

反射高速電子回折における入射電子波動場の計算

Calculation of Incident Electron Wave Field in Reflection High-Energy Electron Diffraction

堀尾吉巳*

Yoshimi Horio

Summary

Conventional reflection high-energy electron diffraction (RHEED) method analyzes crystal surface structures from the geometries and the intensities of the diffraction spots. This method focuses on the electrons which are reflected from a crystal surface toward a vacuum. On the other hand, the density distribution of incident electrons, which is called as “wave field”, around a crystal surface is important for understanding the behavior of the incident electrons, but it has not been studied so much so far. Here, a calculation method of the wave field formed by incident electrons is presented and some calculated results for Al adsorbed surface structures on Si(111) and Si(001) substrates are demonstrated.

キーワード：反射高速電子回折、波動場、動力学的理論

Keywords：reflection high-energy electron diffraction (RHEED), wave field, dynamical theory

1. はじめに

電子は原子との相互作用が強いため、電子が結晶試料表面に入射すると表面近傍原子と多重散乱を繰り返し、一部は表面から真空中に反射する。この反射電子は結晶表面近傍の原子構造の情報を有する。表面垂直入射であっても低速電子では前方散乱能が低いいため表面数原子層からの反射が支配的となり、表面構造の分析評価法として使用される。一方、高速電子は前方散乱能が高いため表面深く侵入するが、入射視射角を 7° 以下程度の表面すれすれの角度で入射させると、低速電子と同様に表面から数原子層程度まで侵入して反射する割合が支配的となる。このように表面近傍からの出射であるにも拘らず、X 線回折のような一回散乱現象を基礎とする運動学的解析では定量的な電子回折強度は得られない。多重散乱理論を用いなければ反射回折電子の強度を正確に議論できない。そのためには結晶ポテンシャルを考慮した Schrödinger 方程式を解かねばならず、多波の動力学的回折理論を用いる必要があ

る。

電子回折の動力学的理論は Bethe¹⁾ により当初報告されたが、これは透過電子回折に使用された。反射電子回折では結晶表面における境界条件の取り方が透過電子回折と異なることや、表面再構成の解析も必要となることで、新たな反射電子回折強度の計算手法が Harding²⁾、Moon³⁾、そして Collera⁴⁾ により提案された。しかしながら、それらは表面再構成を計算に取り込むことが困難であった。多くの結晶表面は結晶内部の構造とは異なり、緩和や再構成が存在する。そこで、Kambe⁵⁾ は結晶ポテンシャルを結晶表面に平行に 2 次元フーリエ展開することを提案した。この手法を用い、反射高速電子回折(RHEED)の動力学的理論として最初に Maksym と Beeby ら⁶⁾ のグループによる手法と Ichimiya⁷⁾ によるマルチスライス法がそれぞれ独立に提案された。その後、Zhao ら⁸⁾ の R-Matrix 法や Meyer-Ehmsen⁹⁾ による WKB 法、Nagano¹⁰⁾ による方法、そして Peng と Cowley ら¹¹⁾ の方法が提案された。本研究では多波のマルチスライス法を用いて高速電子の反

* 工学部 電気電子工学科

射回折電子強度を求め、その各回折波の波動関数の総和の絶対値の2乗で電子の密度分布、すなわち“波動場”の強度分布を求めた。

一般に RHEED 法は結晶表面から反射回折して真空中に出射する電子線群を蛍光スクリーンに映し、その幾何学模様や回折斑点強度を分析・評価する。しかしながら、本研究では入射電子が結晶表面近傍に形成する電子密度分布すなわち波動場に注目するものであり、まだ十分理解されていない分野である。ここでは動力的理論を用いた波動場計算の方法を紹介し、Al 原子の吸着表面構造に対する波動場の計算結果を示す。また、波動場の様子から得られる情報について整理する。

2. 動力的理論を用いた RHEED 波動場の計算

理論の基は、結晶ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ の中の電子の振舞いを記述する下記の Schrödinger 方程式である。

$$(\nabla^2 + K^2)\varphi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) = 0 \quad (1)$$

ここで $\varphi(\mathbf{r})$ は1電子波動関数、 $U(\mathbf{r})$ はポテンシャル関数であり、 $U(\mathbf{r}) = (2me/\hbar^2)V(\mathbf{r})$ とおいた。また、 m, e, h はそれぞれ電子の質量、素電荷、プランク定数である。結晶表面は表面平行方向に周期性を有するため、波動関数 $\varphi(\mathbf{r})$ とポテンシャル関数 $U(\mathbf{r})$ は表面平行方向に以下のようにフーリエ展開できる。

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_m C_m(z) \exp(i(\mathbf{K}_{0t} + \mathbf{B}_m) \cdot \mathbf{r}_t) \quad (2)$$

$$U(\mathbf{r}) = \sum_m U_m(z) \exp(i\mathbf{B}_m \cdot \mathbf{r}_t) \quad (3)$$

ただし、 \mathbf{r}_t と \mathbf{K}_{0t} はそれぞれ原子の位置ベクトル \mathbf{r} と入射電子の波数ベクトル \mathbf{K}_0 の表面平行成分である。 \mathbf{B}_m は逆格子ロッドベクトルである。式(2)と(3)を式(1)に代入して整理すると

$$\frac{d^2}{dz^2} C_m(z) + \Gamma_m^2 C_m(z) + \sum_m U_{m-n}(z) C_n(z) = 0 \quad (4)$$

が得られる。ここで、 $\Gamma_m^2 = K^2 - (\mathbf{K}_{0t} + \mathbf{B}_m)^2$ であり、 Γ_m は m 番目の逆格子ロッドが関与する回折波の表面垂直成分である。 m 番目の逆格子ロッドが関与する回折波の波動関数を求めるには $C_m(z)$ を求める必要がある。

マルチスライス法は、図1に示すように結晶を表面平行に薄くスライスし、各スライス内のポテンシャルは深さ方向(z 方向)に一定であると仮定し、各スライス内で Schrödinger 方程式を解く方法である。結晶内の n 番目のスライス内の波動関数 $\varphi^n(z_0(\text{表面}) > z > z_l(\text{裏面}))$ は $m = 1 \sim N$ 番目の回折波の波動関数の和として、式(5)のように表される。

