニター) は XAFS 測定の場合特に重要であるが、本システムでは試料の直前にイオンチェンバーを置くスペースが無いので、代わりにミラーの前にイオンチェンバーを置く構成をとっている。この場合、 $I_0$  モニターの出力が必ずしも試料への入射強度に比

例しないことも有る得るので、事前に十分な光学系の調整が必要である。また試料の測定領域に、目的元素よりも吸収端エネルギーの低い元素が均一に含まれている場合には、その元素からの蛍光X線強度を $I_0$ モニター信号として用いることができる。 $I_0$ モニターに関しては更に改善を試みている。

### 3. 微小領域分析

#### — 蛍光 X 線測定モードにおける自己吸収補正 —

上記システムを用いて測定した、マグネタイトの $\mu$ -XAFSスペクトルを図2に示す。試料は岩石薄片で、透過モードで測定している。このスペクトルは約10分間で測定しており、薄片試料(X線吸収に対して)が準備できる場合には本システムが十分実用的であることを示している。

透過モードでのXAFSを精度良く測定するには適当な試料厚が存在することが良く知られている。しかし、微小領域XAFS測定の一つの目的は、不均一な試料の微小領域の電子状態・局所構

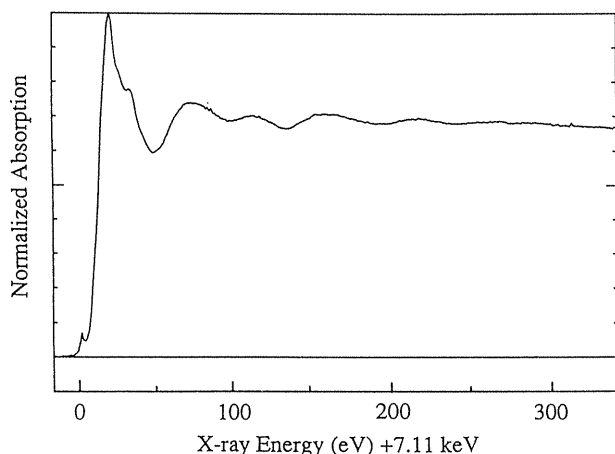


Fig.2 Micro-XAFS spectrum ( $\mu t=1n(I/I_0)$ ) of the iron K-edge in magnetite measured with the transmission mode after background subtraction. The zero of the X-ray energy was determined as the first inflection point of the XANES spectrum from pure iron film; 300 data points with a 2 s measurement time for each point.

造解析であるので、この例に示したように適当な薄片試料を準備できない場合も多い。例えば、岩石は鉱物の集合組織であるが、試料を一様に薄片化(数 $\mu\text{m}$ )するのは一般には難しい。ただし、試料の深さ方向の均一性を保証するため、あるいは試料厚による位置分解能の劣化を防ぐためにはある程度の薄片試料であることが望ましい。通常薄片試料は適当なバックング材に固定してそのまま測定する、あるいは薄片化後測定することが多い。このような場合には透過モードより蛍光X線モードの方がより一般的であるように思える。また蛍光X線モードは、微量成分測定に向いているので、その意味でも蛍光X線モードの開発は重要である。

蛍光X線測定モードは、希薄系あるいは薄膜試料のXAFSスペクトルを高感度で測定するために開発され、今では透過モードと並び広く用いられている。しかし、蛍光X線強度は一般には、吸収係数に比例しない。従って蛍光X線強度の入射エネルギー依存性は、一般にはXAFSスペクトルとは異なり、希薄試料などの場合のみ一致する<sup>19)</sup>。ここでは一般的な試料条件に対して、蛍光X線強度から正確なXAFSスペクトルを得る方法について検討した結果を述べる。

