

## Исследование взаимодействий поверхностных состояний меди с переходными металлами и цезием

© Д.В. Чудинов\*, С.Е. Кулькова\*,\*\*, И.Ю. Смолин\*\*

\* Томский государственный университет,  
634050 Томск, Россия

\*\* Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,  
634021 Томск, Россия

E-mail: kulkova@ms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2002 г.)

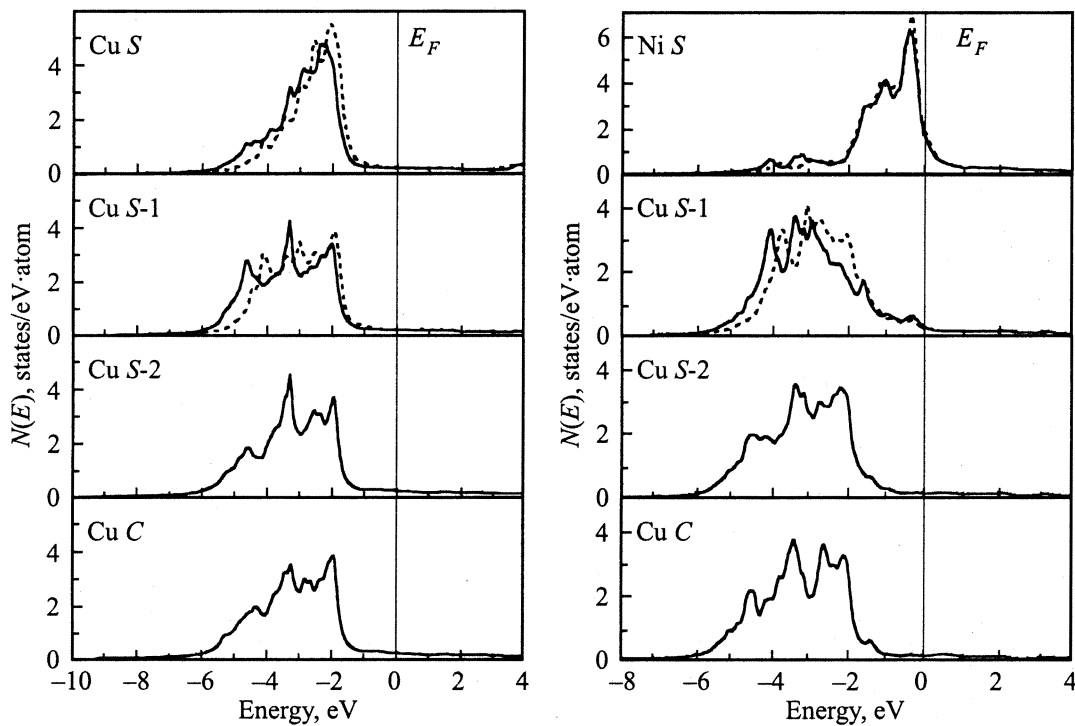
Полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн исследуется поверхностная электронная структура тонких пленок меди с монослоями Co, Ni и Cs. Анализируются локальные плотности электронных состояний, распределение зарядовой плотности в слоях, электронные энергетические спектры. Обсуждается влияние адсорбатов на электронные свойства поверхности Cu(001) и работу выхода. Получено удовлетворительное согласие с имеющимися экспериментальными данными.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-16336а).

Электронная структура и двумерный магнетизм поверхностей границ раздела и тонких пленок переходных металлов остаются предметом интенсивных теоретических исследований в последние два десятилетия. Этот интерес обусловлен прежде всего возможными технологическими приложениями. Известно, что если поверхностный слой формируется магнитными металлами, то с понижением размерности усиливается магнитный момент на поверхности по сравнению с объемом [1–5]. Большое число работ (см., например, [6–10] и ссылки там) было посвящено исследованию магнитных свойств слоев переходных металлов на инертных подложках, которые позволяют контролировать условия роста пленок [6–12]. Было показано, что Fe, Co, Ni являются ферромагнитными на поверхности с моментами, сравнимыми с моментами объемных материалов, тогда как Cr и Mn образуют антиферромагнитные слои. Процессы, происходящие на поверхности (особенно при взаимодействии с различными адсорбатами), имеют довольно сложную природу. Наблюдается реконструкция поверхности, причем механизмы такой реконструкции остаются невыясненными даже в хорошо изученных системах, таких как медь или золото. На поверхности меди возможны, например, образования упорядоченных поверхностных сплавов MnCu/Cu(001) или NiCu/Cu(001) [7,11–13]; такие же процессы наблюдаются и на подложках из переходных металлов NiMn/Ni(001), MnCo/Co(001) и др. [14–16]. Ab initio расчеты электронной структуры позволяют не только получить достаточно корректную информацию о структурных, магнитных, электронных свойствах таких систем, но и сделать вывод о наиболее вероятной конфигурации реконструированной поверхности. Изменение работы выхода  $\phi$  в многослойных системах, состоящих из слоев переходных металлов или переходных металлов на инертной подложке, находится

в пределах нескольких электрон-вольт; существеннее изменяется работа выхода, если на подложку нанесены слои щелочных металлов, которые адсорбируются послойно и обладают высокой подвижностью на поверхности.

