

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

W(100) $c(2\times 2)$ 表面的 STM 图像

陈文斌 陶向明* 尚学府 谭明秋

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

摘要: 用基于第一性原理的密度泛函理论研究了 W(100) $c(2\times 2)$ 再构表面的表面弛豫以及扫描隧道显微镜 (STM)图像和衬底偏压的关系. 计算所得到的表面原子沿 $[\bar{1}10]$ 方向的畸变位移 δ 为0.027 nm, 畸变能 ΔE 为80.6 meV \cdot atom $^{-1}$, 表面原子的弛豫分别为-7.6%($\Delta d_{12}/d_0$) 和+0.8%($\Delta d_{23}/d_0$), 功函数 Φ 为4.55 eV. STM 图像模拟表明, 由于表面原子沿 $[\bar{1}10]$ 方向的位移, 会导致出现平行于 $[110]$ 方向的亮暗带状条纹. STM 图像中突起所对应的并不是表面或次表面的钨原子, 而是 zig-zag 型 W 原子链中线位置; 而 STM 暗区对应于原子位置畸变形成的相邻 zig-zag 型 W 原子链中间区域. 当衬底负偏压时, STM 针尖典型起伏高度大约在 0.008–0.013 nm 之间; 而当衬底正偏压时, 针尖起伏高度在 0.019–0.024 nm 之间变化.

关键词: W(100) $c(2\times 2)$ 表面; Zig-zag 畸变; STM 图像

中图分类号: O641; O647

STM Images of a W(100) $c(2\times 2)$ Surface

CHEN Wen-Bin TAO Xiang-Ming* SHANG Xue-Fu TAN Ming-Qiu

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

Abstract: Scanning tunneling microscope (STM) images and surface relaxations of a reconstructed W(100) $c(2\times 2)$ surface have been investigated by density functional theory calculations. The distorted displacement (δ) of a tungsten atom along $[\bar{1}10]$ was 0.027 nm. The distortion energy was 80.6 meV \cdot atom $^{-1}$ and the relaxations of the W(100) $c(2\times 2)$ surface was calculated to be -7.6% for $\Delta d_{12}/d_0$ and +0.8% for $\Delta d_{23}/d_0$. The surface work function (Φ) was 4.55 eV. Calculated STM images of the W(100) $c(2\times 2)$ surface displayed the following unusual features: protrusions in the STM image along the $[110]$ axis are in the middle of a zig-zag chain of tungsten atoms while the dark regions in STM images correspond to valleys between neighboring zig-zag chains. These are due to surface reconstruction. Typical corrugations of a STM scan have been calculated to be between 0.008–0.013 nm for negative bias voltages while the corrugation varies from 0.019–0.024 nm for positive bias voltages.

Key Words: W(100) $c(2\times 2)$ surface; Zig-zag distortion; STM image

过渡金属的表面结构一直是表面物理、表面化学中的一个引人入胜的课题, 它的深入研究对于表面反应、催化等物理化学过程具有重要的意义^[1]. 随着研究技术的进步和发展, 特别是扫描隧道显微镜 (STM)的大规模应用为固体表面的研究提供了强有力的实空间探测手段. STM 不仅可以研究表面的形貌, 还可以通过改变偏压, 对不同条件下的图像进行

研究, 去探求和表面电子态有关的物理问题. 然而, 由于固体表面的多样性和复杂性, 实际应用中关于 STM 图像的解释往往存在很多困难和分歧, 特别是多组元系统和再构表面. STM 探测的是样品表面和针尖的隧道电流, 因此要区分样品表面的原子形貌和电子结构形貌就成为了 STM 探测的关键和难点.

关于 W(100)表面, 以往的研究^[2]表明在低于

Received: June 10, 2008; Revised: August 19, 2008; Published on Web: October 22, 2008.

*Corresponding author. Email: taoxmm@tom.com; Tel: +86571-87951328.

