

13,18

## Интеркалирование графена на иридии атомами самария

© Е.Ю. Афанасьева<sup>1</sup>, Е.В. Рутков<sup>1</sup>, Н.Р. Галль<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт аналитического приборостроения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: rutkov@ms.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 января 2016 г.)

Методом термодесорбционной спектроскопии и термоэлектронной эмиссии исследовано интеркалирование графена на Ir (111) атомами Sm. Показано, что адсорбция самария при  $T = 300$  К на графене до концентраций  $N \leq 6 \cdot 10^{14} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-2}$  с последующим нагревом подложки приводит к практически полному уходу адсорбата под слой графена. При  $N > 6 \cdot 10^{14} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-2}$  и подъеме температуры часть адсорбата остается на графене в виде двумерного „газа“ и островков самария и десорбируется в области температур 1000–1200 К. Оставшийся под графеном самарий десорбируется с поверхности в области температур 1200–2150 К. Развита модельные представления для системы самарий–графен–иридий в широкой области температур.

### 1. Введение

В последнее время интенсивно изучаются процессы интеркалирования графена на металлах различными атомами. Сам эффект интеркалирования, при котором атомы самопроизвольно накапливаются между графеном и металлической подложкой, был открыт в нашей исследовательской группе в 1981 г. при изучении адсорбции атомов калия на графене, образованном на Ir (111) [1]. В дальнейшем закономерности этого явления были детально изучены для многих атомов (Na, K, Cs, Ba, Sr, C, Ir, Pt, Si, Ag, Al, Cu, ...) и молекул  $C_{60}$  [2,3].

Однако имеется ограниченное число работ, в которых в качестве интеркалирующего агента использовались атомы редкоземельных металлов (РЗМ). Между тем такие данные интересны в научном плане, так как по своим адсорбционным и эмиссионным свойствам РЗМ занимают промежуточное положение между электроположительными атомами I и II групп с одной стороны и переходными *d*-металлами с другой. Эти две группы атомов характеризуются существенно различными механизмами интеркалирования, которые, как было указано в [3], в основном связаны с различиями в величинах потенциала ионизации. Потенциалы ионизации атомов РЗМ лежат в интервале 5.42 (Pr)–6.56 (Sc) eV, т.е. занимают промежуточное положение. Следует отметить, что известные нам работы по интеркалированию графена РЗМ сводились к изучению интеркалирования графеновых пленок на металлах или карбиде кремния атомами двухвалентных РЗМ: Eu и Yb [4–7]. В связи с этим представляется интересным в качестве интеркалянта взять трехвалентный РЗМ, например самарий.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей интеркалирования графеновой пленки на Ir (111) атомами Sm как одного из наиболее распространенных и практически доступных РЗМ, а также создание общей физико-химической картины процессов в этой