蛍光X線強度( $I_f$ )は次式で与えられる<sup>20)</sup>。

$$I_f = I_0 \cdot q \cdot \epsilon_i \cdot C_i \cdot \mu_{i,E} \cdot [1 - \exp(-\rho \cdot t \cdot A)] \sin \alpha / A$$

$$A = \mu_{s,E} / \sin \alpha + \mu_{s,Ei} / \sin \beta. \quad (1)$$

$q$ は検出器などの立体角の効果を含む実験装置に依存する因子、 $\epsilon_i$ は蛍光収率、吸収端ジャンプ比、観測スペクトルの相対強度比などの因子を含む蛍光効率(元素に固有)、 $C_i$ は濃度、 $\rho$ は密度、 $t$ は試料の厚さ、 $\alpha \cdot \beta$ は入射X線および出射蛍光X線の試料表面とのなす角、 $\mu_{i,E}$ 、 $\mu_{s,E}$ 、 $\mu_{s,Ei}$ はそれぞれ、入射X線(エネルギー $E$ )にたいする元素 $i$ の、同じく入射X線にたいする試料全体の、そして元素 $i$ からの蛍光X線にたいする試料の質量吸収

係数である。(1)式から分かるように $I_f$ は $\mu_{i,E}$ に単純には比例しない。これは物理的には、入射X線および発生した蛍光X線の試料による吸収のために生じるものであるため、一般には、自己吸収効果と呼ばれる。目的元素の濃度が(X線吸収の観点から)低い場合には、(1)式のAエネルギー依存性は小さく、 $I_f$ は $\mu_{i,E}$ に比例する。また薄膜では(1)式の指数部が展開できA依存性は少なくなる。以上2つの条件が蛍光XAFS測定に通常用いられる。

蛍光X線モードを濃度の高いバルク試料にも適用しようとする試みはこれまでもいくつか報告されている。

実験的な方法としては、蛍光X線を浅い出射角で測定することによりAのエネルギー依存の効果を抑制できる<sup>21, 22, 5)</sup>。これは(1)式において $\beta \rightarrow 0$ により、Aの第2項が大きくなり、エネルギー依存性を示す第1項の寄与が相対的に小さくなるためである。適当な $\beta$ の値は試料の組成によって変わるが、主要元素に対しては一般的には数度以下である。式から分かるように $\beta$ が小さいほど望ましいわけであるが、通常の実験配置では $\beta$ が小さくなると検出効率が著しく劣化する。従って $\beta$ の最適化が必要である。早川ら<sup>5)</sup>は、吸収端上の入射エネルギーに対して蛍光X線強度の出射角依存性を測定することにより、組成が未知の試料に対しても、A項のXAFSスペクトルに与える影響を実験的に評価できることを示した。その結果を用いて $\beta$ の最適化を行い、岩石中の鉱物のXANES, EXAFSスペクトルを得た。

一方、(1)式は、当然のことながら蛍光X線強度が $\mu_{i,E}$ の関数であることを示している。従って、蛍光X線強度の、「真の」 $\mu_{i,E}$ にたいする依存性が計算できれば(一種の補正曲線)、逆に測定された蛍光X線強度より「真の」 $\mu_{i,E}$ を求めることができる。図3に示したのはその原理図である。(1)式のパラメーターの内、 $\alpha \cdot \beta \cdot t$ は実験的に決めることができる。また $\rho$ や $\mu_{i,E}$ 以外の試料に対する吸収係

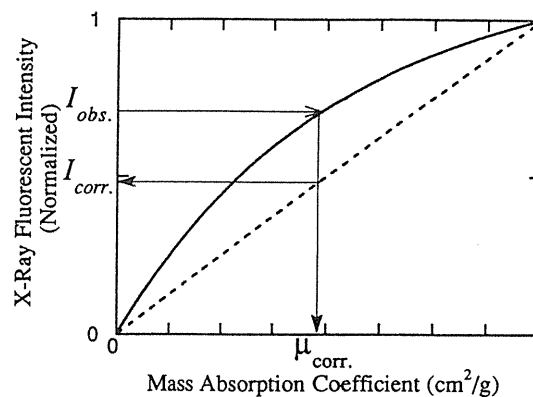


Fig.3 Principle of correction procedure for the self-absorption effect in the X-ray fluorescence XAFS. A solid line is a calculated calibration curve. From the measured X-ray fluorescent intensity ( $I_{obs}$ ), the corrected intensity ( $I_{corr}$ ) or the corrected absorption coefficient ( $\mu_{corr}$ ) is obtained.