Изучение электронных свойств таких систем продолжает привлекать внимание исследователей [17–24]. Для установления причин значительного понижения работы выхода прежде всего необходимо изучить характер распределения электронов адсорбата и их взаимодействие с поверхностными состояниями подложки. Известно, что при низких концентрациях цезия (приблизительно до 0.3 монослоя (ML) Cs) работа выхода резко понижается, достигая минимума, затем она незначительно повышается и выходит на фиксированное значение [24]. Кроме того, при комнатной температуре можно напылить на поверхности металлов или полупроводников не более одного монослоя цезия, поскольку теплота адсорбции очень мала и атомы второго слоя обладают малым временем жизни на поверхности. В связи с этим наибольший интерес представляет исследование процессов на поверхности при низких концентрациях покрытия. Такие расчеты, как правило, проводятся с использованием модели желе для адсорбата [22,23]. В другом подходе адсорбат моделируется (как и подложка) атомными слоями [20,21,24,25]. В этом случае труднее моделировать области низких концентраций адсорбатов, поскольку необходимо рассчитывать огромные суперячейки, что требует большой вычислительной работы. С другой стороны, именно данный подход способен выделить взаимодействия, ответственные за образование связи адсорбат–подложка, и предпочтительность тех или иных положений адсорбата на подложке [24,25]. В настоящей работе исследуется взаимодействие поверхностных состояний меди с адслоями кобальта, никеля и цезия.



**Рис. 1.** Локальные плотности электронных состояний для релаксированных семислойных пленок Cu(001) и одного монослоя Ni/Cu(001). Символы *C* и *S* обозначают центральный и поверхностный слои, а *S-1* и *S-2* показывают положение слоя относительно поверхности. Штриховой линией показаны ПЭС для нерелаксированных пленок.

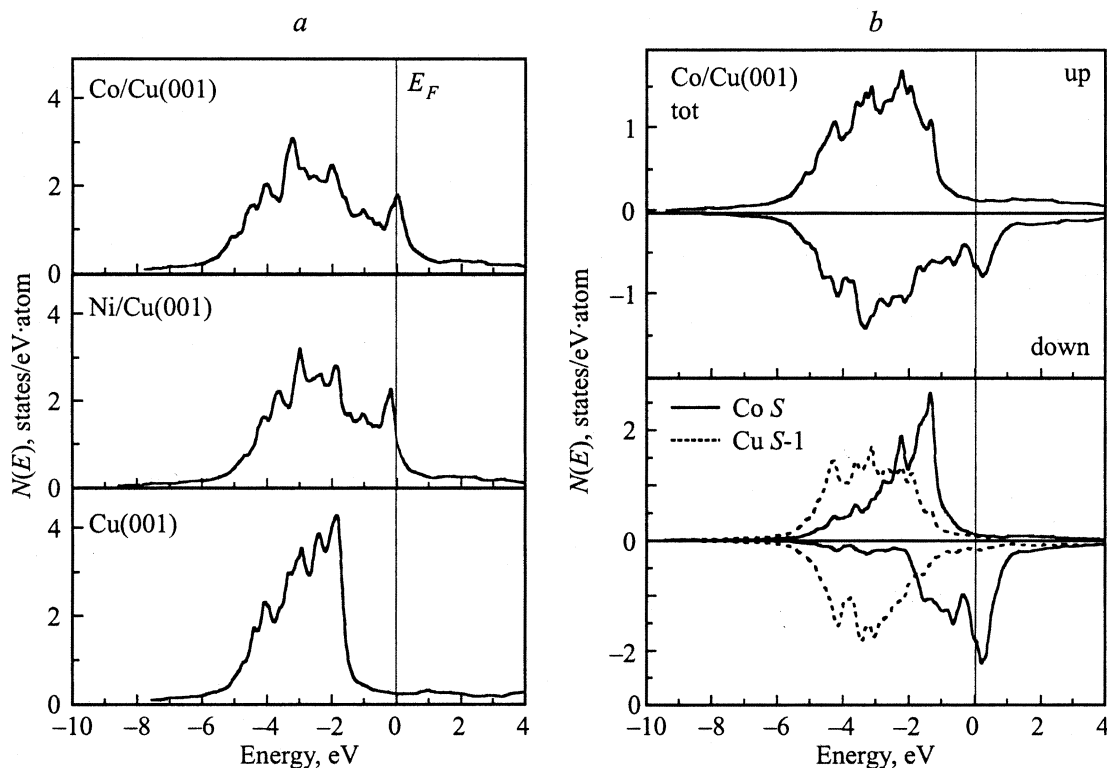
## 1. Метод расчета

Электронная структура тонких пленок меди с монослоями Ni, Co и Cs рассчитывалась спин-поляризованным полнопотенциальным линейным методом присоединенных плоских волн (ПП ЛППВ) [26] с использованием приближения локальной спиновой плотности (LSDA) для обменно-корреляционного потенциала. Поверхность (001) моделировалась пяти–девятислойными пленками, периодически повторяющимися в направлении, перпендикулярном поверхности, и разделенными промежутками вакуума. При этом толщина слоя вакуума выбиралась таким образом, чтобы исключить взаимодействие атомов на поверхностях пленок. Как показали расчеты, толщина слоя вакуума должна быть не менее двух параметров решетки объемного материала в случае Co или Ni на поверхности и три–четыре параметра решетки для Cs. Разложение кристаллического потенциала и зарядовой плотности внутри muffin-tin-сфер ограничивалось значением  $l_{\max} = 10$ . Несферические вклады в зарядовую плотность и потенциал внутри сфер учитывались до  $l_{\max} = 4$ . В межсферной области были включены плоские волны с векторами до  $K_{\max} = 4 \text{ а.у.}^{-1}$ . Потенциал в межсферной области представлялся в виде разложения в ряд Фурье; суммирование по векторам обратной решетки ограничивалось  $G_{\max} = 12$ . Самосогласование проводилось по 15 и 21k-точке и считалось достигнутым, если изменение полной энергии не превышало  $10^{-4} \text{ Ry}$ .

