

13,12

Влияние границы раздела металлическая нанопленка—полупроводник на поверхностные свойства нанопленки: система CO—Yb—Si(111)

© М.В. Кузьмин, М.А. Митцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: M.Mittsev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 16 января 2014 г.)

Исследовано влияние границы раздела пленка иттербия нанометровой толщины—монокристаллическая кремниевая подложка на свойства пленок. Показано, что если толщина пленок меньше 10 монослоев, то осцилляции Фриделя (стоячие волны электронной плотности), генерируемые границей раздела, оказывают влияние на работу выхода пленок и скорость адсорбции на их поверхности молекул CO. Молекулы CO в свою очередь модифицируют электронную структуру иттербия при адсорбции на поверхности нанопленок, переводя его из двухвалентного в трехвалентное состояние. Полностью заполненный слой адсорбированных молекул CO состоит из двух фаз. Первая из них — двумерный газ, молекулы которого слабо взаимодействуют между собой, но своими неподеленными электронами образуют донорно-акцепторную связь с 5d-уровнем иттербия, в результате чего этот уровень опускается ниже уровня Ферми и металл переходит в трехвалентное состояние. После заполнения двумерной фазы начинается рост второй (островковой) фазы, в которой молекулы CO связаны между собой горизонтальными π -связями. Формирование этих связей становится возможным в результате заполнения 2 π -состояний в молекулах, происходящего при уплотнении адсорбированного слоя. Рассмотренный двухфазный адсорбированный слой и обуславливает полный переход иттербия в трехвалентное состояние.

1. Введение

В настоящее время имеется довольно много публикаций, в которых описываются результаты исследований свойств структур вида адсорбированный слой молекул—пленка нанометровой толщины—подложка. Были исследованы, в частности, структуры, в которых в качестве адсорбатов использовались молекулы монооксида углерода: CO—Cu—Rh(100) [1], CO—MgO—Mo(100) [2], CO—Pd—стекло [3], CO—Ni—Ru(1000) [4], CO—Pd—Ru(0001) [5], CO—Pt—Ru(0001) [6]. Изучалась также адсорбция на нанопленках и других газов. Так, в работе [6] наряду с адсорбцией CO были получены сведения об адсорбции молекул CO₂ на пленках Ca и CaO, выращенных на подложках Si(100). Адсорбция диоксида углерода на пленках Cu, выращенных на платиновых подложках Pt(111), исследовалась в работе [7]. Изучалась также и адсорбция O₂ и H₂O на нанопленках Ca и CaO [8].

Несмотря на значительный интерес к указанным выше системам, проведенные ранее исследования обошли стороной целый комплекс фундаментальных физических проблем. Так, во всех перечисленных работах, во-первых, отсутствуют данные о зависимости адсорбционных свойств поверхности пленок от их толщины. Во-вторых, в этих работах не изучалось влияние адсорбатов на электронное состояние пленок. Только в одной из работ [3] наблюдалось увеличение сопротивления пленок при адсорбции молекул CO. Однако это увеличение интерпретировалось как следствие создания

адсорбированными молекулами рассеивающих центров на поверхности пленки и полностью игнорировался вопрос о возможном влиянии адсорбата на электронные свойства ее поверхности и объема.

Наконец, в перечисленных работах не исследовалось влияние осцилляций Фриделя, генерируемых границами раздела пленка—подложка и адсорбированный слой—пленка, на свойства структур вида адсорбированный слой—нанопленка—подложка.

Между тем, как показали наши исследования, пренебрежение двумя указанными эффектами, т.е. ролью осцилляций Фриделя, генерируемых границами раздела пленка—подложка [9,10], и влиянием хемосорбированных молекул на электронное состояние пленок [11–15], неправомерно, когда толщина пленок составляет десятки нанометров или менее. Поэтому задачами и целями настоящей работы было восполнить хотя бы частично пробелы проведенных ранее исследований. В ней на основании анализа представленных результатов, а также данных, полученных в наших более ранних работах, предложена качественно новая модель, более полно и детально раскрывающая механизм формирования пленочных структур вида CO—Yb—Si(111).