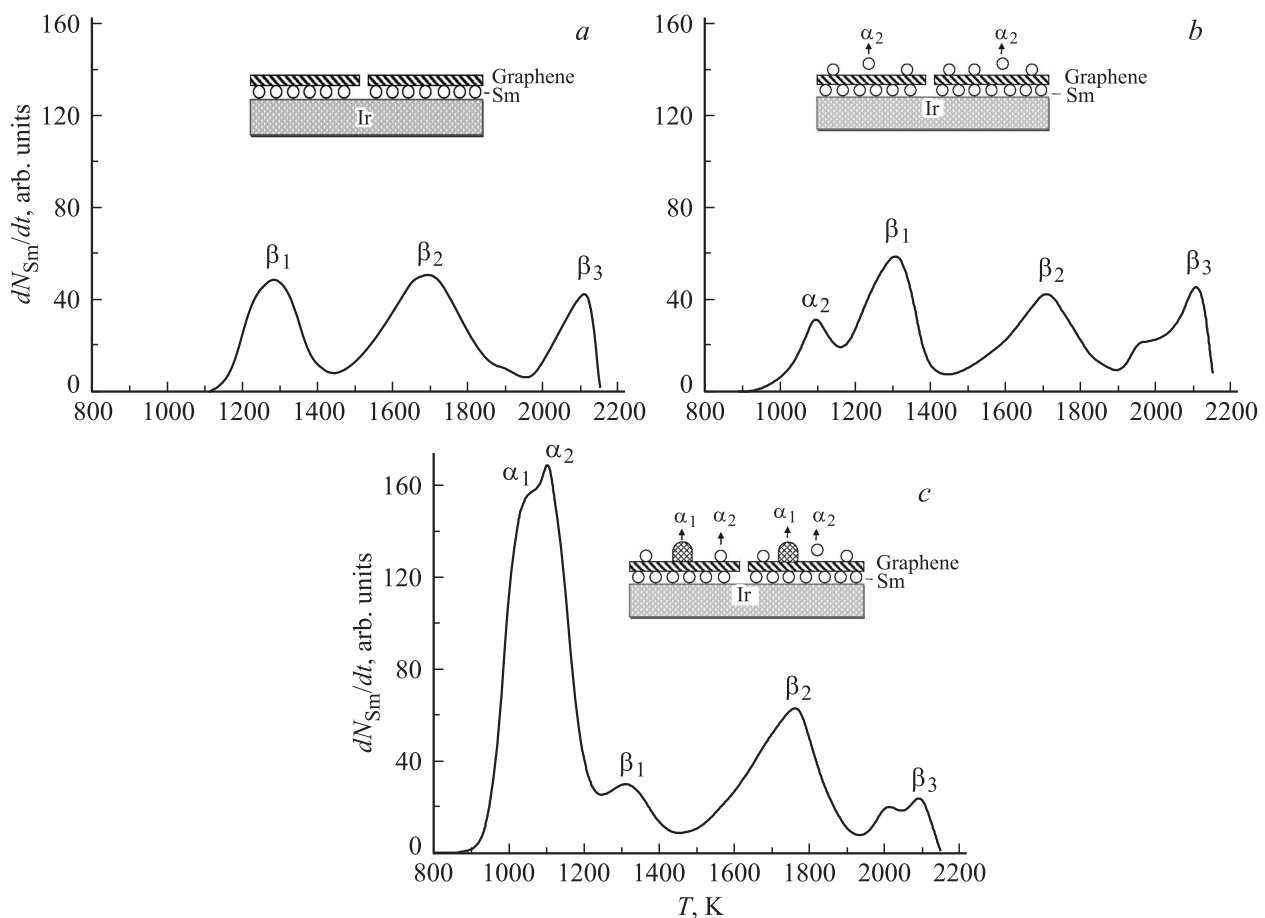
системе в широкой области температур 300–2200 К. Кроме самостоятельного научного интереса интеркалирование атомами самария графеновой пленки на иридии важно для последующих экспериментов с кислородом, что может привести к созданию под графеном оксидов самария, например  $Sm_2O_3$ , который обладает высокой диэлектрической проницаемостью и рассматривается как возможная альтернатива двуокиси кремния в нанoeлектронике [8].

### 2. Экспериментальная техника

Опыты проводились в сверхвысоковакуумном импульсном времяпролетном масс-спектрометре с электронной ионизацией частиц, десорбирующихся с образца [9]. Поток десорбирующихся атомов Sm регистрировался по току ионов  $Sm^+$ . В установке имелась возможность одновременно с термодесорбцией измерять термоэлектронный ток с нагретых образцов.

В качестве образцов использовались текстурированные иридиевые ленты с гранью (111) на поверхности размером  $40 \times 1 \times 0.02$  mm, нагреваемые путем прямого пропускания тока. Температурная развертка  $T(t)$  была близка к линейной, скорость нагрева могла изменяться от 20 до  $2000 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ . Температура ленты определялась оптическим микропирометром в диапазоне 1100–2200 К, а в области более низких температур — путем линейной экстраполяции зависимости температуры от тока накала ленты к комнатной температуре. Однородность температуры в средней части ленты длиной  $\sim 20$  mm была не хуже чем  $\pm 5$  К.

