

## Квантовые электронные состояния и резонансы в тонких монокристаллических слоях благородных металлов на подложке W(110)

© Д.В. Вялых, А.М. Шикин, Г.В. Прудникова, А.Ю. Григорьев, А.Г. Стародубов, В.К. Адамчук

Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,  
198904 Петродворец, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vyalikh@paloma.spbu.ru  
prudnikg@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 15 марта 2001 г.  
В окончательной редакции 7 мая 2001 г.)

Впервые в тонких монокристаллических слоях золота, серебра и меди, сформированных на поверхности монокристалла W(110), экспериментально наблюдались квантовые электронные состояния и резонансы *s**p*-типа, возникающие вследствие пространственной локализации электронных волновых функций блоховского типа в квантовой яме с потенциальными барьерами, формируемыми границами вакуум/металл и металл/W(110). Для экспериментального исследования квантования электронной структуры валентной зоны в системах Au/W(110), Ag/W(110) и Cu/W(110) использовался метод фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением.

Работа выполнена в рамках программы ГНТП "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление "Поверхностные атомные структуры" (проект № 2.1.-99), гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-17287) и грантов DFG Sfb 290/TPA 06; BMBF 05 SF8 KEC8 (Германия).

В современной физике твердого тела большое внимание уделяется экспериментальному исследованию и теоретическому анализу особенностей электронной структуры в системах с пониженной размерностью. Такой интерес обусловлен, с одной стороны, недостатком знаний о таких структурах по сравнению, например, с объемными кристаллами, а с другой — возможностью широкого использования низкоразмерных систем в устройствах микро- и нанoeлектроники. В тонких слоях движение электронов в направлении, перпендикулярном поверхности твердого тела, становится существенно ограниченным, при этом масштаб ограничения сравним с длиной когерентности электронной волновой функции. Ограничение движения электронов в этом направлении приводит к тому, что энергетический спектр модифицируется, и вместо континуума, характерного для объемного кристалла, возникает набор квантовых электронных состояний (КЭС). Образование стоячей волны КЭС обусловлено интерференцией блоховских электронных волн, многократно отраженных от стенок потенциальной ямы, формируемой границами вакуум/металл и металл/подложка. Следует отметить, что энергетическое положение КЭС находится в зависимости от ширины потенциальной ямы, т.е. от толщины квазидвумерной структуры [1]. Поэтому наличие дисперсии особенностей в энергетических спектрах исследуемой тонкопленочной системы с изменением ее толщины будет являться одним из доказательств существования КЭС. Факт квантования электронных энергетических зон объемного монокристалла при переходе к тонким монокристаллическим слоям открывает уникальную возможность использования метода фотоэлектронной спектроскопии с

угловым разрешением (ФЭСУР) для экспериментального исследования квантовых электронных состояний, формирующихся в тонких металлических слоях [1,2]. Ключевым моментом проводимых экспериментальных исследований являлось получение тонких монокристаллических слоев благородных металлов с совершенной кристаллической структурой, поскольку любые дефекты на границах вакуум/металл и металл/W(110), а также неоднородности слоев будут приводить к рассеянию электронов и как следствие ослаблять наблюдаемый эффект. В наших экспериментах тонкие монокристаллические слои были получены термическим напылением благородных металлов на атомарно-чистую поверхность W(110). Для анализа кристаллической структуры сформированных слоев использовался метод дифракции медленных электронов (ДМЭ).

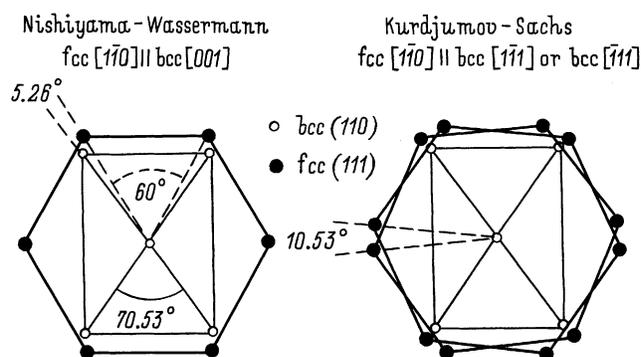
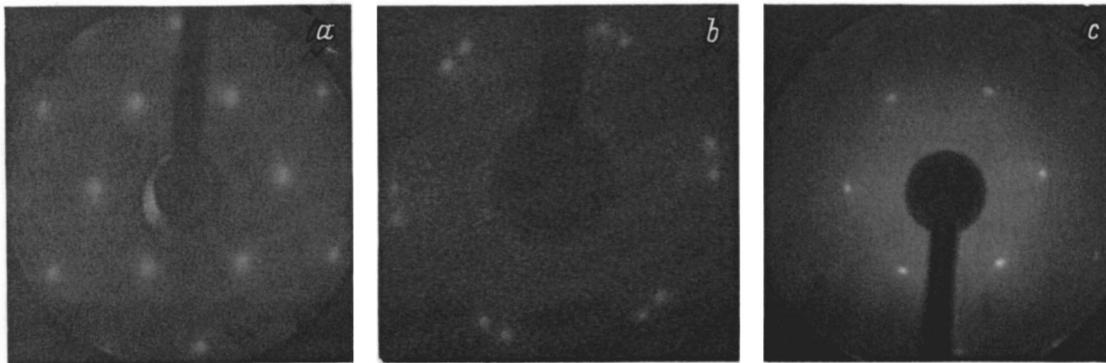


Рис. 1. Два возможных типа ориентации поверхности (111) ГЦК-металла на поверхности (110) ОЦК-металла: Nishiyama-Wassermann и Kurdjumov-Sachs [7].



