

層状物質表面の理論計算 —STMを中心として—

小 林 功 佳

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1995年5月1日受理)

Theoretical Calculations of the Surfaces of Layered Materials Revealed by STM

Katsuyoshi KOBAYASHI

Department of Physics, Graduate School of Science, University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received May 1, 1995)

層状物質表面の第一原理計算による最近の理論研究を、主に走査トンネル顕微鏡 (STM) に焦点を当てて紹介する。扱う層状物質としては、グラファイト、遷移金属ダイカルコゲナイドおよびそれらの基板上に成長した薄膜などである。層状物質は通常、2次元系の系と考えられているが、STMでは探針との波動関数の干渉や基板との相互作用などを通して3次元性が顕著に現れることがわかってきた。

1. はじめに

層状物質は2次元系としての興味から古くより盛んに研究が行われてきた。理論的にも、最近の計算機の発達により第一原理から精密に計算することが可能になり、実験と定量的に比較しうる理論計算も数多く行われている。近年、走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) の発明によって固体表面の様子が原子レベルでかなり詳しく調べられるようになってきた。特に、層状物質の表面は平坦なためSTMで観測することが比較的容易なことから、STMの発明初期から広く研究されてきており、それに伴い、層状物質に特有な面白い現象が数多く見つかった¹⁾。また、それらの現象では固体中や完全な2次元系とも異なる層状物質表面特有の特徴が見られており、それらを理解するうえでは従来の簡単な理論では不十分であり、より精密な理論計算が改めて必要となっている。本解説では、グラファイトと遷移金属ダイカルコゲナイド表面を例にとり、最近行われた理論計算について主にSTMに焦点を当てて紹介する。

2. 表面電子状態とSTM像の計算法

2.1 第一原理計算法

最近の計算機・計算手法の発達により物質の構造や電子状態を実験から得られるパラメータなしに、第一原理の立場から求める計算が数多くなされるようになってきた。そのような計算では電子間のクーロン相互作用をどううまく取り扱うかが問題になるが、現在、固体物理の分野で最も広く使われていて実験値を驚くほどの精度で再現する方法が密度汎関数法である²⁾。この方法では電子の状態はKohn-Sham方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})] \right\} \phi = \epsilon \phi \quad (1)$$

を自己無撞着に解くことにより求まる。ここで、 $\hbar$, m はボルツマン定数を 2π で割ったもの、電子の質量、 V_{eff} は電子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数、 ϕ , ϵ はそれぞれ一電子波動関数およびそのエネルギーである。最近ではCar-Parrinello法³⁾に代表されるように新しい計算手法の発展から、表面などのかなり大きな系の原子構造や化学反応まで第一原理計算によって理論的に取り扱うことが可能になってき

ている。本解説で紹介する理論計算はこの密度汎関数法により計算したものである。

2.2 STM 像の計算法

STM 像の解釈として簡便でよく使われているのは Tersoff と Hamann による理論である⁴⁾。彼らの理論によると低バイアス V でのトンネル電流 I は表面のフェルミ・エネルギー E_F での局所状態密度 $\rho(\mathbf{r}; E_F)$ に比例する。

$$I \propto V \rho(\mathbf{r}; E_F) \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{r}$ は探針先端の曲率中心の位置である。また、探針の位置を固定してバイアスを変化させることにより、表面の局所的な状態密度のスペクトルが得られる。これが STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) である。Tersoff と Hamann の理論は多くの STM 像を定性的に解釈するうえで非常に有用であるが、これだけでは説明できない現象も見つかり、万能ではない。われわれのグループでは、STM 像に見られる探針の効果を理論的に調べるために、探針の電子状態も第一原理計算より求め、STM 像を計算する新たな手法を開発し、多くの表面に適用してきた⁵⁾。本解説では探針の効果が顕著に現れる例としてグラファイト表面の異常像について 3.2 で取り上げる。