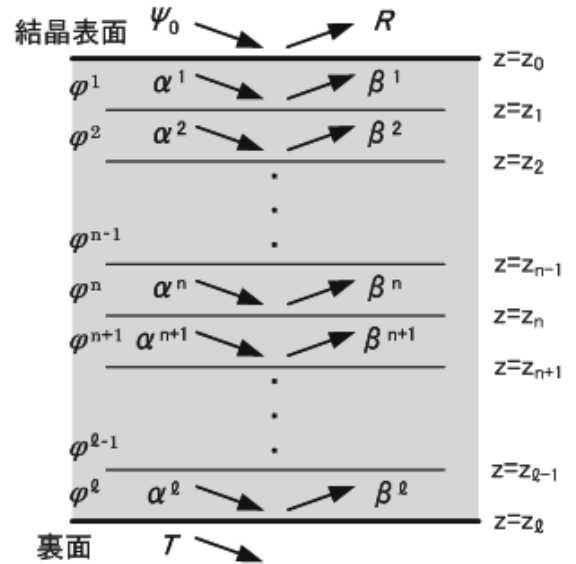


図1 マルチスライス法概念図。結晶を表面平行に薄くスライスし、各スライス内で深さ方向(z 方向)のポテンシャルは一定とみなす。入射電子の波動関数を ψ_0 、結晶内の入射と反射係数を α と β 、結晶表面で反射する波動関数を R 、裏表面から透過する波動関数を T で表す。

$$\varphi^n = \sum_{j=1}^{2N} \alpha_j^n \sum_m C_m^{n,j} e^{-iy_j^n z} e^{i\mathbf{K}_{mt} \cdot \mathbf{r}_t} \quad (5)$$

ここで、回折波の波数ベクトルの表面平行成分は $\mathbf{K}_{mt} = \mathbf{K}_{0t} + \mathbf{B}_m$ である。 α_j^n は境界条件で決まる係数、 γ_j^n は第 n 層内の j 番目の固有値であり、それは波数ベクトルの表面垂直成分に相当する。そして $C_m^{n,j}$ は固有値 γ_j^n に対する固有ベクトルである。

2.1 第 n 層と第 $n+1$ 層の間の境界条件

第 n 層と第 $n+1$ 層の間の境界条件は、下記の波の連続の条件を満たす。

$$\begin{cases} \varphi^n(\mathbf{r}_t, z_n) = \varphi^{n+1}(\mathbf{r}_t, z_n) \\ \left. \frac{\partial \varphi^n(\mathbf{r}_t, z)}{\partial z} \right|_{z=z_n} = \left. \frac{\partial \varphi^{n+1}(\mathbf{r}_t, z)}{\partial z} \right|_{z=z_n} \end{cases} \quad (6)$$

これを行列で表現すると

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_n \boldsymbol{\rho}_n \\ \boldsymbol{\rho}_n \boldsymbol{\tau}_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{n,n} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{n,n}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}_+^n \\ \boldsymbol{\alpha}_-^n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_{n+1} \boldsymbol{\rho}_{n+1} \\ \boldsymbol{\rho}_{n+1} \boldsymbol{\tau}_{n+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{n,n+1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{n,n+1}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}_+^{n+1} \\ \boldsymbol{\alpha}_-^{n+1} \end{pmatrix} \quad (7)$$

ここで

$$\boldsymbol{\tau}_n = \begin{pmatrix} \tau_1^{n,1} & \cdots & \tau_1^{n,N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \tau_N^{n,1} & \cdots & \tau_N^{n,N} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\tau}_{n+1} = \begin{pmatrix} \rho_1^{n,1} & \cdots & \rho_1^{n,N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho_N^{n,1} & \cdots & \rho_N^{n,N} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{e}_{n,n} &= \begin{pmatrix} e^{-i\gamma_1^n z_n} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & e^{-i\gamma_N^n z_n} \end{pmatrix}, \\
\mathbf{e}_{n,n+1} &= \begin{pmatrix} e^{-i\gamma_1^{n+1} z_n} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & e^{-i\gamma_N^{n+1} z_n} \end{pmatrix} \\
\boldsymbol{\alpha}_+^n &= \begin{pmatrix} \alpha_1^n \\ \vdots \\ \alpha_N^n \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\alpha}_-^n = \begin{pmatrix} \alpha_{N+1}^n \\ \vdots \\ \alpha_{2N}^n \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\Psi}_0 &= \begin{pmatrix} 2\Gamma_0 e^{-i\Gamma_0 z_0} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R} = \begin{pmatrix} 2\Gamma_0 R_0 e^{i\Gamma_0 z_0} \\ 2\Gamma_1 R_1 e^{i\Gamma_1 z_0} \\ \vdots \\ 2\Gamma_N R_N e^{i\Gamma_N z_0} \end{pmatrix}, \\
\mathbf{T} &= \begin{pmatrix} 2\Gamma_0 T_0 e^{-i\Gamma_0 z_l} \\ 2\Gamma_1 T_1 e^{-i\Gamma_1 z_l} \\ \vdots \\ 2\Gamma_N T_N e^{-i\Gamma_N z_l} \end{pmatrix} \quad (11)
\end{aligned}$$

である。

2.3 反射回折波の強度

式(8)、(9)、(10)を用いて結晶表面から裏面までの境界条件をまとめると

$$\boldsymbol{\alpha}_+^n = \begin{pmatrix} \alpha_1^n \\ \vdots \\ \alpha_N^n \end{pmatrix} \text{ を } \boldsymbol{\alpha}^n = \begin{pmatrix} \alpha_1^n \\ \vdots \\ \alpha_N^n \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\alpha}_-^n = \begin{pmatrix} \alpha_{N+1}^n \\ \vdots \\ \alpha_{2N}^n \end{pmatrix} \text{ を } \boldsymbol{\beta}^n = \begin{pmatrix} \beta_1^n \\ \vdots \\ \beta_N^n \end{pmatrix}$$

で表記すれば、式(7)は

$$\begin{aligned}
&\begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_n \boldsymbol{\rho}_n \\ \boldsymbol{\rho}_n \boldsymbol{\tau}_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{n,n} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{n,n}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}^n \\ \boldsymbol{\beta}^n \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_{n+1} \boldsymbol{\rho}_{n+1} \\ \boldsymbol{\rho}_{n+1} \boldsymbol{\tau}_{n+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{n,n+1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{n,n+1}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}^{n+1} \\ \boldsymbol{\beta}^{n+1} \end{pmatrix} \quad (8)
\end{aligned}$$

となる。

2.2 真空と表面との間の境界条件

真空中の電子波： $\varphi(z > z_0 \text{ 又は } z < z_l)$ は

$$\varphi = \sum_m (T_m e^{-i\Gamma_m z} + R_m e^{i\Gamma_m z}) e^{i\mathbf{K}m \cdot \mathbf{r}_t}$$

$$\begin{aligned}
&\ast \begin{cases} T_m = \delta_{0m} & \text{at } z > z_0 \\ R_m = 0 & \text{at } z < z_l \end{cases}
\end{aligned}$$

で表される。

表面($z = z_0$)での境界条件は

$$\begin{cases} \varphi(\mathbf{r}_t, z_0) = \varphi^1(\mathbf{r}_t, z_0) \\ \left. \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_t, z)}{\partial z} \right|_{z=z_0} = \left. \frac{\partial \varphi^1(\mathbf{r}_t, z)}{\partial z} \right|_{z=z_0} \end{cases}$$