**Рис. 2.** Картины ДМЭ, полученные для систем: Au/W(110),  $E_p = 141$  eV (a); Ag/W(110),  $E_p = 121$  eV (b); Cu/W(110),  $E_p = 173$  eV.

Результаты проведенных ранее экспериментов [3–7] показали, что поверхность (111) плотноупакованной грани тонкого слоя металла с ГЦК кристаллической симметрией, сформированного на поверхности (110) металла с ОЦК-симметрией, в зависимости от определенных условий (соотношение межатомных расстояний подложки и адсорбата, толщины покрытия, температуры и т.д. [3,4]) может иметь ориентацию двух типов: Nishiyama–Wassermann или Kurdjumov–Sachs [5–7], как показано на рис. 1. Для систем Au/W(110), Ag/W(110) и Cu/W(110) были получены картины ДМЭ, представленные на рис. 2, подтверждающие формирование тонких монокристаллических слоев Au, Ag и Cu на поверхности монокристалла W(110). При этом из анализа картин ДМЭ можно заключить, что тонкие слои Au и Cu формируются по механизму *NW*, а Ag — по механизму *KS*, что согласуется с [8].

В результате проведенных фотоэмиссионных исследований было показано, что в структурах Au/W(110), Ag/W(110) и Cu/W(110) формируются квантовые состояния и резонансы *s-p*-типа. Было обнаружено, что в системе Ag/W(110) наблюдаемые спектры фотоэлектронной эмиссии (ФЭ) могут быть использованы для контроля толщины напыляемых слоев. Экспериментально получена дисперсионная зависимость  $E(k_{\perp})$  для системы Cu/W(110) в направлении [111].

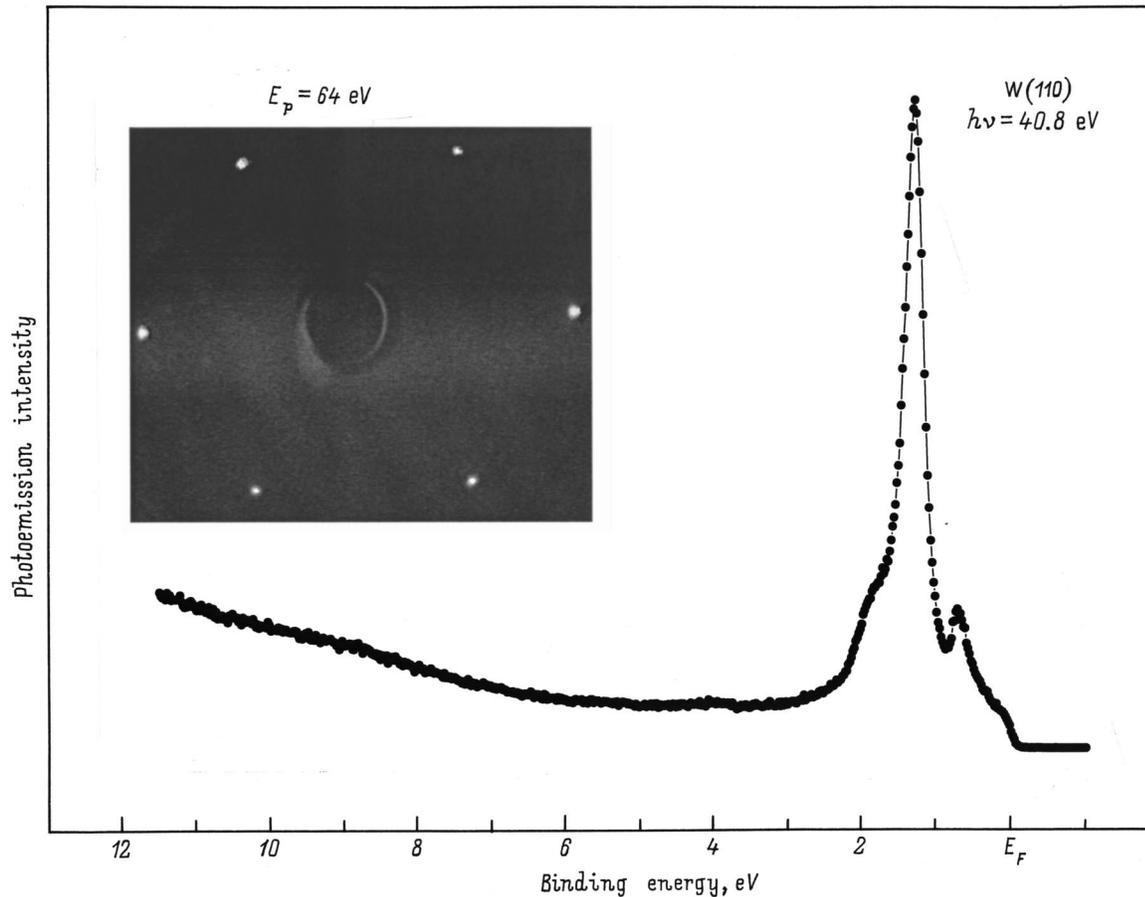
## 1. Особенности эксперимента

Исследования были проведены в центрах синхротронного излучения BESSY I и BESSY II (Берлин, Германия) на каналах вывода TGM3 и U125 соответственно с использованием электронного спектрометра с угловым разрешением типа WSW ARIES, снабженного дифрактометром для снятия картин ДМЭ. В лабораторных условиях исследования проводились на электронном спектрометре SES 200 SCIENTA с газоразрядной гелиевой лампой, обеспечивающей проведение экспериментов по ФЭСУР с использованием квантов света с энергией

