放射光によるX線回折 (2)

表 面 X 線 回 折

森 重 国 光

岡山理科大学化学科 〒700 岡山市理大町 1-1

(1985年12月19日 受理)

X-ray Diffraction of Surfaces

Kunimitsu MORISHIGE

Okayama College of Science 1-1, Ridai-machi, Okayama-shi 700

(Received December 19, 1985)

A conventional X-ray diffraction can be utilized for the determination of the structure of interfaces. Since X-rays do not interact strongly with the material they are probing, there are some difficulties with X-ray diffraction in two-dimensional physical systems. In recent years, two approaches have been developed. One is to deposit layers on powdered adsorbents while the other is to use grazing incidence scattering. The method is contrasted to electron diffraction to show why it offers unique advantages for certain classes of problems such as the phase transitions of physisorbed layers, the crystallography of clean reconstructed surfaces and the structures of solid-solid, solid-liquid and liquid-gas interfaces. The application of the method, as well as the principle and the instrumentation is described.

1. ま え が き

X線回折は、その発見以来絶えず、結晶性物質の3次元構造を決める主要な手段であり続けてきた。ところが、X線回折が2次元系における原子配列を決める手段として使われ始めたのは、ごく最近のことである。3次元構造の研究では副次的な手段であった電子線回折が、表面科学の進展とともに常に表面構造の決定において主要な働きをしてきたのとは対照的である。このような状況は、X線と物質との相互作用が、電子線と物質との相互作用に比べて、著しく弱いという事実から生じている。誰しも、バルク構造の研究に用いられているX線回折が表面の単分子層を検出できるほどの感度をもつとは、思ってもみないわけである。

マサチューセッツ工科大学の Birgeneau のグループ¹⁾は、Brookhaven の Passell らの中性子散乱による物理吸着層構造の研究²⁾に触発されて、グラファイト表面に物理吸着した Kr の X 線回折の測定を始めた。物質との相互作用がより弱い中性子によってできるものなら、当然X線によっても、同様な研究をより高い分解能で行えると思ったわけである。

2次元物理系は1原子層あるいはせいぜい数原子層の厚みしかないものである。したがって、それからの回折線の強度は弱く、2次元系をのせている下地の媒体からの非常に強い回折の中でそれを観測することは通常困難である。下地の媒体の影響をできる限り除く必要がある。それには大別して2通りの方法がある。一つは、Birgeneau らが行なったように、X線に対して透過性があり、しかも非常に高い表面/体積比をもつ吸着剤、すなわち軽元素からなる粉体上の吸着膜を測定することである。もう一つは、視斜角入射散乱 (Grazing Incidence Scattering, GIS) と呼ばれる方法である。これは、Bel研究所の Eisenberger³⁾によって始められたものであり、単結晶のような厚い試料の表面層の情報を得るのに使用できる。二つの方法を、その測定例とともに、以下に順を追って紹介する。

2. 通常の粉体X線回折を利用する方法

2.1 原理と装置^{2,4,5)}

単分子層の回折測定を行なうとき、層へ垂直な方向での散乱ベクトル $\vec{Q}_\perp$ についての制限はない。したがって、ブラッグの条件は $\vec{Q} = \vec{\tau}(hk) + \vec{Q}_\perp$ となる。 $\vec{\tau}(hk)$ は

Fig. 1 Scattering diagram in reciprocal space for a pair of 2-D polycrystals, one oriented parallel to the scattering plane and one with $\vec{c}_{hk}$ tilted from this plane by an angle γ ²⁾.