これを行列表現すれば

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{\Psi}_0 \\ \mathbf{R} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_1 \boldsymbol{\rho}_1 \\ \boldsymbol{\rho}_1 \boldsymbol{\tau}_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{0,1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{0,1}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}^1 \\ \boldsymbol{\beta}^1 \end{pmatrix} \quad (9)$$

一方、裏面 ($z = z_l$) での境界条件は、

$$\begin{cases} \varphi^l(\mathbf{r}_t, z_l) = \varphi(\mathbf{r}_t, z_l) \\ \left. \frac{\partial \varphi^l(\mathbf{r}_t, z)}{\partial z} \right|_{z=z_l} = \left. \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_t, z)}{\partial z} \right|_{z=z_l} \end{cases}$$

これを行列表現すれば

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_l \boldsymbol{\rho}_l \\ \boldsymbol{\rho}_l \boldsymbol{\tau}_l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{l,l} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{l,l}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}^l \\ \boldsymbol{\beta}^l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (10)$$

ここで

$$\begin{aligned}
&\begin{pmatrix} \boldsymbol{\Psi}_0 \\ \mathbf{R} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_1 \boldsymbol{\rho}_1 \\ \boldsymbol{\rho}_1 \boldsymbol{\tau}_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{0,1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{0,1}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}^1 \\ \boldsymbol{\beta}^1 \end{pmatrix} \\
&\begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_1 \boldsymbol{\rho}_1 \\ \boldsymbol{\rho}_1 \boldsymbol{\tau}_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{1,1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{1,1}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}^1 \\ \boldsymbol{\beta}^1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_2 \boldsymbol{\rho}_2 \\ \boldsymbol{\rho}_2 \boldsymbol{\tau}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{1,2} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{1,2}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}^2 \\ \boldsymbol{\beta}^2 \end{pmatrix} \\
&\begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_2 \boldsymbol{\rho}_2 \\ \boldsymbol{\rho}_2 \boldsymbol{\tau}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{2,2} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{2,2}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}^2 \\ \boldsymbol{\beta}^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_3 \boldsymbol{\rho}_3 \\ \boldsymbol{\rho}_3 \boldsymbol{\tau}_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{2,3} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{2,3}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}^3 \\ \boldsymbol{\beta}^3 \end{pmatrix} \\
&\vdots \\
&\begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_n \boldsymbol{\rho}_n \\ \boldsymbol{\rho}_n \boldsymbol{\tau}_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{n,n} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{n,n}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}^n \\ \boldsymbol{\beta}^n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_{n+1} \boldsymbol{\rho}_{n+1} \\ \boldsymbol{\rho}_{n+1} \boldsymbol{\tau}_{n+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{n,n+1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{n,n+1}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}^{n+1} \\ \boldsymbol{\beta}^{n+1} \end{pmatrix} \\
&\vdots \\
&\begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_l \boldsymbol{\rho}_l \\ \boldsymbol{\rho}_l \boldsymbol{\tau}_l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{l,l} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{l,l}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\alpha}^l \\ \boldsymbol{\beta}^l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (12)
\end{aligned}$$

式(12)の各スライス間の境界条件をまとめれば

$$\begin{aligned}
&\begin{pmatrix} \boldsymbol{\Psi}_0 \\ \mathbf{R} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_1 \boldsymbol{\rho}_1 \\ \boldsymbol{\rho}_1 \boldsymbol{\tau}_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{0,1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{0,1}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{1,1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{1,1}^{-1} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_1 \boldsymbol{\rho}_1 \\ \boldsymbol{\rho}_1 \boldsymbol{\tau}_1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_2 \boldsymbol{\rho}_2 \\ \boldsymbol{\rho}_2 \boldsymbol{\tau}_2 \end{pmatrix} \\
&\begin{pmatrix} \mathbf{e}_{1,2} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{1,2}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{2,2} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{2,2}^{-1} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_2 \boldsymbol{\rho}_2 \\ \boldsymbol{\rho}_2 \boldsymbol{\tau}_2 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_3 \boldsymbol{\rho}_3 \\ \boldsymbol{\rho}_3 \boldsymbol{\tau}_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{2,3} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{2,3}^{-1} \end{pmatrix} \\
&\dots \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{n,n} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{n,n}^{-1} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_n \boldsymbol{\rho}_n \\ \boldsymbol{\rho}_n \boldsymbol{\tau}_n \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_{n+1} \boldsymbol{\rho}_{n+1} \\ \boldsymbol{\rho}_{n+1} \boldsymbol{\tau}_{n+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{n,n+1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{n,n+1}^{-1} \end{pmatrix} \\
&\dots \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{l,l} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{e}_{l,l}^{-1} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_l \boldsymbol{\rho}_l \\ \boldsymbol{\rho}_l \boldsymbol{\tau}_l \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_1 \boldsymbol{\rho}_1 \\ \boldsymbol{\rho}_1 \boldsymbol{\tau}_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u}_{0,1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{u}_{0,1}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_1 \boldsymbol{\rho}_1 \\ \boldsymbol{\rho}_1 \boldsymbol{\tau}_1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_2 \boldsymbol{\rho}_2 \\ \boldsymbol{\rho}_2 \boldsymbol{\tau}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u}_{1,2} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{u}_{1,2}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_2 \boldsymbol{\rho}_2 \\ \boldsymbol{\rho}_2 \boldsymbol{\tau}_2 \end{pmatrix}^{-1} \\
&\dots \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_l \boldsymbol{\rho}_l \\ \boldsymbol{\rho}_l \boldsymbol{\tau}_l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u}_{l-1,l} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{u}_{l-1,l}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_l \boldsymbol{\rho}_l \\ \boldsymbol{\rho}_l \boldsymbol{\tau}_l \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} \\
&= \prod_{n=1}^l \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_n \boldsymbol{\rho}_n \\ \boldsymbol{\rho}_n \boldsymbol{\tau}_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u}_{n-1,n} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{u}_{n-1,n}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_n \boldsymbol{\rho}_n \\ \boldsymbol{\rho}_n \boldsymbol{\tau}_n \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} \\
&= \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2 \dots \mathbf{M}_l \begin{pmatrix} \mathbf{T} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (13)
\end{aligned}$$

となる。ただし、

$$\{\mathbf{u}_{n-1,n}\} = \{e^{-i\gamma_j^n(z_{n-1}-z_n)}\}, \{\mathbf{u}_{n-1,n}^{-1}\} = \{e^{i\gamma_j^n(z_{n-1}-z_n)}\}$$