国家自然科学基金(10204018)资助项目

400 K的温度下,其表面会产生从 $p(1\times 1)$ 到 $c(2\times 2)$ 的结构转变,并且形成zig-zag的锯齿形链,表面原子沿 $[\bar{1}10]$ 方向会有畸变位移. STM图像的研究就可以作为实空间中观察这一表面再构的有利工具. 例如, Heinze等^[9]已经用FLAPW的计算模拟了W(110)表面的STM图像,但是在他们的计算中没有考虑表面结构的变化,没有对表面钨原子做弛豫计算,即只计算了W(110) $p(1\times 1)$ 的无弛豫表面. 据报道,清洁W(100)表面在低温下会出现 $c(2\times 2)$ 的再构,而且具有相当可观的表面原子弛豫和横向位移. 因此我们认为,如果在STM图像的计算中考虑到原子弛豫和再构后的表面,得到的结果会更加接近于实验中观察到的W(100)表面,在此基础上得到的结果更加准确可靠,具有的科学意义更重要. 还有,在STM图像的计算中,需要考虑到STM针尖附近的电荷密度,而这个位置往往距离表面0.5 nm左右. 如果这时我们将 z 方向周期性排列的相邻层晶(slab)之间仍然保留宽度为1.0 nm的真空区域,就会造成最后STM计算结果的误差. 我们在实际计算中采用了一些技术性处理,以避免这个问题造成的误差,由此得到的STM模拟图像将具有较高的可信性.

由于现代计算机技术和密度泛函理论的发展,使得我们有可能用第一性原理的方法,对于实际系统的STM图像进行比较精确的模拟和计算. 虽然关于W(100)面的结构相变已经有相关的实验和理论研究^[4],但是由于有关结构的实验都是在 k -空间中进行的,比如LEED等^[5],而理论研究也基本限于计算再构表面的原子几何结构以及相变势垒的幅度^[4]. 本文试图通过精确的理论计算来模拟W(100) $c(2\times 2)$ 再构表面的STM图像,并进行分析讨论. 和以往研究的主要区别在于STM图像的计算是一个实空间中的结果,可以和实验直接对比. 据我们所知,对于再构的W(100)表面,目前还没有STM实验的相关结果报道. 通过这些理论研究,我们试图解决如下问题: (1) 密度泛函理论的计算是否能够得到实验上观察到的STM图像; (2) 再构是否会引起表面STM图像中的有序结构以及造成这样现象的物理原因何在?

1 计算方法

本文使用的密度泛函自洽计算使用了维也纳从头计算程序包^[6](Vienna *ab-initio* simulation package, 简称VASP). 这是一个基于第一性原理的量子力学

分子动力学程序包,采用超软赝势^[7]或投影子缀加波(projector-augmented wave, PAW)^[8]并以平面波为基函数进行总能和电子结构的计算. 计算中交换关联能部分包含了由Perdew、Burke和Ernzerhof提出的广义梯度近似^[9](文献中称为GGA 96或GGA-PBE). 这里我们在计算结构时选用了七层原子构成层晶结构来模拟表面,其中六层是基底钨原子,最上面的一层是表面钨原子. 表面另外一边的四层作为衬底是固定的,而其余的三层在结构优化计算中是可以变化的,用来模拟表面原子的弛豫. 在表面结构优化的计算中, z 方向周期性排列的相邻slab之间留有厚度超过1.0 nm的真空区域,以避免层晶之间的干扰,而实际做STM图像的模拟时,需要增大这个距离以保证针尖处的局域电荷密度只来源于它最近的表面. 我们对这些设置进行了必要的数值检验,结果表明这个结构模型足以保证计算的精确度,又不至于使计算量过于庞大.

W(100) $p(1\times 1)$ 结构的计算采用了 $16\times 16\times 1$ 的布里渊区(BZ)网格,而 $c(2\times 2)$ 则是使用密度为 $10\times 10\times 1$ 的 k -空间网格,采用Monkhorst-Pack方案^[10]自动产生的不可约 k 点作自洽计算. 原子平衡位置的搜索使用了Hellmann-Feynman力的共扼梯度(CG)算法^[11],结构优化中的总能收敛性判据为 10^{-6} eV·atom⁻¹, Hellmann-Feynman原子力的收敛判据为 10^{-3} eV·nm⁻¹. 平面波展开的截止能量 E_{cut} 取为400.0 eV,通过改变 k -空间取样点密度和截止能量进行收敛性的检验,发现这些设定足以保证计算的精确度.