2次元構造の逆格子ベクトルである。**Fig. 1**に見られるように、 $\vec{c}$ と $\vec{Q}$ との間の角度を γ とすると、X線散乱面に対して γ だけ傾いた単分子層に対して、 $Q=c(hk)/\cos\gamma$ のときブラッグの条件が満足される。それゆえ、 $\gamma=0$ のとき $|\vec{Q}|=|\vec{c}(hk)|$ でブラッグ散乱が生ずるが、 $\gamma \neq 0$ の表面単分子層からも $|\vec{Q}|$ のより大きな値のところと同じ (hk) 反射からの散乱がある。粉体の表面はランダムに配向しているので、その表面の2次元膜からのブラッグピークは、 $\tau(hk)$ のところで鋭く立ち上がり、高角度側に尾をひいた形、通常のこぎりの歯 (sawtooth) といわれる形になる。

この方法による回折装置の基本的な構成は通常の粉体回折用のものとまったく同じである。**Fig. 2**は Birgeneau らが Kr-グラファイト系の測定に用いた実験装置⁵⁾を示す。X線束は試料の前の一連のスリット S_1 , S_2 , S_3 および試料の後のソラースリットとによって平行化される。X線束を単色化し、試料面上に集中するよ

う、湾曲グラファイトモノクロメータが入射光側に入れている。グラファイト試料は、吸着気体導入用のバルブの付いたうすい Be 製のサンプルホルダの中に入れておき、それを Displex の循環サイクル冷凍機に取り付ける。彼らが使用した試料は Union carbide corp. の ZYX グラファイトである。それは、グラファイト微結晶を圧縮してシート状に成型したもので、 c 軸方向の配向性が非常に良い。しかし、配向性のまったくない粉体試料でももちろん測定できる。散乱実験は、回転対陰極型のX線管からの $\text{CuK}\alpha$ 線を使用して、透過法で行われた。入射X線強度のふらつきを押さえるため、入射光側にビームモニタが置かれている。散乱面内の分解能は $0.008 \text{ \AA}^{-1}$ HWHM であった。吸着膜からの回折線は、気体吸着後の試料の回折図形と吸着前の試料の回折図形との差スペクトルをとることによって得る。その際、吸着気体によるX線の吸収補正を行なう。

2.2 測定例

1) グラファイト上の $\text{Kr}^{1,5-8)}$

Lennard-Jones ポテンシャル曲線における Kr-Kr 間の平衡距離は $4.041 \text{ \AA}$ であり、グラファイト基底面の $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ 起格子構造におけるサイト間の距離は $4.26 \text{ \AA}$ である。したがって、整合 (commensurate) 相を形成するには、Kr-Kr 間の平均距離はわずか 5.4% だけ広がればよい。関連するエネルギーとして、グラファイトへの Kr の結合エネルギーが約 1400 K, Kr-Kr の Lennard-Jones ポテンシャルの深さが 145 K, そしてグラファイトへの Kr の結合エネルギーの異方性が 25~50 K である。この結合エネルギーの異方性は、特定の被覆率と温度の領域において、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ の整合相を安定化できる。整合相において、Kr 原子はグラファイト基底面の六角格子の中心を2つおきに占める。整合相の単分子層以上に吸着が進むと、整合-不整合 (incommensurate) の相転移が生じる。吸着等温線、比熱およ

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental configuration for powder diffraction of Kr on graphite⁵⁾.

Fig. 3 Phase diagram of Kr on graphite. Inset shows the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ structure of C-phase solid⁸⁾. C and IC denote commensurate and incommensurate phase, respectively.

びX線回折の測定によって決められた、グラファイト上の Kr の相図を **Fig. 3** に示す。

被覆率 0.9 で整合相の融解を測定すると、固相の回折強度は 90~100 K の範囲で温度の上昇とともに直線的に減少して、融解温度 99.7 K で 0 となる。これに対応して、液相による散乱が温度とともに増大する。このような挙動は、融解が 1 次の相転移であることを示す。ところが、被覆率が 0.92 を越えると、整合相の融解の様相は大きく変化して、2 次の転移になる。

