

薄膜フォトカソード用の再利用可能な基板としてのグラフェン GRAPHENE AS REUSABLE SUBSTRATE FOR THIN FILM PHOTOCATHODES

郭磊^{#, A)}, 山口尚登^{B)}, 山本将博^{C)}, 松井文彦^{D)}, Gaoxue Wang^{B)}, Fangze Liu^{B)}, Ping Yang^{B)}, Enrique R. Batista^{B)},
Nathan A. Moody^{B)}, 高嶋圭史^{A)}, 加藤政博^{B), D), A)}
Lei Guo^{#, A)}, Hisato Yamaguchi^{B)}, Masahiro Yamamoto^{C)}, Fumihiko Matsui^{D)}, Gaoxue Wang^{B)}, Fangze Liu^{B)}, Ping
Yang^{B)}, Enrique R. Batista^{B)}, Nathan A. Moody^{B)}, Yoshifumi Takashima^{A)} and Masahiro Katoh^{E), D), A)}

^{A)} Nagoya University Synchrotron radiation Research center (NUSR)

^{B)} Sigma Division, Los Alamos National Laboratory (LANL)

^{C)} Accelerator Division 6, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

^{D)} UVSOR Facility, Institute for Molecular Science (IMS)

^{E)} Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University

Abstract

Photocathodes that are capable of generating high-performance electron beams are one of the most important devices in an advanced accelerator and electron microscopes. In particular, bialkali photocathodes, such as cesium potassium antimonide (CsK_2Sb) is of interest because it can generate a high-brightness electron beam using a high-power green laser. It is known that the quantum efficiency (QE) of these photocathodes is affected severely by their substrates; however, reusability of the substrates is not well known. In this study, we use graphene, silicon (Si), and molybdenum (Mo) substrates to evaluate the effects of substrates on the QE of redeposited CsK_2Sb photocathodes after thermal cleanings. We found the QE of CsK_2Sb photocathodes redeposited on a graphene substrate after a thermal cleaning at 500 °C remained largely unchanged. On the other hand, the QE of redeposited photocathodes on Si and Mo substrates after thermal cleaning at the same temperature decreased drastically. We used X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to quantitatively evaluate the residues of photocathodes after thermal cleaning at 400 °C and 500 °C. We found that the Sb, K, and Cs are removed by thermal cleaning at 500 °C for the graphene substrate, but all or the majority of these elements remained on the Si and Mo substrates. The results were consistent with our density functional theory (DFT) calculations for the case of Si, which we investigated. Furthermore, our angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) on graphene indicated that its intrinsic electronic structure is preserved after photocathode deposition and thermal cleaning at 500 °C. Hence, we attributed the difference in amount of photocathode residue to the unique dangling-bond-free surface of inert graphene. Our results provide a foundation for graphene-based reusable substrates for high-QE semiconductor photocathodes.

1. はじめに

フォトカソードに用いられる材料としては、化学的に安定な金属から半導体薄膜まで様々なものが用いられている。例えば、そのうちの一種である NEA(Negative Electron Affinity)-GaAs カソードは、QE 高く、スピン偏極が可能で、赤色光でも励起が可能など優れた特性を持つ。しかし、実用的な動作には極高真空($<10^{-9}\text{Pa}$)が必要で、かつ NEA 表面が化学的に不安定などの問題がありその応用は限られている[1-4]。一方、Cu や Mg などの金属カソードは耐久性が高いが、QE は 10⁻⁴%程度と低く、かつ紫外光での電子励起が必要であるため、大きな平均ビーム電流が必要とされる電子加速器の運転に必要なビームの発生は難しい[5]。

バイアルカリ薄膜フォトカソードは、1950年代に発見されて以来、放射線検出器や撮像管の感光材料として広く利用されてきた[6,7]。特にセシウム-カリウム-アンチモン(CsK_2Sb)は、最高性能のバイアルカ

リフォトカソードの一つであり、緑色レーザー(532 nm)で10%を超えるQEが達成されている[8-12]。また、DC電子銃で60 mAという記録的な高ビーム電流における1/e寿命が30時間という比較的長い時間も達成されている[10]。

