

高分解能電子エネルギー損失分光装置の 高性能化の歴史

長尾 忠昭^{*,**}・大島 忠平^{*,**,*}

^{*} 早稲田大学理工学部

〒169 東京都新宿区大久保 3-4-1

^{**} 早稲田大学各務記念材料技術研究所

〒169 東京都新宿区西早稲田 2-8-26

^{***} 新技術事業団さきがけ研究 21

(1993年12月2日受理)

History of the Development of High-Resolution Electron Energy Loss Spectrometers

Tadaaki NAGAO^{*,**} and Chuhei OSHIMA^{*,**,*}

^{*} Department of Applied Physics, Waseda University

3-4-1 Okubo, Shinjyuku-ku, Tokyo 169

^{**} Kagami Memorial Laboratory for Materials Science and Technology

2-8-26, Nishiwaseda, Shinjyuku-ku, Tokyo 169

^{***} PRESTO, Structure and Functional Property, JRDC

(Received December 2, 1993)

高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS) は固体表面の分子振動, 原子振動, 格子振動 (フォノン) を調べる有力な研究手段である。これらの素励起のエネルギー自然幅は 0.3 meV 程度であるので 0.3 meV 以下のエネルギー分解能をもつ分光器の出現が望まれている。現在の最高のエネルギー分解能は 1 meV を切りその可能性はさらに広がりつつあるが, このような高精度測定を実現するためには, 長期にわたる多くの技術的改良が必要であった。本稿では HREELS の装置開発について, 特にエネルギー分解能向上の話題を中心に紹介する。

1. はじめに

今日, 高分解能電子エネルギー損失分光法 (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy; HREELS) は, 表面科学においてオーギュエ電子分光法, X線光電子分光法などの電子分光法とともに幅広く使用されている。HREELS 法では, 固体表面の分子振動, 原子振動, 格子振動 (フォノン) に関する情報が得られ, 固体科学におけるラマン分光, 赤外吸収分光, 中性子線散乱分光などに対応する。He 原子や光を用いた表面原子振動分光法とは相補的な関係にある。多くの電子分光装置の中で, HREELS 装置は, 最も高いエネルギー分解能が要求され, HREELS 法の発展はこのエネルギー分解能の向上と深く関連している。この小文では, 1920 年

代終わりから現在までの HREELS 装置開発の過程を眺め, 装置改良とともに, 固体表面の原子振動分光の研究がどのように展開してきたかを紹介する。HREELS の関連技術では表面での反応過程をリアルタイムで調べる時間分解測定も最近発展しているが, この話題はすでに本誌で紹介された¹⁾ ので省略し, ここではエネルギー分解能に話題を絞ることにする。

2. HREELS 法の誕生 (1920~1960 年代)

2.1 127° 静電円筒型分析器の EELS への利用

127° 静電円筒分析器は HREELS 法に最も広く使用されている分析器である。この 127° 静電円筒分析器の歴史は古く, 1929 年の Hughes と Rojansky²⁾ の報告にまで遡ることができる。彼らは磁界型分析器の代わりと

して、より簡単に製作できる 127° 静電円筒型分析器を製作した。この分光器はその後オージェ電子分光やイオン散乱分光に使用されたが、HREELS 測定に実際に用いられたのは発明から約 30 年後の 1960 年であった。Marmet と Kerwin⁶⁾ および Schulz⁷⁾ らは電子のパスエネルギーを自由に変えることのできる分析器を製作し、負イオン共鳴の電子エネルギー損失スペクトルを 120 meV のエネルギー分解能で測定した。彼らは、偏向電極内壁からの反射電子に起因する雑音と空間電荷効果の影響を低減するため、モノクロメーター（単色器）およびアナライザー（分析器）の偏向電極として透過率の高いメッシュを採用し、その背後に白金黒（platinum black）を塗布したコレクターを配置した。しかし、この装置は散乱電子を電流計で検出していたため S/N 比は悪く、さらに、電子光学系に収束レンズを備えていなかったため、スペクトロメーターの調整は困難を極めた。

