

[Article]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

SnO₂(110)弛豫表面构型与电子结构的第一性原理研究

林 伟¹ 章永凡^{1,2*} 李 奕^{1,2} 陈 勇¹ 李俊箴^{1,2}

(¹福州大学化学系,福州 350002; ²中国科学院福建物质结构研究所,结构化学国家重点实验室,福州 350002)

摘要 采用基于第一性原理的密度泛函方法对 SnO₂(110)表面的构型和电子结构进行了系统研究. 结果表明,与理想表面相比,表面弛豫导致表层五配位 Sn 原子向体相方向位移,六配位 Sn 原子以及表面氧原子往真空方向移动,而桥氧原子位置基本保持不变. 当表面厚度小于 3 nm 时,表面能和表层原子的弛豫大小随着层数的增加出现振荡现象. 由能带计算结果得知,以桥氧的 2p_x/2p_y 轨道为主要成分的能带出现在体相的带隙中. 进一步考察了弛豫对表面电子结构的影响.

关键词: 二氧化锡, 表面弛豫, 能带结构, 密度泛函理论, 表面态

中图分类号: O641

First Principle Studies on the Geometry and Electronic Structures of the SnO₂(110) Surface

LIN, Wei¹ ZHANG, Yong-Fan^{1,2*} LI, Yi^{1,2} CHEN, Yong¹ LI, Jun-Qian^{1,2}

(¹Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China; ²State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, P. R. China)

Abstract The geometry and electronic structures of the SnO₂(110) surface have been investigated by using the first-principle method. Compared to an ideal surface, the five-fold and six-fold Sn atoms at the top layer shift inwards and outwards, respectively. For the surface oxygen atoms, the in-plane oxygen atoms move outwards, while the displacement of bridged oxygen can be neglectable. When the thickness of slab is smaller than 3 nm, the oscillations of surface energy and the displacements of surface atoms as a function of the number of layers are observed. The results of band structure calculations show that the energy bands mainly originated from the 2p_x/2p_y orbitals of the bridged oxygen appear in the bottom of the band gap of bulk. Furthermore, the influences of the surface relaxation on the electronic properties of SnO₂(110) surface are also discussed.

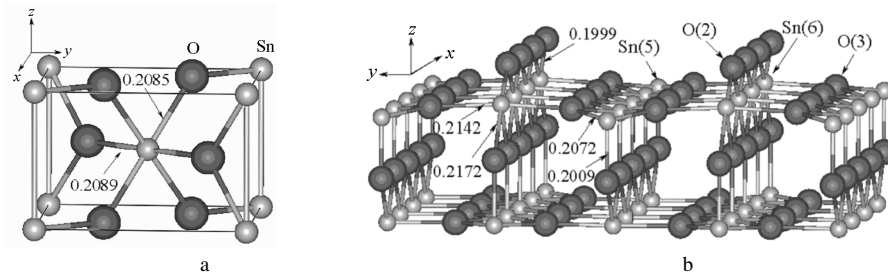
Keywords: Tin dioxide, Surface relaxation, Band structures, Density functional theory, Surface state

SnO₂ 是一类用途广泛的半导体材料,它具有优良的光电性质,尤其是利用其导电性能的改变,可作为气敏传感材料,用于检测爆炸性或还原性气体.此外,SnO₂ 也是一类具有较好选择性的脱氢催化剂^[1].与 TiO₂ 类似,SnO₂ 体相为金红石构型,在其低指数晶面中,也以(110)面最为稳定^[1].由于 SnO₂ 的表面性质与其在实际领域中的应用密切相关,因此有关

SnO₂ 表面电子结构的实验研究已有较多报道^[2-7].在理论工作方面^[8-16],Rantala 小组曾采用基于局域密度近似(LDA)以及广义梯度近似(GGA)的密度泛函理论(DFT)对 SnO₂(110)弛豫表面的构型进行了研究^[9-12],Gillan 小组也采用 DFT 方法开展了类似工作^[13-18].虽然,有关 SnO₂(110)表面的理论工作已有较多报道,但这些研究均主要集中在构型和能量的描

Received: June 21, 2005; Revised: August 31, 2005. *Correspondent, E-mail: zhangyf@fzu.edu.cn; Tel: 0591-87893235.

