

## Особенности роста поверхностных структур, вызванных адсорбцией Ge на поверхности Au(111)

Д. А. Музыченко<sup>+1)</sup>, А. И. Орешкин<sup>+</sup>, С. И. Орешкин<sup>\*</sup>, С. С. Уставщиков<sup>#</sup>, А. В. Путилов<sup>#</sup>,  
А. Ю. Аладьшкин<sup>#×</sup>

<sup>+</sup>Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Физический Факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup>Государственный астрономический институт им. П. К. Штернберга, 119234 Москва, Россия

<sup>#</sup>Институт физики микроструктур РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>×</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

Поступила в редакцию 27 июня 2017 г.

Представлены результаты исследования начальной стадии адсорбции Ge на поверхности Au(111) с анализом особенностей роста и стабильности формируемых на поверхности структур методами сверх-высоковакуумной низкотемпературной сканирующей туннельной микроскопии и теории функционала плотности. Установлено, что адсорбция единичных атомов Ge на поверхности Au(111) при комнатной температуре приводит к замещению атомов Au атомами Ge в первом поверхностном слое, что при дальнейшем увеличении степени покрытия до 0.2–0.4 монослоев приводит к последовательному росту аморфоподобного бинарного слоя, состоящего из перемешанных атомов Au и Ge. Показано, что отжиг бинарного слоя до температуры  $T_s \simeq 500$  К, равно как и адсорбция Ge на поверхности Au(111), находящейся при температуре  $T_s \simeq 500$  К, при степенях покрытия вплоть до 1 монослоя приводят к одинаковому структурному переходу и образованию сплава Au–Ge как минимум в двух приповерхностных слоях. На основании экспериментальных и теоретических данных сделан вывод о невозможности формирования однослойного германена на поверхности Au(111) при степенях покрытия  $\leq 1$  монослоя и в диапазоне температур  $T_s = 297–500$  К.

DOI: 10.7868/S0370274X17160032

**Введение.** В 1988 г. было предсказано [1], а в середине 2000–х годов подтверждено экспериментально существование так называемых топологических изоляторов [2]. В частности, двумерные топологические изоляторы представляют собой кристаллы, которые являются изоляторами в объеме (т.е. вдали от границ), но имеют топологически защищенные металлические состояния, присутствующие на их границах (например, HgCdTe [2, 3]). Похожие электронные состояния характеризуют графен [4], в котором электроны ведут себя как безмассовые частицы и характеризуются линейной зависимостью энергии от импульса. Хорошо известно, что графен является двумерной аллотропной модификацией углерода и представляет собой пленку (толщиной в один атом), состоящую из атомов углерода, находящихся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и соединенных посредством  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Графен обладает вы-

сокой проводимостью и теплопроводностью, а также высокой подвижностью электрических зарядов, что открывает новые возможности для его использования в нано- и микроэлектронике. Главным недостатком графена для его потенциального применения в микроэлектронике является отсутствие запрещенной зоны. Поэтому неудивительно, что усилия различных групп ученых направлены на получение аналогов графена с ненулевой запрещенной зоной. Одним из решений является использование элементов четвертой группы с большим атомным номером, более сильным спин-орбитальным взаимодействием и, соответственно, большей шириной запрещенной зоны. Такие материалы – силицен [5] и германен [6–8] – представляют собой атомарный слой кремния или германия соответственно. Следует отметить, что германен и силицен могут быть созданы только искусственным путем, так как в природе не существует кристаллов, подобных графиту, использованному для получения графена. В настоящее время синтез силицена был успешно изучен с использованием ме-

<sup>1)</sup>e-mail: mda@spmlab.ru

тогда молекулярно-лучевой эпитаксии на поверхности Ag(111). Было выявлено существование различных поверхностных фаз силицена на поверхности серебра:  $4 \times 4$ ,  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) - R30^\circ$ ,  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) - R13.9^\circ$  [5, 9–11].