$h\nu = 21.2$  и  $40.8$  eV. В эксперименте ФЭСУР общее энергетическое разрешение составляло  $\approx 150$  и  $\approx 50$  meV для электронных спектрометров ARIES и SCIENTA соответственно.

Атомарно-чистая поверхность монокристалла W(110) была получена путем проведения нескольких серий кратковременных прогревов кристалла до температуры  $2300^{\circ}\text{C}$  с последующим отжигом при температуре  $1300^{\circ}\text{C}$  в атмосфере кислорода в вакууме не хуже  $5 \cdot 10^{-8}$  torr. Прогрев в кислороде обеспечивал протекание химической реакции взаимодействия кислорода с углеродом, вышедшим на поверхность W(110) из объема кристалла, а образующийся в результате  $\text{CO}_2$  уходил с поверхности и откачивался. Данная процедура гарантировала получение атомарно-чистой поверхности W(110), качество которой контролировалось методами ФЭСУР и ДМЭ. На рис. 3 приведены ФЭ спектр и картина ДМЭ, характерные для идеально чистой поверхности монокристалла W(110), демонстрирующие отсутствие каких-либо посторонних включений на поверхности.

Тонкие монокристаллические слои Au, Ag и Cu на подложке W(110) формировались путем термического испарения небольшого кусочка соответствующего металла (шарик диаметром  $\sim 2\text{--}3$  mm, чистота металла 99.999%), прикрепленного точечной сваркой к проволоке диаметром 0.25 mm, выполненной из сплава W75-Re25. Проволока, на которой был закреплен металл, нагревалась до температуры испарения металла при пропускании через нее постоянного тока ( $\sim 2.7$  A для Ag и  $\sim 3.8$  A для Au и Cu). Было обнаружено, что наилучшее качество монокристаллических слоев Au, Ag и Cu достигается на поддерживаемой при комнатной температуре подложке W(110) при скорости напыления не более  $2 \text{ \AA}$  в минуту. Толщина напыляемых слоев Au, Ag и Cu определялась по уходу частоты кварцевого резонатора, размещенного внутри исследовательской камеры в одинаковых с образцом условиях. После получения в камере предельного вакуума каждый источник обезгаживался до тех пор, пока не достигалась такая чистота деталей источника, при которой давление при



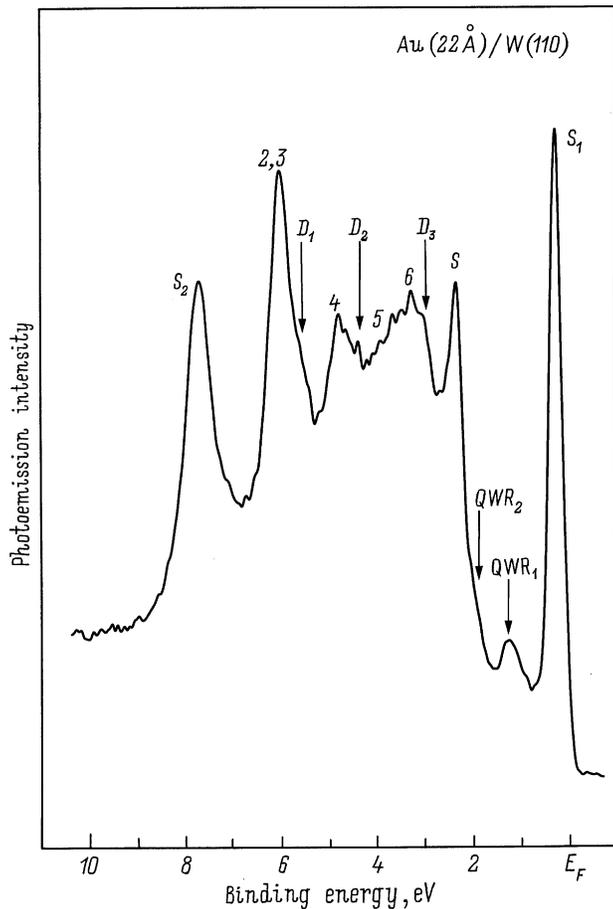
**Рис. 3.** Фотоэлектронный спектр валентной зоны W(110), измеренный при нормальной эмиссии фотоэлектронов и энергии падающих фотонов  $h\nu = 40.8$  eV. На вставке приведена картина ДМЭ, полученная для поверхности монокристалла W(110).

работе испарителя увеличивалось только до  $2 \cdot 10^{-10}$  torr. Базовое давление в исследовательской камере в процессе эксперимента было не выше чем  $1 \cdot 10^{-10}$  torr.