3. グラファイト表面の理論計算

3.1 三角格子像 一層間相互作用一

グラファイトの原子構造は、蜂の巣格子の平面が積層した構造になっている。面内の原子の結合は sp^2 結合により強いが、層間の結合は隣合う層の π 軌道がわずかに重なることによって生じており非常に弱い。このため電子状態は半金属であり、これが軌道帯磁率などの物性に特徴的な振舞いを示す⁶⁾。

グラファイト表面の STM では、単純に考えると、表面の原子構造を反映した蜂の巣格子の像が得られると思われるが、実際に実験で得られた像は図 1(a) に示すように三角格子の像であった。この理由は詳細な理論計算によって明らかにされた⁷⁾。すなわち、グラファイトの炭素原子はすべて等価でなく、原子の真下、隣接した層内に炭素原子のあるなしによって α サイト、 β サイトの 2 種類に分けられる。グラファイトの層間相互作用によって α サイトの軌道は分裂してフェルミ・エネルギーでの状態が少なくなるために STM では β サイトが強調されて見えるというものである。グラファイトの層間相互作用は一般に非常に弱い、フェルミ・エネルギー付近の軌道は層に垂直方向に伸びている π 軌道であるために比較的影響を受けやすいことが重要である。グラファイトの STM 像が三角格子であることは、STM が表面の

原子構造を見ているのではなく、電子状態を見ていることの端的な証拠になっている。

3.2 異常像 一探針の効果一

グラファイトの STM では図 1(a) のような三角格子像のほかにグラファイト格子とはまったく異なる、一方向に流れたような異常像がしばしば観測されている。この原因は STM 探針先端のトンネル電流に寄与する原子が 1 個でなく複数個であるためである⁸⁾。図 1 は探針先端が 2 個の場合について計算した STM 像である。この場合、探針の軌道は H_2 分子のように二つの s 軌道が結合・反結合軌道をつくっている。結合軌道の場合には図 1(a) のように三角格子像が得られるが、反結合軌道の場合には図 1(b) のようにグラファイト結晶の対称性とはまったく異なる、一方向に流れたような像になる。後者の場合は、探針軌道の向きに大きく依存して STM 像が変化する。ここで重要な点は、探針軌道の結合性・

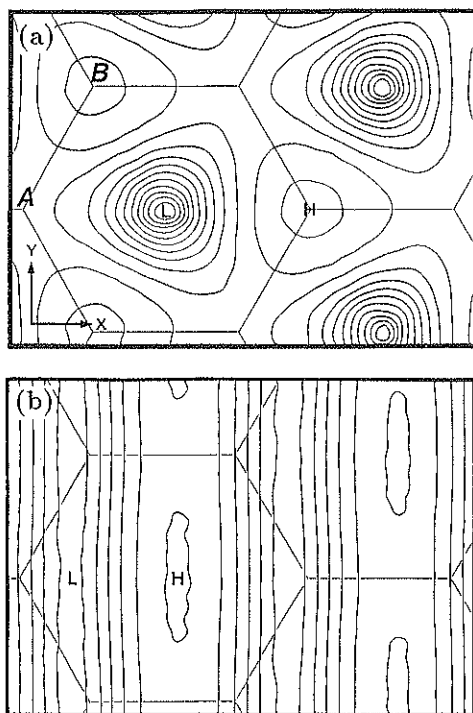


図 1 理論計算によるグラファイトの STM 像⁸⁾

A, B はそれぞれ、グラファイトの α , β サイトを示す。H・L はそれぞれトンネル電流の大きい・小さいところである。探針には H_2 分子を用い、分子軸が図の x 軸方向になるように置いてある。(a) 探針の軌道として、 H_2 分子の結合軌道を用いた場合。グラファイトの β サイトからなる三角格子像。通常見られる正常像。(b) 探針の軌道として、 H_2 分子の反結合軌道を用いた場合。グラファイトの結晶格子とはまったく異なる線状の像である。像は探針の向きに大きく依存して変化する

反結合性の違いが効いていることから、異常像が表面と探針の波動関数の干渉効果で生じていることである。このことは、解析的な計算によっても⁸⁾、また、探針にタングステン・クラスターを用いた現実的な計算からも⁹⁾同様の結果が得られることから、グラファイトの異常像に波動関数の干渉効果が効いていることは間違いないものと思われる。