国家自然科学基金(20303002, 20273013)和福州大学校基金(2004-XY-04)资助项目

图1 SnO₂体相及其(110)面构型示意图Fig.1 The structures of SnO₂ bulk and (110) surface

Large and small spheres represent O and Sn ions, respectively. a) unit cell of bulk phase; b) (110) surface

述方面,而对与表面性质密切相关的电子结构方面涉及较少.本文采用第一性原理方法对 SnO₂(110)面的构型、表面弛豫及其对表面电子结构的影响进行了系统研究,这也有助于了解 SnO₂(110)纳米薄膜的性质.

1 计算模型与方法

SnO₂ 固体具有金红石型结构(图 1a),在体相中,每个 Sn 原子与周围 6 个 O 原子成键,具有类似于正八面体(O_h)的配位环境;每个 O 原子则与邻近的 3 个 Sn 原子成键.图 1b 给出了 SnO₂(110)面的构型示意图,对于该热力学稳定晶面,其表层存在 5 配位和 6 配位两类 Sn 原子,同时 O 原子也分为 3 配位(面氧)和 2 配位(桥氧)两种类型,为了便于描述,在下文中,这四类原子依次表示为 Sn(5)、Sn(6)、O(3)和 O(2),其中括号中数值为配位数目.选取重复平板模型来模拟 SnO₂(110)表面,采用基于赝势平面波基组的 VASP 程序对平板构型进行优化^[19],选取 Perdew-Wang 91 交换和相关泛函,平面波截止能量设为 396 eV, k 网格大小为 8×8×1,这样可以保证体

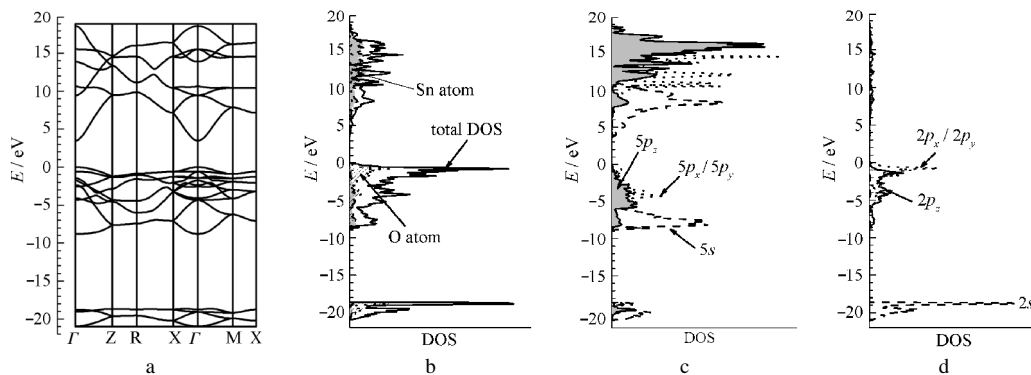
系能量和构型在准完备平面波基水平上的收敛.当采用上述方法对 SnO₂ 晶胞参数进行优化时,所得结果($a=0.4821$ nm, $c=0.3229$ nm, $u=0.306$)与实验测量值(依次分别为 0.4737 nm, 0.3186 nm 和 0.307)相近,最大偏差小于 1.8%.

由于采用平面波方法得到的波函数很难找出一个直观的化学图象来描述,为了便于从化学角度分析问题,本文进一步采用基于原子轨道基组的密度泛函方法进行能带计算,选取 Calatayud 等人^[20]提出的基组.该部分工作采用 CRYSTAL98 程序完成^[21],并采用自编的程序模块进行能带结构分析^[22].前文研究结果表明上述组合方法是可靠的^[22-24],它可以较好地发挥两种方法的优点,从而提高计算效率.