Расчитанный теоретический параметр ГЦК-решетки меди  $3.55 \text{ \AA}$  находится в хорошем согласии с [6], но он несколько меньше, чем экспериментальный ( $3.61 \text{ \AA}$ ). Два внутренних слоя фиксировались при тех же значениях межслоевого расстояния, что и в обратном материале  $d_0$ . Расстояния между другими слоями оптимизировались с помощью динамики Ньютона. Работа выхода поверхности определялась как разность значений потенциала в середине вакуумного промежутка и энергии Ферми.

## 2. Результаты и обсуждение

Результаты расчета локальных плотностей электронных состояний (ПЭС) для релаксированной семислойной пленки меди и Ni/Cu(001) представлены на рис. 1. Как и в работе [6], было получено, что уже пятислойная пленка хорошо воспроизводит поверхностную структуру и электронные характеристики меди. Небольшая отрицательная релаксация ( $\Delta d_{ij}/d_0$ , где  $\Delta d_{ij}$  — расстояние между слоями  $i$  и  $j$ ) для первого межслоевого расстояния (т.е. расстояния между поверхностными и подповерхностными слоями), равная  $-3.3\%$ , удовлетворительно согласуется со значением  $-3.1\%$ , полученным в [6], но превышает экспериментальное значение  $-2.4\%$  [27]. Значение работы выхода равно  $4.75 \text{ eV}$  ( $4.83 \text{ eV}$  [6]), что удовлетворительно согласуется с экспериментом ( $\phi = 4.59\text{--}4.77 \text{ eV}$  [28–30]). В случае 1 ML Ni на пятислойной пленке меди появляется дополнительный пик

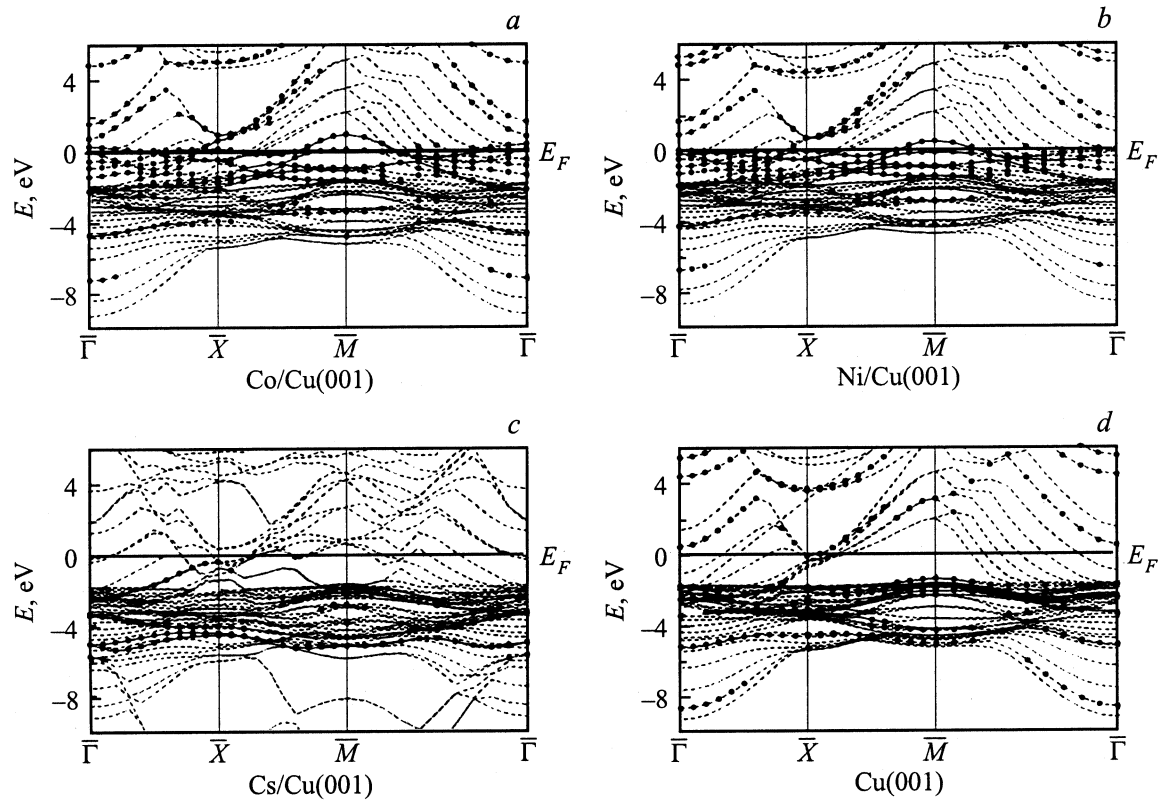


**Рис. 2.** Изменение полных ПЭС в зависимости от адсорбата (*a*) и магнитного состояния пленки (*b*). Здесь же представлены спиновые ПЭС для поверхностного и подповерхностного атомов в системе Co/Cu(001).