数は、測定部位の組成が分かれば計算から求めることができる。まったく未知の試料の微小領域の元素組成を精度良く求めることは必ずしも容易でないが、通常はある程度の組成に関する情報(主要元素)が得られ、さらにマイクロビーム蛍光X線分析や電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いれば比較的容易にここで必要とされる精度の情報は得られる。またこの方法ではそれぞれのパラメータの精度が結果の精度にどの程度影響するかも計算で見積ることができる。

この考え方にもとづき、実際の岩石試料(Pb-Zn鉱石, 水引鉱山)中の鉱物の蛍光XAFSスペクトルの補正を行った。試料は石英基板に固定し、研磨により約20 $\mu$ m厚とした。図4(a)は試料の顕微鏡写真であり、図4(b), (c)は7.5keVの入射X線にたいして試料を2次元走査して得られた、FeとSの蛍光X線イメージである。これらから図4(a)に示したように、試料はpyrite( $FeS_2$ ), pyrrhotite( $Fe_{1-x}S$ )およびsilicateからなっていることが分る。図4に示した各領域での、 $\mu$ -XANESスペクトルを蛍光X線モードで測定した結果を図5に示す。silicate中の鉄濃度は%以下であるので補正は重要でないため、他の2種類の鉱物に関して

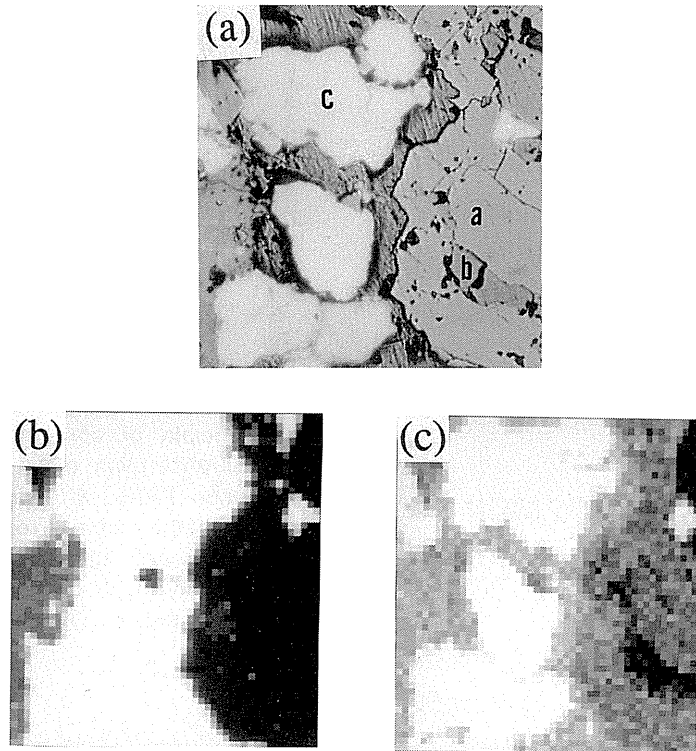


Fig.4 Optical micrograph (a) and Fe (b) and S (c)  $K\alpha$  fluorescent X-ray intensity distributions of a rock sample obtained from Mizuhiki mine. The excitation energy was 7.5 keV. The X-ray beam size was  $6.1 \mu\text{m} \times 6.1 \mu\text{m}$ . A region of  $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$  was measured with a step of  $10 \mu\text{m}$ . The data-collection time was 0.5 s/pixel. The minerals marked on the optical micrograph are (A) pyrite, (B) pyrrhotite and (C) silicate.