## 2. Экспериментальные результаты и дискуссия

2.1. Квантовые резонансные состояния в системе Au(111)/W(110). Фотоэмиссионный спектр для системы Au/W(110) при толщине слоя золота в  $22 \text{ \AA}$ , измеренный при энергии квантов света  $h\nu = 50$  eV в условиях нормальной эмиссии электронов, представлен на рис. 4. Этот спектр характеризуется несколькими особенностями (отмечены символами 2–6,  $D_1$ – $D_3$  и  $S$ ), которые наблюдались ранее [9,10]. Особенность при энергии 0.4 eV ниже уровня Ферми, помеченная символом  $S_1$ , является поверхностным состоянием типа Шокли, которое располагается в относительной запрещенной зоне в точке  $L$  [10,11]:  $E_F < E_{SS} < 1.1$  eV. Особенность  $S_2$  также объясняется поверхностным состоянием типа Шокли. Она ранее наблюдалась в исследованиях [11] и соответствует теоретическим расчетам поверхностных состояний для Au(111), проведенным в работе [12].

Симметричная форма пиков поверхностных состояний и их высокая интенсивность свидетельствует о высоком качестве поверхности сформированной пленки Au. Особенности 2–6 являются результатом прямых переходов между объемными электронными состояниями вдоль направления  $\Gamma L$ . В работе [9] было показано, что особенности  $D_1$ – $D_3$  являются поверхностными резонансами, поскольку не изменяют своей энергии с изменением энергии квантов света, проявляя резонансные свойства при энергиях фотонов в диапазоне от 18.6 до 26.5 eV [9]. Особенность  $S$  в ФЭ спектре обусловлена [9] изменением хода потенциала у поверхности. Помимо перечисленных выше особенностей в ФЭ спектре можно отметить две новые при энергиях  $\approx 1.3$  и  $\approx 2.0$  eV ниже уровня Ферми (отмечены символами  $QWR_1$  и  $QWR_2$  соответственно), не наблюдавшиеся ранее в ФЭ спектрах при исследовании объемного монокристаллического Au(111) [10]. Для того чтобы установить природу данных электронных состояний, были измерены ФЭ спектры для различных толщин слоя золота и энергий квантов света. На рис. 5 приведены серии ФЭ спектров для системы Au/W(110), измеренные при энергии фотонов  $h\nu = 60$  eV. Толщина слоя золота изменялась от 8 до  $30 \text{ \AA}$ . Отметим, что

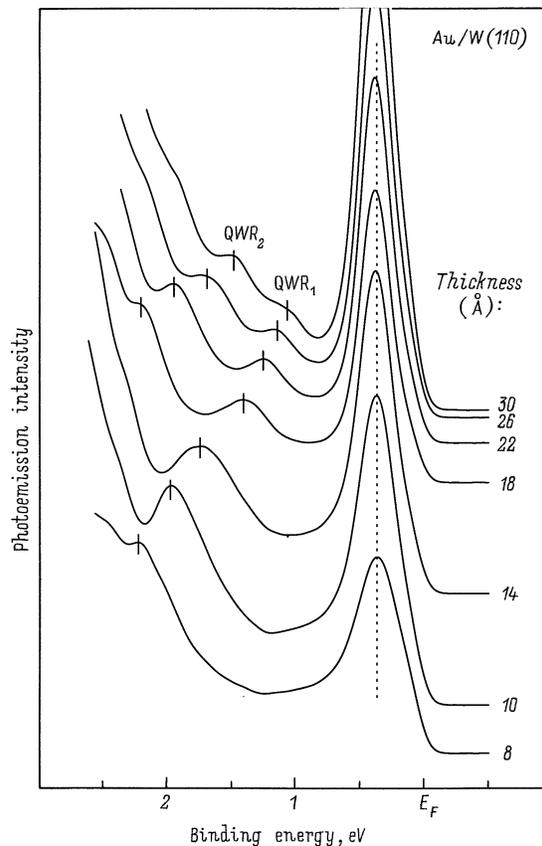


**Рис. 4.** Фотоэлектронный спектр валентной зоны системы Au/W(110), измеренный при нормальной эмиссии фотоэлектронов и энергии падающих фотонов  $h\nu = 50$  eV. Толщина слоя золота составляет 22 Å.