2.2 HREELS による表面原子振動の測定

1966 年, Propst と彼の学生であった Piper は世界で

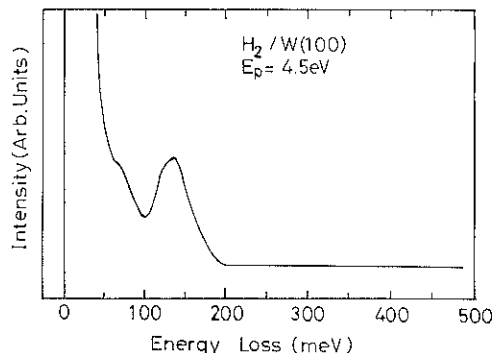


図2 Propst と Piper による最初の固体表面の HREELS スペクトル。エネルギー分解能は 50 meV。試料は水素吸着 W(100) 表面

初めて固体表面の原子振動を EELS 法を用いて測定した⁵⁾。図2に彼らの測定した W(100) 水素吸着表面のスペクトルを示す。彼らは水素分子のほか、 N_2 , CO , H_2O などの分子の振動エネルギーを測定し、これらの分子が表面では解離吸着していることを確認した。彼らは Marmet と Kerwin らの装置を基本にして、検出器に電子増倍管を採用して電子の検出効率を著しく向上させた（図1(a)）。このため試料表面で散乱するわずかな電子を検出できるようになり、エネルギー分解能は 50 meV にまで向上した。しかし、この装置は Marmet, Kerwin らの装置と同じく、電子光学系内に偏向レンズや収束レンズを装備していなかったため、電子ビームの偏向、収束などの制御ができなかった。当時の測定がいかに困難であったかは、最初の報告後発表が絶えてしまったことから推察できる。EELS が実用的手法となるには当時の装置はあまりにも操作性が悪く、まだ多くの改良が必要であった。

3. HREELS の発展期 (1970 年代)

3.1 ZnO の表面フォノンポラリトン

Propst と Piper 達の先駆けた研究の後、しばらく HREELS によるデータの報告はなかった。Ibach による ZnO 表面の美しい測定データが発表されたのはその約 4 年後である⁷⁾（図3）。Ibach は気体分子の原子振動測定を行っていた Ehrhardt⁶⁾ の技術を大幅に導入して装置を製作した（図1(b)）。特に注目すべき点は、新たに電子光学系に収束・偏向レンズを装備したことである。電子源とモノクロメーター間、モノクロメーターと試料間、および試料とアナライザー間でビームを収束、偏向できるようになり、ビームに関する操作性が大幅に向上した。また、静電円筒型分析器の偏向角の決定には、スリット電極近辺の歪んだ電場（fringing 場）に対

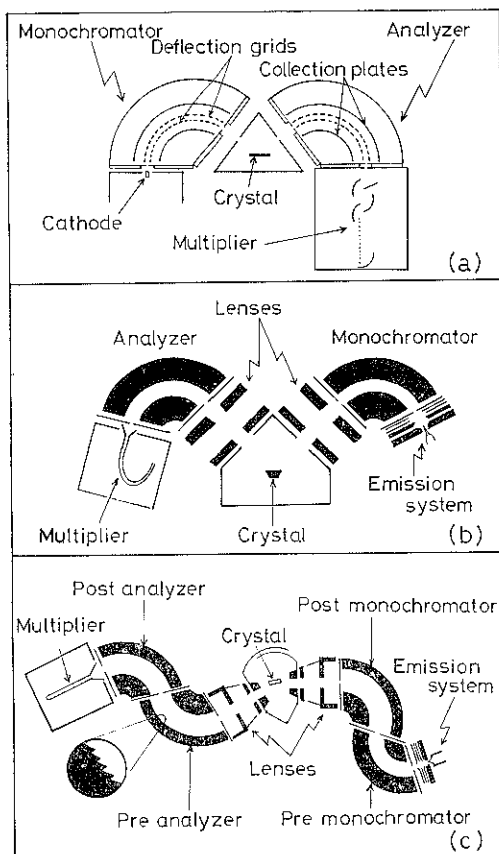


図1 (a) Propst と Piper の装置 (1967 年), (b) Ibach の装置 (1 段階型…1970 年), (c) Ibach の装置 (2 段階型…1982 年)