2 计算结果与讨论

2.1 SnO₂ 体相电子结构

SnO₂ 体相电子结构的实验和理论研究已有较多报道^[11, 25-29].图 2a 给出了 SnO₂ 体相能带图,由于价带(VB)和导带(CB)之间存在约 3.5 eV 的带隙,因此 SnO₂ 具有半导体性质.结合 DOS(density of state)

图2 SnO₂体相的能带图及 DOS 图Fig.2 Band structure and DOS of bulk SnO₂

a) band structure; b) total DOS(density of state) and partial DOSs of Sn and O atoms; c) orbital DOSs of Sn atom; d) orbital DOSs of O atom; All the energies shown are reported with respect to the Fermi level.

表 1 当采用三层平板来模拟 $\text{SnO}_2(110)$ 面时, 表面弛豫构型和表面能随真空区厚度的改变情况Table 1 Dependence of relaxation structure and surface energy on the vacuum thickness for $\text{SnO}_2(110)$ surface obtained by using a three-layer slab

Vacuum thickness (nm)	Displacement along the [110] direction (nm)				$E_{\text{surf}} / (\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$
	Sn(5)	Sn(6)	O(3)	O(2)	
0.3	-0.0095	0.0091	0.0186	-0.0054	1.26
0.4	-0.0077	0.0146	0.0192	0.0021	1.17
0.5	-0.0078	0.0123	0.0197	-0.0016	1.16
0.6	-0.0076	0.0144	0.0186	0.0023	1.15
0.7	-0.0090	0.0117	0.0157	-0.0015	1.15

Sn(5), Sn(6), O(2), O(3) represent 5-fold Sn, 6-fold Sn, bridging O, and in-plane O, respectively.

分布情况(图 2b~2d)可知, 分布在 $-21\sim-18$ eV 区域的能带主要来自于 O 的 $2s$ 轨道, 同时也含有少量 Sn 原子的 $5s$ 和 $5p_z$ 成分; 处在 VB 区域的能带, 除了其顶部区域的电子态基本来自 O 的 $2p_x/2p_y$ 轨道(这也体现在对应的能带走势较为平缓)外, 在其它区域, 来自 O 和 Sn 原子的贡献均较为显著, 这表明 Sn 和 O 原子之间存在一定程度的共价作用. 但必须注意到, Sn 原子成分分布并不均匀, 主要处在 $-9\sim-2$ eV 区域, 尤其是 $5s$ 成分主要集中在 VB 底区域. 对于 CB 区域, 以 Sn 原子的 $5s$ 贡献为主. 上述计算结果与各种光电子能谱的实验结果相吻合^[26, 28].

2.2 $\text{SnO}_2(110)$ 面的弛豫构型与表面能

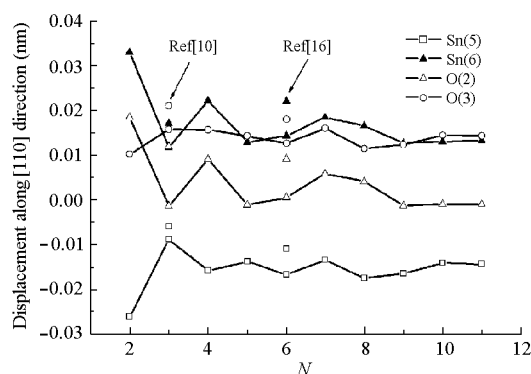
采用重复平板模型来模拟固体表面时, 除了平板层数外, 还涉及到平板间真空区厚度的选取问题, 为此, 先以平板层数为 3 层时为例(每一层平板由 3 个原子层组成, 见图 1b), 考察真空区厚度对表面构型以及表面能的影响. 其中, 表面能(E_{surf})定义如下:

$$E_{\text{surf}} = (E_{\text{slab}} - N \times E_{\text{bulk}}) / 2S$$

上式中 N 为平板层数, E_{slab} 为平板单胞总能量, E_{bulk}

为体相中单胞的总能量, S 为平板单胞暴露在真空区的表面积. 由表 1 的计算结果可见, 真空区厚度的改变对表面构型影响不大, 最大偏差值均小于 0.005 nm. 同时, 随着真空区厚度的增大, E_{surf} 收敛迅速, 当厚度大于 0.4 nm 时, 表面能的偏差值小于 $0.02 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. Oviedo 等人^[16]曾取 2 层平板考察了真空区厚度的影响, 他们的计算结果也表明, 当真空区厚度为 0.3 ~ 0.4 nm 时, E_{surf} 已基本收敛. 综合考虑表面构型以及 E_{surf} , 在以下计算中, 真空区厚度均设为 0.7 nm, 此时, 平板间的相互作用可以忽略不计.

为了选取合理的平板厚度来模拟 $\text{SnO}_2(110)$ 表面, 我们进一步考察了平板厚度对表面弛豫以及 E_{surf} 的影响. 图 3 给出了当 $N=2\sim 11$ 时(相应地, 单胞内原子数目由 12 增加到 66 个), 表层各原子的弛豫大小随平板厚度的改变情况. Rantala^[10]和 Oviedo^[16]等曾采用 GGA 方法分别对 $N=3$ 和 6 时, $\text{SnO}_2(110)$ 表面的弛豫构型进行了研究, 相应的数值也标于图 3, 除了 O(2)原子外(原因可能在于真空区厚度的影响), 本文的结果与这些文献报道结果基本一致. 由

图 3 $\text{SnO}_2(110)$ 面表层原子弛豫程度随层数的变化Fig.3 Displacements of surface Sn and O atoms as a function of the number of layers(N)

The results reported in other works for $N=3$ and 6 are also presented in the figure.

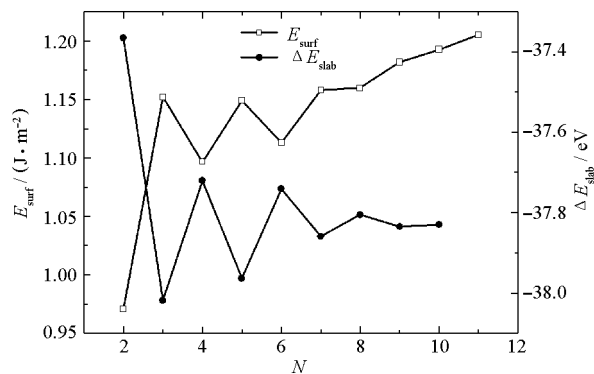
图 4 $\text{SnO}_2(110)$ 面表面能及 N 和 $N+1$ 层平板总能量的差值随层数的变化Fig.4 The variation of surface energy and ΔE_{slab} as a function of the number of layers

图3可见,平板厚度对不同表层原子纵向弛豫程度的影响有所不同,其中,对Sn(6)和O(2)原子影响最为显著,而Sn(5)和O(3)原子的弛豫大小随 N 值变化波动较小.总体上看,当 $N \geq 9$ 时,可以认为平板厚度改变对表面构型影响较小,此时,各原子弛豫大小的最大偏差值均小于0.005 nm.图4给出了 E_{surf} 随 N 的变化情况,由图可以看出,当层数小于7时, E_{surf} 随着 N 值的奇偶变化出现振荡现象.Oviedo和Bates等人^[16-17]也曾观察到类似现象,并认为这种奇偶振荡的原因来自于平板对称性的变化.与他们不同的是,本文考察了更多的层数,结果发现,当 $N \geq 8$ 时, E_{surf} 变化不再出现奇偶振荡现象,而是单调递增.因此,我们认为这种表面能的振荡现象除了与平板对称性有关外,与平板上下两个表面之间的长程作用也有关系.为了进一步解释上述现象,我们考察了 N 和 $N+1$ 层平板总能量的差值(ΔE_{slab})随 N 值的变化情况(图4).可以预期,当 N 值足够大时,由于平板上下两表面之间的作用较弱,使得平板中间区域与体相类似,此时新增加一层平板所导致的总能量变化,即 ΔE_{slab} ,应接近于体相中的单胞总能量(E_{bulk}).由图4可见,当 $N \leq 8$ 时, ΔE_{slab} 也存在明显的振荡现象,而且其数值显著偏离 E_{bulk} ,这表明平板中间区域尚未呈现出体相特征.随着 N 值进一步增大, ΔE_{slab} 波动逐渐减小,并接近 E_{bulk} .根据上述结果我们认为,要合理地描述SnO₂(110)表面的构型和电子结构性质,平板厚度不能少于9层.因此,在以下工作中,我们将集中探讨 $N=9$ 时的计算结果.此外,值得注意的是,与构型相比, E_{surf} 的收敛趋势十分缓慢,直到 $N=11$ 时,仍未明显收敛于某一数值,这表明要想获得精确的 E_{surf} 数值,需要进一步增加平板的厚

