

# Surface-sensitive XAFS/DAFS による 半導体表面研究

大柳 宏之・Douglas TWEET

電子技術総合研究所 ㊟ 305 つくば市梅園 1-1-4

(1996年9月9日受理)

## Semiconductor Surfaces Studied by Surface-sensitive XAFS and DAFS

Hiroyuki OYANAGI and Douglas TWEET

Electrotechnical Laboratory  
1-1-4 Umezono, Tsukuba 305

(Received September 9, 1996)

Surface-sensitive XAFS および DAFS を用いた半導体表面研究の現状と将来の展望について報告する。XAFS による硬 X 線領域の実用的な半導体表面の局所構造研究は挿入光源の利用による高輝度ビームと表面の選択励起により可能になった。Si (001)-(2 × 1) 上の Ge 原子層への適用を例とし Surface-sensitive XAFS の原理を説明し得られた結果を報告する。Ge 原子をプローブとすることによってダイマー結合異常や表面置換（界面の異種原子がおきかわること）など表面の歪みによって生じる特徴的な構造変化をみいだした。X 線回折強度にあらわれる微細構造（DAFS）はサイト選択性という特徴をもつ新しい構造解析法である。その原理を簡単に説明し、半導体表面・界面を中心に具体的な応用例をあげる。第3世代蓄積リングとチューナブル X 線アンジュレーターの利用による将来展望についてもふれる。

### 1. はじめに

固体素子は機能の個別化と高度化が追求されてきたが、最近では高速化、集積化への将来に限界がみえだしている。21 世紀に向けた新しい展開には単に材料作製技術のみならず、機能の複合と協調を目指す概念的転換を考える時にきている。こうした状況をふまえて現在、既存半導体材料のナノスケールの極限加工技術と原子スケールでの構造制御による新材料創製という二つの流れがさかんになってきている。表面においては構造の自由度が増え、構造は一義的には定まらない。このことは表面においては舞台そのものを可変とみなし構造に依存した固有状態をつくりだせることを意味している。この意味において表面は新しい半導体物理の宝庫とみなせるのではないだろうか。表面は半導体物理のいわば最後の秘境である。半導体表面の原子を制御するためには原子を識別する能力と局所構造を精密に調べる技術が要求される。放射光の進歩により質の良い高輝度 X 線ビームが得

られるようになり、XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) の持つこれらの能力を十分に発揮できる環境が整った。本稿では簡単に原理を説明し最近の応用例をまじえて解説する。

### 2. Surface-sensitive XAFS とは

X 線吸収分光 (XAFS) は内殻の吸収端より高いエネルギー領域の吸収スペクトルにみられる微細構造を総称する。吸収端から約 50 eV の領域にみられる鋭い構造は、XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) と呼ばれ、広いエネルギー範囲にわたりゆっくりと振動する EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と区別される。試料に照射される X 線のエネルギーが内殻の結合エネルギーを越えた所で、光電子が球面波として放出されるが、光電子波はまわりの原子によって散乱され直接出て行く波と干渉することにより、光電子放出の遷移確率すなわち吸収係数に変調構造があらわれる。EXAFS は励起原子のまわりの原子の動径分布（結合距離、配位

数など)を与えるため、局所構造の解析手段として広く応用されている。一方、XANES領域では運動エネルギーが小さく強い散乱を受け多重散乱が無視できないため散乱原子の配置の対称性や電子状態にも敏感となる。

EXAFSは(1)原子選択性、(2)長距離秩序を必要としない(構造の乱れた系にも適用できる)、(3)高精度( $0.01 \text{ \AA}$ )に原子間距離が決定できる、(4)高感度であるなど多元系の構造解析手段として優れた性質をもっている。内殻励起後に正孔が基底状態に戻る際に内殻準位と正孔間のエネルギー差として放出される。吸収スペクトルは一般にその感度に限界があるが、蛍光X線の収量は吸収係数に比例することを利用すると蛍光X線検出によ