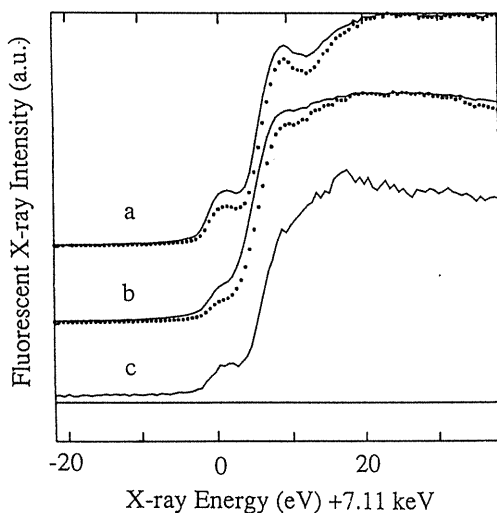


Fig.5 Micro-XANES spectra of pyrite (a), pyrrhotite (b) and silicate (c) in a rock sample shown in Fig.4. Fe  $K\alpha$  fluorescent X-rays were measured. The solid lines indicate the measured spectra, and the dotted lines are spectra corrected for a self-absorption effect.

上記の補正を行った。pyrrhotiteの組成は蛍光X線強度より  $x = 0.05$  とした。Fe以外の元素（ここではS）による吸収係数のエネルギー依存性は、Fe XANES 領域では単調でありその変化も僅かであるので計算では無視した。このようにして得られたpyriteに対する補正曲線を図6に示す。図6にはいくつかの試料厚に対する補正曲線を同時に示してある。この曲線から、ある蛍光X線強度を与える  $\mu_{i,E}$  を求めることができる（図3参照）。但し実測値と計算値を規格化するために少なくとも一点で、吸収係数の絶対値を与える必要がある。ここでは吸収端から約100eV 高エネルギー側の平滑処理を行った実測値を、数表で与えられる吸収係数<sup>23)</sup> に対応させた。結果を図5に点線で示す。この試料の場合の補正で精度が問題になるパラメータは、試料厚 ( $\pm 10\%$ ) と数表に対応させた測定値

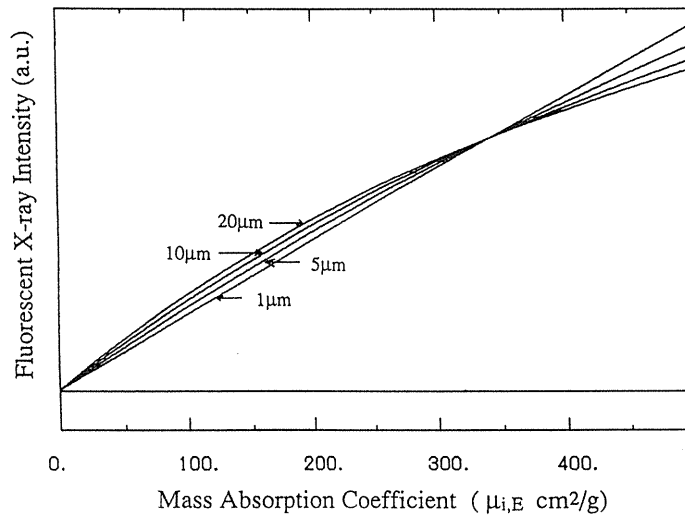


Fig.6 Calibration curve for a numerical correction of the self-absorption effect. The calculation was made for pyrite with various sample thicknesses ( $t=1 \mu\text{m}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$  and  $20 \mu\text{m}$ );  $\alpha$  and  $\beta$  are assumed to be  $80^\circ$  and  $30^\circ$ , respectively.