Очистка лент от примесей, в основном от углерода, осуществлялась по стандартной методике путем последовательного отжига ленты в атмосфере кислорода при давлении  $\sim 10^{-5}$  Torr и температуре  $T = 1500$  К и в сверхвысоком вакууме при  $T = 2200$  К. После такой



**Рис. 1.** Термодесорбционные спектры атомов Sm после их напыления при  $T_a = 300$  К на пленку графена на Ir до значений концентрации  $N = 6 \cdot 10^{14}$  (a),  $6.5 \cdot 10^{14}$  (b),  $10.5 \cdot 10^{14} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-2}$  (c). Плотность потока  $\nu_{\text{Sm}} = 7.5 \cdot 10^{11} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , скорость нагрева  $200 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ . На вставках приведены модельные представления системы иридий–графен–самарий для температуры  $T = 1100$  К в процессе линейного нагрева.

очистки на поверхности регистрируются только Оже-пики иридия; работа выхода поверхности становится равной  $5.75 \text{ eV}$ , что соответствует грани (111) иридия; степень ориентации грани по данным рентгеновской дифракции составляет  $99.5\%$  [10]. Самарий напылялся из специального источника типа кнудсеновской ячейки, описанного в работе [9].

Графеновое покрытие создавалось путем напыления молекул фуллерена  $\text{C}_{60}$  на нагретый до  $T = 1750$  К иридий. В этих условиях молекулы  $\text{C}_{60}$  разваливаются и на поверхности с двух сторон лент образуются только один слой графена, так как с пассивной поверхности графенового слоя молекулы  $\text{C}_{60}$  десорбируются без разложения [11]. После температурной вспышки до  $T = 2200$  К графеновый слой создавался заново. Работа выхода графена на иридии в наших опытах была  $4.45 \text{ eV}$ , что согласуется с величиной, определенной ранее [12].

### 3. Результаты

Термодесорбционный спектр Sm, полученный после его напыления на графеновую пленку на Ir(111) (далее

Ir–C) при температуре адсорбции  $T_a = 300$  К, представлен на рис. 1, a для общей концентрации атомов Sm на поверхности  $N = 6 \cdot 10^{14} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Градуировка поверхностных покрытий производилась так же, как в [9,13], где использовалась зависимость работы выхода чистого иридия от концентрации адсорбированного Sm, имеющая минимум при  $N_{\text{opt}} = 4 \cdot 10^{14} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Из рис. 1, a видно, что на термодесорбционных кривых имеется несколько максимумов, соответствующих температурам десорбции выше  $1200$  К. Термоэлектронный ток во время нагрева в процессе термодесорбции начинает регистрироваться в той же области температур, что и термоэмиссия с чистого (без самария) графена:  $\sim 1500\text{--}1600$  К. Таким образом, термодесорбционные пики на рис. 1, a отвечают самарию, находящемуся под графеновым слоем. В этом случае Sm практически не изменяет работу выхода графена, хотя, будь он на поверхности, можно было бы ожидать рост термоэлектронного тока в  $\sim 10^6$  раз: адсорбированные атомы Sm даже в малых концентрациях ( $N \approx 0.2N_{\text{opt}}$ ) уменьшают работу выхода иридия

на 2.6 eV [13]. По нашему мнению, при нагреве ленты практически весь адсорбированный самарий продиффундировал под графеновый слой.

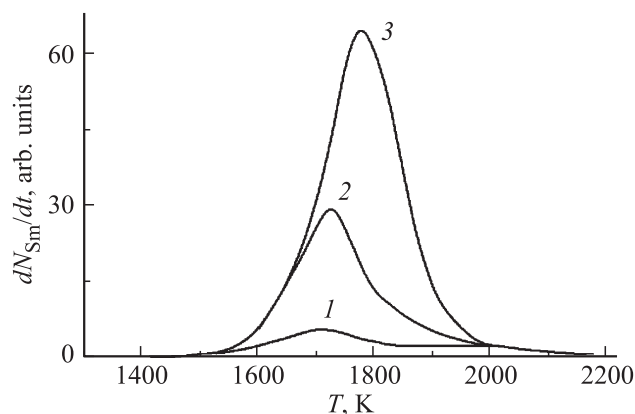
Аналогичную ситуацию мы наблюдали при адсорбции атомов Ва на Ir–С при  $T_a = 880$  К [3,11], когда все поступающие на поверхность атомы оказывались под слоем графена. При этом существенно уменьшалась интенсивность Оже-сигнала иридиевой подложки, но совершенно не изменялась интенсивность Оже-сигнала углерода от графена: под слоем накапливался барий до концентрации, близкой к монослойной. Это не удивительно, поскольку связь Ва с графеном гораздо слабее, чем связь его атомов с иридием [11].