であり、

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_j &= \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_j \boldsymbol{\rho}_j \\ \boldsymbol{\rho}_j \boldsymbol{\tau}_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u}_{j-1,j} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{u}_{j-1,j}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\tau}_j \boldsymbol{\rho}_j \\ \boldsymbol{\rho}_j \boldsymbol{\tau}_j \end{pmatrix}^{-1} \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{q}_{11}(z_j) & \mathbf{q}_{12}(z_j) \\ \mathbf{q}_{21}(z_j) & \mathbf{q}_{22}(z_j) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

である。式(13)をそのまま計算して \mathbf{R} を求めると発散する場合がある。それを回避するため、下に示すように結晶の裏面から散乱行列 \mathbf{M}_j を掛け合わせて反射波 \mathbf{R} を求めるといったリカージョン法を用いる。即ち、

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_l &= \mathbf{q}_{21}(z_l) \mathbf{q}_{11}^{-1}(z_l) \\ \mathbf{P}_{l-1} &= (\mathbf{q}_{21}(z_l) + \mathbf{q}_{22}(z_l) \mathbf{P}_l) (\mathbf{q}_{11}(z_l) + \mathbf{q}_{12}(z_l) \mathbf{P}_l)^{-1} \\ \mathbf{P}_{l-2} &= (\mathbf{q}_{21}(z_{l-1}) + \mathbf{q}_{22}(z_{l-1}) \mathbf{P}_{l-1}) \\ &\quad (\mathbf{q}_{11}(z_{l-1}) + \mathbf{q}_{12}(z_{l-1}) \mathbf{P}_{l-1})^{-1} \\ &\quad \vdots \\ \mathbf{P}_0 &= (\mathbf{q}_{21}(z_0) + \mathbf{q}_{22}(z_0) \mathbf{P}_1) (\mathbf{q}_{11}(z_0) + \mathbf{q}_{12}(z_0) \mathbf{P}_1)^{-1} \\ \mathbf{R} &= \mathbf{P}_0 \boldsymbol{\Psi}_0 \end{aligned} \quad (14)$$

のように裏面から逐次計算することで表面から出射する反射電子の波動関数 \mathbf{R} が求められる。

2.4 波動場の計算

蛍光スクリーンに映し出される各回折斑点の強度は式(11)で示す \mathbf{R} の各要素の絶対値の二乗で得られる。ここで注目する波動場は式(5)で示すように各スライス内の入射波び反射波の波動関数の総和の絶対値の二乗で得られる。それは、入射電子が作る電子密度分布を表すものであり、その概念図を図2に示す。

結晶内の波動場を求めるためには各スライス内の入射波と反射波の係数である $\boldsymbol{\alpha}$ と $\boldsymbol{\beta}$ が必要である。それには式(14)により得られた \mathbf{R} から式(12)の一連の関係をを用いて逐次表面から結晶内部に向かって各スライス内の $\boldsymbol{\alpha}$ と $\boldsymbol{\beta}$ を求め、式(5)から例えば n 番目のスライス内の波動関数 φ^n を求める。このようにして各スライス内の波動場 $|\varphi^n|^2$ を繋げて描けば、結晶全体の波動場の分布が得られる。

3. Si 単結晶基板上の Al 吸着表面構造に対する波動場

上述の計算手法に基づき、Si(111)基板と Si(001)基板のそれぞれの表面上に Al 原子を吸着させて現れる Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al 表面構造と Si(001)2 \times 2-Al 表面構造について波動場の計算結果を以下に示す。

3.1 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al表面近傍の波動場

清浄な Si(111)7 \times 7基板表面上に Al 原子を数層蒸着し、約 750°Cに加熱すると余分な Al 原子は蒸発し、残

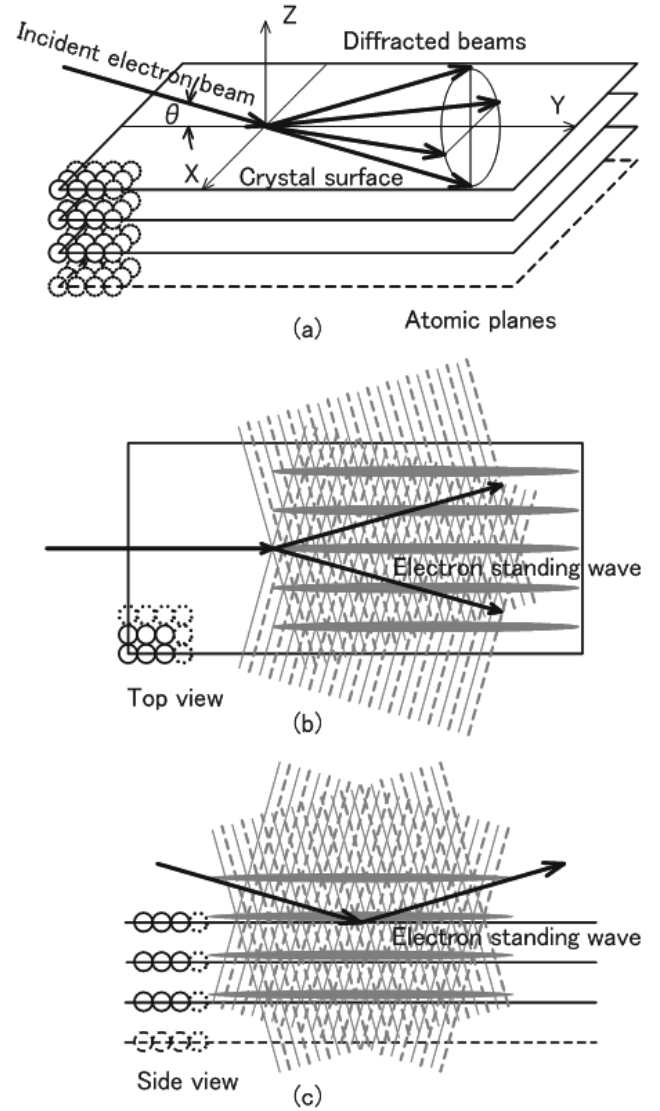


図2 入射及び回折電子波が結晶表面近傍に形成する波動場の概念図。(a)は入射電子波が生む複数の反射回折波。(b)は表面波共鳴条件で発生する2つの表面平行な回折波による波動場。(c)はブラッグ反射による表面垂直方向の波動場。

った1/3原子層のAl原子はSi(111)基板表面上に図3に示す周期的配置をとることが知られている¹²⁾。このとき、Al原子は基板の第2層目のSi原子の真上(この位置をT₄サイトと呼ぶ)に吸着する。基板Si原子の周期的配置は図3(a)の1 \times 1単位網で示すが、その菱形の一辺の長さ a_r はSi結晶の格子定数 $a = 5.43 \text{ \AA}$ を用いて $a_r = a/\sqrt{2} = 3.84 \text{ \AA}$ である。これに対して、吸着Al原子の周期的配置は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 単位網で示され、その菱形の一辺の長さは $\sqrt{3}a_r$ でかつSiの1 \times 1単位網に対して30°傾いている。このAl吸着表面をSi(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al表面と呼ぶ。図3(b)は、この表面を[11 $\bar{2}$]方向から眺めた断面図である。基板Siの原子列は $a_0 = a_r/2$ の周期で