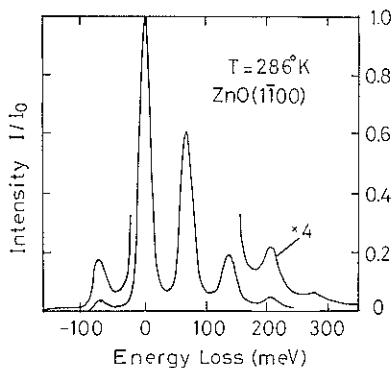


図3 Ibach による ZnO(1100) の表面フォノンポラリトンの HREELS スペクトル。エネルギー分解能は12 meV

する電子軌道の補正 (Herzog 補正⁴⁾) を初めて考慮し、分析器の偏向角を 127° から 119° に変更した。さらに、機械的強度の弱いメッシュ状電極の代わりにステンレス鋼製の板状の円筒偏向電極を用い、電極内壁をつや消し加工することで偏向電極内壁からの電子反射を低減した。これらの改良の結果、測定時のスペクトルのエネルギー分解能は 12 meV にまで向上した。ZnO 単結晶表面を最初の試料とした Ibach は、幸運にも信号強度の高い表面フォノンポラリトンの観測に成功した(図3)。表面フォノンポラリトン (Fuchs-Kliwer 波) はイオン結晶などで観測される表面フォノン⁵⁾ の一種であり、正負イオンの振動によって発生する電気双極子場は、表面から真空中のはるか速く伝達する。このため入射する低速電子と強く相互作用し、信号強度が非常に高い⁶⁾。図3のスペクトルのピークの高さや鋭さに対して、図2のPiper らが得たスペクトル中の小さくブロードなピークは対照的である。これら二つのグループの研究者がそれぞれのデータから受けた HREELS 法の将来に対する印象はまったく違ったであろう。Ibach はすぐに引き続いて Si(111)2×1 清浄表面の光学表面フォノン⁷⁾ および酸素吸着表面の Si-O 結合による原子振動の測定にも成功し⁸⁾、金属表面、誘電体表面のみならず、半導体表面に対する EELS 測定の有用性を示した。このように 10 meV 台に向上したエネルギー分解能をもつ操作性の良いスペクトロメーターの出現によって、それまでは識別不可能だった弾性散乱ピーク近傍の微細構造が測定可能となった。これらの研究を契機として、Propst と Piper の測定から始まった HREELS の研究は本格的な発展段階へ突入した。

3.2 EELS 装置の改良 (バックグラウンドの低減)

弱い強度のロスピーク⁹⁾ のエネルギー位置や強度の正確な測定のためにはスペクトル中の、バックグラウンドや

ゴーストピークの低減は必須である。これらの雑音は主にスペクトロメーター内の反射電子などに起因する。先に述べたように、Marmet, Kerwin らは偏向電極に透過率の高いメッシュを用いることで、スペクトロメーター内の反射電子を低減した。1975 年 Froitzheim らは、Marmet たちの方法では、外部電極の電場がメッシュを越えて軌道空間内へしみだしてしまう問題があることを指摘し、バックグラウンドを低減する新たな方法を提案した¹⁰⁾。彼らは銅製の円筒偏向電極を採用し、反射電子を防ぐために電極内壁に細かな溝を多数刻み、さらに電子の反射率の低いグラファイトを塗布した。この方法により軌道の乱れは消失し、かつ、ゴーストピークの大きさは従来の 100 分の 1 以下に低減した。この雑音の問題に対する最終的な解は Ibach らによる円筒分析器を 2 段重ねたスペクトロメーターである¹¹⁾。分析器を 2 段に重ねた場合、通過できる電子のエネルギーと入射角度に関する条件が厳しくなり 1 段の場合に比べて著しくバックグラウンドが低減する。これはスリットが 1 枚多くなるために、特定のエネルギー、特定の入射角度を兼ね備えた電子のみが通過可能となり、内壁で反射した電子は通過できなくなるからである。一方、2 段型モノクロメーターでは、前段で大まかなエネルギー分別を行い、後段で素性の良くなった (エネルギー、入射角の揃った) 電子ビームを、空間電荷効果の少ない理想に近い条件の下で分別することになる。また電子銃からの蒸発物による偏向電極の汚染の問題が前段のモノクロメーターで阻止されるため、モノクロ (単色) 化した電子ビームの安定性も著しく向上した。この 2 段型のスペクトロメーターはエネルギー分解能の向上をもたらし、6 meV 程度の分解能が実現した。その後、1980 年代前半になると、fringing 場中の電子軌道を計算機を用いて正確に求めることが可能になり、スペクトロメーターは 2.9 meV のエネルギー分解能を記録した^{12,13)}。