2 计算结果及分析

2.1 清洁W(100)表面的原子结构

在考虑模拟计算钨表面STM图像的之前,我们先来讨论一下清洁的W(100)表面的表面再构和原子弛豫. 根据优化计算,我们得到的大块体心立方结构晶体钨的晶格参数 $a=0.3172$ nm,与实验值0.3165 nm^[12]相比差别约为+0.2%. W(100)表面的假想结构为没有再构的 $p(1\times 1)$ 结构(如图1),而实验指出^[2]:在温度低于400 K时,W(100)表面的原子沿 $[\bar{1}10]$ 方向交替位移,形成锯齿(zig-zag)形链(示意图如图1所示,其中的实心圆为表面层钨原子).事实上,W(100)表面没有再构的 $p(1\times 1)$ 结构,只有在高于400 K的温区才能够形成并稳定存在. 低温相的W(100)表面原子排列呈复式结构,元胞如图1中虚线包围的正方形,比假想结构的元胞扩大了一倍,这

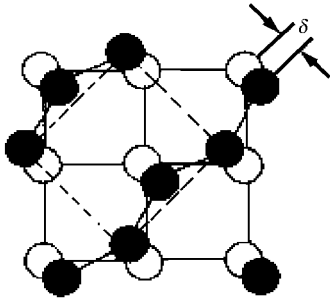


图 1 清洁 W(100) 表面沿 $[\bar{1}10]$ 方向的原子位移
Fig.1 The atomic displacements along $[\bar{1}10]$ direction on clean W(100) surface

The white and black balls display the atomic positions of tungsten before and after reconstruction, respectively.

个原胞的基矢长度为 $|\bar{a}_{s1}|=|\bar{a}_{s2}|=\sqrt{2}|\bar{a}_1|$, 两个二维基矢和 $p(1\times 1)$ 结构基矢间的夹角为 45° , 这种结构称为 $c(2\times 2)$ 结构(也叫作 $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})-R45^\circ$). 我们以七层 W(100) 层晶模型模拟 W(100) 表面, 计算了表面再构和表面弛豫, 并与其它相关的结果^[2,13-22]做了对比(见表 1).

由表 1 不难发现, 本文计算所得到的表面原子的畸变位移 δ 是 0.027 nm, 畸变能 $\Delta E=80.6 \text{ meV}\cdot\text{atom}^{-1}$, 表面原子位置的弛豫结果为 $\Delta d_{12}/d_0=-7.6\%$, $\Delta d_{23}/d_0=+0.8\%$, 而表面功函数 $\Phi=4.55 \text{ eV}$. 把这些结果和别的理论计算和实验结果相比较, 可以看出弛豫幅度、功函数和畸变位移都和其它数据比较一致, 而畸变能则比较大一些. 在绝对温度 T 在 400 K 以下时, W(100) 表面会发生畸变, 在这个温度时估算得出的 $k_B T$ 约为 35 meV, 因此我们计算得到的畸变能则更合理一些, 而用 10.0 meV 的畸变能^[22]估计出的相变温度要低得多. 通过这些结果的比较, 可以得出, 我们使用的计算方法和结果在目前的密度泛函理论的框架下都是可信的, 在下面部分将着重

表 1 清洁 W(100) 表面的弛豫特性
Table 1 Surface atomic relaxations of clean W(100) surface

| | $\Delta d_{12}/d_0(\%)$ | $\Delta d_{23}/d_0(\%)$ | Φ/eV | δ/nm | $\Delta E/(\text{meV}\cdot\text{atom}^{-1})$ |
|------------|-----------------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------|--|
| this paper | -7.6 | +0.8 | 4.55 | 0.027 | 80.6 |
| others | -8.2 ^[13] | 0.0 ^[13] | 4.56 ^[16] | 0.016 ^[21] | 10.0 ^[22] |
| | -6.3 ^[13] | +1.9 ^[13] | 4.58 ^[17] | 0.018 ^[22] | |
| | -7 ± 1.5 ^[14] | | 4.65 ^[18] | $0.015-0.03$ ^[2] | |
| | -4.0 ^[15] | +3.1 ^[15] | 4.60 ^[19] | | |
| | | | 4.63 ^[20] | | |

d_0 is the layer spacing of W(100) surface, and Δd_j is the change of layer spacing between i th and j th W(100) layer, while Φ is the work function, and δ is the displacement along $[\bar{1}10]$ direction with i 's distorted energy ΔE (see Fig.1).

讨论有关 W(100) $c(2\times 2)$ 表面 STM 图像的计算.