度.

由图3可见,当 $N=9$ 时,与理想的表面相比较,SnO₂(110)面弛豫后,Sn(5)朝体相方向位移了约0.015 nm,而Sn(6)和O(3)原子则朝真空区方向分别位移了约0.015和0.013 nm,O(2)原子弛豫程度较小,基本仍处在理想表面的位置.弛豫后表层各Sn—O键长的分布情况见图1b,对于Sn(6)原子,较理想表面而言,除了2个Sn(6)—O(2)键缩短了0.009 nm外,其它4个Sn—O键略有拉伸;对于Sn(5)原子,处在表层内的4个Sn—O键键长基本保持不变,但另一个垂直于(110)面的Sn—O键则明显缩短.上述配位环境的改变将导致理想表面和弛豫表面的电子结构有所不同.

2.3 SnO₂(110)面的电子结构

图5a给出当平板厚度为9层时,理想和弛豫表面的能带图,由图可见,表面构型的变化对能带结构有较大影响,尤其是CB所处的位置.与理想表面相比,弛豫使得CB所处的能级位置上升,结果导致能隙增大了约0.44 eV(在 Γ 点).此外,表面弛豫对VB走势也有一定的影响.对于理想表面,VB顶位于布里渊区(BZ)的 X 点处,但表面弛豫后,则处于BZ的 $\Gamma \rightarrow X$ 中部区域.

图5b为弛豫表面的总DOS图,为了区分体相原子和表层原子的贡献,图中也给出了表层原子的LDOS(layered DOS)图.对于-10~-2 eV以及-23~-20 eV区域的占据态强峰均主要来自体相原子的贡献;而对应于VB的DOS峰和处于-19 eV附近的弱DOS峰则以表层原子的贡献为主,由各原子的分DOS图(图5c和5d)可知,它们均来自O(2)原子,即形成(110)面后,由于桥氧原子的配位环境由体相

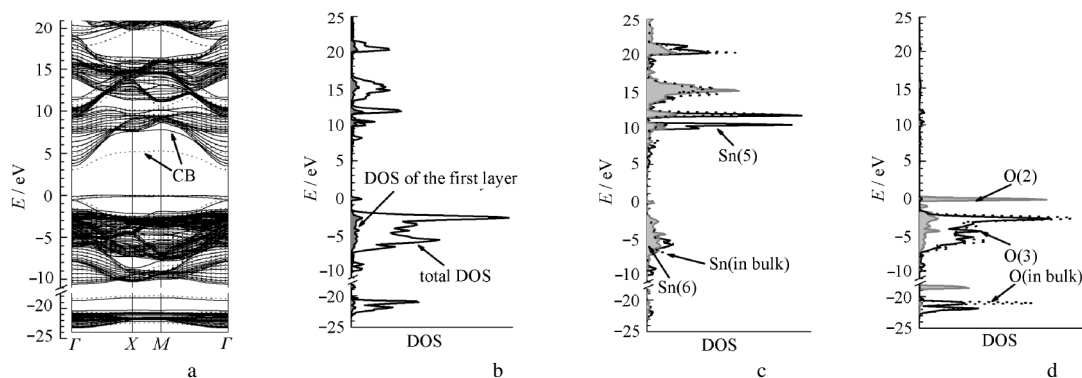


图5 SnO₂(110)面的能带图及DOS图

Fig.5 Band structure and some DOSs of SnO₂(110) surface

- a) band structures of ideal (dashed lines) and relaxed (solid lines) surfaces; b) total DOS and layered DOS of the first layer;
c) partial DOSs of Sn atoms; d) partial DOSs of O atoms