вблизи уровня Ферми  $E_F$ , который обусловлен вкладом никеля, а при добавлении Co  $E_F$  попадает точно в пик ПЭС (рис. 2, *a*), что может служить указанием структурной нестабильности такой системы. Для 1 ML Ni/Cu(001) было получено достаточно большое отрицательное значение релаксации:  $\Delta d_{12}/d_0 = -12.5\%$ , которое удовлетворительно согласуется с результатом  $-9.6\%$ , найденным из расчета для 30-слойной системы, и со значением  $-10\%$ , полученным в работе [31]. Отметим, что значение релаксации очень чувствительно к параметру решетки в плоскости. Как показали наши расчеты, в случае парамагнитных монослоев никеля и кобальта на медной подложке работа выхода изменяется незначительно и достигает 5.13 и 5.30 eV соответственно в Ni/Cu и Co/Cu. Последний результат также находится в согласии со значением 5.31 eV, приведенным в [6]. Спин-поляризованный расчет для Co/Cu(001) показал предпочтительность формирования ферромагнитного слоя Co на поверхности с магнитным моментом, равным  $1.77\mu_B$  ( $1.71\mu_B$  — расчет [6],  $1.77 \pm 0.1\mu_B$  — эксперимент [32]). В этом случае поверхностный магнитный момент лишь незначительно превышает значение магнитного момента для объемного ГПУ Co ( $1.56\mu_B$ ). Адсорбция кобальта приводит к небольшой поляризации подложки, которая очень быстро затухает в глубь пленки. Значение магнитного момента для меди на границе раздела положительно и равно  $0.019\mu_B$  ( $0.024\mu_B$  [6]). Наблюдается осцилляция магнитного момента, но она

выражена гораздо меньше, чем, например, в сплавах титана с кобальтом или железом в [33,34]. Локальные ПЭС для магнитного Co/Cu(001) приведены на рис. 2, *b*. В этом случае расщепление состояний с разными спинами приводит к смещению резкого максимума на кривой  $N(E)$  в сторону низких энергий ( $-1.4$  eV) для направления спина по намагниченности (эти состояния являются полностью заполненными), тогда как состояния в случае противоположного направления спина частично свободны и сдвигаются за энергию Ферми, так что центр тяжести  $d$ -зоны расположен при энергии 0.3 eV. Состояния подповерхностного слоя практически не изменяются по сравнению с полученными при парамагнитном расчете. Выигрыш в полной энергии для магнитного состояния составляет лишь 0.67 eV. Работа выхода понижается на 0.13 eV и хорошо согласуется со значением 5.16 eV из [6]. Известно, что магнитный момент никеля составляет величину порядка  $0.3-0.6\mu_B$  [11]. В этом случае электронная структура и работа выхода отличаются незначительно от результатов, полученных в парамагнитном расчете.

На рис. 3 приведены кривые дисперсии для трех рассмотренных систем, рассчитанные вдоль симметричных направлений двумерной зоны Бриллюэна (ЗБ). Результаты указывают на появление поверхностных состояний (ПС), обусловленных кобальтом и никелем вблизи уровня Ферми, тогда как ПС меди становится



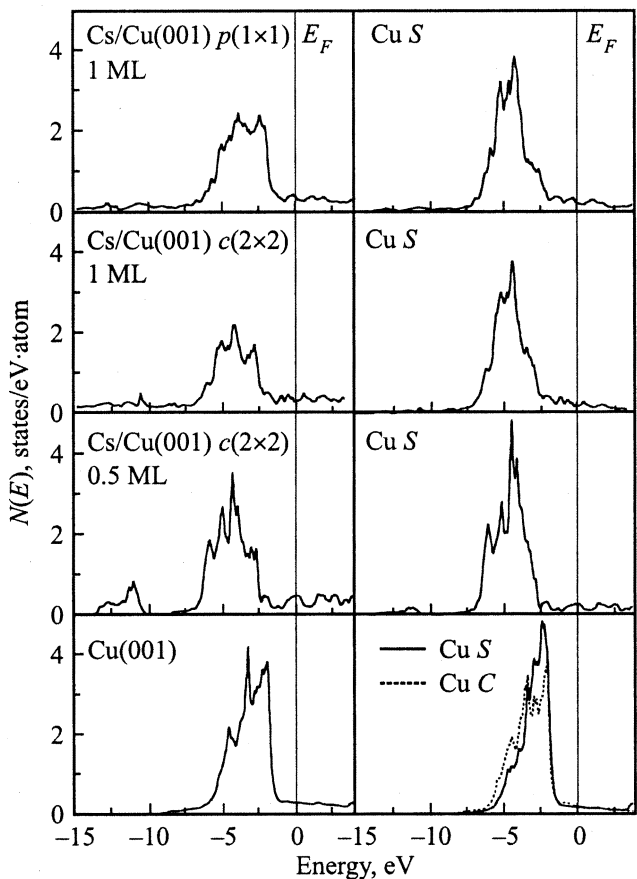
**Рис. 3.** Кривые дисперсии  $E(k)$  для одного монослоя Co, Ni и Cs на Cu(001) (a–c) и для Cu(001) (d). Поверхностные состояния, к которым относятся состояния с локализацией свыше 80% в поверхностном, подповерхностном слоях и в вакууме, обозначены темными кружками.

меньше; более того, они смещаются в сторону низких энергий. Можно было бы провести классификацию ПС по схеме Шокли–Тамма, часто использующуюся в таких случаях, но эта классификация слишком упрощенная и не описывает все состояния, поскольку схема базируется на простых одномерных моделях. Для каждого ПС были определены степень локализации и орбитальный состав, что является полезным при анализе взаимодействий этих состояний подложки с адсорбатами. Такие таблицы занимают много места и поэтому не приводятся. Отметим, что в основном все ПС имеют симметрию  $d$ -типа и только немногие из них содержат примесь  $s$ - и  $p$ -орбиталей. Кроме того, имеется сильная  $d$ - $d$ -гибридизация состояний в случае формирования монослоев переходных металлов на медной подложке.