り高感度な測定が行える。表面や不純物などの希薄な系への適用では高輝度光源が必要である。挿入光源により高輝度ビームが利用できるようになったため表面局所構造の研究が実用領域にはいった。挿入光源の一つであるウイグラーと半導体多素子検出器の組み合わせにより、 $10^{14}/\text{cm}^2$ 程度の特定原子の内殻を選択的に励起して注目する原子の局所構造を詳細に調べることができる<sup>9)</sup>。硬X線領域( $4 \sim 25 \text{ keV}$ )のX線の侵入距離は表面の原子層に比べてはるかに大きく、実際に得られる表面に関する信号は全体の $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 程度にすぎないが、X線に対する屈折率は1よりもわずかに小さいので、試料にX線ビームを微小角度で入射させれば臨界角以下で全反射が起こり表面の情報を選択することができる<sup>9)</sup>(図1)。Surface-sensitive XAFSの測定原理を図2に模式的に示す。X線ビームは試料すれすれに入射させ全反射条件をつくると、放射光の偏光性から垂直および水平配置でそれぞれ表面原子層の面間、面内の動径分布が得られる。

この方法によって半導体表面の結合長や原子配置を精密に「その場」観察することができるようになり、異種原子間の結合により生じる歪みや電荷移動が表面の原子配列に与える影響が次第に明らかになってきた。例えばSi(001)-(2×1)では表面原子は短い結合距離をもつ非対称なダイマーをつくることはよく知られているが、同じ電子構造をもつと考えられているSi(001)上の1原子層(ML)Geでは異常に長いダイマー結合がみだされている<sup>39)</sup>。

### 3. 表面構造と電子状態

共有( $sp^3$ )結合をもつSiやGeなどのIV族半導体の(001)面では孤立電子(ダングリングボンド)が向き合うためダイマーをつくる。ダイマーの形成により表面数層にわたって構造が歪み弾性エネルギー的には増大するがダングリングボンドの数を半分にすることができるた