の誤差( $\pm 5\%$ , EXAFS 振動の影響を受けているため)であるが, これらの補正結果に与える影響は約5% (XANES 領域の最大値に対して) であることがシミュレーションの結果からあきらかになった。

このような計算による補正方法は, EXAFS 領域に対しては Tröger et al.<sup>24)</sup> によって既に報告されている。彼らの方法は, EXAFS 領域の平均的吸収 ( $\mu_0$ ) にたいして数表の吸収係数を対応させ, EXAFS 振動の補正を(1)式にもとづき行うものである。彼らの蛍光モードでの測定の目的は, 本稿で述べている実用的な目的とはことなり, 軟X線領域での EXAFS 測定 (O K edge) において, 全電子収量法と較べて, より内部の情報を得ることを目的としている。彼らの方法は  $\mu_0$  を仮定しているために, XANES 領域のように吸収係数が大きく変動する領域に適用すると誤差が大きくなる。逆にここで述べた方法は, EXAFS 領域のように全体が緩やかに変化するような領域では効率が悪く, またバックグラウンドの引き方に影響を受け易いなどの問題点がある。従って両者の方法はまさしく相補的な関係にあるといえる。

以上のことから, 蛍光 XAFS に対する計算補正法は任意の濃度, 厚さに対して行うことができ, 透過モード測定が困難な対象に対して有効である。また前に述べた斜出射法は表面粗さに敏感であるが, この方法では実験上の制約は事実上無いといえる。

## 5. 化学状態イメージング法

微小領域の電子状態, 局所構造, 化学状態を詳しく調べるためにはこれまで述べた  $\mu$ -XAFS の手法, すなわち測定領域に X 線ビームを固定し, 通常の XAFS 測定を行うのが標準的であるが, 試料内での化学状態をより広い試料範囲にわたって得る方法を化学状態イメージングとよぶ。

異なる化学状態にある元素はそれぞれ独特な XAFS スペクトルを示すということは, 同じ元素でも, ある特定の入射エネルギーにたいして, 異なる吸収係数を持つことを意味する。今試料が同じ元素の2つの化学状態を含む場合の, 蛍光 X 線モードでの測定を考えてみる。2つの入射エネルギー ( $E_H, E_L$ ) に対する蛍光 X 線の強度 ( $F_H, F_L$ ) は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} F_H &= C_\alpha \cdot I_H^\alpha + C_\beta \cdot I_H^\beta \\ F_L &= C_\alpha \cdot I_L^\alpha + C_\beta \cdot I_L^\beta \end{aligned} \quad (2)$$

ここで添え字の $\alpha$ ,  $\beta$ はそれぞれ異なる化学状態を示し, H, Lは異なるエネルギーに対応した量であることを示す。Cは濃度, Iは単一化学状態からの規格化された蛍光X線強度である。Iが予め測定できる場合には, 上式を使って $E_H, E_L$ の強度分布から $C_\alpha, C_\beta$ の空間分布を求めることができる。透過モード測定の場合は, (2)式のI, Fをそれぞれ単一化学状態および実試料の吸収と考えれば同じ関係が成り立つ。励起エネルギーについては特に制約がないが, 通常は2つの化学状態の差がほとんどないエネルギー(吸収端の数百eV高エネルギー側)と, 両者の差が大きいエネルギー(吸収端)が望ましい。(2)式の考え方は, はじめ高分解能SR-CT (computed tomography) の分野に応用され<sup>25)</sup>, 次に蛍光X線モードの化学状態分析に用いられてきた<sup>26, 27)</sup>。ここではX線マイクロプローブによる, 高分解能測定の例を示そう。