При формировании поверхностных сплавов CuNi/Cu(001), CuMn/Cu(001) или NiMn/Ni(001), которые были найдены энергетически более предпочтительными по сравнению с монослоями металлов на подложках Cu или Ni [7,11,14,15], также наблюдается изменение работы выхода лишь на доли электрон-вольта. При изучении титановых сплавов с Fe, Co и Ni [34] мы показали, что значения работы выхода близки к значениям, полученным для соответствующих поверхностей чистых металлов, т.е. работа выхода зависит существенно от характеристик поверхностного

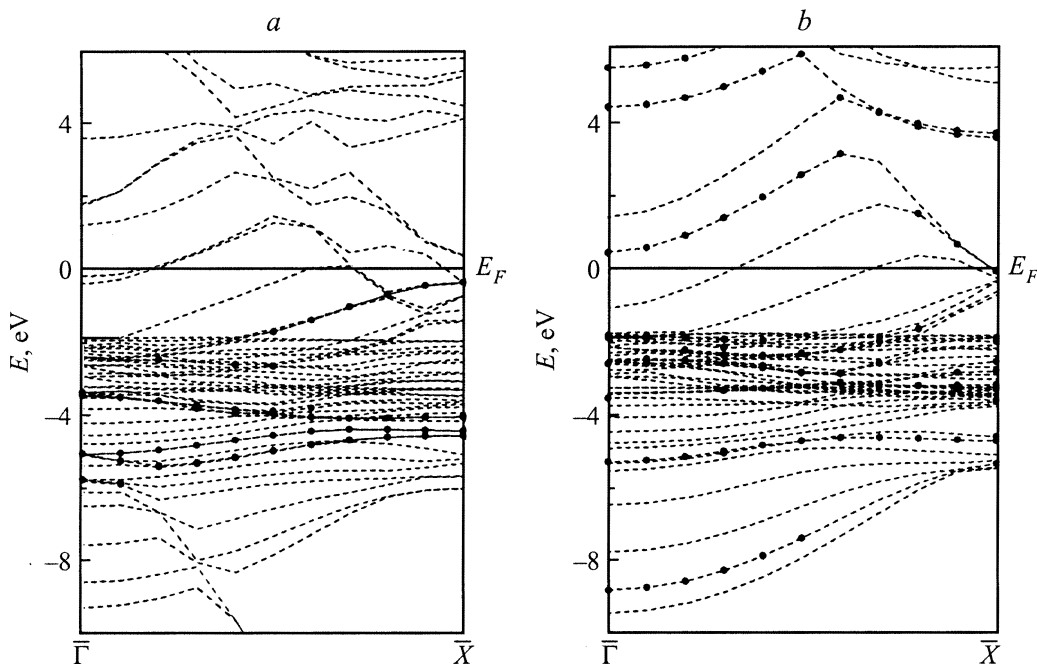
слоя, чем от состава других слоев. Такая же картина, полученная в рамках модели желе [23], наблюдается и при адсорбции щелочных металлов, например Cs, на подложках переходных и благородных металлов.

В настоящей работе мы попытались описать Cs так же, как Ni и Co (см. выше), а именно дополнительным атомным слоем. При этом было проведено несколько расчетов как структуры  $p(1 \times 1)$ , так и структуры  $c(2 \times 2)$  для того, чтобы понизить концентрацию адсорбата. Рассмотрение адсорбции в структурах  $c(2 \times 2)$  и  $p(1 \times 1)$  не приводит к существенным изменениям в электронных характеристиках, но уменьшает в последнем случае вычислительную работу. Эволюция полных и локальных ПЭС в этом случае представлена на рис. 4. Несмотря на то что ПЭС Cs достаточно равномерно распределена по всему интервалу энергий, наибольший вклад цезия вносит лишь вблизи дна  $d$ -зоны меди и уровня Ферми. Фактически состояния от  $-8$  eV и приблизительно до  $-25$  eV (полностью они не приведены на рис. 4) обусловлены вкладами Cs. Изменения в локальных ПЭС поверхностного атома меди выражены более существенно, чем в модели желе [23], в частности центр тяжести зоны сдвигается от энергии Ферми, но в целом результаты находятся в хорошем согласии с полученными в [23]. Анализ парциальных ПЭС цезия,