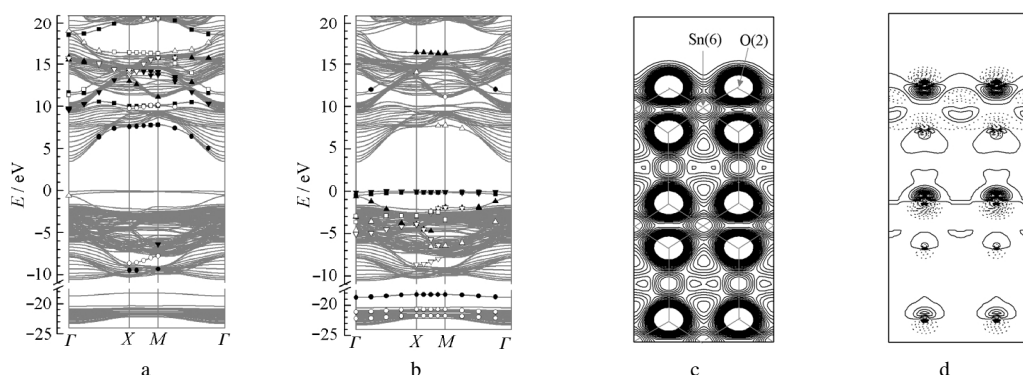


图6 $\text{SnO}_2(110)$ 面表层各原子能带分布图及电荷密度分布图

Fig.6 Arrangements of the bands of surface atoms and the charge density maps for $\text{SnO}_2(110)$ surface

a) arrangements of the bands of Sn atoms; b) arrangements of the bands of O atoms; c) side view of total charge density maps; d) side view of the difference charge density map. The filled and hollow symbols represent the bands originated from Sn(5) and Sn(6) in Fig.6a, O(2) and O(3) in Fig.6b, respectively. Furthermore, the components of s , p_x , p_y and p_z are labeled by symbols \circ , \triangle , ∇ and \square , respectively.

中的3配位变为2配位,使得对应的电子态从体相中分离出来,这也导致了以O(2)为主要成分的能带出现在体相能带的带隙中(图5d).对于DOS中的未占据态,仍主要来自Sn原子,但与体相中的Sn原子相比,因配位数的减少,Sn(5)原子的电子态分布更集中在CB底部区域.对于表层的Sn(6)和O(3)原子,DOS分布情况均与体相原子类似.上述各表层原子的DOS分布情况与各种光电子能谱的实验结果基本吻合^[30].

由于DOS图所反映的是整个BZ的平均性质,为了准确描述复杂的能带结构,我们进一步对弛豫表面的能带结构进行分解^[22].由图6a可见,Sn(5)的5s轨道主要分布在CB处,5 p_x/p_y 成分主要集中在10.0~15.0 eV区域,5 p_z 能带走势较为平缓,分布在10.0以及19.0 eV附近.与Sn(5)相比,由于与周围O原子作用的增强,Sn(6)的成分倾向于集中在能量更高的区域.对于O(2)原子,配位数的减少使得其电子态分布较为定域化,其中2 p_y 成分主要集中在VB,紧邻VB下方的能带以O(2)的2 p_z 贡献为主,但这些能带在BZ的XM区域,2 p_x 和2 p_z 成分混合显著.此外,从图6b也可清楚地看出O(2)的2s和2 p_x 能带也从体相能带中分离出来.值得注意的是,由于O(2)原子是 $\text{SnO}_2(110)$ 表面的主要活性位置^[1],因此,可以预测VB及下方紧邻VB的能带将在表面化学反应中起到重要作用.结合上述能带结构分析结果可知,表面弛豫对Sn(5)的5s能带影响较大.其原因在于Sn(5)原子向体相方向的显著位移,使得该原子与其正下方氧原子之间的键长减小了约0.01 nm,导致Sn与该O原子之间的 σ 反键作用(以Sn的5s

成分为主)增强,相应地,弛豫后CB所处能级位置上升.与Sn(5)原子相比,表面构型的变化对O(2)原子的能带影响较小,其中较为明显的是,弛豫后O(2)的2s能带往低束缚能方向位移了约0.3 eV.