CsK_2Sb フォトカソードの成膜は、真空環境でSb, KとCsの蒸着により行われ、ガラスをはじめ、金属や半導体などさまざまな材料が基板として用いられてきた。基板の結晶度[6,9]、表面状態(汚染、粗さ、面方位)[6,13-17]、および不純物の種類[18]がQEに影響を及ぼすことがよく知られている一方、それらの基板はフォトカソードが一度蒸着されると、薄膜の成膜に適した表面が失われるため、再利用ができなかった。もし再利用可能な基板が存在すれば、フォトカソードの交換のために真空を破って、その後再度超高真空に引くという多くの時間を有する過程を省くことができるようになり、加速器システムや電子顕微鏡の運転における時間ロスを劇的に軽減できる。

[#]l.guo@nusr.nagoya-u.ac.jp

真空スーツケースを使用してフォトカソードを他の場所から輸送することで、システムの真空を破ることを防ぐこともできるのだが、輸送プロセスで高い歩留まりを達成することは一般的に容易ではない。

本研究では、再利用可能な基板としてのグラフェンの評価を行うため、グラフェン、シリコン(Si)、およびモリブデン(Mo)基板を用い、その上にCsK₂Sbフォトカソードを成膜した。具体的には、上記の基板上にフォトカソードを蒸着し、それらの光電流値を測定してQEを得た。また、同じ基板を加熱洗浄し、フォトカソードを再蒸着することにより、同じ基板を5回再利用した。グラフェン、Si、MoのQE評価後に、X線光電子分光法(XPS)と角度分解光電子分光法(ARPES)を用い、基板の表面元素組成とグラフェンの結晶状態を分析した。さらには、密度汎関数理論(DFT)計算を行い、三種の基板で加熱洗浄による効果が異なる原因の解明を試みた。

2. カソードの成膜と量子効率の評価

CsK₂Sbフォトカソードの蒸着についての詳細な実験セットアップは、参考文献8に記載されている。概要としては、ベース圧力 1.0×10^{-8} Paの真空チャンバー内でSb、KおよびCsソースを順次に熱蒸着することによって作製された。最初にSbを約10 nmの厚さまで蒸着し、続いて約60 nmのKを蒸着、最後に約120 nmのCsを蒸着した。KとCsの厚みは、成膜中に532 nmの緑色レーザーで測定した飽和QEの値によって推定した。

単結晶 Si(100)と多結晶 Mo 基板の面積の半分をグラフェンでコーティングし、コーティングの効果を評価できるようにした(Fig. 1の挿入図)。我々の用いたグラフェンは、化学気相成長(CVD)[19]によって生成されたものであるため、大部分は単層領域が占めるが、少々が多層領域[20]も存在する。Si および Mo 基板へのグラフェン転写には、広く使われているポリマー支持法を使用した[21]。グラフェンの劣化を防ぐため、コーティングされた Si および Mo 基板はフッ化水素(HF)で洗浄しなかった[22]。

新規基板と再利用基板上にCsK₂Sbを蒸着し、QEを測定した具体的な実験手順は以下のとおりである。基板は、フォトカソード蒸着の前に通常通り500~600°Cで1時間加熱洗浄した。次に、半分グラフェンでコーティングされたSiまたはMo新規基板上にCsK₂Sbを蒸着し、それらのQEを532 nm緑レーザーを用いて測定した。フォトカソードの光電流を効率的に測定するため、-100~-200 Vのバイアス電圧を掛けた。レーザーのスポットサイズは0.5 mm²で、出力は0.6 mWとした。得られた光電流値は20 μA程度で、我々のQE測定システムでの光電流の分解能10 nAを大きく上回っていた。

新規基板上のフォトカソードのQEを評価した後に、意図的にフォトカソードを空気に晒し、真空に戻して再蒸着を行った(上記の手順を繰り返した)。再利用の際の再現性を確認するため、2-3枚の各種基板で