Десорбция интеркалированных атомов Sm характеризуется тремя фазами:  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  и  $\beta_3$ . Самарий, проникая под пленку графена, может образовывать соединение с иридием, как это наблюдалось для чистой (без графена) иридиевой подложки [14]. Этот самарий образует фазу десорбции  $\beta_2$  в интервале температур 1450–1900 К, связанную с разрушением объемного соединения и десорбцией Sm с поверхности. Отличие данной фазы от аналогичной для системы Sm–Ir [14] состоит в смещении ее максимума на  $\sim 70$  К в область высоких температур. Это смещение можно связать с наличием у интеркалированных атомов Sm „графеновой крыши“, препятствующей десорбции. Аналогичные эффекты мы наблюдали неоднократно и для других адсорбатов [3,11].

Небольшая по емкости фаза  $\beta_1$ , соответствующая  $T_{\max} \sim 1300$  К, отвечает выходу из-под слоя графена атомов самария, не вступивших в соединение с иридием и находящихся в состоянии хемосорбированного „газа“ под графеном.

Высокотемпературную фазу  $\beta_3$  ( $T > 1900$  К) вряд ли можно отнести к самостоятельной новой фазе десорбции. Ее температурный интервал (1900–2150 К) в точности соответствует разрушению графенового слоя и интенсивной десорбции углерода с поверхности [15]. В момент разрушения оставшийся Sm освобождается и десорбируется с поверхности, образуя как бы новую фазу  $\beta_3$ . Нельзя также исключить и вероятность частичного растворения Sm в объеме иридия при высоких температурах за счет их удержания на поверхности под „графеновой крышей“. Этот эффект обнаружен и описан в [16] при интеркалировании графена на иридии калием.

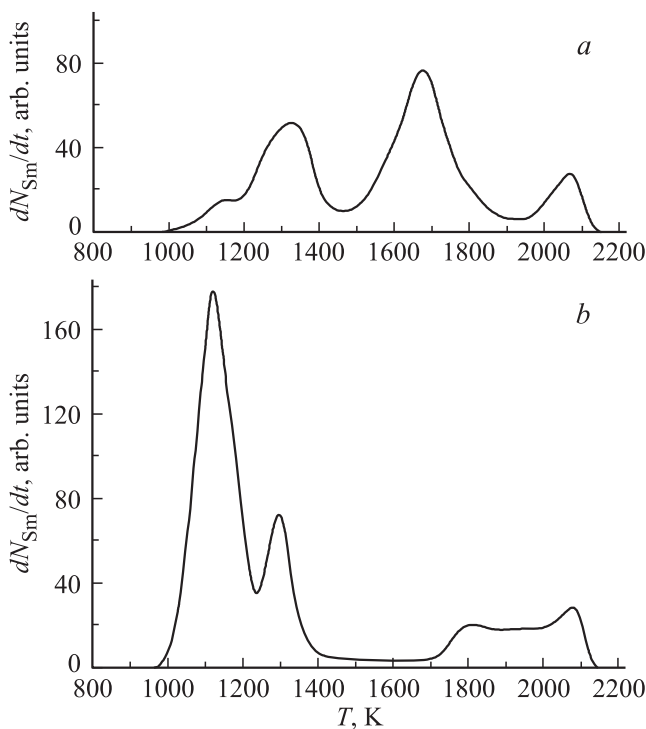
Интересно выяснить, как меняется распределение Sm „на“ и „под“ графеном при росте общей концентрации адсорбата на поверхности. На рис. 1, *b* показан термодесорбционный спектр Sm с Ir–С при  $T_a = 300$  К и  $N \approx 1.6N_{\text{opt}}$ . Видно, что наряду с интеркалированным самарием появляется  $\alpha_2$ -фаза, соответствующая  $T_{\max} \sim 1100$  К, которую мы связываем, как и в работе [17], с десорбцией атомов самария из состояния хемосорбированного „газа“ на поверхности графена. Фаза  $\alpha_2$  имеет ограниченную адсорбционную емкость, поскольку с дальнейшим ростом общей концентрации самария появляется  $\alpha_1$ -фаза с  $T_{\max} \sim 1050$  К, соответствующая образованию Sm-островков или кристаллитов (рис. 1, *c*).