3.3 ステップの電子状態

一般に表面のステップは、結晶成長をミクロに考えるうえで一つの重要な要素である。グラファイト表面の研究は通常、表面のテラスについてのみ行われていて、ステップについての研究は少ない。この節ではグラファイトのステップでの電子状態についての理論計算を紹介する¹⁰⁾。

図2は第一原理計算によって得られたグラファイト・ステップのバンド構造である。このバンド構造は2次元グラファイトのバンド構造を1次元に投影した構造、す

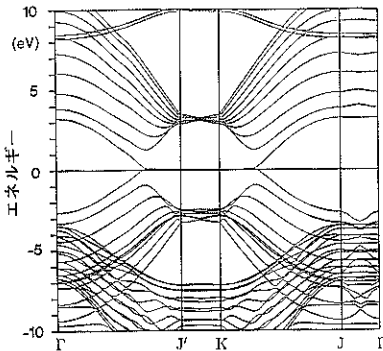


図2 計算したグラファイト・ステップのバンド構造¹⁰⁾
エネルギーの原点はフェルミ・エネルギー。J'およびK点付近のフェルミ・エネルギーのところで分散のなくなるバンドが生じている

なわち、カーボン・ナノチューブのバンド構造とよく似ている¹¹⁾。その理由は、グラファイト・ステップが2次元グラファイト・シートに切れ目を入れたものに対して、カーボン・ナノチューブはそれを丸めて円筒状にしたものであり、その違いは端があるかないかのみであるからである。ナノチューブの電子状態は、その丸め方に応じて金属になったり半導体になったりすることが特徴であるが、グラファイト・ステップの場合はフェルミ・エネルギーのところにステップ付近に局在した状態が生じることがナノチューブとの大きな違いである。フェルミ・エネルギーに局在状態ができることは、カーボン・ナノチューブ先端のキャップ部分¹²⁾や螺旋に巻いたヘリックスの電子状態¹³⁾にも見られており、何らかの関連があるのではないと思われる。ステップに局在している様子はSTSスペクトルにも如実に現れる。図3は計算したSTSスペクトルである。ステップ付近では局在状態を反映して大きなピークを示すが、テラスに入っていくに従って局在状態の影響は小さくなりグラファイト・テラスの状態に近づいてくる。STSの実験を行えばこのような様子が観察されるものと思われる。

3.4 単原子層グラファイト

— 下地との吸着の様子とモアレ像 —

Ni, Pt, TiCなどの金属表面上にグラファイトを1原子層だけ成長させることができるが、成長した単原子層グラファイトはバルクのグラファイトとは異なる物性を示し興味深い。たとえば、フォノンの実験では、単原子層グラファイトはバルクに比べてソフト化しており、その原因として下地からグラファイト層への電子の移動があげられていた¹⁴⁾。一方、光電子分光の実験からは π バンドの分散が大きく変わること、下地からの電子の移動量はかなり少ないことなどが知られていた¹⁵⁾。また、

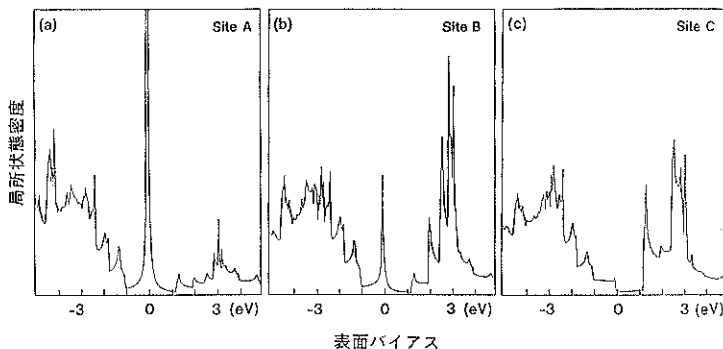


図3 計算したグラファイト・ステップのSTSスペクトル¹⁰⁾
左の図はステップの位置でのSTSスペクトル。右にいくにしたがってテラスに入る。フェルミ・エネルギーでのピークがステップ付近に局在している様子がわかる