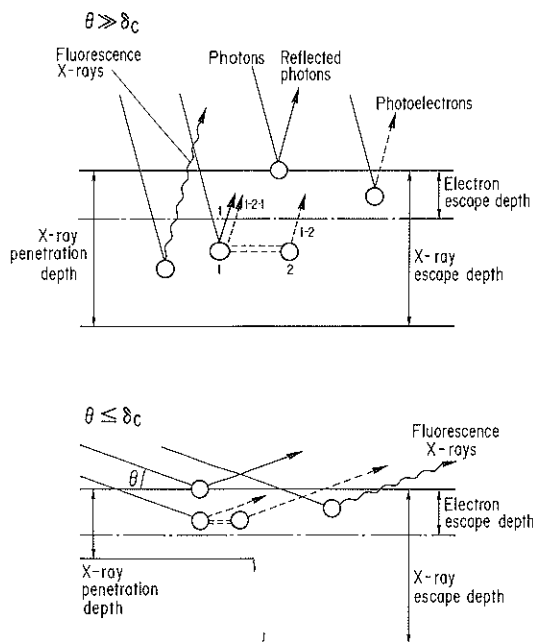


図1 Surface-sensitive XAFSの原理。X線入射角を臨界角以下にすると表面近傍の原子を選択的に励起して蛍光収量スペクトルが得られる。

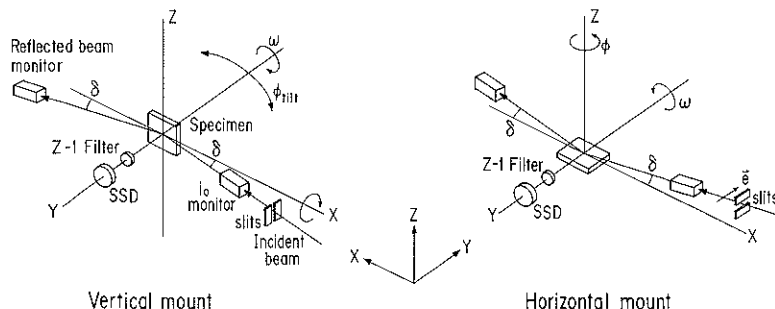


図2 Surface-sensitive XAFSの測定法。電場ベクトルを基板に平行あるいは垂直に選ぶことによって偏光依存蛍光収量スペクトルが得られる。

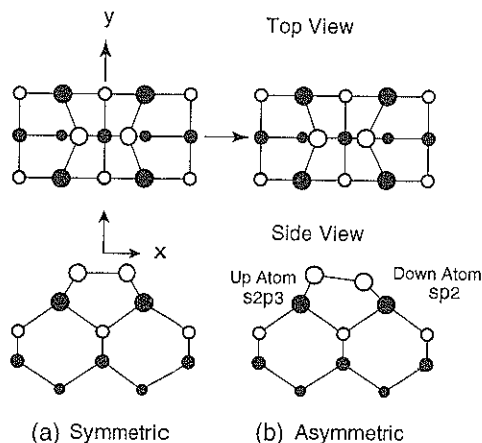


図3 Si (001)-(2×1)の (a) 対称および (b) 非対称ダイマーの構造。非対称ダイマーでは下側の原子から上側の原子へ電荷移動が生じる。

め、表面エネルギーがわずかではあるが低下して安定化する (図3)。ダイヤモンドでは $p$ 電子が局在化しているため重なり積分が大きく、ほぼ二重結合とみなせる強い $\pi$ 結合がダイマー間にできるため、 $\pi^*$ バンドと $\pi$ バンドの間にギャップが生じる。Si, Geの場合は $p$ 電子が空間的に広がっており重なりが少ないので、対称ダイマーのままでは表面バンドは金属的となる。一般にパイルス不安定性により低次元金属は不安定であるが、非対称ダイマーでは一方の原子 (down atom) は $sp^2$ 的な平面3配位をとり、もう一方の原子 (up atom) は $sp^3$ 的な配置となるため表面バンドにわずかながらギャップが生じる。対称ダイマーではC, Si, Geの順に $\pi^*$ バンドと $\pi$ バンドのエネルギー差が減少するが、非対称ダイマーではdown atomバンドとup atomバンドのエネルギー差は増大する。この傾向は電荷密度分布にも反映されており、共有結合電子が非局在化する傾向は電荷移動の増大と一致する。C, Si, Geの順でイオン結合性が増大するためGeダイマーがSi同様に短いダイマー結合を持つと考えることは自然であり、実際に多くの全エネルギー計算の結果もバルク結晶より短いことを予測している<sup>4)</sup>。

## 4. 応 用 例

### 4.1 ダイマーの結合長異常

表面の再配列 (ダイマーの形成) による歪みの影響は表面から数層に及ぶことが知られている。異種原子のエピタキシャル成長では原子半径の差による歪みに加えて再配列による歪みが存在する。例えばSi (001)上のGe成長でどのようなことが生じるのであろうか。SiとGeの原子半径の差は4%であり、両方の寄与がどの程度かを

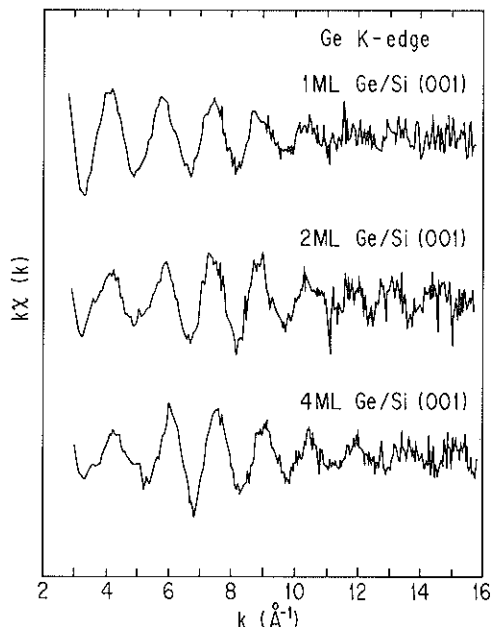


図4 Si (001)-(2×1)上に成長させたGe原子層の規格化されたGe K-EXAFS。光電子の波数に対してプロットしてある。

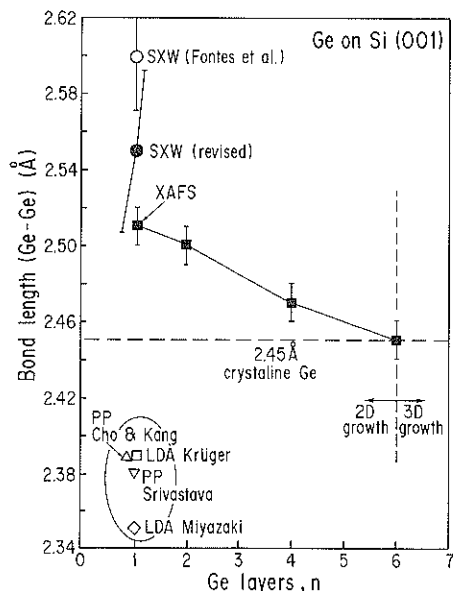


図5 Si (001)-(2×1)上の1-6MLGeにおけるGe-Ge結合距離の原子層数依存性

調べるには都合がよい。図4にSi (001)上のGe原子層のGeK-EXAFSを示す。Ge原子層の増大とともに振動のプロファイルが系統的に変化している。これはGe原子の周囲の原子種がSiからGeに変化していることに対応する。偏光依存性を考慮して解析するとGe-Ge原子間距離