**Рис. 2.** Термодесорбционные спектры атомов Sm после их напыления при  $T_a = 1100$  К на пленку графена на Ir до значений концентрации  $N = 1.75 \cdot 10^{14}$  (1),  $5.5 \cdot 10^{14}$  (2),  $13 \cdot 10^{14}$  atom  $\cdot$  cm $^{-2}$  (3). Плотность потока  $v_{\text{Sm}} = 2.4 \cdot 10^{12}$  atom  $\cdot$  cm $^{-2} \cdot$  s $^{-1}$ , скорость нагрева 200 К  $\cdot$  s $^{-1}$ .

Фазы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  слабо различимы ввиду близости теплоты сублимации самария и теплоты десорбции самария с графена.

Рост количества Sm, десорбирующегося из соединения с Ir (фаза  $\beta_2$ ), можно наблюдать, изменив условия интеркалирования: адсорбировать самарий на графене при средних температурах, например при  $T_a = 1100$  К, увеличив при этом падающий поток атомов Sm. На рис. 2 представлены термодесорбционные спектры самария после его напыления на графен при  $T_a = 1100$  К. В этих опытах можно ожидать, опираясь на многочисленные данные по интеркалированию графеновых пленок на металлах другими адсорбатами, например Al, Si, Pt, Cu, Ni [2,3,11], что адсорбируемый самарий будет накапливаться под слоем графена путем миграционного стока с поверхности через дефекты слоя. Из рис. 2 видно, что на поверхности (под графеном) идет непрерывное накопление атомов Sm до концентраций, существенно превышающих монослойную. В спектрах термодесорбции максимумы кривых смещаются в область более высоких температур по мере роста общей концентрации самария на поверхности. В работах [9,14] показано, что при температуре  $T_a = 1100$  К образуется объемное соединение Sm с иридием: эта фаза десорбции имеет неограниченную адсорбционную емкость и, видимо, связана в наших опытах с прорастанием объемного соединения как вдоль поверхности иридия от дефекта слоя, так и в глубь образца. Важно отметить, что при адсорбции Sm на Ir–С при средних температурах существенно возрастает термоэлектронный ток и поверхность становится неоднородной по работе выхода: наблюдается аномальный электронный эффект Шоттки [17]. Скорее всего, этот факт можно связать с образованием объемного соединения самария с иридием непосредственно у дефектных краев слившихся графеновых островков. В работе [17] показано, что при  $T_a = 1200$  К термоэлектронный ток



**Рис. 3.** Термодесорбционные спектры атомов Sm после их напыления на пленку графена на Ir при  $T_a = 300$  К до значения концентрации  $N = 6.5 \cdot 10^{14}$  atom  $\cdot$  cm $^{-2}$  и последующего нагрева до температуры  $T = 1100$  К (*a*) и 1450 К (*b*). Прогрев в конечной точке был кратковременным ( $\sim 1$  s), далее температура сбрасывалась до комнатной и производилась запись термодесорбционного спектра. Скорость нагрева 200 К  $\cdot$  s $^{-1}$ .

при адсорбции самария на Ir–C вырастает в  $\sim 200$  раз и достигает насыщения. Несложно подсчитать, что если соотнести наблюдаемый рост термоэлектронного тока с площадью дефектов, которые на Ir–C оцениваются как  $\sim 10^{-4}$  от всей площади графена [15], то работа выхода в области дефекта за счет самария будет  $\sim 3$  eV, что кажется разумным. Важно отметить также, что эффективность стока атомов Sm под графен существенно зависит от температуры подложки, что связано с активной десорбцией атомов самария с графена при  $T \geq 1000$  К. Именно этим фактом объясняется необходимость увеличения в несколько раз падающего потока атомов самария. В наших опытах при  $T_a = 1100$  К под слой графена уходило  $\sim 20$ –30% от общего количества поступившего на поверхность самария.