STMの実験からは下地とグラファイト層の格子が不整合であることを反映してモアレ像が観測されている¹⁶⁾。これらの矛盾する実験結果を統一的に説明するためにこの系の電子状態を第一原理計算により詳細に調べた結果、つぎのようなことがわかった¹⁷⁾。すなわち、グラファイト層と下地との間には、従来考えられていたような電荷の移動はなく、化学結合が生じている。このため、光電子分光で見られているようなバンド分散の変化が起こる。また、フォノンのソフト化は、下地との電荷移動で起こるのではなく、化学結合により下地との結合が強くなった結果、逆にグラファイト層内の結合力が弱まるために生ずる。すなわち、電荷の移動なしに、フォノンのソフト化を説明する機構である。このようにして計算結果から実験事実を矛盾なく説明する描像が得られた。

さらに、STM像の計算を行うと図4のようなモアレ像が得られ、実験をよく説明する¹⁸⁾。計算から、このようなモアレ像がSTMで見える条件として、STM探針と表面との距離が重要であることがわかった。STMで見える像は通常、探針の位置にあまり依存しないが、モアレ像の場合には探針・表面間の距離に敏感に依存し、探針を表面に近づけすぎると見えなくなる。このことは逆に、モアレ像が見えることで実験から探針・表面間の距離についての情報が得られることを示している。

3.5 その他

そのほかグラファイト表面に関することでさまざまな

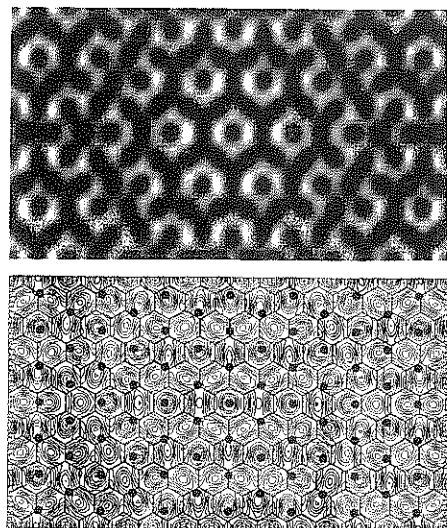


図4 計算したTiC(111)表面上の単原子層グラファイトのSTM像¹⁸⁾

下図の等高線図で、蜂の巣格子はグラファイトの格子、黒丸はTiC(111)の原子位置である。モアレ像が見える

面白い事実が見つかった。たとえば、グラファイトのSTM実験では数ナノメートルもの大きな凹凸が観測されている。この原因としてグラファイトのフェルミ・エネルギーでの波動関数の特殊性¹⁹⁾や探針を押しつけることによる表面の弾性変形^{20,21)}などがあげられている。また、空気中の実験のみで見られることから、表面の汚れの影響をあげる説もあるが、最終的な決着はまだついていない。また、グラファイトの層間にアルカリ金属や分子などを挿入したグラファイト層間化合物(GIC)の表面でのSTM像も観測されており、特に、第1ステージの場合には表面最外層のグラファイトの単純な像ではなく、2層目の挿入物質の影響が現れた超構造が観測されており興味深い²²⁾。これに対する理論計算は今のところなく、今後の課題である。さらに、グラファイト表面は不活性なことからSTMだけでなく原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)でもよく観察されている。それに対する理論シミュレーションも行われており、AFM像における原子尺度の分解能がどのようなメカニズムで得られるのかについても議論されている²³⁾。

4. 遷移金属ダイカルコゲナイド表面の理論計算

4.1 STM像 — 2層目が見えているか? —

遷移金属ダイカルコゲナイド(MX₂)は、金属層(M)の両側をカルコゲン層(X)が挟んでできたX-M-Xのサンドイッチを単位として、それを積み重ねた構造をしている。サンドイッチ内の結合は強いが、サンドイッチ間の結合はファンデアワールス的でありかなり弱い。その電子状態は、遷移金属の種類を変えると、バンドに詰まる電子の数に変化し、半導体になったり金属になったりする。金属の場合には低次元系に特有なCDW転移が見られ、実際にSTMで電荷密度の波が観測されている²⁴⁾。また、NbSe₂では超伝導が起こり、その磁場中の渦糸構造がSTMやSTSで詳細に調べられている²⁵⁾。