2. Методика эксперимента

Структуры вида CO—Yb—Si(111), исследовавшиеся в работе, создавались *in situ* при комнатной температуре, при которой образования силицидов иттербия не происходит. Процедура их создания была следующей. Сначала

на поверхность кремния наносилась пленка иттербия необходимой толщины d . Затем в вакуумную камеру напускался монооксид углерода до заданного давления, при этом давлении структура Yb–Si(111) выдерживалась необходимое время. После этого газ откачивался, и производились соответствующие измерения.

Для исследования структур использовались электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), дифракция медленных электронов (ДМЭ), термодесорбционная спектроскопия (ТДС) и метод измерения контактной разности потенциалов, который, как известно, дает возможность измерять разность работ выхода $\Delta\varphi = (\varphi_0 - \varphi)$ чистой поверхности подложки (φ_0) и работы выхода этой же подложки, покрытой чужеродными слоями (φ). Все перечисленные методы были реализованы в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением $4 \cdot 10^{-11}$ Торр.

В качестве подложек в экспериментах использовались монокристаллические кремниевые образцы n -типа (удельное сопротивление $1 \Omega \cdot \text{cm}$). Перед началом экспериментов они прогревались в вакууме сначала при 900 К в течение нескольких часов, а затем производилась их окончательная очистка кратковременными прогревами при 1500–1550 К. Контроль чистоты образцов производился с помощью ЭОС. Для контроля структурного совершенства их поверхности использовался метод ДМЭ. Этот метод показал, что всегда после указанной температурной обработки на поверхности кремния Si(111) формируется сверхструктура 7×7 .

Скорость осаждения иттербия обычно составляла 1 монослой (ML) в минуту. Калибровка потока атомов Yb производилась с помощью метода ТДС по появлению в спектрах характерных для системы Yb–Si(111) особенностей [16]. За 1 ML была принята величина $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, равная концентрации атомов Si на нереконструированной поверхности Si(111)- 1×1 .

Адсорбция газов на поверхность пленок Yb производилась, как правило, при их давлении в вакуумной камере, равном $2 \cdot 10^{-7}$ Торр. Напуск газов в вакуумную камеру осуществлялся с помощью системы напуска, которая имела дифференциальную откачку и перед экспериментами подвергалась тщательной очистке *in situ*. Чистота напускаемых газов контролировалась масс-спектрометром, находившимся в непосредственной близости от исследуемых образцов.

3. Результаты и их обсуждение

В настоящей работе прослеживались и анализировались зависимости двух видов. Первый из них — это зависимости количества адсорбированных молекул CO от их дозы, измеряемой в Лэнгмюрах (L) ($1 \text{ L} = 10^{-6}$ Торр · s), для пленок иттербия различной толщины. При постановке этого вида экспериментов предполагалось, что если граница раздела пленка–подложка оказывает влияние на адсорбционные процессы на границе раздела

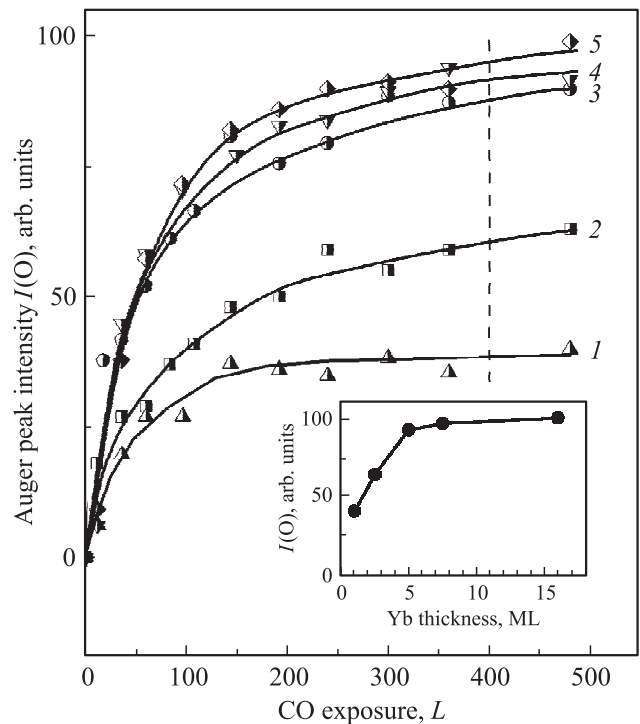


Рис. 1. Зависимость количества адсорбированных молекул CO от их дозы (в Лэнгмюрах (L)) для пленок иттербия толщиной: 1 (1), 2.5 (2), 5 (3), 7.5 (4), 16 ML (5). В качестве меры количества молекул CO на поверхности использовалась величина $I(O)$ (см. текст). На вставке приведена зависимость $I(O)$ от толщины пленок Yb для дозы, равной 400 L (показана штриховой линией).