それぞれ5回蒸着を繰り返した。

Figure 1は、新規および再利用されたグラフェン、SiおよびMo基板上に蒸着されたフォトカソードの緑色光(532 nm)でのQEを示している。Siは原子的に平坦な基板として選び、Moは加速器施設などで実用されている基板として選択した。新規基板上のフォトカソードのQEの誤差は5つの試料の標準偏差として計算し、再利用基板上のフォトカソードのQEの誤差は2-3枚の各種基板でそれぞれ5回蒸着した結果の標準偏差として計算した。

以下、得られた実験結果について説明する。新規グラフェン/Siおよびグラフェン/Mo基板上に成膜されたフォトカソードのQEは、それぞれ6.8および7.0%であり、そのばらつきは比較的小さかった。再利用された基板上に蒸着したフォトカソードのQEも、ほとんど変化せず(再利用されたグラフェン/Siおよびグラフェン/Mo基板でそれぞれ6.2および6.1%)、ばらつきも比較的に小さいままであった。

一方、SiおよびMo基板では、再利用された基板上に蒸着したフォトカソードのQEは大幅に減少し(SiとMo基板でそれぞれ5.2~1.2%および4.6~0.9%)、ばらつきも大幅に増加した。これは、再利用されたSiおよびMo基板上のフォトカソードのQEが低下するだけでなく、カソードの質のばらつきも大きくなることを示している。

我々の先行研究で、グラフェン基板上のフォトカソードのQEがSiおよびMo上のものよりも高くなることについて報告してあるので興味がある方は参照

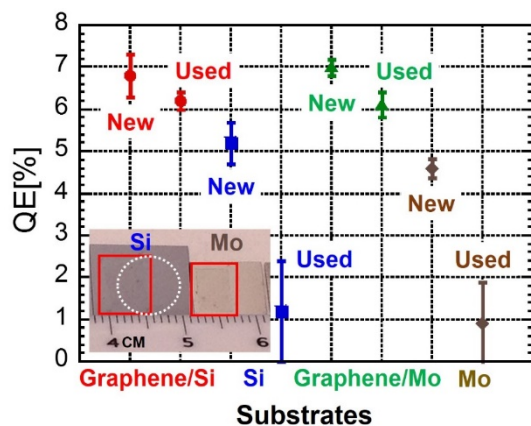


Figure 1: The QE values of the CsK₂Sb photocathode on new and reused substrates of graphene, Si (100), and Mo substrates. Red, blue, green, and brown filled marks are for the graphene/Si, Si, graphene/Mo, and Mo substrates, respectively. Data points for new and reused substrates are labeled. QE was measured at 532 nm. The inset is a photograph of typical half graphene-coated Si and Mo substrates used in this study. The regions inside the red rectangle indicate the graphene coatings. The white dotted circle indicates the evaporation region of the CsK₂Sb. The scale of the ruler is in centimeters (cm).

願いたい[13]。新規Si(100)およびMo基板上的のフォトカソードのQEは、以前の報告と一致していることからこの実験で得られたカソードの質は以前のもので変わらず高いものであることが分かる(HF洗浄なしのSi基板)[8,18]。以上の結果から、グラフェンがCsK₂Sb薄膜フォトカソード用の再利用可能な基板として非常に優れていること、反対にSiとMoは適切ではないことが分かった。

3. XPS と ARPES による表面分析

XPSおよびARPESを用い、再利用されたグラフェン、SiおよびMo基板に成膜されたフォトカソードのQEの違いの原因を探った。XPSとARPES測定は、分子科学研究所 (IMS)の極端紫外光研究施設(UVSOR)のビームラインBL6Uで行った[23,24]。5回フォトカソードの成膜を繰り返した基板を、400°Cと500°Cで加熱洗浄し、その後XPSで表面の元素組成を分析した。XPSの感度分解能は、0.1原子パーセント以上である。また、組成分析後にグラフェンの結晶状態を確認するため、ARPESを用いてグラフェンのバンド構造を分析した。