およびGe-Si原子間距離が得られる。図5にSi (001)上に成長させた1-6原子層 Geについて得られた結果を示す。

清浄なSi (001)-(2×1)表面に対する汎関数密度法による全エネルギー計算の結果<sup>4)</sup>によればダイマーの結合長( $L_s$ )は非対称な配置をとる場合、純粋な結晶中の $sp^3$ に対応する値( $L_0$ )より短くなる。実際、Siダイマーの原子間距離は結晶に比べて4%程度短い<sup>3)</sup>。

一方、Si (001)-(2×1)上の1 MLGeではダイマー結合長( $2.51 \pm 0.01$ ) Åが結晶の値に比べ、2.4%長くなっている<sup>3)</sup>。このことは全エネルギー計算の予測と逆でありSi (001)上のGeダイマーが特殊な構造をとっていることを示唆している。Si (001)上の1 MLGeについての実験値と計算値を図1にまとめた。全エネルギー計算の結果はクラスターによる結果(Tang & Freemann)を除いて本質的にはSi (001)-(2×1)の場合と同じ、すなわち非対称でバルクより短い結合距離を与える。計算によってばらつきはあるが、 $L_s$ はほぼ2.38~2.39 Åとなりバルク結晶の値2.45 Åと比較すると約2.7%短くなっている。これに対して実験(X線定在波とEXAFS)は、すべてバルクより長いという結果を与える。初期のX線定在波の解析結果<sup>8)</sup>は見直しされた結果<sup>9)</sup>、誤差の範囲内で精度のよいEXAFSの結果<sup>3)</sup>と一致している。

EXAFSの結果は非常に早い時間スケール( $10^{-16}$ 秒)で観測されたものである。すなわち等価なふたつの非対称ダイマー配置間を熱的に励起されて交互にとるため見かけ上のダイマー距離が長くなるということではない。対称ダイマーが観測されるという室温でのSTMの結果はSTMの時定数を考慮すれば、フリッピングの時間平均として理解できる。EXAFSでは光電子の寿命が $10^{-16}$ 秒であることを利用して時間平均でなく局所構造のスナップショットを調べられる点が特徴である。

表1 Si (001)上の1MLGeにおけるGe-Ge結合距離の実験値と計算値

| System                      | Bond length ( $L_s$ ) | $L_0$ | $L_s/L_0$ | $\Delta\alpha$ | References                       |
|-----------------------------|-----------------------|-------|-----------|----------------|----------------------------------|
| Ge/Si (001)-(2×1)           |                       |       |           |                |                                  |
| SXW                         | 2.60 Å                | 2.45  | 1.082     | +0.082         | Fontes et al. <sup>8)</sup>      |
| SXW                         | $2.55 \pm 0.04$       | 2.45  | 1.041     | +0.041         | as above, revised <sup>9)</sup>  |
| XAFS                        | $2.51 \pm 0.01$       | 2.45  | 1.024     | +0.024         | Oyanagi et al. <sup>3)</sup>     |
| Local Density Approximation |                       |       |           |                |                                  |
| (LDA)                       | 2.39                  | 2.41  | 0.992     | -0.008         | Kruger et al. <sup>9)</sup>      |
|                             | 2.51 (c(4x2))         |       |           |                | Miyamoto <sup>10)</sup>          |
| Pseudopotential             |                       |       |           |                |                                  |
| (PP)                        | 2.39                  |       |           |                | Cho & Kang <sup>11)</sup>        |
| LDA                         | 2.35 (4)              |       |           |                | Miyazaki <sup>12)</sup>          |
| cluster                     | 2.44                  |       |           |                | Tang & Freemann <sup>13)</sup>   |
| PP                          | 2.38                  | 2.39  | 0.996     | -0.004         | Srivastava et al. <sup>14)</sup> |

\* $L_s$  is a bond length between adatoms.