пленка–адсорбированный слой, то это скажется на получаемых зависимостях. Полученные результаты приведены на рис. 1. На нем в качестве меры количества молекул CO на поверхности использовалась величина peak-to-peak амплитуды Оже-пика кислорода $I(O)$ с энергией 503 eV, пропорциональная этому количеству. Характерной особенностью полученных зависимостей является быстрый рост количества адсорбированных молекул при малых дозах CO. При больших дозах этот рост довольно резко замедляется и процесс адсорбции переходит в стадию квазинасыщения, свидетельствующую о том, что коэффициент прилипания молекул CO уменьшился до очень низких значений.

Особенностью всего полученного семейства зависимостей является также то, что количество адсорбированных молекул в области квазинасыщения зависит от толщины l : оно возрастает при ее увеличении. Так, для дозы 400 L рост Оже-сигнала $I(O)$ при переходе от $l = 1 \text{ ML}$ к 16 ML составляет $\sim 250\%$ (см. вставку на рис. 1). Видно, что при малых толщинах этот рост значителен, а затем он замедляется. На первый взгляд это могло бы быть объяснено эффектом увеличения шероховатости пленок иттербия с ростом их толщины. Действительно, увеличение площади поверхности пленки из-за увеличения ее шероховатости должно сопро-

воздаваться ростом количества адсорбционных центров, занимаемых адсорбированными молекулами, что в свою очередь может обуславливать зависимости, подобные приведенной на вставке к рис. 1. Однако результаты, полученные нами ранее в работе [17], свидетельствуют о том, что неоднородность по толщине пленок Yb, выращенных на подложке Si(111) при комнатной температуре, невысока (т.е. рост в этой системе очень близок к послойному) и что диффузия атомов кремния в растущую пленку иттербия пренебрежимо мала. Кроме того, эксперименты, выполненные независимо с помощью метода сканирующей туннельной микроскопии [18], также подтверждают вывод о том, что шероховатость пленок иттербия, полученных на Si(111) при комнатной температуре, невелика. Таким образом, наблюдаемый в настоящей работе рост количества адсорбированных молекул CO с увеличением толщины l пленки иттербия не может быть объяснен изменением количества адсорбционных центров на ее поверхности. Скорее всего, число таких центров зависит от толщины пленки незначительно, а существенная трансформация зависимостей на рис. 1 при изменении величины l обусловлена иными причинами. Рассмотрению этих причин и посвящена далее настоящая работа.

В дополнение к отмеченному выше укажем два важных обстоятельства. Во-первых, высокая однородность по толщине (т.е. низкая шероховатость) пленок иттербия на Si(111) при комнатной температуре дает возможность экспериментально обнаруживать стоячие волны электронной плотности (осцилляции Фриделя), генерируемые границей раздела иттербий–кремний, что и было продемонстрировано в работах [9,10]. Для пленок, неоднородных по толщине, такое обнаружение было бы невозможно. Во-вторых, результаты экспериментов, опубликованные в работе [19], свидетельствуют о том, что молекулы CO на поверхности пленок иттербия при комнатной температуре не диссоциируют. Это означает, что адсорбат находится на поверхности в виде молекул. Последнее имеет важное значение при обсуждении результатов (см. далее).

В экспериментах второго типа прослеживались зависимости работы выхода пленок иттербия различной толщины от количества адсорбированных на их поверхности молекул CO. Полученные результаты приведены на рис. 2. Наиболее простой вид имеет зависимость для пленок толщиной $l = 1$ ML. Для таких пленок сначала работа выхода почти линейно возрастает, а затем этот рост резко замедляется. Для остальных толщин пленок работа выхода сначала уменьшается вследствие перехода части электронов из молекул в пленки, а затем растет. Существенно, что сразу после минимума этот рост носит практически линейный характер, а затем наступает стадия насыщения. Линейные участки на зависимостях рис. 2 выделены пунктирными линиями.