半導体物質の場合にはCDWや超伝導は起こらず、STMで見ると面内の結晶構造を反映したきれいな三角格子の像が得られるが、これは実は表面第2層目の遷移金属の像ではないかという説がある^{26,27)}。その理由は、まず、面内の構造はカルコゲン層・遷移金属層ともに三角格子をなしており、対称性だけからではどちらの層が見えているのか区別がつかないことである。また、STMでは通常、表面最外層の像が見えると思われているが、Mattheissのバンド計算²⁸⁾によると、遷移金属ダイカルコゲナイドのフェルミ・エネルギー付近の波動関数は遷移金属のd軌道からなるという結果が得られており、d軌道が真空領域に張り出して遷移金属が見えてい

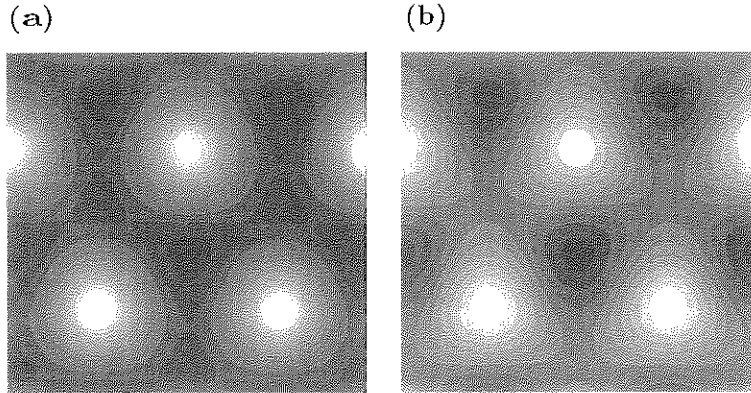


図5 計算した MoS_2 表面のSTM像³²⁾

(a) 丸いピークの価電子帯および (b) 三角形のピークの伝導帯の像
両方とも表面最外層のSが見えている。伝導帯の像の最も暗いところが2層目のMoの位置である

るのではないかという議論である。しかし、最近の自己無撞着なバンド計算によると²⁹⁾、遷移金属の d 軌道とカルコゲンの p 軌道は混成しており、フェルミ・エネルギー付近の波動関数にカルコゲンの軌道もある程度混ざっているという結果が得られている。そこで、STM像のピークはカルコゲンの像であり、遷移金属の像もSTM像の鞍点部分に見えているという解釈もなされている²⁷⁾。一方、クラスターを用いたLCAO基底による計算ではSTM像のピークは遷移金属の位置であるという結果も得られており³⁰⁾、STMで見えている像がどちらの像であるか決着はついていなかった。

この問題に決着をつけるためには波動関数の真空領域での裾の部分を正確に求める必要があるが、LCAO法では原子軌道を基底関数として用いるため、裾の記述はあまり正確ではない。通常の表面の場合は波動関数の主成分が表面最外層にあるため、LCAOによる計算でも定性的に間違った結果がでることはなく像の解釈には問題ないが、遷移金属ダイカルコゲナイドの場合のように波動関数の主成分は2層目にあり、その表面での減衰の早さと1層目の波動関数の成分の大きさとの競合によってSTM像が決まるというような微妙な問題の場合には、定量的に精密な計算が必要である。そのためには平面波基底によるバンド計算が最も正確であるが、これまで遷移金属ダイカルコゲナイドについてはそのような計算はなされていなかった。その理由は、遷移金属の d 軌道のように原子に強く局在した軌道を取り扱うためには非常に多くの平面波を用いなければならず、計算規模が膨大になってしまうからである。ところが、最近、Vanderbiltによって³¹⁾比較的少ない平面波を用いて局在した軌道を取り扱う方法が開発されたので、それを用いて MoS_2 表面