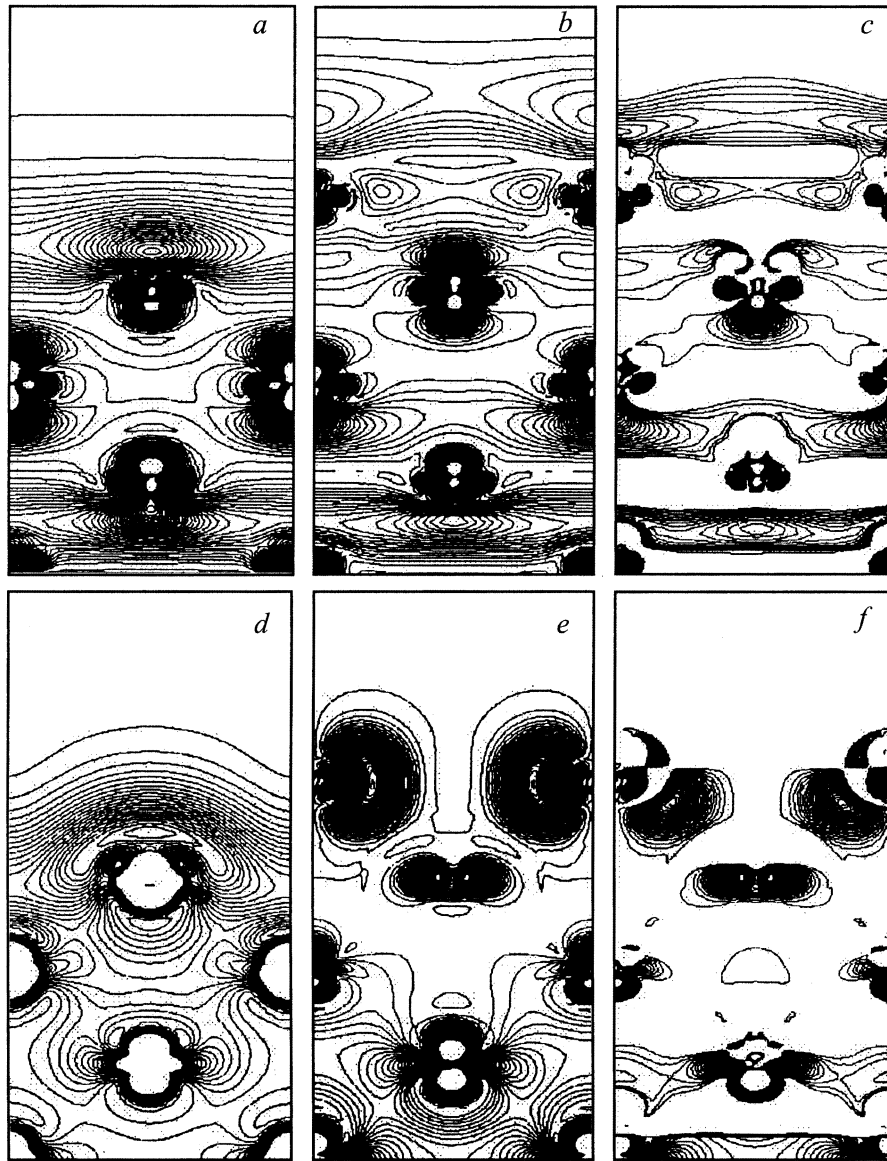


**Рис. 4.** Эволюция полных и локальных ПЭС при адсорбции цезия. Справа внизу пунктиром показана локальная ПЭС центрального атома меди.

поверхностного и подповерхностного атомов меди показывает, что взаимодействие адсорбата с подложкой имеет локальный характер и зависит от геометрии адсорбата [24,25], т.е. от его расположения относительно атомов подложки. Очевидно, что большим изменениям подвергнутся прежде всего поверхностные состояния меди, расположенные вблизи энергии Ферми. Напомним, что в случае Cu *d*-зона практически полностью заполнена. Мы относим к ПС только те состояния, волновые функции которых локализованы в поверхностном, подповерхностном слоях и в вакууме, причем плотность вероятности локализации волновой функции свыше 80%. Наличие резкого пика, смещенного к вершине *d*-зоны, по сравнению с ПЭС объемного материала связывают с сильно локализованными таммовскими состояниями, расположенными в интервале  $-(2.0-3.0)$  eV. В спектрах фотоэмиссии отмечается существенное ослабление острого максимума у верхней границы *d*-зоны при хемосорбции различных адсорбатов на поверхности Cu(001) [35], причем это ослабление не зависит от энергии фотонов и природы адсорбата и данный эффект объясняется свойствами лишь самой подложки. ПС при хемосорбции смещаются из-за образования связи с хемосорбированными частицами. Например, вблизи уровня Ферми в точке  $\bar{\Gamma}$  ЗБ располагается состояние с почти параболической зоной (рис. 5, *b*). Оно является поверхностным в [23]; в нашем расчете это состояние будет поверхностным, если мы используем более слабый критерий (менее 75%). На рис. 6, *a* приведено контурное распределение зарядовой плотности данного



**Рис. 5.** Кривые дисперсии  $E(k)$  вдоль  $\Delta$ -направления ЗБ для Cs/Cu(001) (*a*) и Cu(001) (*b*).



**Рис. 6.** Контурное распределение зарядовой плотности для ПС, расположенных вблизи уровня Ферми в точках  $\bar{\Gamma}$  (*a, b*) и  $\bar{X}$  (*d, e*) в Cu(001) и Cs/Cu(001), а также разница плотностей валентных электронов в двух системах для тех же точек ЗБ (*c* и *f* соответственно).

состояния. Как утверждают авторы [23], именно это состояние (с симметрией  $dz^2$ ) является доминирующим при взаимодействии с цезием. В нашей схеме данное состояние не является чистым  $dz^2$ -состоянием, имеется примесь  $s$ - и  $pz$ -орбиталей. При хемосорбции электроны цезия начинают постепенно взаимодействовать с ПС вблизи энергии Ферми, что приводит к их заполнению и смещению от  $E_F$ , а также к появлению других состояний с параболическим законом дисперсии ниже энергии Ферми, обусловленных Cs. В то же время нельзя не отметить ПС вблизи точки  $\bar{X}$ , которые не показаны в [23]. Эти состояния расположены значительно ближе к уровню Ферми, чем рассмотренное выше состояние в точке  $\bar{\Gamma}$  ЗБ. Зарядовая плотность состояния в точке

$\bar{X}$  приведена на рис. 6, *d*. Это состояние имеет более сложный орбитальный состав ( $dx^2$  и  $px + py$ ) и при взаимодействии с цезием смещается от уровня Ферми. В этом же энергетическом интервале и около  $-17$  eV наблюдается появление серии ПС, обусловленных Cs (рис. 5, *a*). С состояниями вблизи точки  $\bar{X}$  ЗБ может быть связан небольшой пик на кривой ПЭС в непосредственной близости от  $E_F$  (рис. 4). Кроме того, в меди с одним монослоем цезия полностью отсутствуют ПС выше энергии Ферми.