Результаты, полученные в настоящей работе, а также в ряде наших предыдущих исследований, дают возможность сделать ряд важных выводов, касающихся ме-

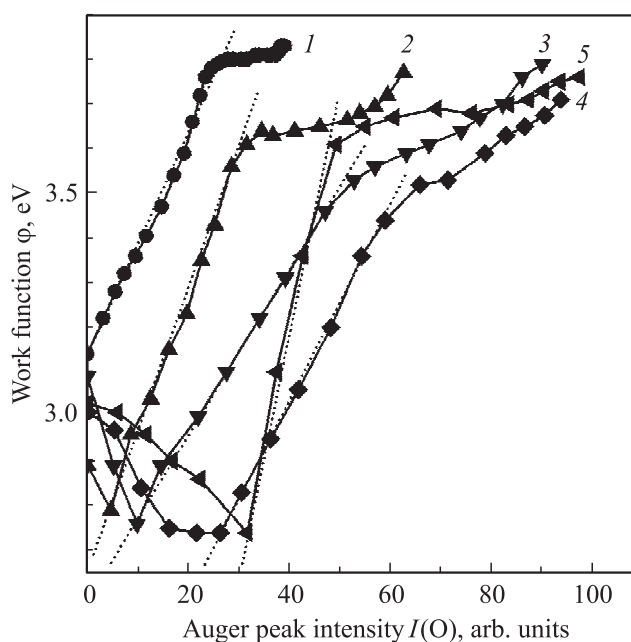


Рис. 2. Зависимость работы выхода ϕ для пленок иттербия различной толщины от количества адсорбированных на их поверхности молекул CO. На оси абсцисс отложена величина $I(O)$. Толщина пленок иттербия, ML: 1 — 1, 2 — 2.5, 3 — 5, 4 — 7.5, 5 — 16.

ханизма формирования структур вида хемосорбированный слой молекул CO–нанопленка иттербия–подложка Si(111).

При рассмотрении этого механизма необходимо учитывать, что граница раздела Yb–Si, как уже отмечалось выше, генерирует в нанопленках иттербия стоячие волны электронной плотности (осцилляции Фриделя), распространяющиеся перпендикулярно границе раздела [9]. Если пленки достаточно тонкие, то эти волны могут достигать их поверхности, граничащей с вакуумом. В результате электронная плотность на этой поверхности, а следовательно, ее работа выхода, адсорбционные и каталитические свойства будут зависеть от толщины пленок.

Необходимо также учитывать модель Блайхолдера [20], описывающую адсорбцию молекул CO на d -металлах. Согласно этой модели, при адсорбции происходит согласованно переход двух неподеленных электронов молекулы CO, локализованных на углеродном ее конце, на d -уровень металла и обратный переход электронов на незанятый 2π -уровень этой молекулы. Последний обусловлен увеличением кулоновского взаимодействия на d -уровне.

В металлическом иттербии $5d$ -уровень находится выше уровня Ферми. В нашей работе [11] для объяснения полученных в ней результатов была разработана модифицированная модель Блайхолдера, позволившая описать образование адсорбционной связи молекул CO с поверхностью нанопленок Yb. Было сделано предполо-

жение, что неподеленные электроны молекулы CO образуют донорно-акцепторную связь с $5d$ -уровнем металла, в результате чего этот уровень опускается ниже уровня Ферми. Последнее означает, что металл переходит в трехвалентное состояние. Было показано, что этот переход распространяется в глубину пленок на значительную величину, составляющую не менее 10 слоев. Согласно модифицированной модели Блайхолдера, обратный переход электронов из иттербия в молекулы CO начинается только тогда, когда концентрация адсорбированных молекул достигает некоторой критической величины.

Модифицированная модель Блайхолдера вместе с результатами изучения осцилляций Фриделя дает возможность объяснить приведенные выше результаты (рис. 1 и 2). В частности, становятся понятными зависимости работы выхода от концентрации адсорбированных молекул CO на поверхности. Так, уменьшение работы выхода на начальных стадиях адсорбции обусловлено переходом неподеленных электронов в иттербий, в результате чего образуется донорно-акцепторная связь. Достигнув минимума, работа выхода начинает увеличиваться, что обусловлено обратным переходом электронов из металла на $2p$ -уровень молекул CO.