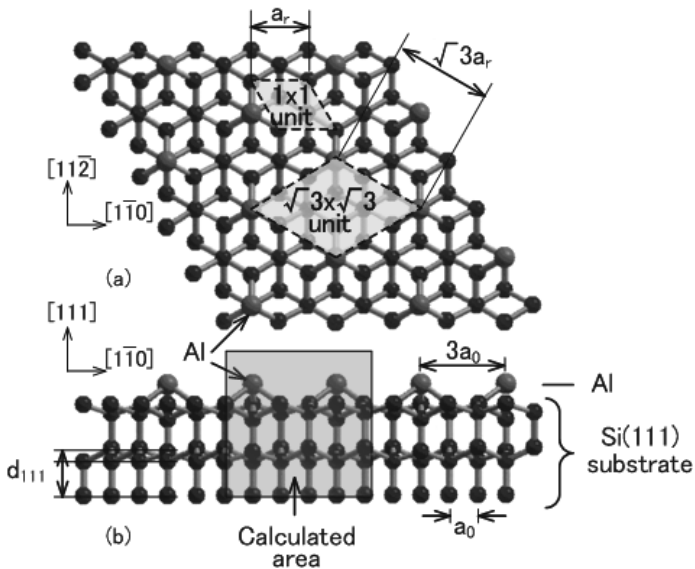


図3 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al表面構造。Al原子は被覆率 1/3 で Si(111)表面の T_4 サイトに吸着し、基板 Si 原子は僅かに緩和する。(a)は平面図であり、基板 Si の 1×1 周期単位と吸着 Al 原子の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期単位を、それぞれ菱形の領域で示す。(b)は $[112]$ 方位から眺めた断面図であり、正方形の領域は波動場が計算された領域を示す。

配列し、吸着 Al の原子列は $3a_0$ の周期で配列する。Al 原子の吸着に伴い、下地の Si 原子は 4 原子層にわたり僅かながら構造緩和する¹²⁾。

波動場の計算は 10keV の入射電子線を $[112]$ 方位に固定し、入射視射角を変化させて行なった。計算領域は図 3(b)に示す正方形の領域（一辺 10Å）であり、真空中から Al 吸着層と基板 Si を 4 原子層まで含んでいる。計算に用いた結晶ポテンシャルは Doyle と Turner¹³⁾ の数値を用い、吸収を表す虚数ポテンシャルは結晶ポテンシャルの 10% を想定した。また Debye 因子は Radi¹⁴⁾ のデータを使用した。マルチスライス法によるスライス厚は 0.1Å であり、約 100Å の深さまでを計算した。計算に用いた回折波、即ち逆格子ロッドは 0 次ラウエ帯上の 7 本（00、 $\pm 1/3 \pm 1/3$ 、 $\pm 2/3 \pm 2/3$ 、 $\pm 1 \pm 1$ 、複号同順）である。回折電子強度の視射角依存性であるロッキング曲線の計算と実験との比較から、これらの 7 つの回折波を計算に取り込むことの妥当性は確認されている。RHEED では一般に 0 次ラウエ帯の逆格子ロッドが関与する回折波が主要であり、それらは電子線の入射方位に一樣な波動場を形成する。従って、 $[112]$ 入射方位に沿った波動場の議論は必要なく、入射方位に垂直な断面内の波動場の分布が重要となる。そこで図 3(b)の正方形領域内の波動場計算を行ったので

図 4 及び図 5 にその結果を示す。“ \oplus ” 記号と “+” 記号はそれぞれ吸着 Al 原子列と下地の Si 原子列の位置を示す。また、明るい領域ほど強い波動場を示す。

図 4 は視射角が $\theta = 1.0^\circ \sim 3.0^\circ$ の比較的低角における波動場の計算結果であり、Al 吸着層近傍の波動場を重点的に示すため $\theta = 2.0^\circ$ 以下では吸着 Al 原子層と Si の第一原子層のみを含む領域を示す。視射角 $\theta = 1.0^\circ$ のかなり低い視射角では $3a_0$ 周期の Al 原子列上に波動場が乗る様子が見られる。図 3(b)に示すように $[112]$ 方向に向かって結晶試料の断面を眺めた時、バルク基板の Si 原子列の周期間隔は a_0 であるが、その周期の変調は見られない。これは Al 原子層も含めた結晶表面内において 00 回折波（鏡面反射波）の他には $\pm 1/3 \pm 1/3$ の超格子回折波のみが励起されていることによる。特に $\theta = 1.0^\circ$ の極めて低い視射角では、この超格子回折電子は屈折効果により真空中に出られないため、Al 原子層の上の真空中では $3a_0$ の周期的変調は見られない。波動場は視射角の上昇に伴い結晶内部方向に移動し、視射角 $\theta = 2.0^\circ$ では Al 原子列は波動場の谷に入る。 $\theta = 2.6^\circ$ になると、波動場は表面上方に表面平行な定在波が現れる。これは 333 ブラッグ反射条件が満たされるためであり、この定在波の周期間隔は基板 Si の (111) 面間隔 $d_{111} = 3.14 \text{ \AA}$ のほぼ 1/3 に相当することが確認される。 $\theta = 3.0^\circ$ になると $\pm 1/3 \pm 1/3$ 及び $\pm 2/3 \pm 2/3$ の回折電子が真空中に出射するため、真空中の波動場には $3a_0$ の横方向の変調が存在する。同時に結晶表面内部には $\pm 1 \pm 1$ の回折電子が励起され始める。しかしながら、この $\pm 1 \pm 1$ の回折電子は表面平行方向に発生するた

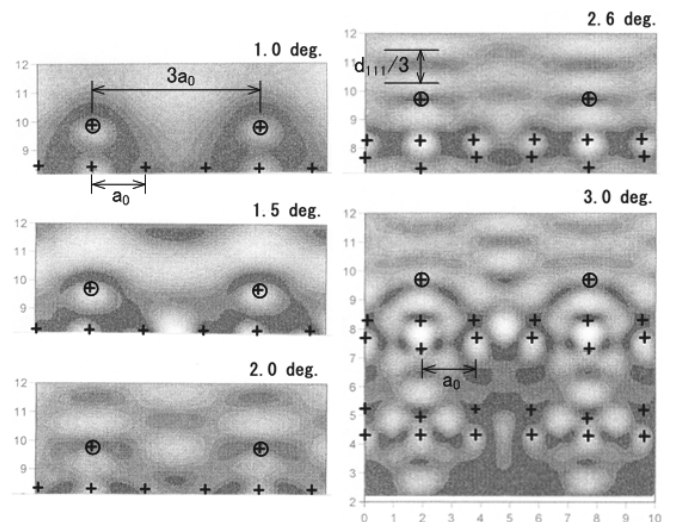


図 4 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al表面構造に対する波動場の計算結果。入射方位は $[112]$ であり、入射視射角は 1.0° から 3.0° まで変化させた。明るい領域ほど波動場強度は高い。最上層の “ \oplus ” 記号は Al 原子列位置、その下の “+” 記号は基板 Si 原子列位置を示す。