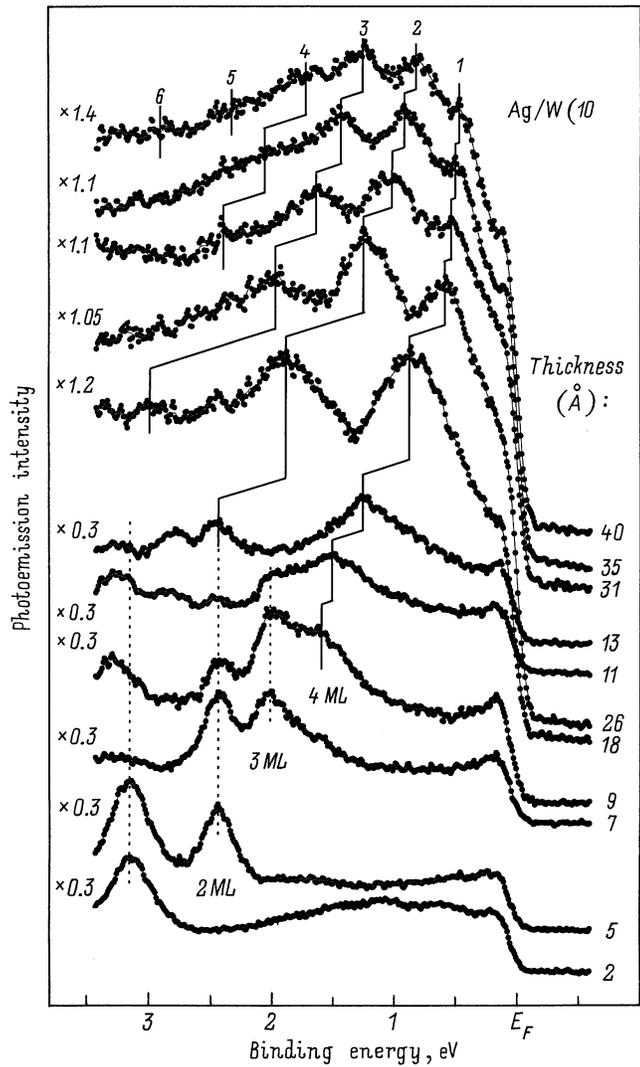
при толщинах слоя золота, больших 8 Å, в ФЭ спектре появляется особенность  $QWR_1$ , которая с увеличением толщины покрытия смещается в сторону уменьшения энергий связи (к уровню Ферми). При толщине слоя золота в 18 Å в ФЭ спектре появляется особенность  $QWR_2$ , которая также изменяет свою энергию с увеличением толщины пленки. Заметим, что при толщине слоя золота в 22 Å энергетическое положение особенностей  $QWR_1$  и  $QWR_2$  составляет  $\approx 1.3$  и  $\approx 2.0$  eV энергии связи соответственно, что совпадает с положением аналогичных особенностей в ФЭ спектре для такой же системы, измеренным при энергии квантов света  $h\nu = 50$  eV. Нужно отметить, что при увеличении толщины слоя золота особенности  $QWR_1$  и  $QWR_2$  наблюдаются в ФЭ спектрах вплоть до энергии  $\approx 1.1$  eV ниже уровня Ферми (вершина валентной зоны Au в направлении [111]); при этом по мере приближения к этой энергии их интенсивности заметно уменьшаются. При энергиях связи, меньших  $\approx 1.1$  eV, данные особенности не появляются.

Наблюдаемые в ФЭ спектрах особенности  $QWR_1$  и  $QWR_2$  не могут быть поверхностными резонансны-

ми состояниями, поскольку они, хотя и демонстрируют независимость энергетического положения от энергии квантов света, тем не менее изменяют свое энергетическое положение с изменением толщины слоя золота. По этой же причине  $QWR_1$  и  $QWR_2$  не могут являться результатом гибридизации электронных состояний Au и W. Мы предполагаем, что отличительные особенности в ФЭ спектре  $QWR_1$  и  $QWR_2$  (по сравнению с ФЭ спектром для объемного монокристалла Au(111)) могут быть только квантовыми электронными состояниями  $sp$ -типа, обусловленными пространственным ограничением  $sp$ -электронов в тонком монокристаллическом слое золота потенциальными барьерами на межфазных границах Au/вакуум и Au/W. В направлении  $\Gamma N$ , перпендикулярном к поверхности, вольфрам [13,14] имеет "относительную" запрещенную зону в энергетическом интервале от 3.5 до 6.2 eV ниже уровня Ферми. Поскольку энергетические зоны золота  $\Lambda_6^1$  и вольфрама  $\Sigma_5^2$  обладают различным типом кристаллической симметрии [15], волновые функции электронных  $sp$ -состояний в золоте будут испытывать практически полное отражение от границы Au/W в энергетической области от 2.0 до 6.2 eV. Однако для волновых функций  $sp$ -электронов



**Рис. 5.** Фотоэлектронные спектры валентной зоны системы Au/W(110) при различных толщинах слоев золота. Спектры измерены при нормальной эмиссии фотоэлектронов и энергии падающих фотонов  $h\nu = 60$  eV. Штриховой линией показано положение поверхностного состояния.



**Рис. 6.** Фотоэлектронные спектры валентной зоны системы Ag/W(110) при различных толщинах слоев серебра. Спектры измерены при нормальной эмиссии фотоэлектронов и энергии падающих фотонов  $h\nu = 50$  eV.