の電子状態の計算を行った³²⁾。

計算したSTM像を図5に示す。これを見るとSTMで見えている像は価電子帯・伝導帯ともに表面最外層のカルコゲンの像であることがわかる。ピークの形は価電子帯と伝導帯とで異なり、それぞれ、円形および三角形になっている。これはカルコゲンの軌道の主成分が価電子帯では p_z 軌道、伝導帯では p_{xy} 軌道からなるためである。この違いは実験でも観測されている²⁷⁾。しかし、実験の解釈では伝導帯の像の鞍点は2層目の遷移金属の像と思われていたが、理論計算によると遷移金属の位置は最も暗く、鞍点が生ずるのはカルコゲンの p_{xy} 軌道のためであることが明らかになった。以上の結果は、 MoS_2 表面について行われた計算結果であるが、 MoSe_2 やその他の半導体の遷移金属ダイカルコゲナイド表面についてもその電子状態がかなり似ていることから、同様な結果が得られるものと思われる。

4.2 モアレ像の起源

MoS_2 表面上の SnSe_2 や MoSe_2 のように遷移金属ダイカルコゲナイド基板上に異種の遷移金属ダイカルコゲナイド薄膜を成長させた表面のSTMでは格子定数の違いを反映してモアレ像が観測されている³³⁾。ここで不思議なことは、遷移金属ダイカルコゲナイドは MX_2 サンドイッチ間の相互作用が非常に弱いにもかかわらず、基板上にサンドイッチを3層成長させた表面でもモアレ像が観測されていることである。STMでは表面付近の電子状態を反映した像が見られるものと思われており、この場合のように合計9層も下の層の格子定数の違いがSTM像に現れることはかなりの驚きである。このような像が生ずる原因としては二つ考えられる。ひとつには、成長層の格子は歪まず、格子定数の違いの影響が成

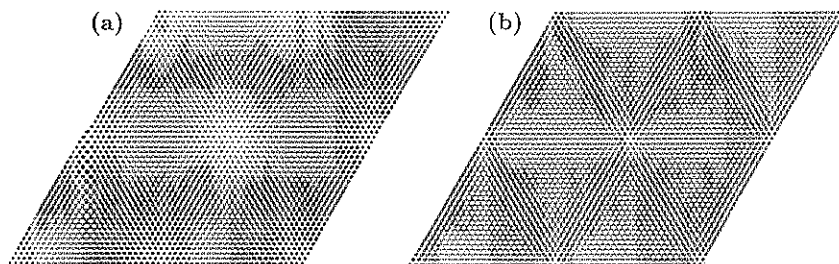


図6 計算で求めた $\text{MoSe}_2/\text{MoS}_2$ 表面の原子構造。白丸・黒丸はそれぞれ、 MoSe_2 成長膜・ MoS_2 基板の原子位置

(a) 格子緩和させる前と (b) させた後の原子位置。

格子緩和させると、2種類の格子の単純な重ね合わせによるモアレとは異なり、車輪のスポーク状の鋭い構造になる

長層の中を伝播して最外層の電子状態に伝わるという、純粋に電子状態の立場に立つものである。もう一つは、基板の影響による成長層の格子歪みが最外層まで伝わり STM 像に現れるというものである。いずれの場合にしても、遷移金属ダイカルコゲナイドが層状物質であることを考えると、9層も薄膜を成長させた表面でモアレ像が観測されることを説明するとは一見思えない。モアレ像の起源を明らかにすることは理論的に大いに興味がある。そこで、まずは前者の格子歪を考えない純粋に電子状態の立場から調べてみる³²⁾。