Из рис. 2 следует, что минимумы на приведенных зависимостях работы выхода сдвигаются в сторону больших концентраций адсорбированных молекул при увеличении толщины пленок иттербия. Это свидетельствует о том, что при исследованных толщинах пленок в формировании $5d$ -зоны иттербия, сопровождающем образование донорно-акцепторной связи, участвуют все атомы Yb. Кроме того, это свидетельствует о том, что чем больше толщина пленок, тем большее количество молекул CO должно участвовать в образовании донорно-акцепторной связи с поверхностью пленок иттербия.

После минимумов наблюдается линейный рост работы выхода. Эти линейные участки для толщин пленок, меньших 7.5 ML, последовательно смещаются в область больших поверхностных концентраций молекул CO по мере увеличения толщины пленок. Это смещение обусловлено соответствующими сдвигами минимумов.

Отмеченный линейный рост работы выхода означает, что после минимумов работы выхода адсорбированный слой молекул CO растет островками. Такое объяснение вполне естественно. Действительно, после минимумов начинается переход электронов из пленок на $2p$ -орбитали молекул. Их заполнение дает возможность образовывать горизонтальные связи между соседними молекулами CO, в результате чего может происходить двумерная конденсация.

Все изложенное указывает на то, что при больших концентрациях молекул CO на поверхности их слой состоит из двух фаз (рис. 3). Одна из них (адсорбиционная) — это молекулы CO, образующие донорно-акцепторную связь с иттербием. Эти молекулы обуславливают смещение $5d$ -уровня металла ниже уровня Ферми, т.е. они ответственны за начало перехода иттербия в

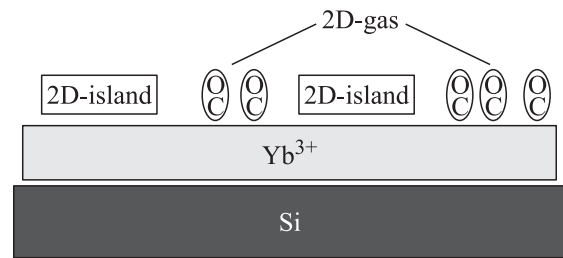


Рис. 3. Схематическая структура пленочной гетеросистемы CO–Yb–Si(111) в плоскости, нормальной к ее поверхности. Адсорбированный слой молекул CO состоит из двух фаз, находящихся в состоянии двумерного газа (2D-gas) и двумерных островков (2D-island).

трехвалентное состояние. Они находятся на поверхности в состоянии двумерного газа.

Другая фаза (островковая) — это молекулы, находящиеся в двумерных островках. Не исключено, что эти островки являются так называемым молекулярным графеном, экспериментальному и теоретическому исследованию которого в настоящее время уделяется значительное внимание [21,22].

Обе указанные фазы сосуществуют на поверхности, причем формирование первой из них начинается при самых малых степенях заполнения адсорбированного слоя, в то время как для начала формирования второй фазы необходимо достижение определенной концентрации молекул в первой из фаз, величина которой зависит от толщины l .

На формирование островковой фазы значительное влияние оказывают осцилляции Фриделя, генерируемые границей раздела Yb–Si. Такой вывод следует из сопоставления значений угловых коэффициентов β линейных участков зависимостей рис. 2 для разных толщин l пленок иттербия и зависимости работы выхода ϕ (Yb) этих пленок, когда на их поверхности нет молекул CO, от величины l . Последняя взята из нашей работы [11]. Результаты сопоставления приведены на рис. 4. Видно, что, во-первых, величина β немонотонно зависит от толщины l , а во-вторых, имеется четкая корреляция между двумя зависимостями: большим значениям β соответствуют меньшие значения ϕ (Yb), и наоборот. Этот результат очевиден, так как уменьшение ϕ (Yb) облегчает переход электронов в молекулы и наоборот. Следовательно, при значениях толщины пленки l , при которых работа выхода достигает минимумов (например, при 2.5 и 7.5 ML), формирование островковой фазы происходит более интенсивно, чем при толщине, при которой работа выхода имеет максимум (5 ML). Как видно из рис. 4, зависимость значений β от толщины l находится в полном согласии с такой интерпретацией.