\*\* $L_0$  is a bond length in pure bulk material.

Si (001)上の1原子層Geが異常に長いダイマー結合をもつことおよび理論計算では何故逆の傾向を与えるのかは謎である。Si原子とGe原子の原子半径のちがいによりGe-Si結合はより直交した配置となるような歪みが生じる。著者らは共有結合に関与する局在電子間の反撥により $p$ 結合的なダイマー構造が安定となると考えている。実際にGe-Ge結合長はSi (001)上のAs対称ダイマーのAs-As距離<sup>15)</sup>に近い。Asダイマーの基本的な電子構造は $s^2p^3$ であるから、Ge原子では $sp$ 混成が小さいことも $p$ 結合的な配置に有利であると思われる。さらに基板原子(Si)から吸着原子(Ge)への電荷移動の可能性もある。実際、Si (001)上に1原子層Naを吸着させた系ではSi-Siダイマー結合が増大することが確かめられている<sup>7)</sup>。

#### 4.2 歪みに起因する原子移動

Si (001)-(2×1)上のGeではGe原子層数に対応して特徴的な構造がみられる。図6に2原子層Geの構造を模式的に示す。実験のEXAFSは理想的な界面モデル(a)や界面でGe-Si置換が生じるモデル(c), (d)では再現できないが、置換してできる原子面がカルコパイライト型となるモデル(b)は実験のスペクトルによく一致する。このモデルでは第2層Ge原子の半数がSi原子と置換する<sup>3)</sup>。このような置換現象も表面に特有な歪みの効果と考えられる。表面再配列によって表面から3原子層程度

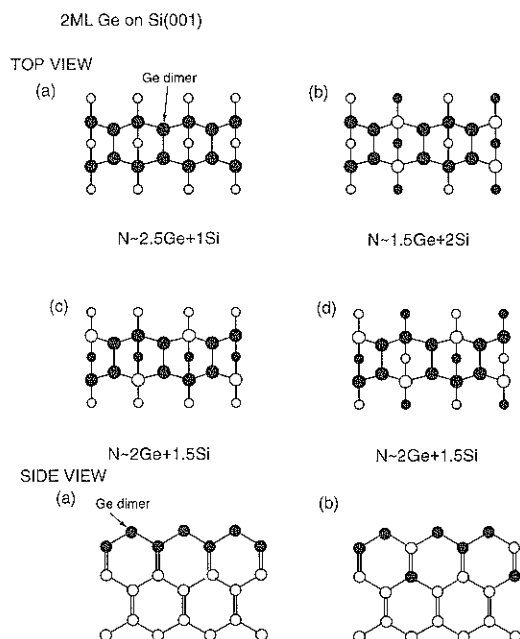


図6 Si (001)-(2×1)上の2ML Geの構造モデル。(a)は理想的界面、(b)-(d)は第二層(Ge)の1/2が第三層(Si)と置換した構造。

は歪みを受けるが、応力の向きと大きさは原子層やサイトに依存している。Si上のGeでは原子半径の差によって歪みが生じる。ダイマーによって第2層はすべて圧縮歪みを受けるが、第3層では圧縮と引っ張り応力の効果を受けるサイトが交互に並んでいる。原子半径の差による歪みは表面再配列の歪みと相乗的に働くため、第2原子層は強い圧縮応力を受ける。原子半径の大きい原子(Ge)がこのサイトを占めると歪みエネルギーが急激に増大する。一方、引っ張り応力を受けている第3原子層サイトへGe原子が移動することによって歪みエネルギーが下がる。このため図6(b)の構造が安定化されるものと考えられる。

歪みによる原子再配列のもう一つの例は表面偏析である。表面偏析は異種原子のエピタキシャル成長にみられる現象で表面歪みと密接な関係をもっている。Ge上へSiを成長させ最表面がSi原子となると第2原子層(Ge)の歪みエネルギーが同様な理由で増大し、表面のSi原子と置換することによって安定化する。これが表面偏析現象の微視的機構と考えられる。サーファクタントは成長中に常に表面第1層に存在し、ダイマーに起因する歪みエネルギーを減少させると考えられているが、サーファクタントが介在した原子置換の機構はまだよくわかっていない。原子種を識別できるEXAFSは原子置換のミクロ機構やサーファクタントの役割を解明する有力な研究手法となる。