一方、この間、Andersson らは、円筒鏡面型分析器 (CMA) を用いたスペクトロメーターを開発し、6 meV 前後の分解能で Ni(100) 表面上の吸着分子の振動を低いバックグラウンドで測定した¹⁴⁾。

3.3 非鏡面散乱条件での測定

1978 年 Ho と Plummer 達は鏡面反射方向以外に散乱された電子の HREELS 測定を行い、双極子活性なモード以外の振動モードを初めて測定した¹⁵⁾。従来の測定では主に鏡面反射方向で観測される双極子活性な振動モードに限られていた。彼らは W(100) 上の吸着水素の HREELS スペクトルを測定し、鏡面反射方向で大きな強度をもつ 130 meV のロスピークのほか、80 meV のロスピークが非鏡面散乱条件で新たに出現することを見

出した。この 80 meV のモードは H 原子が表面に対して平行に振動するモードであり、衝突散乱が支配的となる非鏡面散乱条件においてのみ測定可能なモードである。使用した装置のエネルギー分解能は 30 meV 程度とあまり良くなかったが、彼らの実験は衝突散乱によるロスピークを最初に測定した優れた成果を生み出した。以後、EELS の研究対象は非鏡面方向に散乱した電子にまで広がり、表面フォノン分光の幕開けとなる。

4. 表面フォノン分光 (1980 年代)

4.1 EELS 法による表面フォノン分散関係の測定

EELS 装置の性能の向上 (分解能, 信号電流の向上, バックグラウンドの減少) に伴い, 表面の格子力学, 表面の反応性などに関するより詳細な情報を取り扱うことが可能になった。また, 高性能な HREELS 装置も市販され始め, 世界中で多様な研究が行われるようになった。それらの研究を分類すると, 以下の三つに大別できる。

- (1) 誘電体や半導体超格子のような赤外活性な物質の表面フォノンポラリトンや表面プラズモンポラリトン¹⁾に関する研究。
- (2) 表面吸着子に局在した原子振動に関する研究。
- (3) 清浄表面や周期性の良い吸着表面を伝播する表面フォノン分散²⁾に関する研究。

(2) は表面化学における重要な研究テーマであり, HREELS 法が最も活躍している分野である。表面吸着種の化学結合の強さ, 構造, 吸着サイト, 配向, 反応過程などを主に扱う。日本では西嶋グループによる精力的な研究がよく知られている¹⁶⁾。(3) は表面フォノン分光であり, 先に述べた HREELS 装置の高性能化により初めて可能になった研究分野である。フォノンの振動数は数 meV と極端に低く, また, 衝突散乱の信号強度が双極子散乱に比べて 1/100 程度と低いために, スペクトロメーターの性能 (明るさ, 分解能) や結晶表面の周期性は他の EELS 測定に比べて格段に優れている必要がある。

4.2 表面フォノン分光による表面緩和の研究

HREELS による表面フォノンの分散曲線は, 1982 年に Lehwald らにより初めて測定された¹⁷⁾。彼らは Ni (100) 面の表面マグノン¹⁾を検出しようと, 入射エネルギーを数十 eV に上げて (00) 回折斑点以外の回折斑点近傍を調べた。このとき, 彼らは音響表面フォノン¹⁸⁾の信号を偶然に見つけ表面フォノンの分散曲線が HREELS によって測定できることを示した。さらに観測したデータは, 固体内部の力定数を表面付近まで適用したモデルでは説明できず, 表面 1, 2 層間の力の定数がバルクの値より 20% 強まっていることを示した。

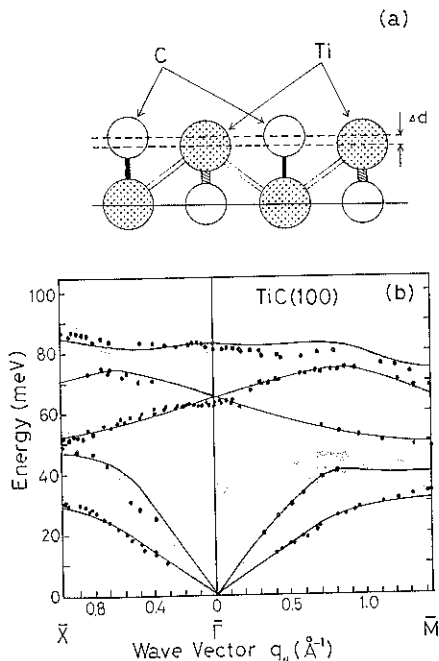


図 4 (a) TiC(100) 表面のランプリング構造。金属原子が沈みこみ, 炭素原子が浮き上がっている。(b) TiC(100) の表面フォノン分散曲線。黒丸は実験データ, 実線は理論計算による表面フォノン分散曲線