試料は鉄鉱石で, 切断後, ガラス基板に固定し研磨を行った。その後, 薄片試料を注意深く基板から外し, 透過モードでの測定が可能になるようにした。試料の顕微鏡写真を図7(a)に示す。濃い黒色の部分が magnetite, 中央部のやや明るい部分(実際は黒赤色)が hematite である。それぞれの領域からの $\mu$ -XAFS スペクトルを図8に示す。吸収端の約300eV ( $E_H$ )および11eV ( $E_L$ )高エネルギー側でのFe K 蛍光X線強度分布を図7(b), (c)に示す。(2)を用いて化学状態別分布として表示したのが, 図7(d), (e)である。結果は光学顕微鏡観察と良く一致している。吸収係数の分布についても同様な手続きを行い同様な結果を得た。ここで示した例はモデル実験であるが, 実際的な分析に応用している。

ここで述べた化学状態別イメージングは, いくつかの仮定の上に成立しており, 化学状態の濃度分布を細部まで正確に反映しているわけではない

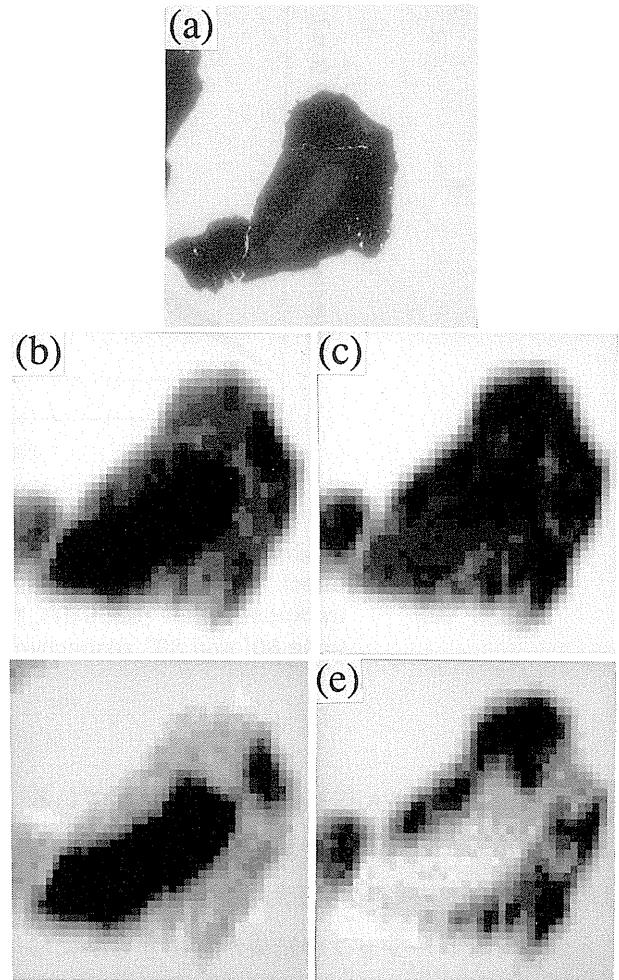


Fig.7 Optical transmission micrograph (a) and the Fe K $\alpha$  fluorescent intensity distributions at energies of 7.4 keV (b) and 7.122 keV (c) for iron ore. The beam size was 6.1 $\mu$ m $\times$ 6.1 $\mu$ m. The scanned area was 160 $\mu$ m square with a 4 $\mu$ m step. The collection time was 5 s for (b) and 9 s for (c). (d) and (e) are chemical state images of hematite and magnetite obtained from (b) and (c) through eq. (2).

が, 広い領域の化学状態の分布を非破壊で調べる方法はユニークなものである。もちろんより詳細な検討には各領域での $\mu$ -XAFSが必須である。

## 6. 終わりに

放射光X線マイクロビームでは, 約5 $\mu$ mの空間分解能で微小領域のXAFS測定が可能となっていることを示した。またその応用として, 化学状態別イメージングが, 広い領域にわたる試料の評