め屈折効果により真空中には出られず、表面内をほぼ水平に進み、表面近傍には a_0 周期の強い波動場を形成し始める。このような状態を $\pm 1 \pm 1$ 逆格子ロッドが関与する表面波共鳴 (SWR) 状態という。

視射角 $\theta = 3.2^\circ \sim 3.7^\circ$ の波動場の計算結果を図 5 に示す。 $\theta = 3.0^\circ$ から 3.6° 付近までは $\pm 1 \pm 1$ 逆格子ロッドの関与する SWR 条件が満たされ、表面にほぼ平行に進む $\pm 1 \pm 1$ 回折電子は表面に強く局在し、興味深い波動場を形成する。特に $\theta = 3.4^\circ$ 或は 3.5° では吸着 Al 原子列上に波動場が乗ることが認められる。この時、Al 原子列上の入射電子密度が増大するため Al 原子は強く電子励起され、その緩和過程として Al の LMM オージェ電子強度の増大が観測されることが報告されている¹⁵⁾。 $\theta = 3.6^\circ$ 付近から $\pm 1 \pm 1$ 回折電子は真空中に出射し始めるため、真空中には表面平行方向に a_0 の周期が強く現れている。

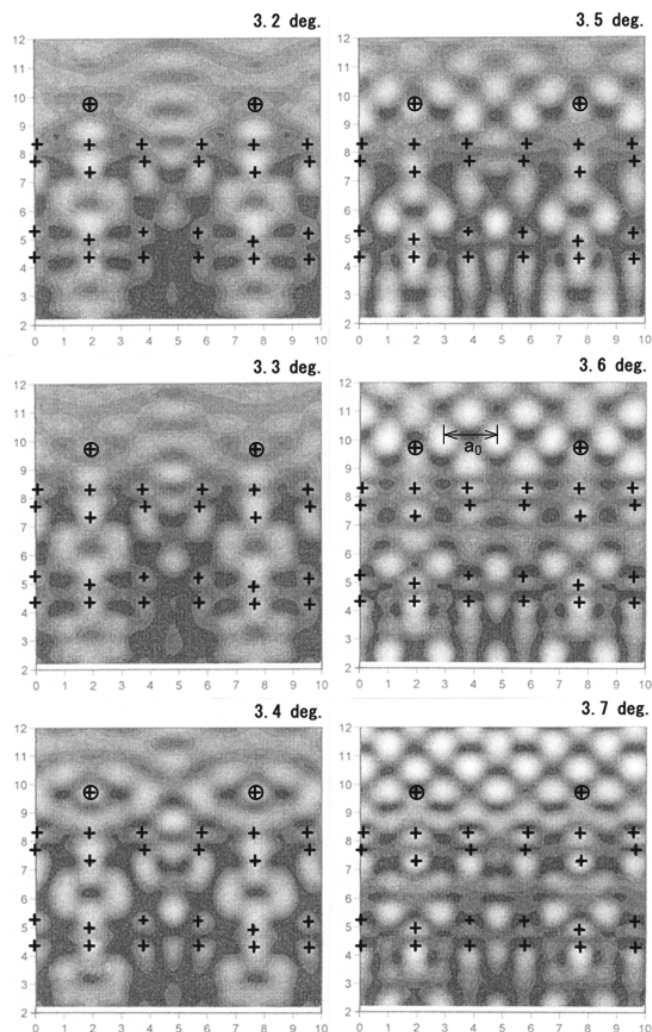


図 5 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al表面構造に対する波動場の計算結果。入射方位は $[11\bar{2}]$ であり、入射視射角は 3.2° から 3.7° まで変化させた。明るい領域ほど波動場強度は高い。最上層の“⊕”記号は Al 原子列位置、以下の 4 原子層の“+”記号は基板 Si 原子列位置を示す。

3.2 Si(001) 2×2 -Al表面近傍の波動場

清浄な Si(001) 2×1 基板表面上に室温で Al 原子を $1/2$ 原子層吸着させると Al 原子も二量体 (ダイマー) を形成し、図 6(a)に示すように楕円で囲んだ Al 原子のダイマーが基板 Si 原子のダイマー (これも楕円で示す) と平行な向きでバルク Si の 2 倍の周期で配列する¹⁶⁾。これを Si(001) 2×2 -Al表面と呼ぶ。図 6(a)に示す破線の小さな正方形は Si(001)基板表面の 1×1 単位網であり、理想表面の周期的単位構造を現す。これに対し、