3.1 基板表面の組成分析とグラフェンの結晶状態

Figure 2は、400°Cおよび500°Cでの加熱洗浄後のグラフェン、SiおよびMo基板のXPS(hν =350eV)分析結果である。光電子の放出角度は90°、試料深さ約0.5~1 nmの領域を分析した。解析にはCasaXPSソフトウェアを用い、シャリー法でバックグラウンドを

差し引いた後、ドニアク-スンジック関数によってスペクトルにフィッティングをかけた。

400°Cでの加熱洗浄後のグラフェン基板では、Cs 4dの小さなピークのみが観察され、~96eVの結合エネルギーを持つSb 4p、および~295eVと~298eVの結合エネルギーを持つK 2pのピークは観察されなかった。~101、~97.5と~97eVの結合エネルギーのピークは、それぞれベースSi基板の酸化Si 2pおよび非酸化Si 2pの1/2と3/2のピークである[25]。Sb 4pのピーク(~96eV)は非酸化Si 2pのピークと重なるが、Sb 4pの1/2と3/2間の結合エネルギー差[26]を考慮すると、Sb 4pピークではないと判断できる。Figure 2(b)を見ると、~97eV付近にある二つのピーク間のエネルギー差は0.6eVであり、Si 2pの1/2と3/2のエネルギー差と一致している。一方、同じく400°Cで加熱洗浄したSiとMo基板には、SiでK 2pと、MoでK 2p、Sb 4pのピークが観測された。

500°Cで加熱洗浄したグラフェン基板で得られた結果は、驚くべきものであった。小さなCs 4dのピーク信号さえ無くなってしまったのである(検出限界は0.1原子%以上)。すなわち、500°Cの加熱洗浄を実施することで、400°Cでは残っていたわずかなCsさえも除去されることが分かった。なお、非酸化Si 2pと比較して減少したようにみえるが、これは単純に1/2と3/2のピーク強度が400°Cでの加熱洗浄後のもの測定場所の違いによるものであると推測できる。測定したSi基板の自然酸化物の厚みは1~2 nmであると予想されるが、これは測定できる深さに近い値であ