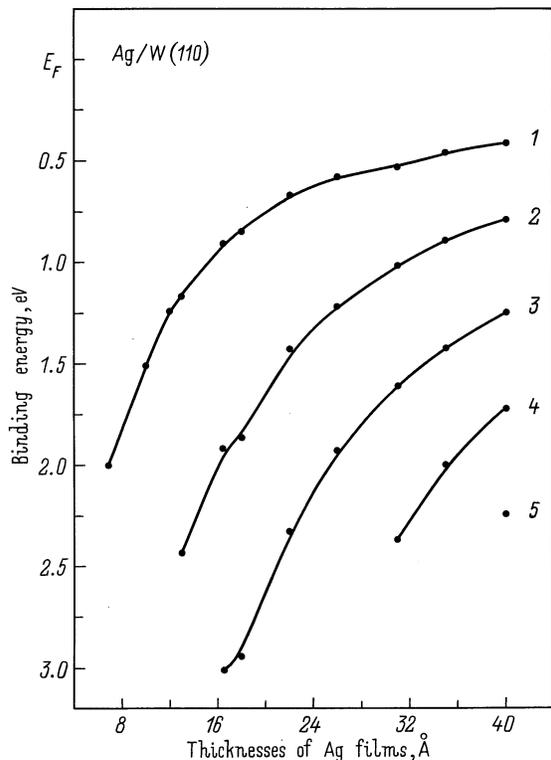
Au при энергиях связи, меньших 2.0 eV, есть возможность проникновения через эффективный потенциальный барьер Au/W и взаимодействия с электронными состояниями вольфрама  $\Sigma_5^1$  [16,17]. Это означает, что волновые функции  $sp$ -электронов Au в данной энергетической области не являются полностью локализованными в тонком монокристаллическом слое Au. Тогда наблюдаемые в ФЭ спектрах "полуограниченные" электронные состояния являются квантовыми резонансными состояниями Au  $sp$ -типа. В описании квантовых резонансных состояний [1] наблюдается определенная аналогия с поверхностными резонансными состояниями [9,18].

Таким образом, на основании проведенного выше анализа можно заключить, что в тонких эпитаксиальных слоях Au, сформированных на монокристалле W(110), помимо уже известных особенностей наблюдаются кван-

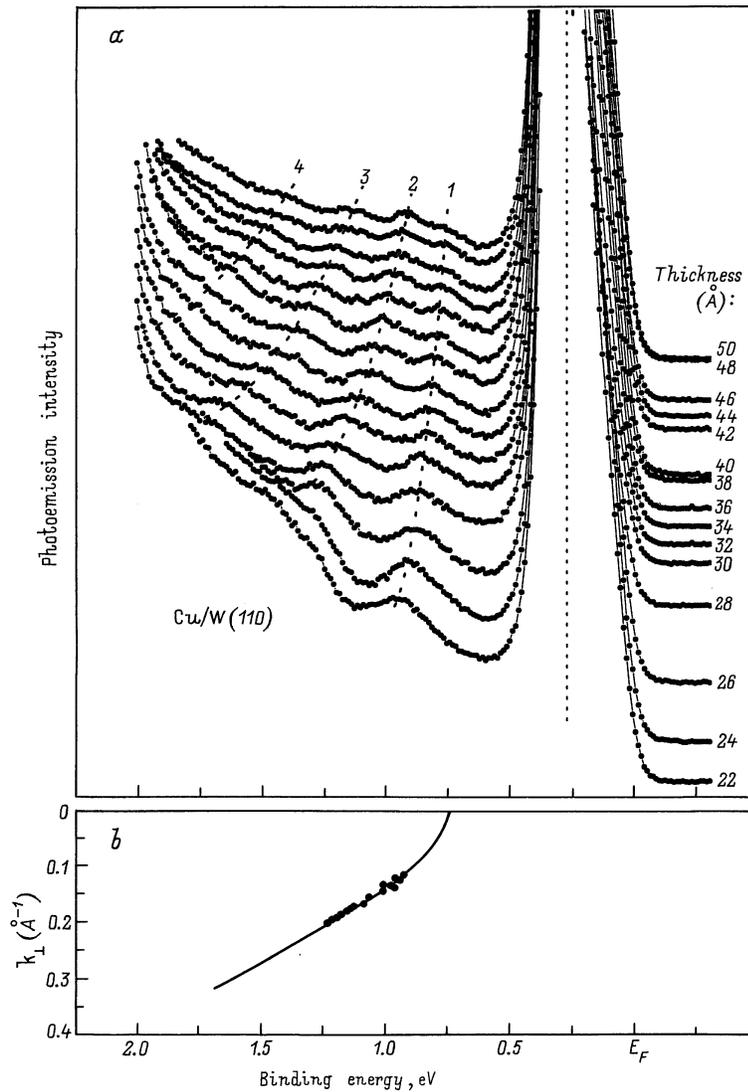
товые резонансные состояния  $sp$ -типа. Отметим, что в работе [17] уже исследовались особенности электронной структуры в ультратонких слоях золота на подложке W(110). При этом авторы смогли обнаружить квантовые состояния  $d$ -типа в энергетической области от 2 до 4 eV, т.е. в области энергетической щели для электронных состояний W в направлении  $\Gamma V$  зоны Бриллюэна, обладающих  $\Sigma_5^1$  кристаллической симметрией.

Отметим, что при возбуждении системы Au/W(110) фотонами с энергией  $h\nu = 21.2$  eV в ФЭ спектре квантовые резонансные состояния  $QWR_1$  и  $QWR_2$  не наблюдаются, поскольку в этом случае сечение фотоионизации электронов значительно меньше по сравнению с сечением для  $h\nu = 60$  eV. По этой причине квантовые резонансные состояния  $sp$ -типа не наблюдались в предыдущих исследованиях [17].