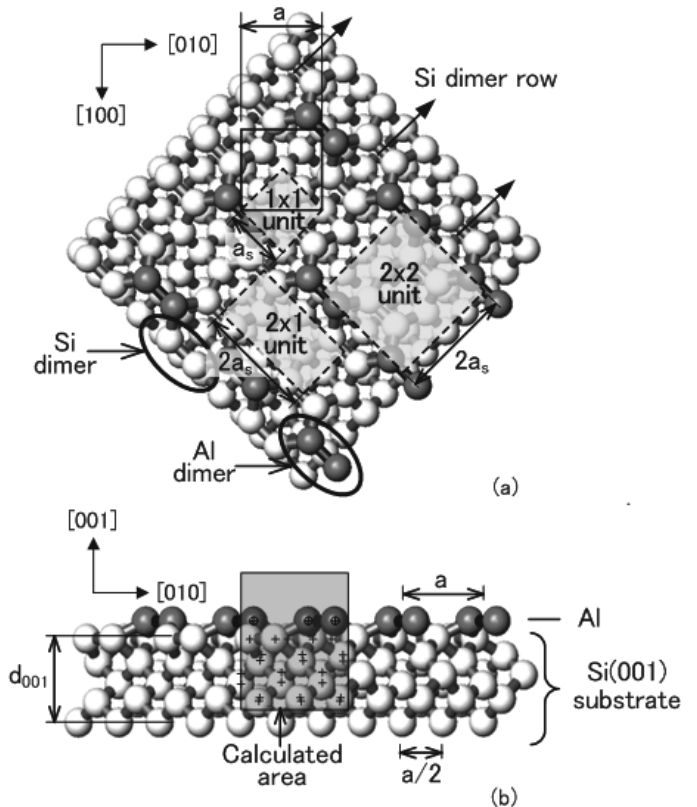


図 6 Si(001) 2×2 -Al表面構造。(a)は平面図、(b)は $[100]$ 方位から眺めた断面図。Al 原子が被覆率 $1/2$ で清浄な基板 Si(001) 2×1 表面に吸着しており、基板 Si 原子も僅かに緩和する。(a)には基板 Si の理想構造である 1×1 周期単位と Si ダイマーからなる基板表面の 2×1 周期単位、そして吸着 Al ダイマーによる 2×2 周期単位が破線枠で示され、Si ダイマーと Al ダイマーは楕円枠で示されている。実線の正方形はダイヤモンド構造としての単位胞を示し、一辺の長さは格子定数 $a = 5.43 \text{ \AA}$ である。(b)は $[100]$ 方位から眺めた断面図であり、長方形領域内は波動場の計算領域である。理想的には d_{001} はダイヤモンド構造の格子定数 a に相当するが、構造緩和のため僅かに圧縮される。“⊕”記号と“+”記号はそれぞれ Al と Si の原子列位置を示す。

45° 回転する実線の正方形枠はダイヤモンド構造である Si 結晶の単位胞を示し、1 辺が格子定数 $a = 5.43 \text{ \AA}$ である。理想表面の 1×1 単位網の一辺の長さは $a_s = a/\sqrt{2} = 3.84 \text{ \AA}$ である。清浄な Si (001) 表面には Si ダイマーが $2a_s$ の周期間隔で配列する 2×1 構造を形成する。この周期構造は長方形の 2×1 単位網により表されているが、Si (001) 2×2 -Al 表面は一辺の長さが $2a_s$ の正方形の 2×2 単位網を周期構造とする。

実際の下地の Si (001) 基板表面には多くの単原子ステップが存在し、ステップを挟む両側のテラス表面は Si 原子の幾何学的配置が 90° 回転する。即ち、Si ダイマー列の向きが 90° 回転し、いわゆる 2×1 表面と 1×2 表面が混在する。本研究ではこのような二重分域 (ダブルドメイン) の煩雑性を回避するため、図 6 に示すように $[100]$ 入射方位を選択した。この入射方位では図 6(a) のように右上方向に並ぶ Si と Al のダイマー列と 90° 回転した右下方向に並ぶ Si と Al のダイマー列が混在しても $[100]$ 方向から眺めた断面構造は共に図 6(b) に示す構造となる。すなわち、二重分域構造が存在していても単一分域構造を用いた解析が許される。

図 6(b) の “ \oplus ” 記号は Al 原子列の位置を、“+” 記号は基板の Si 原子列の位置を示す。Al 原子の吸着により下地の Si 原子は緩和している。基板内部の Si 原子列は表面平行方向に $a/2$ の周期で配列するが、表面の Si ダイマーや Al ダイマーはその 2 倍の周期 a で配列する。理想的 Si (001) は深さ方向に 4 原子層で 1 周期を示し、その深さ d_{001} は格子定数 a に相当する。実際の清浄表面では Si ダイマーが形成されるため表面 4 層は僅かに圧縮緩和されているが、詳細は割愛する。

波動場の計算領域は図 6(b) に示すように横方向 ($[010]$ 方向) に 7 \AA 、縦方向 ($[001]$ 方向) に 9 \AA の長方形で示される領域内部とし、吸着 Al 原子とその下の基板 Si 原子 4 層が含まれる。波動場の計算では前の 3.1 節で用いた 10 keV と異なり、それより低い 5 keV の入射電子線を用いた。結晶ポテンシャル、虚数ポテンシャル、Debye 因子、スライス厚などは既に述べた Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al 表面構造の場合と同様である。Si (001) 2×2 -Al 表面構造では、0 次ラウエ帯上の 9 本の逆格子ロッド (00 、 $\pm 1/2 \pm 1/2$ 、 $\pm 1 \pm 1$ 、 $\pm 3/2 \pm 3/2$ 、 $\pm 2 \pm 2$ 、複号同順) を考慮した。上記 0 次ラウエ帯の逆格子ロッドを計算に取り込むことは、既に述べたように RHEED では妥当な近似である。すなわち、表面すれすれに入射する RHEED では図 6(b) に示す断面構造の結晶ポテンシャル (投影ポテンシャル) には敏感であり、入射方位である $[100]$ 方向の結晶ポテンシャルの分布は近似として無視できる。

電子線の入射方位を $[100]$ に固定し、視射角を θ

$= 2.1^\circ$ から 4.5° まで変化させた時の波動場の変化を図 7 に示す。図 4、5 と同様に、明るい領域ほど強い波動場を示す。図 6(b) と同様に吸着 Al 原子列と基板 Si 原子列の位置はそれぞれ “ \oplus ” 印と “+” 印で示す。 $\theta = 2.1^\circ$ の低角では入射電子の多くは真空中に反射することがわかる。特に真空中の波動場は表面平行方向