2.2 W(100) $c(2\times 2)$ 表面再构前后的电子态密度 (DOS)

图 2 给出了平衡结构下 W(100) $c(2\times 2)$ 表面再构前后的表层原子的局域 d 态电子态密度 (d -DOS), 其中图 2(a) 和图 2(b) 分别对应再构前后的 DOS. 在图 2 中只显示了 d 态的 DOS 的变化, 这是由于对于 W 而言, d 电子的数目远大于 s 电子的. 因而对于各种结构的改变, d 电子的变化也是最明显和最重要的. 可以看到再构前、后的电子态密度有非常明显的变化, 再构前的态密度在费米能级(在能量零点处)附近有尖锐的峰型突起, 而再构后的表层原子局域电子态密度在费米能附近有明显的改变. 很显然, 这些改变是由于表面原子位移后, 表面电子态和对称性有了比较大的变化. 具体就是由于 zig-zag 钨原子列的形成, 使得链上每个表面原子只和邻近的两个原子成键, 表面原子的局域轨道占据发生了变化. 下面通过 W(100) $c(2\times 2)$ 再构表面的 STM 图像的计算来说明电子态的改变引起了表面 STM 图像中会出现代表 zig-zag 结构的条纹状突起和凹陷.

2.3 W(100) $c(2\times 2)$ 再构表面的 STM 模拟图像

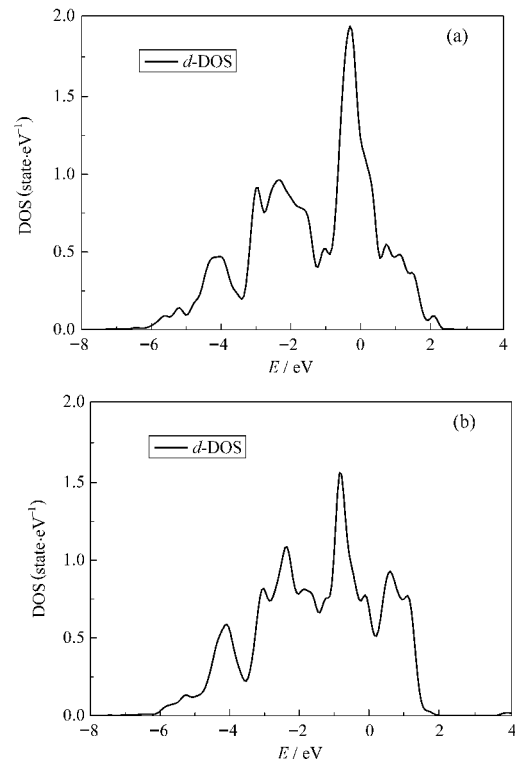


图 2 W(100) $c(2\times 2)$ 表面再构前后的电子态密度 (DOS)
Fig.2 Density of states (DOS) of W(100) $c(2\times 2)$ surface before (a) and after (b) reconstruction

STM 图像计算的一般理论由 Tersoff 和 Hamann^[23]提出,在文献中被称为 Tersoff-Hamann 途径,其特点是不考虑针尖结构对于 STM 图像的影响.当然,由 Bardeen^[24]提出的以计算隧道矩阵元,并考虑针尖结构的所谓 Bardeen 途径虽然可以更加精确地描述针尖-衬底间的 $I-V$ 关系,可是由于需要对于针尖的原子结构建立必要的模型^[25],同时计算工作量也大幅度增加,因而对于针尖作用不是第一位重要因素的场合还是使用较简单的 Tersoff-Hamann 途径.随着第一性原理计算方法的不断进步,已经有可能在密度泛函理论计算结果的基础上对 STM 图像直接进行计算,有关细节可以参阅文献^[26],本文在此只给出简要的论述.在给定样品上所加的偏压为 V 时,STM 测量的基本物理量是隧道电流 I ,它是针尖位置坐标 $x=(x, y)$ 和 z 的函数:

$$I=I(x, z) \quad (1)$$

如果 z 垂直于近乎理想的固体表面,隧道电流可以分解为一个常数项(即与 x 无关)和一个小的可变量之和,后者表示了表面的特征或者起伏,

$$I(x, z)=I_0(z)+\Delta I(x, z) \quad (2)$$

其中 I_0 和 ΔI 满足条件

$$|\Delta I(x, z)| \ll |I_0(z)| \quad (3)$$

根据这些关系,可以导出恒流条件下的形貌像,或者

等价地将 STM 的针尖起伏由下面的公式决定^[26]:

$$\Delta z(x)=-\frac{\Delta I(x)}{\left(\frac{dI_0(z)}{dz}\right)} \quad (4)$$

利用上面的公式,计算了 Cu(100) $c(2 \times 2)/N$ 表面的 STM 的线扫描(line scan)的形貌图,得出了和实验结果非常一致的起伏高度^[27],从而很圆满地解决了有关该表面原子结构问题的实验分歧.