Некоторые отмеченные особенности могут быть обусловлены разными подходами, используемыми в нашей работе и в [23]. Очевидно, что в нашей модели взаимодействия являются локальными и зависят от поло-

жения адсорбата на подложке. В модели желе более существенные изменения связываются лишь с перераспределением заряда в районе контакта желе–вакуум. Мы же учитываем также изменения ниже дна  $d$ -зоны, в интервале энергий  $-(10-26)$  eV, где появляются состояния, обусловленные цезием. Частично эти состояния показаны на рис. 4, где представлены также полные ПЭС меди с покрытием в 0.5 ML Cs. Связь цезия и меди определяется сильно гибридными состояниями  $s-s$  и  $s-d$ -состояниями. Необходимо отметить также появление делокализованных состояний Cs  $p$ -типа вблизи энергии Ферми. На рис. 6,  $c, f$  приведены положительные значения разностей зарядовых плотностей валентных электронов для чистой меди и меди, покрытой цезием, в точках  $\bar{\Gamma}$  и  $\bar{X}$ . Как видно из приведенного рисунка, взаимодействие цезий–медь сильнее выражено для точки  $\bar{X}$ , чем для  $\bar{\Gamma}$ , в отличие от [23]. Анализ полученных результатов показывает, что при адсорбции цезия потенциальный барьер уменьшается и электроны адсорбата достаточно однородно заполняют подложку. С увеличением концентрации цезия доля перенесенного заряда уменьшается и часть заряда остается на стороне адсорбата (см. рис. 6,  $c, f$ ).

Проведенная оценка работы выхода для 1 ML Cs/Cu(001) дает очень резкое уменьшение  $\phi$  по сравнению со значением для чистой меди. В то же время полученное значение  $\phi = 2.83$  eV несколько завышено ( $\phi = 2.07$  eV в эксперименте, в модели желе было получено значение 1.7 eV [23]). Расчеты в структуре  $c(2 \times 2)$  дают еще большие значения: 3.39 и 3.16 eV соответственно для 0.5 и 1 ML цезия, но хорошо воспроизводят результат для чистой меди (4.76 eV). В этом случае использовалась достаточно грубая трехслойная модель пленки. Дальнейшее понижение концентрации до 0.25 ML Cs/Cu(001) не привело к существенному изменению  $\phi$ . Проведенные оценки для адсорбции Cs на девятислойной пленке Au(001) показали понижение работы выхода с 5.48 до 2.19 eV. Работа выхода для Au(001) находится в хорошем согласии как с экспериментом (5.1–5.5 eV), так и со значением 5.39 eV из работы [36]. Авторы [23] получили для Au(001) значение 6.4 eV, превышающее экспериментальное на 1 eV. Последнее связывается авторами с плохим описанием подложки (трехслойная пленка). Но как показали наши исследования для трехслойной пленки Cu(001)  $c(2 \times 2)$  и результаты [6], работа выхода мало изменяется начиная именно с такой пленки. В то же время мы считаем, что толщина пленки, по-видимому, непригодна для корректного описания зависимости работы выхода от концентрации цезия. Кроме того, необходимо определять равновесное положение адсорбата. В нашем расчете положение Cs считалось фиксированным на релаксированной подложке. К сожалению, проведение такого расчета требует значительной вычислительной работы. Отметим, что для Cs/Au(001) полученное нами значение работы выхода (2.19 eV) находится в удовлетворительном согласии с результатом [23] (1.9 eV) и

экспериментом (1.81–2.0 eV [23,37]). В этом случае более легкий цезий не вызывает, по-видимому, сильных изменений межслоевых расстояний.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что пленочная модель достаточно удовлетворительно описывает взаимодействие адсорбат–металл и может применяться даже для таких адсорбатов, как цезий. Расчет показывает значительное понижение работы выхода при хемосорбции цезия на медной подложке (в отличие от кобальта и никеля), хотя само значение  $\phi$  завышено по сравнению с экспериментальным. Знание распределений локальных электронных плотностей и зарядовых плотностей очень полезно при анализе реакционной способности поверхности. Мы выделили состояния, ответственные за взаимодействия адсорбат–металл. Если адсорбатом является переходной металл, то наблюдается сильная  $d-d$ -гибридизация состояний адсорбата и медной подложки (или подложки из переходного металла). В то же время  $s-s$ - и  $s-d$ -гибридизация определяет взаимодействие поверхности меди с цезием. Реактивность поверхности определяется прежде всего локальными взаимодействиями, хотя в случае цезия его состояния достаточно однородно покрывают подложку, поэтому зависимость от места адсорбата менее существенна, чем, например, при взаимодействиях водород–подложка. К сожалению, пленочная модель не позволяет исследовать достаточно низкие концентрации адсорбата. В настоящее время считается, что ионная составляющая в связи, преобладающая для низких концентраций цезия, может быть ответственной за резкое уменьшение работы выхода. Данный вопрос нуждается в дополнительных исследованиях, но очевидно, что, начиная с 0.25 ML Cs на Cu(001) или Au(001), работа выхода практически полностью определяется характеристиками цезия, как и в многослойных структурах из переходных металлов или в сплавах, в которых работа выхода больше зависит от характеристик поверхностного слоя, чем от состава подложки.