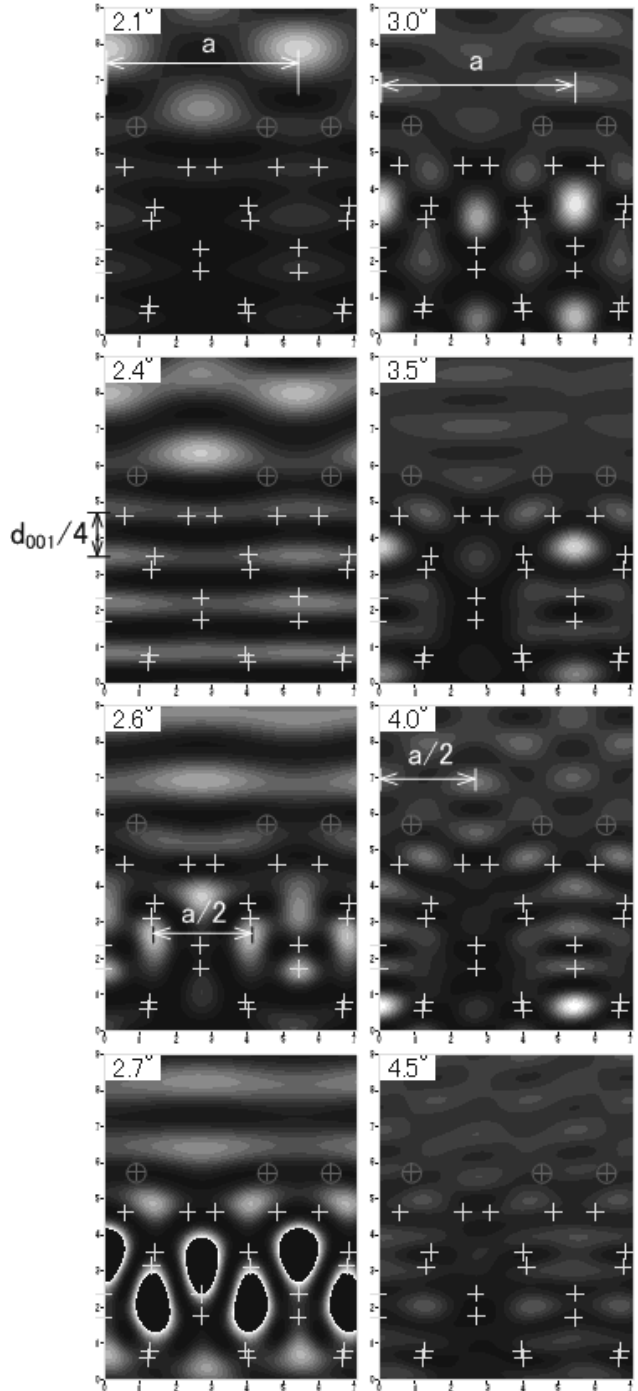


図 7 Si (001) 2×2 -Al 表面構造に対する波動場の計算結果。入射方位は $[100]$ であり、入射視射角は 2.1° から 4.5° まで変化させた。明るい領域ほど波動場強度は高い。最上層の “ \oplus ” 記号は Al 原子列位置、その下の “+” 記号は基板 Si 原子列位置を示す。

([010]方向)に $a = 5.43 \text{ \AA}$ の周期性が認められる。[100]入射方位から眺めた表面平行方向の本来の(バルクの)Si原子列の周期は $a/2$ であるが、表面にはAlダイマー列やSiダイマー列がその2倍の周期である a の周期で存在するため、その影響を受けていることがわかる。実際にこの視射角で、 $\pm 1/2 \pm 1/2$ 反射電子(以後1/2次反射電子という)は真空中に出射するが、 $\pm 1 \pm 1$ 反射電子(以後1次反射電子という)はまだ結晶内にも発生していない。 $\theta = 2.4^\circ$ は004ブラッグ反射条件が満たされる視射角である。その時の波動場は結晶内に表面平行に $d_{001}/4$ の周期で定在波が立つことが特徴的に認められる。ただし、理想的には $d_{001} = a$ であるが、Al吸着により基板Siの層間隔は少し緩和している。視射角 $\theta = 2.4^\circ$ 付近から 3.5° 付近までは結晶内で1次の回折電子が発生するが、屈折効果により表面から脱出できず、結晶表面層を進む。このようなSWR条件では表面近傍に局在する強い波動場が認められる。 $\theta = 2.6^\circ$ では結晶内に生じる1次の回折波により $a/2$ の周期の波動場が認められ、 $\theta = 2.7^\circ$ 付近ではそのような表面近傍の波動場強度が異常に増大する。なお、グレースケール表示の最大値を超えた領域は黒塗りされている。この時、真空中の波動場には表面に平行な定在波が見られる。これは1/2次の反射回折電子強度が弱まり、入射電子と鏡面(0次の)反射電子のみが真空中では支配的となり、これらが干渉することにより現れたものと考えられる。この1/2次の反射回折電子の強度は、表面に局在する1次の回折電子強度に吸収されたものと考えられる。 $\theta = 3.0^\circ$ になると、表面に局在する波動場強度(1次の回折電子)は弱まると共に1/2次の反射回折電子強度が回復するため、真空中の波動場は表面平行に a の周期の変調が現れる。 $\theta = 3.5^\circ$ からSWR条件を外れ、1次の反射回折電子は真空中に出射し始める。 $\theta = 4^\circ$ では1次の反射回折電子の干渉により表面平行方向に $a/2$ の周期性を有す波動場が見られる。 $\theta = 4.5^\circ$ 付近では3/2次の回折電子が結晶内で発生し、さらに複雑な波動場となる。

4. おわりに

真空中に出射する反射回折電子の強度を求める計算方法については1980年代に幾つか報告されているが、それを発展させた波動場の計算手法についてはこれまで詳細な報告はないように思われる。そこで、本紀要では波動場の動学的計算方法を紹介し、例としてSi単結晶基板上的Al吸着構造について計算した結果を示した。Al吸着表面構造については多くの研究手法により明らかにされているが、入射電子がこのような結晶

表面に入射した際にどのような振舞いを経て出射するかといった基礎的理解には至っていないのが現状と思われる。本研究で示した波動場の描画は電子波の結晶内外での振舞いを理解するのに有意義であり、興味深い。例えば、反射回折電子の視射角変化に対する強度ピークはブラッグ反射のみならず複雑な多重散乱の結果として数多く現れる。そのような強度ピークの起源を探る上で波動場の振舞いは重要な知見を与える。特にSWR条件においては入射電子が表面近傍に局在する様子が伺える。

このような波動場がある原子列上に乗るか否かによりその原子列の電子励起の確率が大きく影響される。従って、電子励起に伴う緩和過程として発生するオージェ電子や特性X線の強度にも影響する。この現象を利用すれば、例えば吸着原子の識別や吸着サイトなどの分析への応用が考えられる。最近では高速かつ大容量のメモリを有するパソコンが自由に活用できるため、このような計算も可能となったが、計算過程に現れる発散の問題も潜んでおり、今後の課題である。

謝辞

本研究の一部はJSPS科研費19K05277の助成を受けたものであり、感謝の意を表す。

参考文献

- 1) H. Bethe: Ann. Phys. (Leipzig) **87** (1928) 55.
- 2) J. W. Harding: Phil. Mag. **23** (1937) 271.
- 3) A. R. Moon: Z Naturforsch. **27A** (1972) 390.
- 4) R. Collera: Acta Crystallogr. A **28** (1972) 11.
- 5) K. Kambe: Z. Naturforsch. **22A** (1964).
- 6) P. A. Maksym and J. L. Beeby: Surface Sci. **110** (1981) 423.
- 7) A. Ichimiya: Jpn. J. Appl. Phys **22** (1983) 176; *ibid.* **24** (1985) 1365.
- 8) T. C. Zao, H. C. Poon and S. Y. Tong: Phys. Rev. B **38** (1988) 1172.
- 9) G. Meyer-Ehmsen: Surface Sci. **110** (1981) 423.
- 10) S. Nagano: Phys. Rev. B **42** (1990) 7363.
- 11) L.-M. Peng and J. M. Cowley: Acta Crystallogr. A **42** (1986) 545.
- 12) Y. Horio: Surf. Rev. Lett. **4** (1997) 977.
- 13) P. A. Doyle and P. S. Turner: Acta Crystallogr. A **24** (1968) 360.
- 14) G. Radi: Acta Crystallogr. A **26** (1970) 41.
- 15) Y. Horio: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L164.
- 16) H. Sakama, K. Murakami, K. Nishikata, and A. Kawazu: Phys. Rev. B **48** (1993) 5278.