图6c和6d分别给出了 $\text{SnO}_2(110)$ 弛豫表面的总电荷密度图和差电荷密度图,所选取的投影平面为经过O(2)原子的(001)面,其中差电荷密度图定义为弛豫表面与理想表面电荷密度之间的差值.由图可见,表面弛豫使得Sn(6)原子和O(2)原子在真空一侧的电荷密度明显减小,对于O(2)原子电荷增大部分集中在靠近体相一侧.由图6d可清楚看出,弛豫后Sn(6)—O(2)键将得到增强,而Sn(6)原子与其下方O原子之间的成键将削弱,这与前面弛豫构型的分析结果一致.由于表面弛豫使得O(2)原子的电荷密度在真空一侧削弱,同时 $\text{SnO}_2(110)$ 面VB又以O(2)原子的成分为主,因此,弛豫将使 $\text{SnO}_2(110)$ 面功函增大.进一步的计算结果也表明,弛豫后,表面功函增加了0.3 eV.

3 结论

采用第一性原理方法对 $\text{SnO}_2(110)$ 面的弛豫构型及电子结构进行了研究,结果表明,与金红石型 TiO_2 的(110)表面类似^[31-32],表面弛豫后,五配位的金属原子向体相方向弛豫,六配位金属原子以及面氧原子,均向真空方向弛豫,而桥氧原子仅发生微小的位移,这可以看作是金红石型金属氧化物(110)面弛豫构型的一个共同特征.研究还表明,当所采用的平板模型层数小于9时(此时平板厚度约为3 nm),表面能以及表面原子弛豫均存在奇偶振荡现象.可以

预测对于 SnO₂ 纳米薄膜,也存在类似现象.与体相相比,SnO₂(110)表面电子结构的最显著特征是来自桥氧 2p_y 和 2p_z 轨道的数条能带出现在体相的带隙中.值得注意的是,对于 TiO₂(110)面,无论是实验还是理论计算^[33],均未发现表面态出现在带隙中.造成上述不同的原因在于,与 SnO₂ 中 Sn 与 O 原子之间仅存在 σ 作用相比,Ti 原子因以 3d 轨道参与和 O 原子之间的成键,此时,Ti 与周围 O 原子之间除了 σ 作用外,还存在 π 型作用.例如,表层六配位 Ti 原子的 3d_{yz} 轨道与桥氧 2p_y 轨道之间的作用,将使桥氧的 2p_y 轨道不会出现在带隙中.因此,虽然该类型金属氧化物表面弛豫构型相似,但金属原子的组成对其电子结构影响显著,这也导致了表面化学性质的不同.例如,与 TiO₂ 相比,SnO₂(110)面桥氧原子活性更强,更容易脱去形成缺陷表面^[1].