Интересные опыты, дополнительно проливающие свет на процессы в системе Sm–графен–иридий, связаны с прогревом интеркалированного под графен самария до температур 1100 и 1450 К и резким сбросом температуры до комнатной (выключением тока накала ленты) с последующей термодесорбцией. На рис. 3, *a* и *b* показаны термодесорбционные спектры после таких процедур. Предварительный прогрев до 1100 К (рис. 3, *a*) с последующим охлаждением до 300 К не меняет ха-

рактер термодесорбционных спектров: наблюдаются те же отдельные фазы десорбции:  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ . Предварительный прогрев до 1450 К существенно меняет характер термодесорбционных спектров (рис. 3, *b*). Как видно, практически полностью пропадает фаза  $\beta_2$ , связанная с образованием объемного соединения самария с иридием. Более того, примерно половина интеркалированного самария десорбировалась уже при температурах существенно более низких (1000–1200 К) по сравнению с ожидаемыми (1450–2150 К).

Можно предположить, что при кратковременном (1 s) отжиге при  $T = 1450$  К объемные соединения самария с иридием разрушаются и под графеном остается равномерно „размазанный“ хемосорбированный самариевый „газ“. Если температуру поднять выше, то в интервале 1450–2150 К этот „газ“ будет вытекать из-под слоя графена и десорбироваться с него (рис. 1, *b*, фазы  $\beta_2$  и  $\beta_3$ ). Если температуру резко понизить до комнатной, то самариевый „газ“, который подвижен, путем миграции распределяется как „на“, так и „под“ графеном. Поэтому, регистрируя теперь термодесорбционные спектры, получаем  $\alpha_2$ -фазу десорбции Sm с поверхности графена ( $T \approx 1100$  К) и температурно-растянутую фазу десорбции (1200–2150 К), связанную с самарием в интеркалированном состоянии (фазы  $\beta_1$ – $\beta_3$ ).

#### 4. Обсуждение результатов

Из описанных выше опытов следует физическая картина в системе Sm–графен–иридий. Для образования объемного соединения самария с иридием требуются два главных условия: температура и заметная локальная концентрация Sm на поверхности Ir [9]. Когда  $T_a = 1100$  К, локальная концентрация достигается за счет существенного стока адсорбированных атомов Sm в небольшие по размеру дефектные места на графене. Оценим реальный поток атомов самария в дефектные места. Например, для плотности потока атомов Sm на поверхность  $\sim 10^{12}$  atom  $\cdot$  cm $^{-2}$   $\cdot$  s $^{-1}$  плотность потока в дефектные места, имеющие относительную площадь  $\sim 10^{-4}$  от всей площади графена с учетом того, что под слой уходит  $\sim 20$ –30% самария, будет  $\sim 10^{15}$ – $10^{16}$  atom  $\cdot$  cm $^{-2}$   $\cdot$  s $^{-1}$ . Это и приводит, видимо, к росту объемных соединений Sm с иридием в области дефектов графенового слоя с дальнейшим прорастанием этого соединения как вдоль иридия, так и в глубь образца. В случае  $T_a = 300$  К и последующего линейного нагрева со скоростью 200 К  $\cdot$  s $^{-1}$  до 1100 К не все напыленные атомы самария „успевают“ интеркалировать графеновую пленку. Полное интеркалирование наблюдается, когда начальная концентрация самария  $N_{Sm} \leq 6 \cdot 10^{14}$  atom  $\cdot$  cm $^{-2}$ . Прогрев такой системы до 1450 К разрушает объемное соединение Sm с иридием и равномерно распределяет атомы самария под графеновым слоем. Сброс температуры от 1450 К до комнатной сохраняет самариевый „газ“ под слоем.