整合-不整合転移も最初は回転対陰極X線源によって研究されたが、その後シンクロトン放射光源を使用して測定し直された。前者の測定では装置の分解能によって制限されたピーク幅の回折線が得られ、一方、後者の測定ではグラファイト表面の coherence length によって制限されたピーク幅をもつ回折線が得られている。相転移の本質を探るには、サイズ効果の影響をできる限り受けけない大きさの相を測定対象とする必要がある。特に、固体表面上の 2 次元相のサイズは吸着剤の表面平坦部のサイズによって制限されるから、なるべくその広がり大きな吸着剤を用いることが肝要である。彼らが使用した ZYX グラファイトの基底面の広がり約 3000 Å であり、一応は満足できるものである。このような高い coherence length に対応した測定を行なうには、シンクロトン放射光源が必要不可欠である。放射光を利用したときの分解能は 0.0003 Å⁻¹ HWHM であった。

Fig. 4 は整合-不整合転移を放射光 X 線回折によって追跡した結果である。この相転移の特徴は、転移の途中で無秩序相が現われることである。被覆率の増減は、密閉系で温度を変えることによって、そしてまた、一定温度で 2 次元相と平衡にある気相の圧力を変えることによって行なわれている。被覆率を増すと、最初に整合相からの鋭い回折線の強度が減少し、代りに散漫な不整合線が現われる。次に、この無秩序相からの散乱は、高角度側へシフトするとともに、次第に鋭くなる。同時に、衛星反射が生じる。さらに被覆率が増大すると、衛星反射は消失して、鋭い不整合線が残る。整合相の回折線の形は、この相が六角ドメイン構造をとるとした理論曲線とよく一致する。不整合性が進んだときに見られる回折線は鋭く、floating solid モデルから導かれる理論曲線と適合する。不整合性の小さなときに現われる衛星反射を伴った不整合相の回折線は、この相が misfit dislocations によって囲まれた小さな整合相領域の集まりであることを示す。相転移での無秩序相の出現は、いろいろな相転移理論との対比で論じられている。最近、彼らは Kr-グラファイト系の測定をさらに高温側の相境界にまで広げるとともに、GIS 法によるグラファイト単結晶表面での測定も行ない、2 次元系に固有な相の出現と相転移の詳細を明らかにしつつある^{9,10)}。

2) グラファイト上の N₂, CO¹¹⁾

N₂ や CO は異方性分子であるので、それらの 2 次元

Fig. 4 Scans showing the evolution from C- to IC-phase line shape in the closed-cell and the constant-temperature data sets of Kr on graphite⁸⁾.

相については、互いの重心位置に関する秩序性だけでなく、分子軸の方向性に関する秩序-無秩序状態も議論することができる。グラファイト表面へ吸着したCOとN₂の方向性秩序-無秩序相転移の研究は、オックスフォード大学において著者たちによって行なわれた。装置上で特筆すべき点は、この研究が通常の封入式X線管球を用いて行なわれたことである。

CO分子は、四重極子モーメントがN₂の1.8倍であるという点を除けば、いろいろな点でN₂分子と非常によく似ている。しかし、凝縮相における分子の方向性に関する性質はその四重極子モーメントによって支配される。両分子とも10Kで方向性秩序状態の($2\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30°の整合相を形成する。N₂の方向性秩序相はherringbone構造をとる (Fig. 5)。COの単分子層も同じ構造をとるが、その秩序状態はN₂の場合よりも劣っている。分子軸がグラファイト面と平均して約26°傾いたherringbone構造をとっているのか、あるいは方向性秩序相の広がりが位置に関する秩序相の広がりの約半分であるのか、のいずれかの状態にあると考えられてい

Fig. 5 Herringbone structure of nitrogen on graphite¹¹⁾.

Fig. 6 Scattering geometry showing incident (S_0) and scattered (S) wavevectors and their relationship to the sample surface. The upper figure is a front view, showing the planes that scatter the X-rays. In practice the sample is mounted with the surface normal (n) horizontal¹²⁾.