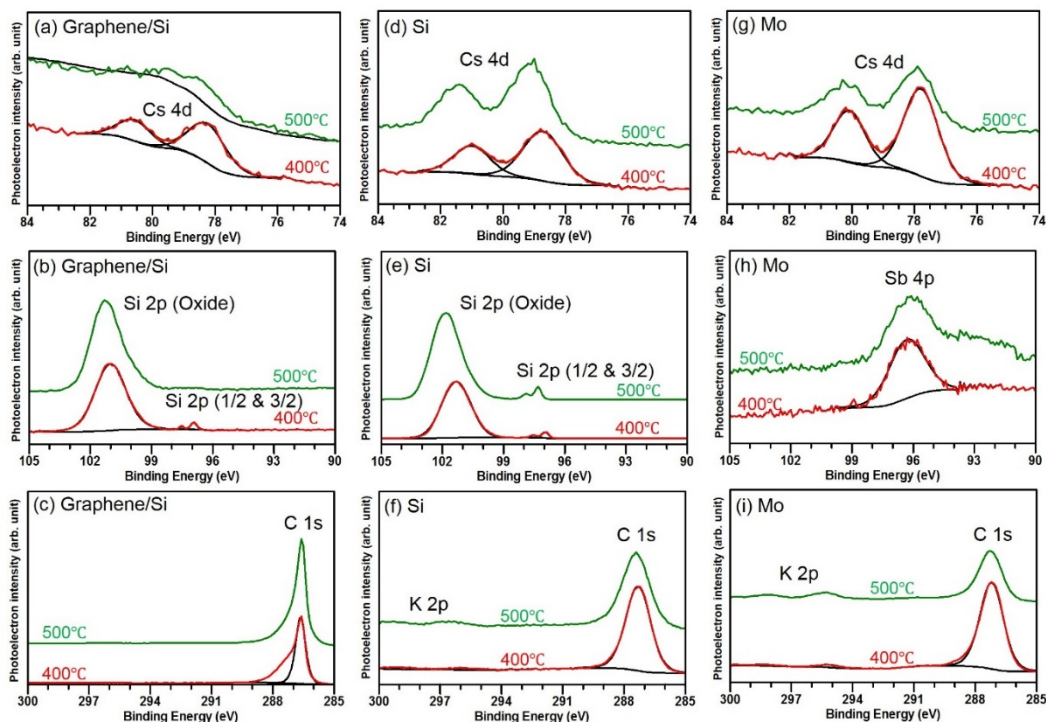


Figure 2: The XPS results of Cs 4d, Si 2p, Sb 4p, K 2p, and C 1s peaks for the graphene/Si, Si, and Mo substrates after thermal cleaning of CsK₂Sb photocathodes. Red and green lines indicate thermal cleaning temperatures of 400 °C and 500 °C, respectively.

Table 1: The Atomic % of Si, C, Sb, K, Cs, and Mo on Graphene/Si, Si, and Mo Substrates after Thermal Cleaning of Photocathodes at 400 °C and 500 °C without Oxygen Content

Substrate	Cleaning temperatures [°C]	Si	C	Sb	K	Cs	Mo
Graphene/Si	400	22.8	75.2	0	0	2.0	NA
Graphene/Si	500	19.8	80.2	0	0	0	NA
Si	400	70.1	25.9	0	1.3	2.7	NA
Si	500	76.9	18.9	0	1.4	2.8	NA
Mo	400	NA	27.8	2.2	7.3	3.0	59.7
Mo	500	NA	22.9	1.7	7.5	2.9	65.0

る。よって、測定場所による自然酸化膜の厚さのわずかなばらつきにより、このような結果が得られたと考えられる。Figure 2(e)の400°Cと500°Cで加熱洗浄後の酸化Si 2pに対する非酸化Si 2pの1/2と3/2の相対ピーク強度の違いも同様に説明できると考えられる。一方、500°Cの加熱洗浄後でも、Si基板ではCsとKの残留物が、Mo基板ではCs、K、Sbがすべての残留物が確認された。Table 1は、400°Cおよび500°Cでの加熱洗浄後のグラフェン/Si、SiおよびMo基板の上のSi、C、Sb、K、CsとMoの組成比を示している。組成比は酸素を除外しているため、絶対値ではなく相対値である。バックグラウンドのばらつきを抑えるため、O 1sの結合エネルギー(532 eV)より小さな光子エネルギーを使用した。別途、580 eVの光子エネルギーを用いたO 1sの測定も行い、測定した試料間でその量に変化がないことを確認した。この結果は、各試料におけるO 1sの大部分がSi基板の上の自然酸化由来であることを示唆している。以上、XPSで得られた結果は、グラフェンが再利用可能な基板に適しているというQEの評価結果と整合性が取れている。

なお、SiおよびMo基板の幅広いC 1sスペクトル(それぞれFig. 2(f)および(i))は炭化水素汚染と見られ、グラフェン/Si基板の鋭いC 1sピーク(Fig. 2(c))はグラフェンのsp²結合と考えられる。400°Cでの加熱洗浄後のグラフェン/Si基板(Fig. 2(c))を見ると、C 1sスペクトルの高いエネルギー側に炭化水素汚染由来の部分も含まれているが、同じ温度での加熱洗浄後のSiおよびMo基板の上の量に比べ、明らかに少ない。すなわち、Sb、Cs、Kに加えて、炭化水素汚染に関しても、SiとMo基板と比較してグラフェンの方が加熱洗浄の効果が高いことを示している。

蒸着と加熱洗浄を繰り返した後のグラフェンの損傷状況の評価するため、ARPESを行った。グラフェン特有の放物線バンド分散が明瞭に観察されている。このARPES結果では、フォトカソードの蒸着と