Из рис. 1 и 2 следует, что островковая фаза не занимает всей доступной площади поверхности пленок, несмотря на то что концентрация адсорбированных молекул хотя и медленно, но растет с увеличением

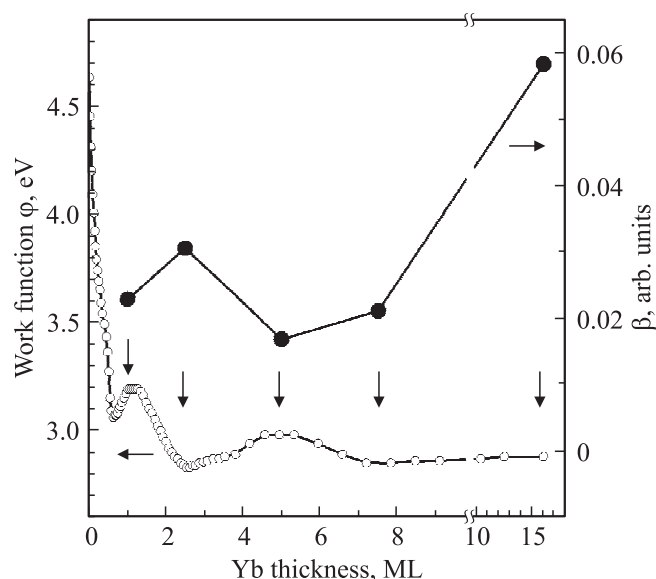


Рис. 4. Зависимости работы выхода ϕ пленок иттербия и коэффициента β (см. текст) от их толщины. Стрелками отмечены значения толщин d , при которых регистрировались зависимости на рис. 1 и 2.

дозы монооксида углерода. Последнее свидетельствует, в частности, о том, что после завершения формирования островковой фазы коэффициент прилипания молекул СО к поверхности пленок резко уменьшается.

Из рис. 1 следует также, что квазинасыщающая концентрация молекул СО значительно возрастает при переходе от тонких пленок к более толстым, несмотря на то что доступная для адсорбции площадь поверхности остается, как указывалось выше, примерно одной и той же при всех толщинах l .

Предложенная в настоящей работе двухфазная модель дает возможность объяснить отмеченные факты. Это можно сделать, если считать, что при всех толщинах пленок иттербия завершение формирования двухфазной структуры происходит тогда, когда металл полностью переходит в трехвалентное состояние, т. е. когда полностью завершается переход $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. Для пленок с $l = 16 \text{ ML}$ это предположение подтверждается экспериментами [12].

Когда двухфазная структура полностью сформирована, молекулы СО из газовой фазы могут попадать либо на ту ее часть, которая занята адсорбционной фазой, либо на островки, либо, наконец, на чистую (свободную от адсорбированных молекул) часть поверхности пленок.

Молекулы, соударяющиеся с полностью сформированной адсорбционной фазой, могут встроиться в эту фазу при условии, что они частично трансформируют ее в островковую. Однако это невозможно, так как островковая фаза тоже полностью сформирована. Поэтому молекулы СО, столкнувшиеся с адсорбированной фазой, могут находиться только на ее поверхности, т. е. во втором слое. Связаны с поверхностью они будут

слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Поэтому их концентрация будет очень мала. По той же причине будет мала концентрация молекул на поверхности островков.

Концентрация молекул, адсорбированных на части поверхности пленок, которая не занята двухфазной структурой, будет зависеть от положения $5d$ -уровня. Если при полном переходе иттербия в трехвалентное состояние этот уровень опустится достаточно глубоко, то связь молекул СО с поверхностью будет слабой [4]. Следовательно, их концентрация на поверхности будет мала и увеличиваться с ростом дозы монооксида углерода она будет медленно. Полученные в работе результаты подтверждают эти выводы. Это свидетельствует о том, что в трехвалентном иттербии $5d$ -уровень располагается существенно ниже уровня Ферми.