る。その相転移は、 N_2 に関してシャープであり、27-30 K の範囲で生じる。CO に関しては、より低温から始まり、相転移曲線はブロードである。不整合相の方向性相転移についても調べられている。

X線は物質、特に気相との相互作用があまり強くないため、その回折を利用して気相が共存している状態での表面の吸着構造を調べることができる。温度や吸着量の幅広い領域において、それらを精度よくコントロールした測定が可能である。このようなX線回折の特色は、物

理吸着の研究に特に都合がよい。

3. 視斜角入射散乱法 (GIS 法)

3.1 原理と装置^{3, 12)}

GIS 法における散乱幾何学を Fig. 6 に示す。入射 X 線は視斜角 ϕ で試料表面に入る。試料の回転角は θ で、散乱 X 線は 2θ で検出され、そのときの散乱 X 線の表面からの脱出角は ϕ' である。通常、 ϕ と ϕ' は 1° 以下である。 $\vec{S}_0$ は入射波ベクトル、 $\vec{S}$ は散乱波ベクトルである。したがって、散乱ベクトル $\vec{Q}$ は表面の垂線に対しほぼ直角となる。回折スペクトルに二つの型がある。一つは、radial scan と呼ばれ、散乱ベクトルの方向を固定しておいてその大きさを変えるものである。すなわち、試料と検出器を $\theta-2\theta$ 走査させる。これは、 $\vec{Q}$ へ垂直な原子の面(列)間隔を測定するのに使われる。もう一つは、transverse scan と呼ばれ、検出器を固定しておいて θ だけを変えるものである。これは、 $\vec{Q}$ の大きさを変えないでその方向を変化させることに相当する。この型の走査によって、原子の列がどのくらい平行であるかを調べることができる。表面で転移や積層欠陥および熱運動による無秩序が増すにつれ、このロッキング・カーブはより幅広くなる。

表面からの散乱強度を増すには、全反射の領域で GIS を測定する。光の全反射は Snell の法則によって説明される。高屈折率の物質から低屈折率の物質へ X 線が進むとき、臨界角以下で入射した X 線は界面で全反射される。X 線に対する固体や液体の屈折率は 1 よりわずかに小さく、真空や空気は 1 に等しい。例えば、8000 eV の光子が銅表面で全反射される臨界角は 0.39° である。全反射の条件下での X 線の浸透深さは数十 Å 以下であるので、GIS 法をその条件の下で使用する

Fig. 7 Schematic drawing of the experimental apparatus for GIS³⁾.

ると表面に対する感度が増す。表面層の構造がバルク構造とほんのわずかしが違わないときには、内部によるバックグランド・シグナルと表面層のシグナルとを区別するため、全反射の条件下で測定を行うことが特に必要である。表面が大きく再配列しているときは、その回折線はバルクのシグナルと重ならないため、臨界面より少し高めの入射角で回折測定を行う方が有利である。表面での入射X線の密度はそれによって増す。いずれにしても、入射角が非常に小さいので、表面の平坦さや試料方位の調整は特に重要である。

Eisenberger らが初めて界面構造の研究に GIS 法を使用したときの装置³⁾を Fig. 7 に示す。X 線源は 60 kW の回転対陰極型である。X 線束は真空通路を通して、湾曲グラファイトモノクロメータでブラッグ反射され、試料台に集中するようになっている。垂直面において 4-6 mrad の立体角の単色 X 線が試料表面に入射される。これは、試料台上ではほぼ 1 mm² の焦点に相当する。散乱面内における分解能は試料の前後の二つのソラスリットによって決められる。

3.2 測定例

1) GaAs 上の Al のエピタキシャル膜³⁾

GIS 法が最初に適用された例である。Al の屈折率は GaAs のそれより 1 に近い。そこで、Al と GaAs の界面で全反射が生じるような入射角を選ぶことができる。Al 層の厚みが増えるとき、界面に平行な原子列の間隔が変動することがわかった。35 層で 1% 収縮しており、1000 層で通常の金属 Al の値となる。通常のブラッグ回折によって、垂直方向の面間隔も調べられている。垂直方向には逆に同程度の膨張が生じている。