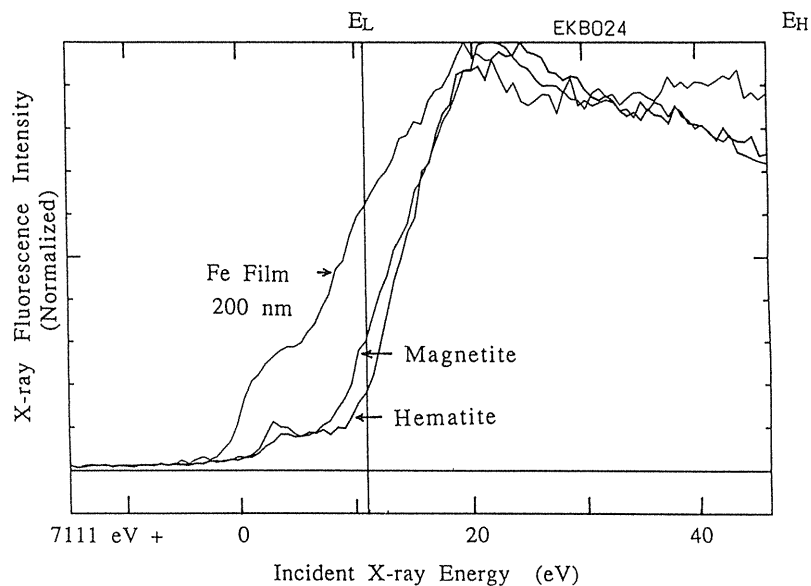


Fig.8 Micro-XANES spectra of the Fe K edge from Fe in hematite and magnetite (see Fig.7). Fluorescent X-ray detection mode.

価に有効であることを示した。

現在得られている全入射 X 線強度 (約  $10^8$  photons/s/300mA) は、通常の SR 偏光電磁石ビームラインの XAFS ステーションの全入射強度 (約  $10^{10}$  photons/s/300mA, 但し数  $\text{mm}^2$ ) に比べると弱い、実用的なレベルには達していると考えられる。但し本文でも述べたように、 $\mu$ -XAFS の測定は蛍光 X 線モードで行われることが多いと考えられるので、現在の入射強度は十分とはいえない。また X 線の試料に対する透過能を考えると、現在のビームサイズは、ひとまずバランスのとれた大きさに達していると考えられる。しかし、電子・イオン・レーザーなどのマイクロビーム技術を考えて、より小さいビーム径が望まれるようになるのは自然であろう。そのような意味では、現在各国で建設中の第3世代リングの X 線アンジュレータは、X 線マイクロビーム技術にとっては理想により近い光源であり、ビームサイズ、X 線強度とも飛躍的な改善が期待できる。強度が  $10^{10}$  photons/s 以上の sub- $\mu\text{m}$  サイズの X 線マイクロビームが得られるのであろう。そのためには新しい技術的問題を解決しなければならな

いが、逆に現在の X 線マイクロプローブのいくつかの技術的問題は容易に解決されるであろう。

本稿では  $\mu$ -XAFS による不均一試料の微小領域解析を述べたが、X 線マイクロプローブの応用はこのような対象以外に、高圧実験のように試料条件が微小ビームサイズを要求する場合や、時間変化を位置の関数として捕らえる動的 XAFS においても有効と考えられる。今後 X 線マイクロビームの手法が、これまで発展してきた XAFS の応用分野をさらに広げるものとして使われていくことを期待している。

#### 謝辞

本研究は、野間敬 (キャノン中研)、早川慎二郎、高橋護、合志陽一 (以上東大工) 各氏との共同研究によって行われた。また試料を提供いただいた佐藤興平氏 (地調)、多くの助言をいただいた、青木貞雄 (筑波大物工)、野村昌治 (PF)、桜井健次 (金材研) 各氏に感謝する。本実験は、PF 共同利用実験課題 (92-94) として放射光実験施設で行われた。