1984 年には, 多くの理論家によって予言されていた光學表面フォノンの分散関係が初めてわれわれのグループで検出された¹⁸⁾。図 4(b) に測定された TiC(100) 表面のフォノン分散関係と, シェルモデルにより再現された分散曲線を示す。予言されていたルカモード¹⁹⁾, ワリスモード²⁰⁾のほかに, 結晶内部のフォノンバンド²¹⁾ (図 4(b) の斜線部) の上に新しい振動モードが見られる。解析結果はやはり固体表面で力の定数が大幅に変化していることを示した。観測した分散曲線を再現するためには表面最外層の Ti 原子と第 2 層の C 原子間の力の定数を増加させ, また最外層の Ti 原子と第 2 層の Ti 原子間の結合で増加させる必要があった。一方, 表面最外層の C 原子と第 2 層の Ti 原子間の力定数は弱める必要があった。他の遷移金属炭化物の (100) 面を含めた系統的な測定でも同じ傾向が観測された。これらの現象は, 表面最外層で図 4(a) に示すように遷移金属原子が沈みこみ, 逆に C 原子が浮き上がったランプリング構造を取ることと良く対応している。実際 TaC(100) 面上の LEED の強度解析からこのランプリング構造の存在が報告されている²²⁾。また, 最近の LaB₆(100) の表面フォノンの測定とその解析では, 図 5 のようにホウ素の八面体構造が正八面体形から 1% 程度歪んでいることも示されてい

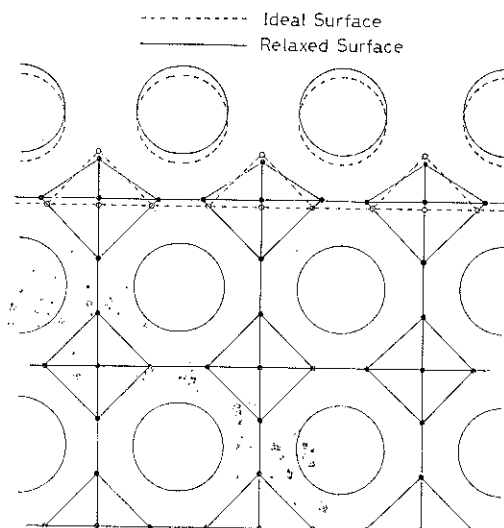


図5 LaB₆(100)の表面構造。大きな丸はランタン原子、小さな黒丸はバリウム原子を表す。表面でのバリウム八面体構造は実線で示すように正八面体から歪んだ構造をとることが示された

る¹⁹⁾。

5. 最新の HREELS 装置

1991年、Ibach は HREELS 装置製作に関する技術の集大成を報告した²⁰⁾。この報告では空間電荷効果を取り入れた3次元の軌道計算を行い、スペクトロメーターの各部分の最適形状を議論している。彼はこの議論に基づいて以下に示すような設計方針のスペクトロメーターを試作し、1 meV 前後のエネルギー分解能を実現した。

(1) 後段モノクロメーターのパスエネルギーを前段の数分の1にする“減速型”のモノクロメーターを採用した。それに伴いモノクロメーターのスリットの軌道半径方向の位置や偏向角が従来のものから変更された。

(2) モノクロメーター側の分析器に比べてアナライザー側の分析器を大きくすることにより、試料照射用収束レンズの収差のために広がった電子ビームを効率良く受け入れることが意図された。また、アナライザー側の分析器の偏向角は 107° に設計された。

試作したスペクトロメーターは図6に示すように試料測定時に 1 meV を切る分解能を実現した。われわれの研究室も独自の経験をもとに、Ibach の設計の一部を取り入れ、また新しい試みを加えたスペクトロメーターを試作した。図7は製作されたスペクトロメーターの概念図であり、以下は主な設計方針である。