## 5. DAFSによる表面構造研究

### 5.1 DAFSの原理

最近、X線回折微細構造(DAFS, Diffraction Absorption Fine Structureの略)と呼ばれる新しい局所構造解析法が開発された。この方法はX線回折の特徴である長距離秩序とXAFSの短距離秩序の両方を組み合わせることにより同じ原子種でも特定のサイトのみを調べることができる。XAFSと同様に吸収端付近で入射X線エネルギーを変えながら特定の反射スポットの強度を測定すると吸収端より高エネルギー側にEXAFSのような振動構造が観測される。例として図7にSi/B $\sqrt{3}$ /SiGe(111)界面に起因する回折強度にみられるGeK吸収端付近の微細構造を示す。この図には比較のため同時に測定された蛍光X線の収量スペクトル(XAFS)を示してある。

DAFS解析の基礎となる基本的な事項を紹介しておく。Kinematical近似ではBragg反射のX線回折振幅は散乱ベクトル $Q$ とX線エネルギー $E$ の関数として

$$F(Q, E) = \sum_j f_j(Q, E) \exp(i \cdot Q \cdot r_j) \quad (1)$$

に比例する。 $f_j$ は $r_j$ の位置にある原子の原子構造因子で

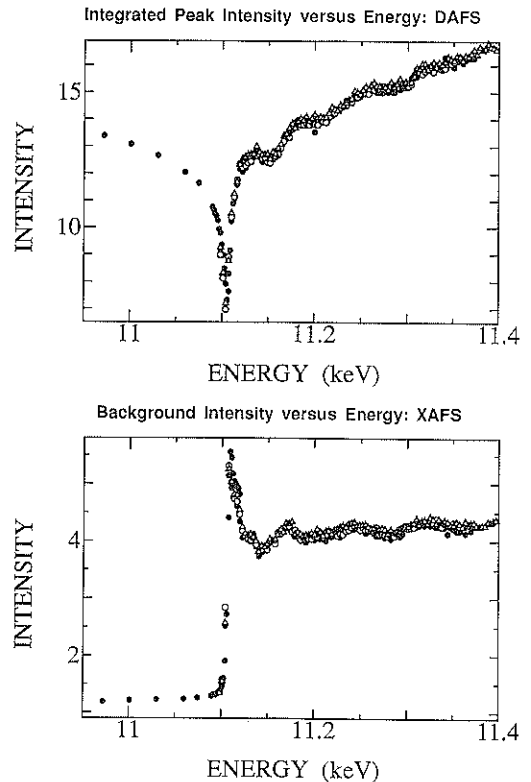


図7 (a) GeK吸収端付近のSi/B $\sqrt{3}$ /SiGe(111)の再構成界面のX線回折強度のエネルギー依存性。吸収端より高いエネルギーでDAFS振動がみられる。(b)には同時に測定された蛍光XAFSを示す。

単位セルにあるすべての原子の総和をとる。原子構造因子はエネルギーに依存しないThomson散乱振幅 $f_0$ とエネルギーに依存する異常散乱項 $f'$ ,  $f''$ とからなる。

$$f_j(Q, E) = f_0(Q) + f'(Q, E) + if''(Q, E) \quad (2)$$

XAFSはX線吸収すなわち異常分散の虚数部 $f''$ にあらわれる。DAFSの場合にはKramers-Kronig式で関係づけられる $f'$ ,  $f''$ の両方が含まれる。構造モデルがある場合はよく知られたXAFS式から $f''$ を計算しKramers-Kronig関係により、異常分散の実部 $f'$ を計算できて(1)式から測定されたDAFSデータと比べることができる。さらに非線形最少二乗フィットでデータから構造モデルを最適化することができる<sup>15, 16)</sup>。この解析方法の逆も可能である<sup>17, 18)</sup>。DAFSデータと(1)式から $f'$ を見積りKramers-Kronig関係により $f''$ を計算できる。これを(1)式に戻してDAFSデータによく合うまでに繰り返す。最後に得られた $f''$ をXAFS解析方法で調べる。