## Список литературы

- [1] J. Jepsen, J. Madsen, O.K. Andersen. Phys. Rev. B **26**, 6, 2790 (1982).
- [2] S. Ohnishi, A.J. Freeman, M. Weinert. Phys. Rev. B **28**, 12, 6741 (1983).
- [3] C.L. Fu, A.J. Freeman. Phys. Rev. B **33**, 3, 1755 (1986).
- [4] C.L. Fu, A.J. Freeman. J. Magn. Magn. Mater. **69**, 1, L1 (1987).
- [5] Chun Li, A.J. Freeman, C.L. Fu. J. Magn. Magn. Mater. **75**, 1, 53 (1988).
- [6] R. Pencheva, M. Scheffler. Phys. Rev. B **61**, 3, 2211 (2000).
- [7] M. Eder, J. Hafner, E.G. Moroni. Phys. Rev. B **61**, 17, 11492 (2000).
- [8] P. Scheffer, C. Krembel, M.C. Hanf, G. Gewinner. Surf. Sci. **400**, 1, 95 (1998).
- [9] S. Blugel, P. Dederichs. Europhys. Lett. **9**, 6, 597 (1989).
- [10] S. Blugel. Appl. Phys. A: Mat. Sci. Proc. **63**, 7, 595 (1996).
- [11] D. Spisak, J. Hafner. J. Phys.: Cond. Mater. **12**, 7, L139 (2000).

- [12] M. Wuttig, Y. Gauthier, S. Blugel. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 23, 3619 (1993).
- [13] D. Spisak, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **61**, 6, 4160 (2000).
- [14] O. Rader, W. Gudat, C. Carbone, E. Vescovo, S. Blugel, R. Klassen, W. Eberhard, M. Wuttig, J. Redinger, F.J. Himpsel. *Phys. Rev. B* **55**, 8, 5404 (1997).
- [15] D. Spisak, J. Hafner. *J. Phys.: Cond. Mater.* **11**, 33, 6359 (1999).
- [16] S. Meza-Aguilar, O. Elmouhssine, H. Dreysse, C. Demangeat. *Comp. Mat. Sci.* **17**, 6, 464 (2000).
- [17] H.P. Bonzel. *Surf. Sci.* **43**, 1, 8 (1988).
- [18] P. Soukiassian, R. Riwan, J. Lecante, E. Wimmer, S.R. Chubb, A.J. Freeman. *Phys. Rev. B* **31**, 8, 4911 (1985).
- [19] N.D. Lang, W. Kohn. *Phys. Rev. B* **3**, 4, 1215 (1971).
- [20] E. Wimmer, A.J. Freeman, J.R. Hiskes, A.M. Karo. *Phys. Rev. B* **28**, 6, 3074 (1983).
- [21] S.R. Chubb, E. Wimmer, A.J. Freeman, J.R. Hiskes, A.M. Karo. *Phys. Rev. B* **36**, 8, 4112 (1987).
- [22] Ning Wang, K. Chen, Ding-Sheng Wang. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 25, 2759 (1986).
- [23] Ru-Gian Wu, Ding Sheng Wang. *Phys. Rev. B* **41**, 1, 18 (1990).
- [24] A. Eichler, J. Hafner, G. Kresse. *J. Phys.: Cond. Mater* **8**, 40, 7659 (1996).
- [25] Kim Jai Sam, G. Lee, Y.M. Koo, S.E. Kulkova, D.V. Valujsky. *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 4, 403 (2002).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz. WIEN97. Vienna University of Technology (1997). [Improved and updated Unix version of the origin copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey. *Comp. Phys. Commun.* **59**, 5, 399 (1990)].
- [27] Q.T. Jiang, P. Fenter, T. Gustafsson. *Phys. Rev. B* **44**, 11, 5773 (1991).
- [28] P.O. Gartland, S. Berge, B.J. Slagsvold. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 12, 738 (1972).
- [29] G.A. Hass, R.E. Thomas. *J. Appl. Phys.* **48**, 1, 86 (1977).
- [30] G.G. Tibbets, J.M. Burkstrand, J.C. Tracy. *Phys. Rev. B* **15**, 8, 3652 (1977).
- [31] S.H. Kim, K.S. Lee, H.G. Min, J. Seo, S.C. Hong, T.H. Rho, J.S. Kim. *Phys. Rev. B* **55**, 12, 7904 (1997).
- [32] P. Srivastova, F. Wilhelm, A. Ney, M. Farle, H. Wende, N. Haack, G. Geballos, K. Baberschke. *Phys. Rev. B* **58**, 9, 5701 (1998).
- [33] S.V. Mankovsky, A.A. Ostroukhov, V.M. Floka, V.T. Tcherepin. *Vacuum* **48**, 3, 245 (1997).
- [34] S.E. Kulkova, D.V. Valujsky, Kim Jai Sam, G. Lee, Y.M. Koo. *Phys. Rev. B* **65**, 8, 85410 (2002).
- [35] Теория хемосорбции. Мир, М. (1983). С. 161.
- [36] R. Eibler, H. Erschbaumer, C. Temnitschka, R. Podlucky, A.J. Freeman. *Surf. Sci.* **280**, 5, 398 (1993).
- [37] Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кикоина. Атомиздат, М. (1976). С. 444.