固相-固相界面の構造を調べることができるという GIS 法の特徴は、エピタキシャル膜の性質を明らかにするのに適している。

2) Cu(110) 上の Pb¹³⁾

この測定はスタンフォードのシンクロトロン放射光研究所 (SSRL) の focused wiggler 源で行なわれた。試料表面の清浄化および Pb の蒸着は、LEED-AES を備えた UHV 系内で、通常のやり方にしたがって行われた。蒸着直後の Pb の単原子層は (5×1) の整合相を形成する。それを 320° まで加熱すると、Pb の (5×1) 相は融解し、冷却すると、不整合相に転換する。この不整合相の融解は 240°C で生じて、しかも可逆的である。金属 Pb の融点は 327°C である。この測定は、試料の作

Fig. 8 X-ray diffractometer scans of the superlattice peak near $\frac{3}{2}00$ of the Au(110) reconstructed surface. (a)-(c) Radial scans along [100]. (a) Sample I, maximum counting rate 0.6 count/s. (b) Sample II, maximum counting rate 2 counts/s. (c) Sample III, maximum counting rate 10 counts/s. (d) Transverse scan, parallel to [011], of the peak in (c)¹⁷⁾.

Fig. 9 Rod profiles parallel to $[01\bar{1}]$ of two superlattice reflections of the Au(110) reconstructed surface performed at constant (glancing) incidence angle¹⁷⁾.

製および LEED-AES による評価と X 線回折とは別々の真空槽を用いて行なわれた。その後、すべての測定が同一容器内で行なえる装置を作製して、測定が続けられている。被覆率と融点との関係および整合・不整合相の構造が明らかにされている¹⁴⁾。放射光源による GIS 測定のための最新の装置については文献 15) と 16) を参照されたい。

3) Au(110) の再配列表面¹⁷⁾

Bell 研究所の Robinson は、30 kW の回転対陰極 X 線源を用いて、GIS 法の特長をフルに活用することにより、Au(110) の再配列表面の構造を決定することに成功した。結果の解析は、運動学的理論の範囲内で行なえるため、簡単であり間違いが少ない。LEED の場合と大きく異なる点である。

完全な 3 次元結晶に対する回折図形は、3 次元に配列したシャープな斑点からなる。完全な 2 次元結晶に対する回折図形は、2 次元に配列した、表面へ垂直なロッドの集まりとなる。GIS は表面の面内における構造を見る。すなわち、逆格子ロッドの並びを表面に平行な面で切断した形の、2 次元に配列したシャープな斑点を見ることになる。2 次元結晶が 1 層以上から成るときは、逆格子ロッドはもはや均一でなくなり、層の数が増すとともに次第に斑点状へと収縮する。したがって、逆格子ロッドに沿って強度測定をすると、2 次元膜の深さ方向の情報を得ることができる。

Fig. 8 は $(\frac{3}{2}00)$ 近くの反射を散乱面内で走査した

結果を示す。試料 I は $[100]$ から、 1.5° 傾けた表面を出すようカットされ電解研磨されたものである。試料 II は $[100]$ から 0.1° 傾けてカットされ機械研磨されたものである。試料 III は $[100]$ から 0.1° 以内でカットするように、試料 II を再度切り出したものである。これらの試料はすべて、超高真空中で、Ar イオンボンバードメントと 350°C でのアニーリングを数日間をわたって繰り返し、鮮明な LEED パターンが得られるようにしてある。