### 5.2 DAFSの応用例

DAFSは回折X線の吸収過程でXAFSにより変調されることにより生ずる。この現象は入射光子の回折と

内投励起のプロセスからなる2光子過程であり偏光依存性は両者が組み合わせられたものとなる。この現象は意外と古くから知られており1950年代からX線の反射強度に振動構造が生じることが報告されていた<sup>19~22)</sup>。しかし数年前までその理解は定性的なレベルにとどまり構造解析手法としての真価は認められていなかった。Stragierたちは銅結晶の(111)と(222) Bragg反射のCuK吸収端-DAFSから得られる局所構造がXAFSのと同じであることを定量的に示した<sup>19)</sup>が、DAFSの特徴はXAFSと同一の情報が得られることではなく、適当なBragg反射の測定によりサイトを選択して局所構造解析が行える点にある。このことは結晶学的に不等価なBragg反射のDAFS測定から異なるサイトの局所構造が得られることを意味する。

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>スピネルのCo原子は四面体サイト(S1)と八面体サイト(S2)を占めているが、(422)反射は前者の寄与から、(222)反射は後者からなるため、(422)反射のDAFSからS1サイトCoの局所構造が(222)反射のDAFSからS2サイトにあるCoの局所構造が調べられる。XAFSの場合は、ふたつのサイトの平均となるがこのようにDAFSからはサイトごとに局所構造が得られる<sup>17, 18)</sup>。一般にはBragg反射は不等価なサイトの寄与の線型結合であるので、結晶構造(構造因子)が知られていればそれぞれのサイトの影響を分離することができる。例えばYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>超伝導薄膜の(001)と(003)反射のDAFSからCu(1)とCu(2)サイトの寄与が分離されている<sup>16)</sup>。DAFSのもう一つの特徴は混合物であっても、それらが逆空間で離れたBragg反射を持つ場合、ひとつの相を空間的に選択して調べることができることである。この性質は触媒、超格子、表面、界面など不均一な系への応用で重要である。例えばゼオライト上のPt触媒<sup>23)</sup>やIrバッファ層上に成長されたIr(100)/Fe超格子への応用<sup>24)</sup>が報告されており、未反応相を含む固体反応触媒、バッファ層と成長相(超格子)を区別できることを示している。

一方、界面への応用では界面にある原子を選択して局所構造を調べることができる。例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001)界面ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板からのcrystal truncation rod (CTR)\* 反射を用い、位相情報とDAFSを組み合わせることで界面にあるCr原子の局所構造と積相欠陥の存在が確かめられた<sup>25)</sup>。再構成がある場合は、再構成界面のBragg反射を基板の反射から分離することができる。Si(111)基板上に成長されたSi/B $\sqrt{3}$ /GeSi<sub>1-x</sub>(111)のGe原子にはGeSi<sub>1-x</sub>薄膜中

のサイトと3再構成相のサイトがあるが、2/3(-202)の再構成反射のrocking curveにあらわれるDAFS(図7)からこれらを分離できる<sup>26)</sup>。

## 6. 将来展望

蛍光検出によるSurface-sensitive XAFSの高感度化には高輝度ビームの利用と高効率X線検出器の利用が重要である。すでに第二世代蓄積リングの多極ウイグラーにより広いエネルギー領域で高輝度ビームが得られるようになった。将来はSPRING-8など第三世代放射光のアンジュレーターを用いてマイクロプローブや時間分解による動的構造解析が期待される<sup>27)</sup>。半導体検出器の高効率化が重要な課題で種々の純Ge, Si(Li)多素子検出器やデジタル信号プロセッサが開発されつつある。アンジュレーター光は準単色で平行性の強い高輝度X線光源として最適な特性を備えているため、希薄な系のXAFSに大きな恩恵をもたらすばかりでなくDAFSにも有利である。連続したエネルギーを同時に用いるエネルギー分散配置<sup>28)</sup>などアンジュレーターを光源とすることによりこれらの分野で新しい展開が始まろうとしている。