Из рис. 2 следует, что площадь поверхности, занятая островковой фазой, слабо зависит от толщины пленок. В то же время площадь, занятая адсорбционной фазой, растет при переходе к более толстым пленкам. Этот рост и определяет в основном увеличение квазинасыщающего покрытия при утолщении пленок. Одним из факторов, определяющих связь положения минимума на зависимости работы выхода, является возмущение, оказываемое эмитированными из молекул в пленки электронами на стоячие волны электронной плотности, генерируемые границей раздела пленка–подложка. Увеличение концентрации электронов должно приводить к уменьшению амплитуды осцилляций [23], чему граница раздела пленка–подложка будет противодействовать. Это противодействие и будет ограничивать количество эмитированных в пленку электронов и соответственно концентрацию молекул в адсорбционной фазе. При увеличении толщины пленок амплитуда осцилляций электронной плотности вблизи границы раздела пленка–адсорбированный слой будет уменьшаться, что приведет к уменьшению воздействия границы раздела пленка–подложка на адсорбционные процессы на противоположной границе. В результате концентрация молекул в адсорбционной фазе возрастет.

4. Заключение

Проведено исследование влияния границ раздела вида нанопленки иттербия–кремниевые подложки и слой адсорбированных молекул СО–нанопленки иттербия–кремниевые подложки на свойства нанослоев иттербия. Показано, что для границ раздела первого типа, если толщина пленки не превышает 10 монослоев, значительное влияние на их эмиссионные и адсорбционные свойства оказывают осцилляции Фриделя, генерируемые границей раздела.

В случае границ раздела второго типа первые порции адсорбирующихся молекул-лигандов СО образуют с $5d$ -уровнем иттербия донорно-акцепторную связь, в результате чего металл начинает переходить в трехвалентное состояние, которое является неавтономным. Ха-

рактерной особенностью полностью сформированного адсорбированного слоя является его двухфазный состав: часть молекул СО образует двумерный газ слабо взаимодействующих между собой частиц, который и формирует донорно-акцепторную связь. Другая часть — это двумерные островки, в которых молекулы связаны между собой горизонтальными π -связями. Формирование этих связей становится возможным в результате заполнения 2π -состояний в молекулах, происходящего при уплотнении адсорбированного слоя. Рассмотренный двухфазный адсорбированный слой и обуславливает полный переход иттербия в трехвалентное состояние.

Список литературы

- [1] J.-W. He, W.K. Kuhn, L.-W. Leung, D.W. Goodman. *J. Chem. Phys. Chem.* **93**, 7463 (1990).
- [2] J.-W. He, C.A. Estrada, J.S. Corneille, M.-Ch. Wu. *Surf. Sci.* **261**, 164 (1992).
- [3] M. Rauh, B. Heping, P. Wissmann. *Appl. Phys. A* **61**, 587 (1995).
- [4] B. Hammer, Y. Morikawa, J.K. Nørskov. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2141 (1996).
- [5] P. Jakob, A. Schlapka. *Surf. Sci.* **601**, 1556 (2007).
- [6] F. Voigts, F. Bebensee, S. Dahle, K. Volgmann, W. Maus-Friedrichs. *Surf. Sci.* **603**, 40 (2009).
- [7] N. Schumacher, K. Andersson, L.C. Grabow, M. Mavrikakis, J. Nerlov, I. Chorkendorff. *Surf. Sci.* **602**, 702 (2008).
- [8] F. Bebensee, F. Foigts, W. Maus-Friedrichs. *Surf. Sci.* **602**, 1622 (2008).
- [9] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **48**, 2085 (2006).
- [10] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **50**, 354 (2008).
- [11] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **51**, 795 (2009).
- [12] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ФТТ* **52**, 577 (2010).
- [13] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ФТТ* **52**, 1202 (2010).
- [14] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ФТТ* **53**, 1224 (2011).
- [15] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *Письма в ЖТФ* **38**, 21, 22 (2012).
- [16] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **39**, 256 (1997).
- [17] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **50**, 168 (2008).
- [18] R. Hofmann, F.P. Netzer, A.J. Patchett, S.D. Barrett, F.M. Leibsle. *Surf. Sci.* **291**, 402 (1993).
- [19] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. *ФТТ* **54**, 1988 (2012).
- [20] G. Blyholder. *J. Phys. Chem.* **68**, 2772 (1964).
- [21] K.K. Gomes, W. Mar, W. Ko, F. Guinea, H.C. Manoharan. *Nature* **483**, 306 (2012).
- [22] C.R. Moon, L.S. Mattos, B.K. Foster, G. Zeltzer, H.C. Manoharan. *Nature Nanotechnol.* **4**, 167 (2009).
- [23] N.D. Lang. *Solid State Commun.* **7**, 1047 (1969).