利用上面描述的方法,计算了在不同的偏压 V 下,针尖相对于表面钨原子高度为 0.50 nm 时的 STM 图像,主要结果在图 3 中给出.将 STM 针尖的高度设置为 0.50 nm,所有的偏压以样品上所加偏压为准,这样负偏压测量到的是样品的电子占据态的性质,反之亦然.图中黑色区域代表针尖起伏比较低的位置,白色斑点表示针尖起伏高的位置.通过计算偏压 V 在 -1.4 到 +1.4 V 范围内 STM 针尖高度为 0.50 nm 的大量偏压下的 STM 形貌图,选取部分具有典型特征的图像列在图 3(a)中.这里计算模拟了 $c(2 \times 2)$ 再构表面的 STM 图像,图中也显示出亮斑形成带状条纹,而两个亮条纹之间有一个暗条纹,彼此间隔排列.我们分析这是由于 $[\bar{1}10]$ 方向的原子的畸变位移,相邻两列原子互相接近,结果电子态相互交迭,而形成了间隔的亮暗带状条纹. Szczudlo 等人^[28]用 Ar 离子轰击 W(100)表面,得到清洁的 W(100)面

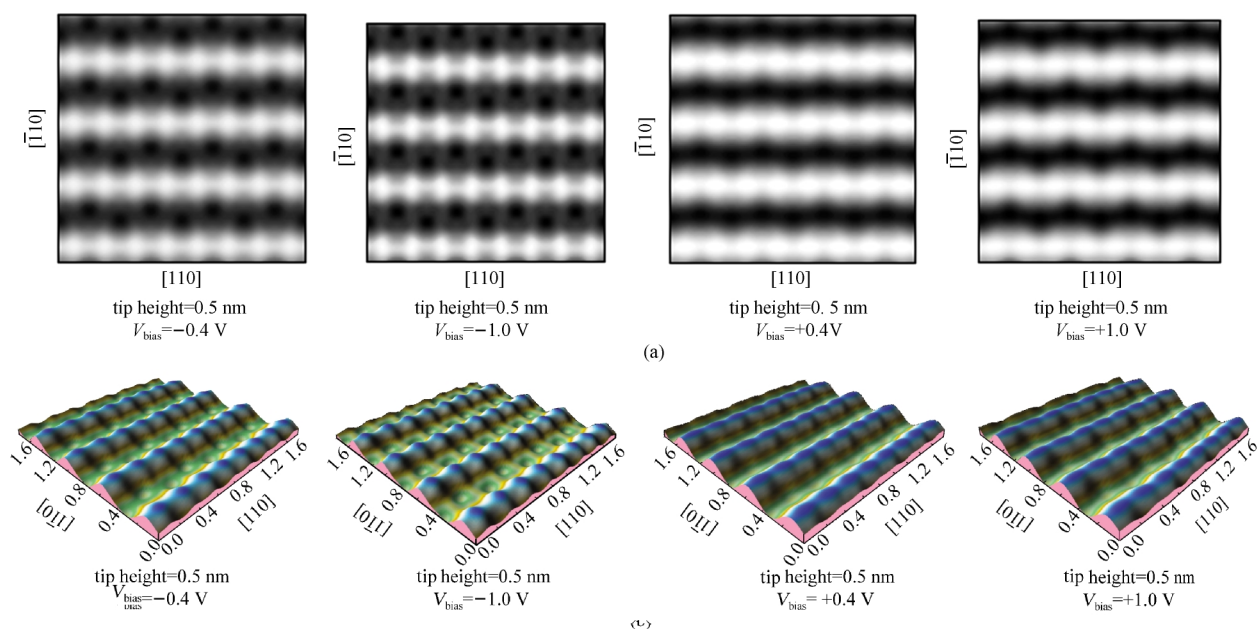


图 3 W(100) $c(2 \times 2)$ 表面的 STM 模拟图像

Fig.3 Simulated STM images of W(100) $c(2 \times 2)$ surface

(a) STM images, (b) line scans on several bias voltages at the tip height of 0.50 nm;

V_{bias} is the bias voltage applied on substrates, and "tip height" is the distance between STM tip and substrate, while corrugation is the rumpling of STM scans which range from -0.01 to 0.01 nm.