2×1 再配列に対して $(\frac{3}{2}00)$ に現われると予期される超格子反射は、実際にはそれから少しずれた位置に生じている。これは、再配列表面が長周期構造においてバルクと不整合であることを示唆する。不整合度 δ は試料面の切り出し方に依存し、しかもその方向は常に表面の晶帯軸 $[100]$ に沿っている。この方向で走査した回折線はブロードである。一方、 $[011]$ に沿って走査した回折線はシャープでバルクと完全に整合しており、この方向において表面が高い秩序性をもつことが示される。他の高次反射は 1 次反射 $(\frac{1}{2}-\delta, 0, 0)$ の整数倍の位置に現われなくて、むしろ 1 次反射の位置からバルクの逆格子ベクトルだけずれた位置に生じる。したがって、短範囲秩序において不整合性はない。回折線形の解析から、表面層は $[100]$ の方向において (111) 面の単原子ステップで区切られており、そのドメインの中で 2×1 再配列していることがわかる。再配列表面層の表面と平行な面内の構造は、

計 12 個の超格子反射の積分強度の測定によって決めら

Table 1 Calculated signal rates for the two reconstructed surfaces. Approximate primary beam intensities (monochromatic) delivered to a typical sample are compared for conventional and synchrotron sources. The calculated diffraction signals assume a perfect 2D array of atoms, one per unit cell²⁶⁾.

Source	Primary beam Photons/s	Diffacted from Au(110) 2×1 Photons/s	Diffacted from Si(111) 7×7 Photons/s
60 kW Rotating anode	10 ⁸	10	10 ⁻⁴
SSRL bending magnet	10 ¹¹	10 ⁴	10 ⁻¹
SSRL wiggler magnet	10 ¹²	10 ⁵	1
SSRL 54-pole wiggler	10 ¹³	10 ⁶	10

れている。最外層の原子列は一つおきに失われており、2層目の原子は横にずれて対をつくっている。表面層へ垂直方向の原子座標は、Fig. 9の散乱面へ垂直方向の逆格子ロッドのプロファイルから得られる。驚くべきことに、最外層と2層目の間の面間隔は約40%広がっている。

4. む す び

以上紹介した他に、粉体の物理吸着系では、Xe¹⁸⁾、O₂¹⁹⁾、エチレン²⁰⁾、CCl₄²⁰⁾、CF₄²²⁾-グラファイトおよびKr-MgO²³⁾などが報告されている。GISによるものでは、Ge(100)²⁴⁾、InSb(111)²⁵⁾、Si(111)²⁶⁾の再配列表面やCu(110)上の酸素²⁷⁾、シリコン単結晶上のリン脂質の単分子膜²⁸⁾の測定などがある。

表面X線回折では、回折強度の弱さが絶えず問題になる。Table 1は、各種X線源とそれから得られるAu(110)およびSi(111)再配列表面の回折強度とを比較したものである。Au(110)の場合は実験室内のX線源によっても測定可能であるが、Si(111)の場合は高輝度のシンクロトロン放射光線源を使用して初めて測定可能となる。従って、我々が興味をもつような大多数の系においてGISの測定を行うには、放射光X線の使用が不可欠である。一方、通常の粉体X線回折法による物理吸着層の研究においても、相転移の本質的な面を調べるには、やはり放射光X線の利用による超高分解能測定が必要となる。しかし、その際に注意すべきことは、装置の高分解能化にともなって、試料表面のcoherence lengthを増す努力をしておくことが肝心である。さもないと、装置の高分解能化は無意味となる。

粉体の表面の吸着構造を解明することは、実用上からも重要である。物質と強く相互作用する電子線やイオンの散乱は、粉体表面の研究にまったく役立たない。表面X線回折には、気相存在下で行える、結果の解析が簡単であいまいさがない、固-液および固-固界面の構造も扱える、などの従来の界面構造研究法にはない特色があ