Этот Sm-, „газ“ при низких температурах распределяется как „над“, так и „под“ графеном, фаза, отвечающая за объемное соединение Sm с иридием, отсутствует (рис. 3, *b*).

Отметим, что в работе [17], в которой изучалась адсорбция атомов Sm на графене на Ir, к сожалению, отсутствует правильная трактовка физико-химических процессов в этой системе. Эффект интеркалирования графеновых пленок на металлах чужеродными атомами был открыт позднее [1]. Учет этого явления в настоящей работе позволил, как нам кажется, приблизиться к правильному пониманию процессов, происходящих в системе Sm–графен–иридий.

В известных нам работах в качестве редкоземельных интеркалянтов монослойного графена использовались атомы двухвалентных металлов: Eu и Yb. Это, по-видимому, не случайно, поскольку атомы этих элементов, напыленные на монокристалл графита, при нагреве интеркалируют его путем прямой диффузии в матрицу [18]. В свою очередь осаждение на графит пленок трехвалентных металлов La [19,20]; Gd, Dy [21,22], имеющих химически активные *5d*-электроны, приводило при нагреве к образованию карбидов, которые в ходе дальнейшего повышения температуры разваливались, оставляя на поверхности пленку графена на подложке из дикарбида соответствующего РЗМ. Металлический самарий трехвалентен, хотя в его верхнем слое (на поверхности) он двухвалентен [23]. Ограниченное число соседей приводит к изменению электронной конфигурации. В тонких адсорбированных пленках Sm также может менять валентность при изменении степеней покрытия начиная от самых малых (субмонослойных) [24–28]. Мы работали в основном с субмонослойными пленками самария. Термоэлектронные токи в процессе нагрева адсорбированных пленок самария регистрировались при тех же температурах, что и термоэмиссия с чистого (без самария) графена: напыление Sm не приводило к заметному изменению работы выхода. Таким образом, с большой степенью вероятности можно утверждать, что адсорбированные на пленку графена на Ir (111) атомы самария интеркалируют ее без разрушения и образования карбида. В этом смысле самарий ведет себя сходно с Eu и Yb.

По закономерностям интеркалирования самарий ближе всего к таким элементам, как алюминий или кремний: как и они, этот металл проникает под слой и сильно взаимодействует с подложкой, образуя химическое соединение. Так же как Al, Si или *d*-металлы, самарий никак не влияет на термическую стабильность самого графена в отличие от щелочных металлов, которые приводят к его значительному термическому упрочнению.

Однако в отношении закономерностей выхода из-под слоя самарий занимает собственное место и не имеет изученных ранее аналогов. В самом деле, атомы щелочных металлов непрерывно вытекают из-под графена при высоких температурах, но этот поток очень мал, и для полной очистки требуются, видимо, многосуточные

выдержки или нагрев образца до температур разрушения графена [3]. Атомы Al, Si и *d*-металлов из-под графена практически не вытекают при  $T < 1500$  К: „графеновая крыша“ смещает порог десорбции таких атомов на несколько сот градусов в область более высоких температур [3,11]. Самарий же, хоть и образует интерметаллид с иридием, но легко уходит из интеркалированного состояния, как было указано выше. Следовательно, он действительно занимает пограничное положение между электроположительными атомами и атомами с большими потенциалами ионизации.

## 5. Заключение

Таким образом, напыление самария при  $T = 300$  К на монослой графена и дальнейший нагрев до  $T \leq 1100$  К приводит к проникновению атомов под слой и, видимо, образованию объемного интерметаллического соединения с иридием. При подъеме температуры выше 1200 К самарий начинает выходить из-под графена и десорбироваться, причем большая часть самария выходит до разрушения графена в области 1400–1900 К, что, по нашему мнению, связано с разрушением интерметаллида. Окончательное удаление самария наблюдается при разрушении графенового слоя в области 1900–2150 К. „Графеновая крыша“ затрудняет десорбцию самария по сравнению с чистым иридием, а самарий никак не влияет на термическую стабильность графена.