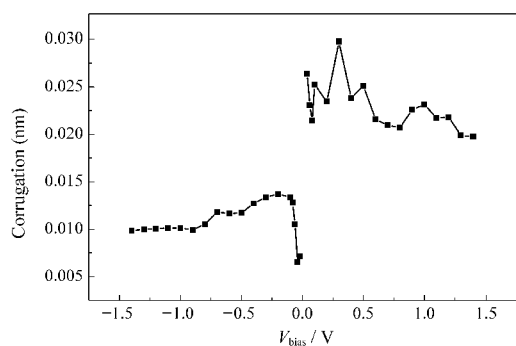


图4 STM 针尖高度 0.50 nm 在不同偏压下的 STM 扫描时针尖起伏和偏压的关系

Fig.4 The dependence of tip corrugation on the bias voltages for the tip height 0.50 nm

STM 图像,也显示出明暗相间的条纹.和一般的金属表面不同,这里的亮斑对应的不是原子所占据的位置,而是 zig-zag 链即[110]方向两列相邻原子中线的位置;而暗条纹就是由于原子位置畸变而形成的表面凹谷,即沿[110]方向的相邻 zig-zag 链中线的位置.我们在计算模拟STM图像时,也模拟记录了STM针尖的起伏变化,见图3(b).图4显示了STM针尖高度为0.50 nm,在不同偏压下的 STM 扫描时针尖最大起伏和偏压的关系.从 STM 针尖起伏高度来看,当衬底偏压为负时,针尖起伏高度大约在 0.008–0.013 nm 之间,波动不大;而在正偏压下,STM 的针尖起伏更大一些,大约在 0.019–0.024 nm 之间(图3中只给出了部分偏压值的STM图像,故这里给出的范围有些大于图3中的图形实际数据),并且局部区间有较大的波动出现.线扫描的针尖起伏数值是最大值,实际上对于目前的体系大致可以判断出来是沿平行于钨原子运动的方向.从 STM 图像中拉出线扫描的工作,需要特定版本的作图软件,我们需要更新.在商业化的 STM 实验装置上,常配备图形处理系统拉出沿某个特定位置和方向的线扫描.而在正偏压的某些区间时,针尖起伏高度所出现的明显波动可以认为是由于表面弛豫和再构使得空间电荷分布发生变化所引起的.以上这些 STM 图像的模拟研究为实验工作者提供了一定的图像信息和理论支持.

3 结论

用密度泛函理论和第一性原理总能计算研究了 W(100)表面 c(2×2)的弛豫特性,并且在此基础上计算模拟了不同偏压下的 STM 图像.主要结果和结

论如下:

(1) 计算所得到的表面原子位置的弛豫结果为 $\Delta d_{1z}/d_0 = -7.6\%$, $\Delta d_{2z}/d_0 = +0.8\%$, 而表面功函数 $\Phi = 4.55$ eV, 表面原子的畸变位移 $\delta = 0.027$ nm, 畸变能 $\Delta E = 80.6$ meV·atom⁻¹. 相比实验的结果,弛豫幅度都落在实验数据的范围内.由此可知,清洁的 W(100) c(2×2) 表面具有相当大的表面原子弛豫,因此认为,如果在 STM 图像的计算中考虑到原子弛豫和再构后的表面,得到的结果会更加接近于实验中观察到的 W(110)表面,在此基础上得到的结果更加准确可靠,具有的科学意义更重要.我们还计算得到了再构前后 W(100) c(2×2)表面 d 轨道的电子态密度,看到再构前、后的电子态密度有非常明显的变化,再构前的态密度在费米能级附近有尖锐的峰型突起,而再构后的表层原子局域电子态密度在费米能级附近有明显的改变.这些改变是由于表面原子位移后,表面电子态和对称性有了比较大的变化.具体就是,由于 zig-zag 钨原子列的形成,使得链上每个表面原子只和邻近的两个原子成键,表面原子的局域轨道占据发生了变化.