(1) Ibach の提案した減速型モノクロメーターを採

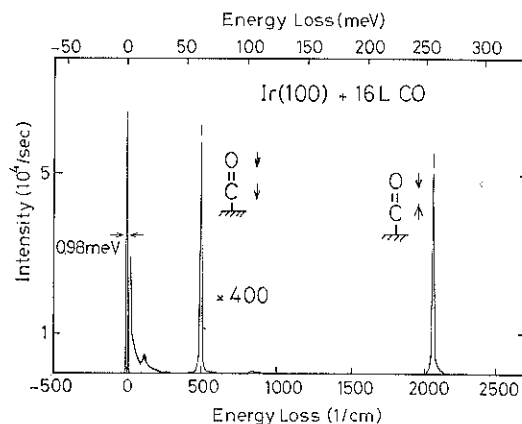


図6 Ibach による世界最初の分解能 1 meV 以下の HREELS スペクトル。HREELS 装置のエネルギー分解能の目標であるフォノンの寿命による自然線幅 (約 0.3 meV) に一歩近づいた

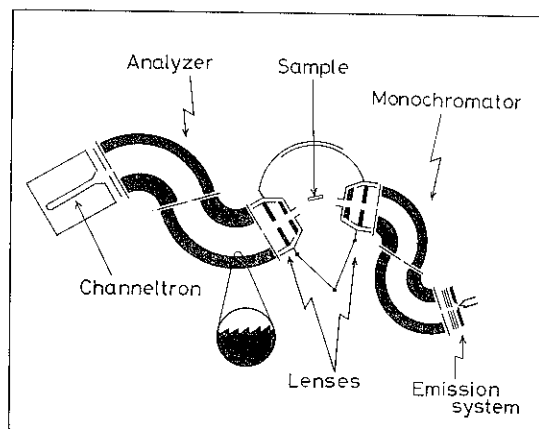


図7 われわれの研究室で製作された HREELS 装置の概念図。エネルギー分解能は 1.2 meV を記録した (検出器での電流は 4 pA)

用。

(2) アナライザーの軌道半径をモノクロメーターに対して 1.5 倍に拡大。

(3) 偏向電極の表面ポテンシャルを揃えるための試みとして、電極を金蒸着した上でグラファイト (アチソン社製、アクアダグ) を塗布した。

(4) スペクトロメーター構成部品の残留磁場をすべて 1 mG 以下に押さえた (従来は 10 mG 以下)。

試作したスペクトロメーターのエネルギー分解能はダイレクトモード (モノクロ化したビームを直接アナライザーで計測する方法) で 1.2 meV (4 pA) を記録した²¹⁾。また、ビームの安定性も著しく向上し、ビームの最適条件を捜す際の操作性、操作電位の再現性も著しく向上した。

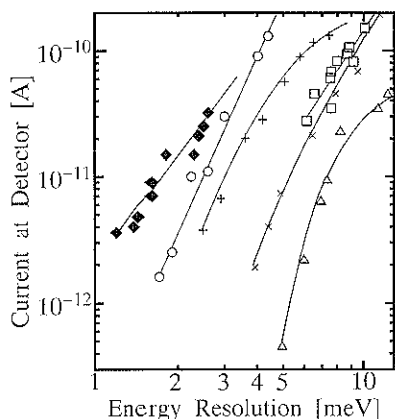


図 8 HREELS 装置の性能比較の図。△: 静電円筒 1 段型スペクトロメーター (Froitzheim, 1975 年)。□: 初期の静電円筒 2 段型スペクトロメーター (Ibach, 1982 年)。○: 新しい 2 段型スペクトロメーター (Ibach, 1990 年; 試料測定時で 0.98 meV を記録)。◆: われわれの試作した 2 段型スペクトロメーター (1992 年)。+: Er EELS 31 (VSI 社製トロイダル型スペクトロメーター)。×: ELS 22 (ライボルト社製静電円筒 2 段型スペクトロメーター)

図 8 に、ダイレクトモードにおけるいろいろな HREELS 装置の性能比較¹⁾を示す。エネルギー分解能が高く、信号電流の大きい高性能な装置ほど図の左上の領域に特性曲線が位置する。この図ではわれわれの装置は世界最高性能に位置しているが、現在 Ibach らは新しい装置を開発中であり、1 meV (5 pA) のデータを最近報告している。この新しい装置では、縦方向の収差の低減のため、複雑な曲面をもつ偏向電極が採用されている²⁾。