Известно, что благородные металлы Au, Ag на поверхности элементарных полупроводников Ge(111) и Si(111), соответственно, демонстрируют весьма схожие особенности роста. Именно поэтому рост Au на Ge(111) [12] и рост Ag на Si(111) [13] происходит в режиме Странски–Крастанова и характеризуется образованием  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$  структуры, связанной с формированием тримеров золота на Ge(111) и тримеров серебра на поверхности Si(111). Авторы работы [14] отметили этот факт и предположили, что механизмы роста силицена на Ag(111) и германена на Au(111) также сходны. Таким образом, была осуществлена первая успешная попытка синтеза германена, однако вопросы, посвященные механизму его роста, в указанной работе практически не затрагивались.

**Экспериментальная процедура.** Исследования проводились на сверхвысоковакуумном низкотемпературном измерительном комплексе UHV LT STM Omicron Nanotechnology с уровнем базового вакуума  $10^{-10}$  мбар. В качестве образцов использовали эпитаксиально выращенную на слюде пленку Au(111). Очистку поверхности образца в условиях сверхвысокого вакуума выполняли путем бомбардировки ионами  $\text{Ar}^+$  с последующим термическим отжигом при температуре 600 К. Данная процедура циклично повторялась до получения на поверхности Au(111) хорошо воспроизводимой “herringbone”  $22 \times \sqrt{3}$  реконструкции с отсутствием посторонних примесей. Затем на подготовленную поверхность Au(111)– $(22 \times \sqrt{3})$  атомарно напыляли германий (производитель Alfa Aesar, чистота 99.998 %) с помощью электронно-лучевого испарителя в условиях сверхвысокого вакуума (не хуже  $6 \cdot 10^{-10}$  мбар в момент напыления). Измерения методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) проводили при температуре образца 78 К. В качестве зонда туннельного микроскопа использовались вольфрамовые иглы, полученные методом электрохимического травления, острия которых очищали с помощью электронной бомбардировки в сверхвысоком вакууме с целью удаления оксидного слоя. Приложенное к туннельному зазору напряжение смещения  $U$  соответствовало потенциалу образца относительно зонда во всех проводимых экспериментах.

**Моделирование.** Численное моделирование осуществлялось в рамках теории функционала плот-

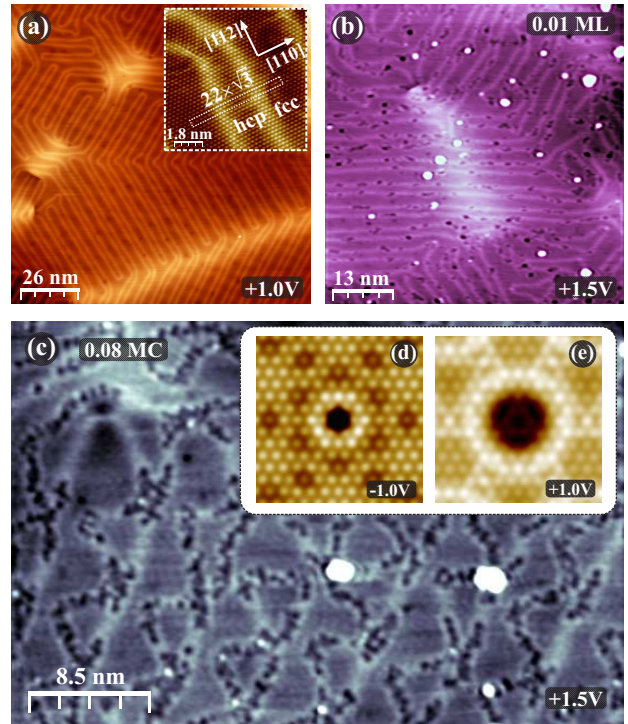


Рис. 1. (Цветной онлайн) Топографические СТМ-изображения ( $U = 1.5$  В,  $I = 30$  пА) поверхности Au(111) до (а) и после (б) напыления 0.01 МС германия на поверхность Au(111) при температуре  $T_s = 297$  К. На вставке (а) изображен увеличенный участок поверхности Au(111) с реконструкцией  $22 \times \sqrt{3}$  ( $U = 20$  мВ,  $I = 0.9$  нА). (с) – Топографическое СТМ-изображение ( $U = 1.5$  В,  $I = 150$  пА) поверхности Au(111) после напыления 0.08 МС германия на поверхность Au(111) при температуре  $T_s = 297$  К. (d),(e) – Рассчитанные аналоги топографических СТМ-изображений для ТФП-модели с одним замещенным атомом Au→Ge в первом поверхностном слое Au(111)