500°Cでの加熱洗浄の後でも、グラフェンがほぼ無傷のままであることが確認できた[23,24]。

3.2 DFT シミュレーション

我々は、密度汎関数理論(density functional theory, DFT)を用いて、三種の基板で加熱洗浄による効果が異なる原因の解明を試みた。具体的にはCs、KとSbの吸着原子のグラフェン、Si(100)および酸化Si(100)表面への結合エネルギーを計算し、結合強度を評価した。酸化Si(100)は、Si上の自然酸化物SiO₂の単純化されたケースを考えた。Mo基板が多結晶であり、DFTがそのような電子状態を予測することは一般的に困難であるため、Moの計算は行わなかった。得られた結果では、グラフェンへの吸着原子の結合強度が、Siおよび酸化Siのそれと比べ小さく、XPSの実験結果との高い整合性を示した。

我々の計算は、DFTとprojector augmented wave method(PAW法)[27]を用い、Vienna ab initio Simulation Package(VASP)[28]ソフトウェアで行った。Perdew–Burke–Ernzerhof(PBE)の一般化勾配近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)[29]の汎関数を利用し、交換相互作用と相関相互作用(電子の相関)を表した。周期境界条件によるレプリカ間の相互作用を排除するため、基板表面に垂直方向に真空ギャップがある断片モデルが採用された。グラフェン、Si(100)および酸化Si(100)上の吸着原子の結合強度は、

$E_b = E_{\text{substrate+adatom}} - (E_{\text{substrate}} + E_{\text{adatom}})$ として定義した。ここで、 $E_{\text{substrate+adatom}}$ 、 $E_{\text{substrate}}$ および E_{adatom} はそれぞれ全体エネルギー、基板エネルギーおよび吸着原子エネルギーを表す。負の結合エネルギーは、吸着原子が基板に吸着することを示す。蒸着実験では自然酸化膜があるSi(100)を使用したため、計算ではSi基板表面に再構築されたSi(100)×1構造とその酸化表面と考え、モデル化した。酸化Si基板の原子構造を得るため、ab-initio分子動力学(ab-

Table 2: Calculated Binding Energies of Cs, K, and Sb Adatoms on Graphene, Si (100), and Oxidized Si (100) Substrates

Binding energy (eV)	Graphene	Si (100) Site 1	Si (100) Site 2	Oxidized Si (100)
Cs	-1.01	-2.49	-2.28	-2.66
K	-0.87	-2.39	-2.22	-2.09
Sb	-0.27	-4.28	-4.43	-0.92

initio molecular dynamics, AIMD)シミュレーションを行った。このアプローチは、先行研究でSiの酸化を研究するために使用されている[30]。AIMDシミュレーションは、Si(100)表面に10個の酸素原子を配置し、500 Kで2 fsのタイムステップで行われた。2 psの構造を使用し、Si上の自然酸化物層をモデル化した。計算された結合エネルギーを表 IIにまとめた。すべてのCs、KとSbの吸着原子は、グラフェンよりSi(100)および酸化Si(100)基板上で、はるかに強い結合エネルギーを示した。定量的に比較すると、Csでは2.3~2.7倍高く、Kでは2.4~2.7倍高い。また、SbではSi(100)で約16倍高く、酸化Si(100)で3.4倍高い。これらの結果は、グラフェン表面がSi(100)と酸化Si(100)表面より、Cs、KとSbの吸着原子に対して不活性であることを示しており、グラフェンにはダンダリングボンドが存在せず、化学的に不活性であることと整合性が取れている。また、CsとKの結合エネルギーがSbと酸化Si(100)の値と比較してはるかに低い結果が得られたが、これは、XPSの実験でSb残留が観察されなかったことと整合性がある(Fig. 2(e)、Table 1)。

我々はSb、K、Csの順で三元素を蒸着してフォトカソードを成膜したが、この計算結果によると、蒸着手法(共蒸着など)によらず同じ結論が導き出されるのではないかと推測できる。