このような系を第一原理計算でまじめに取り扱ううえでの問題は、単位胞が非常に大きいために計算規模が膨大になってしまい、現在的大型計算機でも計算が不可能であることである。そこで、ここではつぎのような比較的簡単な計算からモアレ像を定性的に調べることにした。すなわち、 MoS_2 のサンドイッチ4層からなる薄膜を考え、その最下層のサンドイッチを格子不整合な下地と見なし、上の3層に対して面に平行方向に動かしていろいろな位置でのバンド計算を行う。そのときの最上層の電子状態の変化を調べるによりモアレ変調の振幅を評価するというものである。計算の結果、意外なことに、最上層の局所状態密度はフェルミ・エネルギー付近で約40%も変調することが得られ、モアレ像が生ずることがわかった。このように層状物質にもかかわらず、9層もの間を基板の影響が伝播する原因は、この系のフェルミ・エネルギー付近の波動関数の特殊性である。普通、層状物質のバンド分散は面に垂直な方向には小さいが、この系の場合、フェルミ・エネルギーでの波動関数のみは面に垂直方向に比較的大きな分散をもっている。このため、面に垂直な方向の影響がフェルミ・エネルギー付近では伝わりやすい。このことは、この表面の AFM ではモアレ像が観測されていないことを説明する。すなわち、 MX_2 は面間の結合が弱く、その凝集機構は2次元的

であるが、フェルミ・エネルギー付近の波動関数のみは特殊で、3次元的であるためにモアレ像が生ずるわけである。

以上のように純粋に電子状態の立場から、モアレ像が生ずることを説明できたが、それだけで実際に見えているモアレ像の特徴を完全に説明できるわけではない。実験で観測されているモアレ像は自転車のスポークのようかなり鋭い構造をしており³³⁾、そのような特徴は電子状態の立場のみからでは説明できない。そこで、格子不整合による格子歪の効果を考える必要がある。面内にバネモデル、面間は Lennard-Jones ポテンシャルを仮定した簡単なモデルを用いて³⁴⁾、 $\text{MoSe}_2/\text{MoS}_2$ 系のエネルギー的に安定な原子構造を求めると図6のようなスポーク状の構造になる。また、対称性を考慮せずに計算すると三角形の頂点で渦を巻いた構造が安定になる。このような特徴は STM で観測されている特徴と一致することから、実際になんらかの格子歪が起っているものと思われる。しかし、STM 像は原子構造の単なる重ね合わせではなく電子状態の像であるから、このような原子構造からどのようにしてモアレ像が生ずるかを説明しなければならないが、現在のところその機構はわかっていない。AFM ではモアレ像が観測されないことから、格子歪は微小であり、それが何らかの機構で拡大されて電子状態に反映されるものと思われる。

5. おわりに

層状物質表面の最近の理論計算をグラフィットと遷移金属ダイカルコゲナイドについて STM の研究を中心に紹介した。一般に、層状物質は2次元性が強いために単原子層の近似が良いと思われていたが、STM などでは逆に、モアレ像が見えるなど面間の相互作用の影響が強く現れ、3次元的な特徴が本質的であることがわかってきた。今後の理論的な課題としては層状物質の CDW や

超伝導，層状物質上の吸着系や表面上および中の欠陥の研究^{35,36)}などに興味をもたれる。なお，本稿で紹介した理論計算の一部は塚田 捷，一色信之，山内 淳氏との共同研究によるものである。