**2.2. Квантовые электронные состояния и резонансы в системе Ag/W(110).** На рис. 6 приведены серии ФЭ спектров, измеренных при энергии квантов света  $h\nu = 50$  eV для системы, полученной путем нанесения тонких слоев серебра на монокристалл W(110) различной толщины. При толщине слоя в 2 Å в ФЭ спектре в области  $sp$ -электронов наблюдается особенность с энергией связи  $\approx 3.2$  eV, появление которой можно связать с эмиссией электронов из квантового состояния, характерного для слоя Ag толщиной в один монослой.



**Рис. 7.** Энергетическое положение пиков квантовых состояний в зависимости от толщины пленки серебра для системы Ag/W(110), полученных из фотоэлектронных спектров, приведенных на рис. 6.



**Рис. 8.** *a* — фотоэлектронные спектры валентной зоны для системы Cu/W(110) при различных толщинах слоев меди. Спектры измерены при нормальной эмиссии фотоэлектронов и энергии падающих фотонов  $h\nu = 21.2$  eV. Толщина слоя Cu изменяется в пределах от 22 до 50 Å. *b* — дисперсионная зависимость  $E(k_{\perp})$  вдоль направления [111], перпендикулярного поверхности Cu(111). Точки — экспериментально полученные данные из ФЭ спектров. Линия, соединяющая экспериментальные точки, представляет аппроксимирующую функцию, рассчитанную по двухзонной модели [25]. Штриховой линией показано положение поверхностного состояния.

При постепенном увеличении толщины серебра в ФЭ спектре появляется новая особенность при энергии связи  $\approx 2.4$  eV, что свидетельствует о формировании второго монослоя. При увеличении толщины покрытия серебра до 7 Å в спектре появляется особенность при энергии связи  $\approx 2.0$  eV, что указывает на формирование третьего монослоя.

Отметим, что при толщинах пленки серебра, больших трех монослоев, как было продемонстрировано в работе [8], рост пленки сопровождается формированием островков на поверхности. Данный факт подтверждается значительным уменьшением интенсивности особенностей спектров, отражающих квантовые состояния в более толстых слоях Ag. Вследствие несовершенства

поверхности Ag для таких пленок происходит рассеяние электронов на дефектах поверхности при отражении от границы Ag/вакуум, что приводит к размытию структуры спектров ФЭ, определяемой квантовым размерным эффектом.

Как и в системе Au/W(110), при энергиях связи, меньших 2 eV, волновые функции электронов серебра могут проникать через эффективный барьер в подложку. Поэтому в этой области энергий связи квантовые состояния серебра нужно рассматривать как резонансные квантовые состояния *s-p*-типа. На рис. 7 показан характерный ход зависимостей энергетических положений квантовых состояний и резонансов от толщины формируемой пленки серебра.

Из рис. 6 видно, что толщина слоев серебра может быть определена из ФЭ спектров по энергетическому положению квантовых электронных состояний. Этот экспериментальный факт дает возможность практического использования КЭС для определения толщины очень тонких металлических слоев, а также для калибровки испарителей.

2.3. Квантовые резонансные состояния в системе Cu/W(110). Интерес к данной системе был обусловлен, с одной стороны, результатами исследований квантовых эффектов в таких системах, как, например, Cu/Ni(100) [19], Cu/Co(100) [20], а с другой стороны — предпосылками возможности существования квантовых резонансных состояний *sp*-типа в тонких слоях меди на W(110), а именно возможностью формирования тонких эпитаксиальных монокристаллических слоев меди на подложке W(110) [21], подобием электронной зонной структуры Au, Ag и Cu в направлении [111] [15], а также наличием эффективного потенциального барьера на границе Cu/W.

Серии ФЭ спектров, записанных при энергии фотонов  $h\nu = 21.2\text{eV}$ , для выращенных эпитаксиальных пленок меди различной толщины на подложке W(110) приведены на рис. 8, а. При данной энергии квантов света наблюдается максимальная интенсивность поверхностного состояния типа Шокли для Cu(110), что дает возможность контролировать качество поверхности формируемых тонких монокристаллических слоев меди. В представленных ФЭ спектрах особенность, соответствующая поверхностному состоянию, наблюдается при энергии связи  $\approx 0.3\text{eV}$  ниже уровня Ферми, располагаясь в энергетической щели ( $E_F < E_{SS} < 0.75\text{eV}$ ) в точке *L*. Помимо поверхностного состояния в ФЭ спектре наблюдается ряд особенностей (отмечены символами 1–4), которые не наблюдаются в ФЭ спектрах объемных монокристаллов Cu(110) [22]. При увеличении толщины меди эти особенности сдвигаются в сторону уровня Ферми. Появление данных особенностей можно объяснить процессом квантования *sp*-зоны Cu в направлении *ГL* формированием квантовых электронных состояний. В системе Cu/W(110) в энергетическом диапазоне  $0.75 < E < 2\text{eV}$  волновые функции электронов меди могут проникать через эффективный барьер Cu/W в подложку, формируя тем самым "полуограниченные" резонансные квантовые состояния.