## References

- 1) Ed. D. C. Koningsberger and R. Prins: *X-ray Absorption - Principles, Applications, Techniques of EXAF, SEXAFS, and XANES-* (John Wiley & Sons, New York, 1988).
- 2) H. Ade, J. Kirz, S. Hulbert, E. Johnson, E. Anderson and D. Kem: *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**, 1902 (1991).
- 3) B. P. Tonner, G. R. Harp, S. F. Koranda and J. Zhang: *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 564 (1992).
- 4) A. Iida and Y. Gohshi: *Handbook on synchrotron radiation* vol.4, eds. S. Ebashi, M. Koch and E. Rubenstein (Elsevier, 1991) p.307.
- 5) S. Hayakawa, Y. Gohshi, A. Iida, S. Aoki and K. Sato: *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 2545 (1991).
- 6) Y. Suzuki and F. Uchida: *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 578 (1992).
- 7) A. Iida, T. Noma, S. Hayakawa, M. Takahashi and Y. Gohshi: to be published in *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* (Proceedings of XAFS VII).
- 8) K. W. Jones, W. M. Kwiatek, B. M. Gordon, A. L. Hanson, J. G. Pounds, M. L. Rivers, S. R. Sutton, A. C. Thompson, J. H. Underwood, R. D. Giaque and Y. Wu: *Adv. in X-Ray Anal.* **31**, 59 (1988).
- 9) S. Hayakawa, Y. Gohshi, A. Iida, S. Aoki and M. Ishikawa: *Nucl. Instrum. and Methods* **B49**, 555 (1990).
- 10) P. Kirkpartrick and A. V. Baez: *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 766 (1948).
- 11) J. H. Underwood, A. C. Thompson, Y. Wu and R. D. Giaque: *Nucl. Instrum. and Methods*, **A266**, 296 (1988).
- 12) Y. Suzuki, F. Uchida and Y. Hirai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1660 (1989).
- 13) S. Hayakawa, A. Iida, S. Aoki and Y. Gohshi: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2452 (1989).
- 14) P. Engström, S. Larsson, A. Rindby, A. Buttkewitz, S. Garbe, G. Gaul, A. Knöchel and F. Lechtenberg: *Nucl. Instrum. and Methods*, **A302**, 547 (1991).
- 15) K. Saitoh, K. Inagawa, K. Kohra, C. Hayashi, A. Iida and N. Kato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L2131 (1988), *Rev. sci. Instrum.* **60**, 1519 (1989).
- 16) W. B. Yun, P. J. Viccaro, B. La and J. Chrzas: *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 582 (1992).
- 17) F. van Langeverde, D. K. Bowen, G. H. J. Tros, R. D. Vis, A. J. Huizing and D. K. G. de Boer: *Nucl. Instrum. and Methods* **A292**, 719 (1990).
- 18) A. Iida and T. Noma: submitted to *Nucl. Instrum. and Methods* **B**.
- 19) S. M. Heald: in "X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, XANES, ed. R. Prinz and D. Koningsberger (Wiley, New York, 1987).
- 20) J. Goulon, C. Goulon-Ginet, R. Cortes and J. M. Dubois: *J. Phys.* **43**, 539 (1982).
- 21) Y. Suzuki: *Phys. Rev.* **B39**, 3393 (1989).
- 22) D. M. Pease, D. L. Brewster, Z. Tan, J. I. Budnick and C. C. Law: *Phys. Lett.* **A138**, 230 (1989).
- 23) W. H. McMaster, N. Kerr Del Grande, J. H. Mallett and J. H. Hubbell: *Compilation of X-ray Cross Sections* (National Technical Information Service, Springfield, VA, 1969).
- 24) L. Tröger, D. Arvaitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm and E. Zschech: *Phys. Rev.* **B46**, 3283 (1992).
- 25) J. Kinney, Q. Johnson, M. C. Nichols, U. Bonse and R. Nusshardt: *Appl. Opt.* **25**, 4583 (1986).
- 26) K. Sakurai, A. Iida, M. Takahashi and Y. Gohshi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1768 (1988).
- 27) A. Iida, M. Takahashi, K. Sakurai, Y. Gohshi: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2458 (1989).