## Список литературы

- [1] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Письма в ЖТФ **7**, 1122 (1981).
- [2] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. УФН **163**, 57 (1993).
- [3] E.V. Rut'kov, N.R. Gall. In: Physics and applications of graphene — experiments / Ed. S. Mikhailov. Intech Open Access Publ. (2011). P. 293.
- [4] S. Watcharinyanon, L.I. Johansson, Ch. Xia, J.I. Flege, A. Meyer, J. Falta, Ch. Virojanadara. Graphene **2**, 66 (2013).
- [5] А.М. Шикин, М.В. Пойгин, Ю.С. Дедков, С.Л. Молодцов, В.К. Адамчук. ФТТ **42**, 1134 (2000).
- [6] S. Schumacher, D.F. Förster, M. Rösner, T.O. Wehling, T. Michely. Phys. Rev. Lett. **110**, 086 111 (2013).
- [7] E.N. Voloshina, Y.S. Dedkov. Z. Naturforsch. A **69**, 297 (2014).
- [8] W.C. Chin, K.Y. Cheong, Z. Hassan. Mater. Sci. Semicond. Proc. **13**, 303 (2010).
- [9] Е.Ю. Афанасьева. ФТТ **56**, 1588 (2014).
- [10] Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль. ФТП **43**, 1297 (2009).
- [11] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков. Физика поверхности твердых тел. Графен и графит на поверхности твердых тел. Изд-во Политехн. ун-та, СПб (2013). 160 с.
- [12] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode. Mod. Phys. B **11**, 1865 (1997).
- [13] Р.М. Абдуллаев. А.Я. Тонтегоде, Ф.К. Юсифов. ФТТ **20**, 2343 (1978).
- [14] Е.Ю. Афанасьева. Письма в ЖТФ **40**, 12, 52 (2014).

- [15] E.V. Rut'kov, N.R. Gall. In: Physics and applications of graphene — experiments / Ed. S. Mikhailov. Intech Open Access Publ. (2011). P. 209.
- [16] А.Я. Тонтегоде, Ф.К. Юсифов. ФТТ **35**, 987 (1993).
- [17] Р.М. Абдуллаев. А.Я. Тонтегоде, Ф.К. Юсифов. ФТТ **20**, 3217 (1978).
- [18] S.L. Molodtsov, C. Laubschat, M. Richter, Th. Gantz, A.M. Shikin. Phys. Rev. B **53**, 16 621 (1996).
- [19] A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S. Siebentritt, K.-H. Rieder, S.L. Molodtsov, C. Laubschat. Phys. Rev. B **61**, 7752 (2000).
- [20] A.M. Shikin, S.L. Molodtsov, A.G. Vyatkin, V.K. Adamchuk, N. Franco, M. Martin, M.C. Asensio. Surf. Sci. **429**, 287 (1999).
- [21] S.A. Gorovikov, A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, A.M. Ionov. Surf. Sci. **474**, 98 (2001).
- [22] В.О. Шевелев, Е.В. Жижин, Д.А. Пудиков, И.И. Климовских, А.Г. Рыбкин, В.Ю. Ворошнин, А.Е. Петухов, Г.Г. Владимиров, А.М. Шикин. ФТТ **57**, 2272 (2015).
- [23] E. Bertel, G. Strasser, F.P. Netzer, J.A.D. Matthew. Phys. Rev. B **25**, 3374 (1982).
- [24] C. Wigren, J.N. Andersen, R. Nyholm, M. Gothelid, M. Hammar, C. Tornevik, U.O. Karlsson. Phys. Rev. B **48**, 11 014 (1993).
- [25] A. Stenborg, O. Bjorneholm, A. Nilsson, N. Martensson, J.N. Andersen, C. Wigren. Phys. Rev. B **40**, 5916 (1989).
- [26] M. Kuchowicz, R. Szukiewicz, S. Stepanovsky, J. Kołaczkiwicz. Surf. Sci. **602**, 3043 (2008).
- [27] M. Kuchowicz, J. Kołaczkiwicz. Surf. Sci. **602**, 3721 (2008).
- [28] M. Kuchowicz. Appl. Surf. Sci. **256**, 4818 (2010)