## 文 献

- 1) H. Oyanagi, R. Shioda, Y. Kuwahara and K. Haga: J. Synchrotron Rad. **2**, 99 (1995).
- 2) R.S. Becker, J.A. Golvchenko and J.R. Patel: Phys. Rev. Lett. **50**, 153 (1983).
- 3) H. Oyanagi, K. Sakamoto, R. Shioda, Y. Kuwahara and K. Haga: Phys. Rev. B **52**, 5824 (1995); H. Oyanagi, I. Owen, M. Grimshaw, P. Head, M. Martini and M. Saito: Rev. Sci. Instrum. **66**, 5477 (1995).
- 4) P. Kruger and J. Pollmann: Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (1995); P. Kruger and J. Pollmann: Phys. Rev. B **47**, 1898 (1993); Proc. of 4th Int. Conf. on Formation of Semiconductor Interfaces (ICSF-4) (World Scientific, 1994).
- 5) G. Jayaram, P. Xu and L.D. Marks: Phys. Rev. Lett. **71**, 3489 (1993).
- 6) R.I.G. Uhrberg, R.D. Bringans, R.Z. Bachrach and J.E. Northrup: J. Vac. Sci. Technol. A **4**(3), 1259 (1986).
- 7) P.S. Mangat, P. Soukiasian, K.M. Schirm, L. Spiess, S.P. Tang, A.J. Freeman, Z. Hurych and B. Delley: Phys. Rev. B **47**, 16311 (1993).
- 8) E. Fontes, J.R. Patel and F. Comin: Phys. Rev. Lett. **70**, 2790 (1993).
- 9) E. Fontes, J.R. Patel and F. Comin: Phys. Rev. Lett. **72**, 1131 (1994).
- 10) Y. Miyamoto: Phys. Rev. B **49**, 1947 (1994).
- 11) J. Cho and M. Kang: Phys. Rev. B **49**, 13670 (1994).
- 12) T. Miyazaki: private communication.
- 13) S. Tang and A.J. Freeman: Phys. Rev. B **50**, 10941 (1994).
- 14) G.P. Srivastava: private communication.

\* 結晶格子が表面をよぎると「CTR」という棒状の回折が生じる。CTRは表面に垂直で、周期は基板の平行の周期と同じであるが界面層の原子のわずかなずれによる回折が基板からのCTRと干渉する。このCTR干渉にあらわれるDAFSから界面原子を分離して解析できる。

- 15) H. Stragier, J.O. Cross, J.J. Rehr, L.B. Sorensen, C.E. Bouldin and J.C. Woicik: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3064 (1992).
- 16) C.E. Bouldin, J.C. Woicik, H. Stragier, J.O. Cross, J.J. Rehr and L.B. Sorensen: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32-2**, 198 (1993).
- 17) I.J. Pickering, M. Sansone, J. Marsch and G.N. George: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32-2**, 206 (1993).
- 18) I.J. Pickering, M. Sansone, J. Marsch and G.N. George: *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6302 (1993).
- 19) Y. Cauchois and C. Bonnelle: *C.R. Acad. Sci.* **242**, 1596 (1956).
- 20) S.I. Salem and V.L. Hall: *J. Phys. F* **10**, 1967 (1980).
- 21) D.H. Templeton, L.K. Templeton, J.C. Phillips and K.O. Hodgson: *Acta Cryst. A* **36**, 436 (1980).
- 22) I. Arcon, A. Kodre, D. Glavic and M. Hribar: *J. Phys. (Paris), Colloq.* **48**, C9-1105 (1987).
- 23) H. Renevier, J. Weigelt, S. Andrieu, R. Frahm and D. Raoux: *Physica B* **208/209**, 217 (1995).
- 24) Q. Ma, J-F. Lee and D.E. Sayers: *Physica B* **208/209**, 663 (1995).
- 25) E.D. Specht and F.J. Walker: *Phys. Rev. B* **47**, 13743 (1993).
- 26) D.J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirosawa, T. Tatsumi, H. Kimura, J. Mizuki, L.B. Sorensen, C.E. Bouldin and T. Matsushita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32-2**, 203 (1993).
- 27) H. Oyanagi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, Suppl. **32-2**, 861 (1993).
- 28) J.L. Hodeau, J. Vacinova, Y. Garreau, A. Fontaine, M. Hagelstein, E. Elkaim, J.P. Lauriat, A. Prat and P. Wolfers: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1499 (1995); J.L. Hodeau, J. Vacinova, P. Wolfers, Y. Garreau, A. Fontaine, M. Hagelstein, E. Elkaim, J.P. Lauriat, A. Collomb and J. Muller: *Nucl. Instrum. Methods B* **97**, 115 (1995); J.L. Hodeau and J. Vacinova: *Synchrotron Radiation News* **9**, 15 (1996).