References

- 1 Henrich, V. E.; Cox, P. A. The surface science of metal oxide. Cambridge: Cambridge University Press, 1994: 45
- 2 Batzill, M.; Katsiev, K.; Diebold, U. *Surf. Sci.*, **2003**, **529**: 295
- 3 Sinner-Hettenbach, M.; Gotherid, M.; Weiß, T.; Barsan, N.; Weimar, U.; von Schenck, H.; Giovanelli, L.; Le Lay, G. *Surf. Sci.*, **2002**, **499**: 5
- 4 Sinner-Hettenbach, M.; Gotherid, M.; Weissenrieder, J.; von Schenck, H.; Weiß, T.; Barsan, N.; Weimar, U. *Surf. Sci.*, **2001**, **477**: 50
- 5 Cox, D. F.; Fryberger, T. B.; Semancik, S. *Phys. Rev. B*, **1988**, **38**: 2072
- 6 Atrei, A.; Zanazzi, E.; Bardi, U.; Rovida, G. *Surf. Sci.*, **2001**, **475**: L223
- 7 Pang, C. L.; Haycock, S. A.; Raza, H.; Möller, P. J.; Thornton, G. *Phys. Rev. B*, **2000**, **62**: R7775
- 8 Bergmayer, W.; Tanaka, I. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**(6): 909
- 9 Rantala, T. T.; Rantala, T. S.; Lantto, V. *Surf. Sci.*, **1999**, **420**: 103
- 10 Rantala, T. T.; Rantala, T. S.; Lantto, V. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2000**, **3**: 103
- 11 Maki-Jaskari, M. A.; Rantala, T. T. *Phys. Rev. B*, **2001**, **64**: 075407
- 12 Maki-Jaskari, M. A.; Rantala, T. T. *Phys. Rev. B*, **2002**, **65**: 245428
- 13 Manassidis, I.; Goniakowski, J.; Kantorovich, L. N.; Gillan, M. J. *Surf. Sci.*, **1995**, **339**: 258
- 14 Oviedo, J.; Gillan, M. J. *Surf. Sci.*, **2002**, **513**: 26
- 15 Oviedo, J.; Gillan, M. J. *Surf. Sci.*, **2000**, **467**: 35
- 16 Oviedo, J.; Gillan, M. J. *Surf. Sci.*, **2000**, **463**: 93
- 17 Bates, S. P.; Kresse, G.; Gillan, M. J. *Surf. Sci.*, **1997**, **385**: 386
- 18 Godin, T. J.; LaFemina, J. P. *Phys. Rev. B*, **1993**, **47**: 6518
- 19 Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B*, **1996**, **54**: 11169
- 20 Calatayud, M.; Andres, J.; Beltran, A. *Surf. Sci.*, **1999**, **439**: 213
- 21 Saunders, V. R.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Causa, M.; Harrison, N. M.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M. Crystal98 user's manual. Torino: University of Torino, 1998
- 22 Zhang, Y. F.; Li, J. Q.; Liu, Z. F. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 17143
- 23 Zhang, Y. F.; Liu, Z. F. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 11435
- 24 Zhang, Y. F.; Li, J. Q.; Ding, K. N.; Chen, W. K.; Zhou, L. X. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, **19**: 40 [章永凡, 李俊羲, 丁开宁, 陈文凯, 周立新. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**: 40]
- 25 Frhlich, D.; Kenkies, R.; Helbig, R. *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, **41**: 1750
- 26 Themlin, J. M.; Sporcken, R.; Darville, J.; Caudano, R.; Gilles, J. M. *Phys. Rev. B*, **1990**, **42**: 11 914
- 27 Rakhshani, A. E.; Makdisi, Y.; Ramazaniyan, H. A. *J. Appl. Phys.*, **1998**, **83**: 1049
- 28 Robertson, J. *J. Phys. C*, **1979**, **12**: 4753
- 29 Munnix, S.; Schmeits, M. *Phys. Rev. B*, **1986**, **33**: 4136
- 30 Egdell, R. G.; Eriksen, S.; Flavell, W. R. *Solid State Commun.*, **1986**, **60**: 835
- 31 Bredow, T.; Giordano, L.; Cinquini, F.; Pacchioni, G. *Phys. Rev. B*, **2004**, **70**: 035419
- 32 Charlton, G.; Howes, P. B.; Nicklin, C. L.; Steadman, P.; Taylor, J. S. G.; Murny, C. A.; Harte, S. P.; Mercer, J.; McGrath, D. N. R.; Turner, T. S.; Thornton, G. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, **78**: 495
- 34 Woicik, J. C.; Nelson, E. J.; Kronik, L.; Jain, M.; Chelikowsky, J. R.; Heskett, D.; Berman, L. E.; Herman, G. S. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, **89**(7): 077401