6. まとめと展望

HREELS 法の発展の歴史をエネルギー分解能向上の

立場から振り返ってみた。この流れを表 1 に整理した。同じ原子スケールの物理を扱う STM が、1982 年に発明され 10 年足らずで急速に普及したことに比べると、HREELS の開発には非常に長い年月がかかっている。これは、超低速電子 (0.5 eV 以下) を扱う実験技術の難しさに起因している。つまり、電極の最適形状の決定および操作上の最適電位の決定の難しさをその原因に挙げることができる。現在の HREELS の技術水準はこの小文で紹介した多くの研究者による長年の試行錯誤の結果達成されたものであるが、まだ多くの改良すべき点が残されている。従来の流れを静電円筒分析器を基本とした進化の一例であると考えたと、まったく異なった形状の分析器を用いた設計、さらにはまったく異なった原理によるモノクロ化やエネルギー分析の可能性もある²³⁾。そのような新しい装置の開発に伴い、HREELS 法による表面原子振動分光に新たな展開が訪れることを期待する。

補 足

A) Herzog 補正: スリット電極近くに補正空間を設け、fringing 場によって外側に曲げられた電子軌道を内側に曲げなおし軌道修正を行う補正法。

B) 表面フォノン: 結晶表面上に局在した振動振幅をもつ格子振動のエネルギー量子。

C) 光学表面フォノン: 音響表面フォノン以外の表面フォノン。たとえば、表面単位格子内の二つの原子が互いに反対方向に変位する表面フォノン。

D) ロスピーク: 原子振動、格子振動などを励起する際に電子ビームはそのエネルギー量子に対応した分だけエネルギーを失いスペクトル中にピークを形成する。この損失エネルギーに対応したピークをロスピークと呼ぶ。ラマン分光のストークスピークに対応する。逆に原

表 1 HREELS 装置の高性能化のながれ

年代	事 柄	試料電流	信号電流	エネルギー分解能
1929	127° 静電円筒型分析器の開発 (Hughes, Rojansky)			
1962	気体分子の負イオン共鳴スペクトルの測定 (Schulz)	10 ⁻⁸ A		120 meV
1967	固体表面に対する最初の EELS 測定 (Propst, Piper)			50 meV
1970	最初の表面フォノンポラリトンの測定 (Ibach)			12 meV
1974	バックグラウンドの低減 (Froitzheim, Ibach)	10 ⁻¹⁰ A	10 ⁻¹⁸ A	7 meV
1978	円筒鏡面型スペクトロメーターの開発 (Andersson)			6 meV
1982	2 段型スペクトロメーターの開発、表面フォノン分散関係の測定 (Lehwald, Ibach)		10 ⁻¹¹ A	6 meV
1984	fringing 場中の電子軌道の数値計算による設計 (大島)	10 ⁻¹⁰ A	3×10 ⁻¹² A	2.9 meV
1986	散乱室レンズの改良 (Ibach)		10 ⁻¹¹ A	3 meV
1990	空間電荷効果を取り入れた 3 次元の軌道計算 (Ibach)		2×10 ⁻¹² A	1.6 meV
1993	最新の装置 (長尾, 大島)		4×10 ⁻¹² A	1.2 meV
	(Ibach)		5×10 ⁻¹² A	1.0 meV

子振動などからエネルギーを獲得した電子の形成するピークをゲインピークと呼ぶ。ラマン分光のアンチ・ストークスピークに対応する。

E) 表面プラズモンポラリトン: 表面プラズモンと光が相互作用して発生する電磁波と電子振動の混成した振動モード。

F) 表面フォノン分散: 波数ベクトルと振動エネルギーの関係。波数ベクトル(波長の逆数に比例した大きさ)をもち、波の進行方向を向いたベクトル)を変化させるとそれに応じて表面フォノンの振動モードと振動数に変化する。このフォノンのエネルギー分散曲線は、フォノン構造を記述する最も適切な方法である。この表面フォノンの分散関係を理論的に解析することで、表面の電子状態、結合状態、構造などに関する情報が得られる。

G) 表面マグノン: 表面に局在したスピン波(マグノン)。多結晶 Ni 表面に対する光を用いたデータが存在している。

H) 音響表面フォノン: 表面単位格子内の原子がほぼ同じ方向に振動する表面フォノン。

I) ルカモード: NaCl 型結晶の(100)表面の光学表面フォノンのひとつ。Lucas によって理論的に議論された表面原子が表面平行方向に振動するモード²⁴⁾。