(2) 分别在不同偏压下,计算得到了 W(100)c(2×2)表面的 STM 模拟图像,并且获得了恒流模式下的 STM 针尖起伏高度变化的模拟数据.模拟计算表明,STM 图像中显示亮斑带状条纹和暗条纹彼此间隔排列.经分析这是由于[110]方向的原子的畸变位移,造成电子态相互交迭而引起的.和一般的金属表面不同,这里的亮条纹对应的不是原子所占据的位置,而是 zig-zag 链即[110]方向两列相邻原子中间线的位置;而暗条纹就是由于原子位置畸变而形成的表面凹谷,即沿[110]方向的相邻 zig-zag 链中线的位置.我们在计算模拟 STM 图像时,也模拟记录了 STM 针尖的起伏变化.从 STM 针尖起伏高度来看,当衬底偏压为负时,针尖起伏高度大约在 0.008–0.013 nm 之间,波动不大;而在正偏压下,STM 的针尖起伏更大一些,大约在 0.019–0.024 nm 之间,并且局部区间有较大的波动出现.局域电子态密度的计算表明,再构以后表面原子层的电子态再构后有明显变化. W(100)c(2×2)再构表面的 STM 图像研究还没有详细的实验报道,希望通过本研究得到的结果,可以引起有关实验工作者的兴趣,并且从实验上加以验证.同时,本文有关 STM 图像的计算模拟结果,对于实验工作者有非常实际的指导意义.

References

- 1 Prutton, M. Introduction to surface physics. Oxford: Oxford University Press, 1994
- 2 Fu, C. L.; Freeman, A. J.; Wimmer, E.; Weinert, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, **54**: 2261
- 3 Heinze, S.; Blügel, S.; Pascal, P.; Bode, M.; Wiesendanger, R. *Phys. Rev. B*, **1998**, **58**: 16432
- 4 Ohnishi, S.; Freeman, A. J.; Wimmer, E. *Phys. Rev. B*, **1984**, **29**: 5267
- 5 Wimmer, E.; Freeman, A. J. Electronic structure. Horn, K.; Scheffler, M. Ed. Amsterdam: Elsevier, 2000 (references therein)
- 6 (a) Kresse, G.; Furthemüller, J. *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, **6**: 15
(b) Kresse, G.; Furthemüller, J. *Phys. Rev. B*, **1996**, **55**: 11169
- 7 Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41**: 7892
- 8 Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B*, **1994**, **50**: 17953
- 9 (a) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**: 3865
(b) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, **78**: 1396
- 10 Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B*, **1976**, **13**: 5188
- 11 Payne, M. C.; Teter, M. O.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. *Rev. Mod. Phys.*, **1992**, **64**: 1045
- 12 Kittel, C. Introduction to solid state physics. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1976
- 13 Pendry, J. B.; Heinz, K.; Oed, W. *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, **61**: 2953
- 14 Feder, R.; Kirschner, J. *Surf. Sci.*, **1981**, **103**: 75
- 15 Batirev, I. G.; Hergert, W.; Rennert, P.; Stepanyuk, V. S.; Oguchi, T.; Katsnelson, A. A.; Leiro, J. A.; Lee, K. H. *Surf. Sci.*, **1998**, **417**: 151
- 16 Fall, C. J.; Binggeli, N.; Baldereschi, A. *Phys. Rev. B*, **2001**, **65**: 045401
- 17 Ohnishi, S.; Freeman, A. J.; Wimmer, E. *Phys. Rev. B*, **1984**, **29**: 5267
- 18 Yamamoto, Y.; Miyokawa, T. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1998**, **16**: 2871
- 19 Gardiner, T. M.; Kramer, H. M.; Baner, E. *Surf. Sci.*, **1981**, **112**: 181
- 20 Strayer, R. W.; Mackie, W.; Swanson, L. W. *Surf. Sci.*, **1973**, **34**: 225
- 21 Walker, J. A.; Debe, M. K.; King, D. A. *Surf. Sci.*, **1981**, **104**: 405
- 22 Barker, R. A.; Estrup, P. J. *J. Chem. Phys.*, **1981**, **74**: 1442
- 23 (a) Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, **50**: 1998
(b) Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Phys. Rev. B*, **1983**, **31**: 805
- 24 Bardeen, J. *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, **6**: 57
- 25 Hofer, W. A.; Foster, A. S.; Shluger, A. L. *Rev. Mod. Phys.*, **2003**, **75**: 1287
- 26 Chen, C. J. Introduction to scanning tunneling microscopy. Oxford: Oxford University Press, 1993
- 27 Tao, X. M.; Tan, M. Q.; Zhao, X. X.; Chen, W. B.; Chen, X.; Shang, X. F. *Surf. Sci.*, **2006**, **600**: 3419
- 28 Szczudlo, Z.; Zuber, S.; Ciszewski, A. *Vacuum*, **2004**, **72**: 47