4. まとめ

本研究では、グラフェン、SiおよびMo基板のCsK₂Sbフォトカソード蒸着基板としての再利用性を調べた。結果、グラフェンは再利用可能な基板として非常に優れていることが示唆された。具体的には、グラフェン基板上では加熱洗浄することで、最小限の劣化で再現性良いQEが繰り返し得られた。一方、SiおよびMo基板のQEは加熱洗浄後もQEの劣化が著しかった。XPSで基板のフォトカソードの蒸着元素を定量的に評価したところ、グラフェン基板上では500°Cでの加熱によるSb、K、Cs全てが検出感度以下に除去されていた。一方、SiとMoでは、500°Cでの加熱後も残留物が確認された。これらの結果は、グラフェン基板が簡易な加熱洗浄で再利用できることを示している。また、この結果は計算結果によっても裏付けされた。具体的には、カソードの蒸着元素とグラフェンとSiそれぞれの結合エネルギーをDFT計算で求めたところ、グラフェンとの結合エネルギーがSiの場合と比較して低かった。これは、グラフェンの表面にはダンダリングボンドがないため、SiやMoより化学的に不活性であるためと考えられる。ARPESの分析結果では、グラフェンがカソード蒸着と加熱洗浄プロセスを繰り返した後も高い結晶度を保っていることが示された。この成果により、先端的な加速器および電子顕微鏡などにおいて、真空を破らずに高性能フォトカソードを繰り返

返し蒸着できる基板が存在することが示唆された。

謝辞

本研究は、日米科学協力事業「高エネルギー物理分野」の助成を受けた。

参考文献

- [1] D. Dowell *et al.*, in Particle Accelerator Conference, 1993, Proceedings of the 1993 (Particle Accelerator Conference, Washington, DC, 1993), Vol. 4, pp. 2967-2969 vol.2964.
- [2] D. H. Dowell *et al.*, in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 356 (2), 167-176 (1995).
- [3] A. di Bona *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 385 (3), 385-390 (1997).
- [4] P. Michelato, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 393 (1-3), 455-459 (1997).
- [5] K. L. Jensen *et al.*, Journal of Applied Physics 102 (7), 074902 (2007).
- [6] A. H. Sommer, Photoemissive Materials (Krieger, New York, 1968).
- [7] W. H. Carrot, J. Phys. Chem. Solids 26, 191 (1965).
- [8] L. Guo *et al.*, Prog. Theor. Exp. Phys., 033G01 (2017).
- [9] I. Bazarova *et al.*, Appl. Phys. Lett. 98, 224101 (2011).
- [10] B. Dunham *et al.*, Appl. Phys. Lett. 102, 034105 (2013).
- [11] S. Schubert *et al.*, APL Materials 1, 032119 (2013).
- [12] T. Vecchione *et al.*, Appl. Phys. Lett. 99, 034103 (2011).
- [13] H. Yamaguchi *et al.*, Phys. Status Solidi A 216, 1900501 (2019).
- [14] V. Suller and Ch. Petit-Jean-Genaz, European Particle Accelerator Conference II, 1459 (1994).
- [15] M. Ruiz-Oses *et al.*, APL Materials 2, 121101 (2014).
- [16] S. Schubert *et al.*, J. Appl. Phys. 120, 035303 (2016).
- [17] H. Yamaguchi *et al.*, Advanced Materials Interfaces 5, 1800249 (2018).
- [18] L. Guo and M. Katoh, Phys. Rev. Accel. Beams 22, 033401 (2019).
- [19] H. Yamaguchi *et al.*, Nature Partner Journals (npj) 2D Materials and Applications 1, 12 (2017).
- [20] A. Reina *et al.*, Z. F. Liu, and J. Kong, J. Phys. Chem. C 112, 17741 (2008).
- [21] X. Li *et al.*, Science 324, 1312 (2009).
- [22] N. A. Nebogatikova *et al.*, Nanotechnologies in Russia 9, 51 (2014).
- [23] H. Yamane *et al.*, Rev. Sci. Instrum. 90, 093102 (2019).
- [24] F. Matsui *et al.*, J. Physical Soc. Japan 88, 114704 (2019).
- [25] F. J. Himpsel *et al.*, Phys. Rev. B 38, 6084 (1988).
- [26] J. A. Bearden and A. F. Burr, Rev. Mod. Phys. 39, 125 (1967).
- [27] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).
- [28] G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6, 15 (1996).
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [30] L. C. Ciacchi and M. C. Payne, Physical Review Letters 95, 196101 (2005).