J) ワリスモード: NaCl 型結晶の(100)表面の光学表面フォノンのひとつ。Wallis によって理論的に議論された表面原子が表面垂直方向に振動するモード²⁵⁾。

K) 結晶内部のフォノンバンド(バルクフォノンバンド): バルクフォノンの3次元的なフォノン分散曲線を表面の2次元ブリルアンゾーン内へ射影したエネルギーバンド。表面フォノンの分散曲線の多くはバルクフォノンバンドの外部に、つまりバンドギャップに出現する。

L) HREELS 装置の性能比較: 分光器の性能は明るさとエネルギー分解能で示される。この二つの量は、一方を向上させると他方が悪化するため、この二つの量を2次元的に示した図の中の点で、分光器の性能を表現する。

文 献

- 1) 佐々木岳彦, 岩澤康裕: 表面科学 **13**(2), 71 (1992).
- 2) A. L. Hughes and V. Rojansky: Phys. Rev. **34**, 284 (1929).
- 3) P. Marmet and L. Kerwin: Can. J. Phys. **38**, 787 (1960).
- 4) G. J. Schulz: Phys. Rev. **125**, 229 (1962).
- 5) F. M. Propst and T. C. Piper: J. Vac. Sci. Technol. **4**, 53 (1967).
- 6) H. Ehrhardt, L. Langhans, F. Linder and H. S. Taylor: Phys. Rev. **173**, 222 (1968).
- 7) H. Ibach: Phys. Rev. Lett. **24**, 1416 (1970).
- 8) 大島忠平: 表面科学 **6** (3), 166 (1985).
- 9) H. Ibach: Phys. Rev. Lett. **27**, 253 (1971).
- 10) H. Froitzheim, H. Ibach and S. Lehwald: Rev. Sci. Instrum. **46**, 1325 (1975).
- 11) H. Ibach and D. L. Mills: "Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations" (Academic, New York, 1982) p. 59.
- 12) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani and Y. Ishizawa: Phys. Rev. **B 30**, 5361 (1984).
- 13) C. Oshima, R. Souda, M. Aono and Y. Ishizawa: Rev. Sci. Instrum. **56**, 227 (1985).
- 14) S. Andersson: Surf. Sci. **79**, 385 (1979).
- 15) W. Ho, R. R. Willis and E. W. Plummer: Phys. Rev. Lett. **40**, 1463 (1978).
- 16) 西嶋光昭: 表面 **25** (4), 218 (1987).
- 17) S. Lehwald, J. M. Szeftel, H. Ibach, T. S. Rahman and D. L. Mills: Phys. Rev. Lett. **50**, 518 (1983).
- 18) C. Oshima, R. Souda, M. Aono, S. Otani and Y. Ishizawa: Phys. Rev. **B 30**, 5361 (1984).
- 19) C. Oshima, T. Aizawa, M. Wuttig, R. Souda, S. Otani and Y. Ishizawa: Phys. Rev. **B 36**, 7510 (1987).
- 20) 大島忠平, 相沢 俊: 応用物理 **57** (11), 1698 (1988).
- 21) T. Nagao, K. Kitamura, Y. Iizuka and C. Oshima: Surf. Sci. **290**, 436 (1993).
- 22) T. Nagao, K. Kitamura, Y. Iizuka, M. Umeuchi and C. Oshima: Surf. Sci. **287**, 391 (1993).
- 23) H. Ibach: "Electron Energy Loss Spectrometers" (Springer-Verlag, 1991).
- 24) T. Nagao, Y. Iizuka, M. Umeuchi, T. Shimazaki, M. Nakajima and C. Oshima: Rev. Sci. Instrum. in press (1994).
- 25) H. Ibach: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. in press (1993).
- 26) たとえば, Y. Naoi, K. Ito, Y. Uehara, S. Ushioda and Y. Murata: Surf. Sci. **283**, 457 (1993).
- 27) A. A. Lucas: J. Chem. Phys. **48**, 3156 (1968).
- 28) R. F. Wallis: Phys. Rev. **105**, 540 (1957).
- 29) J. R. Noonan, H. L. Davis and G. R. Gruzalski: J. Vac. Sci. Technol. **A 5**, 787 (1987).