Для квантового состояния с определенной энергией соответствующий квазиволновой вектор в направлении, перпендикулярном поверхности  $\mathbf{k}_\perp$ , может быть вычислен, исходя из условия квантования для  $\mathbf{k}_\perp$ , в основе которого лежит конечная толщина тонкого слоя [1,23,24]. Таким образом, из экспериментально полученных ФЭ спектров может быть рассчитана дисперсионная зависимость  $E(\mathbf{k}_\perp)$  вдоль направления [111]. Для системы Cu(111)/W(110) дисперсия  $E(\mathbf{k}_\perp)$  приведена на рис. 8, b; она представлена в виде набора экспериментально полученных данных, соединенных линией, которая является аппроксимирующей функцией  $E(\mathbf{k}_\perp)$  [23], рассчитанной

на основе двухзонной модели [1,25]. Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных была достигнута при следующих параметрах: вершина валентной зоны меди в данном направлении  $0.75\text{eV}$ , эффективная масса  $m^* = 0.66m_e$ , где  $m_e$  — масса свободного электрона.

Таким образом, на основании представленных результатов исследования тонких монокристаллических слоев Au, Ag и Cu, сформированных при комнатной температуре на атомарно-чистой поверхности монокристалла W(110), можно заключить, что локализация волновых функций *sp*-электронов приводит к формированию квантовых электронных состояний и резонансов, демонстрирующих характерное изменение энергетического положения при варьировании толщины металлического слоя. В тонких однородных слоях Ag на W(110) наблюдаемые в ФЭ спектрах квантовые состояния являются индикатором послынного роста пленки, что может быть использовано для независимого измерения толщины формируемых покрытий. Следует отметить, что квантовые электронные состояния и резонансы в системах Au/W(110), Ag/W(110) и Cu/W(110) наблюдались впервые.

Авторы выражают признательность дирекции и сотрудникам Центра Синхронного излучения BESSY-I и BESSY-II за предоставленную возможность проведения фотоэмиссионных экспериментов с использованием синхронного излучения. Авторы благодарят сотрудников Свободного Университета г. Берлина профессора Г. Кайндля и Е. Вешке, а также студента BESSY-II О. Радера за предоставленную возможность использования их научного оборудования для проведения фотоэмиссионных экспериментов и за плодотворные дискуссии.

## Список литературы

- [1] T.C. Chiang. Surf. Sci. Rep. **39**, 181 (2000).
- [2] F.J. Himpsel, J.E. Ortega, G.J. Mankey, R.F. Willis. Advanced in Physics **47–4**, 511 (1998).
- [3] Y. Goth, M. Uwaha, I. Arai. Appl. Surf. Sci. **33/34**, 443 (1988).
- [4] E. Bauer, J. van der Werwe. Phys. Rev. **B33**, 3657 (1986).
- [5] Z. Nishiyama. Sci. Rep. Tohoku Univ. **23**, 658 (1934).
- [6] G. Kurdjumov, G. Shachs. Z. Phys. **64**, 325 (1930).
- [7] O. Hellwig, K. Theis-Brohl, G. Wihelmi, H. Zabel. Surf. Sci. **410**, 362 (1998).
- [8] E. Bauer, H. Poppa, G. Todd, P.R. Davis. J. Appl. of Phys. **48**, 3773 (1977).
- [9] H.G. Zimmer, A. Goldmann. Surf. Sci. **176**, 115 (1986).
- [10] S.D. Kevan, R. Gaylord. Phys. Rev. **B36**, 5809 (1987).
- [11] R. Courths, H. Wern, U. Hau, B. Cord, V. Bachelier, S. Hufner. J. Phys. **F14**, 1559 (1984).
- [12] S.H. Liu, C. Hinnen, C.C. Nguyen van Huong, N.R. De Tacconi, K.M. Ho. J. Electronanal. Chjem. **176**, 325 (1984).
- [13] D. Li, P.A. Dowben, J.E. Ortega, F.J. Himpsel. Phys. Rev. **B47**, 12895 (1993).
- [14] J. Feydt, A. Elbe, H. Engelhard, G. Meister, Ch. Jung, A. Goldmann. Phys. Rev. **B58**, 14007 (1998).
- [15] H. Eckardt, L. Fritsche, J. Noffke. J. Phys. **F14**, 97 (1984).
- [16] R.H. Gaylord, S.D. Kevan. Phys. Rev. **B36**, 9337 (1987).

- [17] H. Knoppe, E. Bauer. Phys. Rev. **B48**, 5621 (1993).
- [18] R. Courths, H.-G. Zimmer, A. Goldmann, H. Saalfeld. Phys. Rev. **B34**, 33 585 (1986).
- [19] Hiroshi Iwasaki, B.T. Jonker, Robert L. Park. Phys. Rev. **B32**, 643 (1985).
- [20] J.E. Ortega, F.J. Himpsel, G.J. Mankey, R.F. Willis. Phys. Rev. **B47**, 1540 (1993).
- [21] K. Reshott, C. Jensen, U. Kohler. Surf. Sci. **421**, 320 (1999).
- [22] S.D. Kevan, R.G. Gaylord. Phys. Rev. Lett. **57**, 2975 (1986).
- [23] M.A. Mueller, T. Miller, T.-G. Chiang. Phys. Rev. **B41**, 5214 (1990).
- [24] A.M. Shikin, D.V. Vyalikh, Yu.S. Dedkov, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, E. Weschke, G. Kaindl. Phys. Rev. **B62**, R2303 (2000).
- [25] N.V. Smith. Phys. Rev. **B32**, 3549 (1985).