る。それゆえ、表面X線回折法はいろいろな可能性を秘めた界面構造研究法であるといえる。その将来が楽しみである。

文 献

- 1) P. M. Horn, R. J. Birgeneau, P. Heiney and E. M. Hammonds: Phys. Rev. Lett. **41**, 961 (1978).
- 2) J. K. Kjems, L. Passell, H. Taub, J. G. Dash and A. D. Novaco: Phys. Rev. B **13**, 1446 (1976).
- 3) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho: J. Appl. Phys. **50**, 6927 (1979).
- 4) B. E. Warren: Phys. Rev. **59**, 693 (1941).
- 5) R. J. Birgeneau, E. M. Hammonds, P. Heiney, P. W. Stephens and P. M. Horn: "Ordering in Two Dimensions", ed. S. K. Sinha, (North-Holland, New York, 1980) p. 29.
- 6) P. W. Stephens, P. Heiney, R. J. Birgeneau and P. M. Horn: Phys. Rev. Lett. **43**, 47 (1979).
- 7) D. E. Moncton, P. W. Stephens, R. J. Birgeneau, P. M. Horn and G. S. Brown: Phys. Rev. Lett. **46**, 1533 (1981).
- 8) P. W. Stephens, P. A. Heiney, R. J. Birgeneau, P. M. Horn, D. E. Moncton and G. S. Brown: Phys. Rev. B **29**, 3512 (1984).
- 9) E. D. Specht, M. Sutton, R. J. Birgeneau, D. E. Moncton and P. M. Horn: Phys. Rev. B **30**, 1589 (1984).
- 10) K. L. D'Amico, D. E. Moncton, E. D. Specht, R. J. Birgeneau, S. E. Nagler and P. M. Horn: Phys. Rev. Lett. **53**, 2250 (1984).
- 11) K. Morishige, C. Mowforth and R. K. Thomas: Surf. Sci. **151**, 289 (1985).
- 12) S. Brennan: Surf. Sci. 152/153, 1 (1985).
- 13) W. C. Marra, P. H. Fuoss and P. E. Eisenberger: Phys. Rev. Lett. **49**, 1169 (1982).
- 14) S. Brennan, P. H. Fuoss and P. Eisenberger: "The Structure of Surfaces", ed. M. A. Van Hove and S. Y. Tong, (Springer, Berlin, 1985) p. 421.
- 15) S. Brennan and P. Eisenberger: Nucl. Instr. Meth. **222**, 164 (1984).

- 16) P. H. Fuoss and I. K. Robinson : Nucl. Instr. Meth. **222**, 171 (1984).
- 17) I. K. Robinson : Phys. Rev. Lett. **50**, 1145 (1983).
- 18) P. A. Heiney, P. W. Stephens, R. J. Birgeneau, P. M. Horn and D. E. Moncton : Phys. Rev. B **28**, 6416 (1983).
- 19) P. A. Heiney, P. W. Stephens, S. G. J. Mochrie, J. Akimitsu, R. J. Birgeneau and P. M. Horn : Surf. Sci. **125**, 539 (1983).
- 20) S. G. J. Mochrie, M. Sutton, R. J. Birgeneau, D. E. Moncton and P. M. Horn : Phys. Rev. B **30**, 363 (1984).
- 21) P. W. Stephens and M. F. Huth : Phys. Rev. B **32**, 1661 (1985).
- 22) K. Kjaer, M. Nielsen, J. Bohr, H. J. Lauter and J. P. McTague : Surf. Sci. **125**, 171 (1983).
- 23) J. L. Jordan, J. P. McTague, J. B. Hastings and L. Passell : Surf. Sci. **150**, L82 (1985).
- 24) P. Eisenberger and W. C. Marra : Phys. Rev. Lett. **46**, 1081 (1981).
- 25) J. Bohr, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, M. Toney, R. L. Johnson and I. K. Robinson : Phys. Rev. Lett. **54**, 1275 (1985).
- 26) I. K. Robinson : "The Structure of Surfaces", ed. M. A. VanHove and S. Y. Tong, (Springer, Berlin, 1985) p. 60.
- 27) K. S. Liang, P. H. Fuoss, G. J. Hughes and P. Eisenberger : "The Structure of Surfaces", ed. M. A. VanHove and S. Y. Tong, (Springer, Berlin, 1985) p. 246.
- 28) M. Seul, P. Eisenberger and H. M. McConnell : Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **80**, 5795 (1983).