文 献

- 1) R. Wiesendanger and D. Anselmetti : "STM on Layered Materials" in Scanning Tunneling Microscopy I, ed. by H. -J. Güntherodt and R. Wiesendanger, Springer Series in Surface Sciences 20 (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1994) p. 131.
- 2) 教科書としては，J. Callaway and N. H. March : Solid State Phys. **38**, 135 (1984) ; "密度汎関数法とその応用 — 分子・クラスターの電子状態 —"，里子允敏，大西 穰平 著，菅野 晁 監修 (講談社サイエンスフィック，1994)。
- 3) 最近のレビューとしては，M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos : Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- 4) J. Tersoff and D. R. Hamann : Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983) ; Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- 5) M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki and H. Kageshima : Surf. Sci. Rep. **13**, 265 (1991).
- 6) K. Kobayashi and M. Tsukada : Phys. Rev. **38**, 8566 (1988).
- 7) D. Tománek and S. G. Louie : Phys. Rev. B **37**, 8327 (1988).
- 8) K. Kobayashi and M. Tsukada : J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 2238 (1989).
- 9) N. Isshiki, K. Kobayashi and M. Tsukada : Surf. Sci. **238**, L439 (1990).
- 10) K. Kobayashi : Phys. Rev. B **48**, 1757 (1993).
- 11) J. W. Mintmire, B. I. Dunlap and C. T. White : Phys. Rev. Lett. **68**, 631 (1992) ; N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama : Phys. Rev. Lett. **68**, 1579 (1992) ; R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus : Appl. Phys. Lett. **60**, 2204 (1992).
- 12) R. Tamura and M. Tsukada : Phys. Rev. B **49**, 7697 (1994).
- 13) K. Akagi, R. Tamura, M. Tsukada, S. Itoh and S. Ihara : Phys. Rev. Lett. **74**, 2307 (1995).
- 14) T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa and C. Oshima : Phys. Rev. Lett. **64**, 768 (1990) ; Phys. Rev. **B42**, 11469 (1990).
- 15) A. Nagashima, K. Nuka, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima and S. Otani : Surf. Sci. **291**, 93 (1993).
- 16) H. Itoh, T. Ichinose, C. Oshima and T. Ichinokawa : Surf. Sci. **254**, L437 (1991).
- 17) K. Kobayashi and M. Tsukada : Phys. Rev. B **49**, 7660 (1994).
- 18) K. Kobayashi : Phys. Rev. **B50**, 4749 (1994).
- 19) J. Tersoff : Phys. Rev. Lett. **57**, 440 (1986).
- 20) J. M. Soler, A. M. Baro, N. Garcia and H. Rohrer : Phys. Rev. Lett. **57**, 444 (1986).
- 21) H. J. Mamin, E. Ganz, D. W. Abraham, R. E. Thomson and J. Clarke : Phys. Rev. **B34**, 9015 (1986).
- 22) S. P. Kelty and C. M. Lieber : Phys. Rev. B **40**, 5856 (1989).
- 23) N. Sasaki and M. Tsukada : J. J. Appl. Phys. **34**, 3319 (1995).
- 24) R. V. Coleman, B. Giambattista, P. K. Hansma, A. Johnson, W. W. McNairy and C. G. Slough : Adv. Phys. **37**, 559 (1988).
- 25) H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, Jr. and J. V. Waszczak : Phys. Rev. Lett. **62**, 214 (1989) ; H. F. Hess, R. B. Robinson and J. V. Waszczak : Phys. Rev. Lett. **64**, 2711 (1990).
- 26) G. W. Stupian and M. S. Leung : Appl. Phys. Lett. **51**, 1560 (1987).
- 27) M. Weimer, J. Kramar, C. Bai and J. D. Baldeschwieler : Phys. Rev. B **37**, 4292 (1988).
- 28) L. F. Mattheiss : Phys. Rev. B **8**, 3719 (1973).
- 29) R. Coehoorn, C. Haas, J. Dijkstra, C. J. F. Flipse, R. A. de Groot and A. Wold : Phys. Rev. B **35**, 6195 (1987).
- 30) T. R. Coley, W. A. Goddard III and J. D. Baldeschwieler : J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 470 (1991).
- 31) D. Vanderbilt : Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- 32) K. Kobayashi and J. Yamauchi : Phys. Rev. B **51**, 17085 (1995).
- 33) F. S. Ohuchi, B. A. Parkinson, K. Ueno and A. Koma : J. Appl. Phys. **68**, 2168 (1990) ; B. A. Parkinson, F. S. Ohuchi, K. Ueno and A. Koma : Appl. Phys. Lett. **58**, 472 (1991).
- 34) C. Itoh, T. Miyazaki, K. Aizawa, H. Aoki and M. Okazaki : J. Phys. C **21**, 4527 (1988).
- 35) R. M. Feenstra, J. M. Woodall and G. D. Pettit : Phys. Rev. Lett. **71**, 1176 (1993) ; J. F. Zheng, X. Liu, N. Newman, E. R. Weber, D. F. Ogletree and M. Salmeron : Phys. Rev. Lett. **72**, 1176 (1994).
- 36) S. N. Magonov, H. -J. Cantow and M. -H. Whangbo : Surf. Sci. **318**, L1175 (1994).