ности (ТФП) [15] в варианте обобщенного градиентного приближения [16] с обменно-корреляционным потенциалом Пердью–Бурке–Эрзенхова (Perdew–Burke–Ernzerhof) [17] и сохраняющими нормировку псевдопотенциалами Труллера–Мартинса (Troullier–Martins) [18]. Волновые функции в кристалле разлагались по базису плоских волн с энергией отсечки 300 Р. Интегрирование зоны Брюллюэна выполнено методом Монкхорста–Пэка (Monkhorst–Pack) [19] на сетке размерностью  $6 \times 6 \times 1$ . Условием сходимости самосогласованных вычислений являлось неизменность полной энергии с точностью не ниже  $10^{-4}$  эВ. Поверхность Au(111) моделировали шестью слоями золота и вакуумным зазором 21 Å, заключенными в плоскости (111) в супер-ячейку размерностью  $11 \times 11$  периодов элементарной поверхностной

ячейки Au(111). Структурная релаксация системы Ge/Au(111) продолжалась до тех пор, пока межатомные силы не уменьшались до  $10^{-3}$  эВ/Å. Расчеты выполняли с использованием кода SIESTA для параллельных вычислений [20].

**Результаты и обсуждение.** Для исследования начальных этапов роста наноструктур на основе германия на поверхности золота была выполнена серия экспериментов по термическому осаждению германия на Au(111) в условиях сверхвысокого вакуума, начиная с субмонослойных покрытий. Характерное топографическое СТМ-изображение поверхности Au(111) до напыления германия показано на рис. 1а. Как известно, в верхнем атомном слое поверхности Au(111) 23 атома золота занимают 22 участка кристаллической решетки объемной структуры, что приводит к сжатию межатомного расстояния с 2.89 Å до 2.75 Å вдоль кристаллографического направления [110] и формированию реконструированной поверхностной структуры  $22 \times \sqrt{3}$  с чередующимися доменами, содержащими плотноупакованную гексагональную (hcp) и гранецентрированную кубическую (fcc) решетки (см. вставку на рис. 1а), разделенные солитонобразными границами [21]. Результат напыления 0.01 монослоя (МС) германия на поверхность Au(111) показан на рис. 1b. Очевидно, что поверхность Au(111) подвергается незначительному изменению и сохраняет свои основные особенности, присущие реконструкции  $22 \times \sqrt{3}$ . Однако, одним из наиболее заметных изменений поверхности Au(111) после напыления Ge является образование большого числа точечных “дефектов-вакансий”, плотность которых пропорциональна степени покрытия поверхности Au(111) германием. С увеличением степени покрытия до 0.08 МС наблюдается увеличение концентрации “дефектов-вакансий” (см. рис. 1с), которые имеют тенденцию к агломерации и образованию нитеподобных комплексов, что приводит к существенному подавлению первоначальной реконструкции  $22 \times \sqrt{3}$ . Проведенное численное моделирование в рамках ТФП показало, что образование “дефектов-вакансий” является результатом замещения одного атома Au атомом Ge в первом поверхностном слое Au(111). В результате такого замещения существенно уменьшается плотность электронных состояний в окрестности внедренного атома Ge и в широком энергетическом диапазоне наблюдается значительное уменьшение туннельной проводимости. На рис. 1d, e приведены рассчитанные аналоги топографических СТМ-изображений для ТФП-модели с одним замещенным атомом Au→Ge в первом поверхностном слое Au(111). Легко видеть, что

встроенный в решетку золота единичный атом Ge выглядит как “вакансия” атомного масштаба в заполненных (см. рис. 1d) электронных состояниях и как более значительный “дефект-вакансия” в незаполненных (см. рис. 1e) электронных состояниях. Следует подчеркнуть, что рассмотренные в ходе исследования ТФП-модели с адатомом Ge на поверхности Au(111) не нашли своего экспериментального подтверждения.

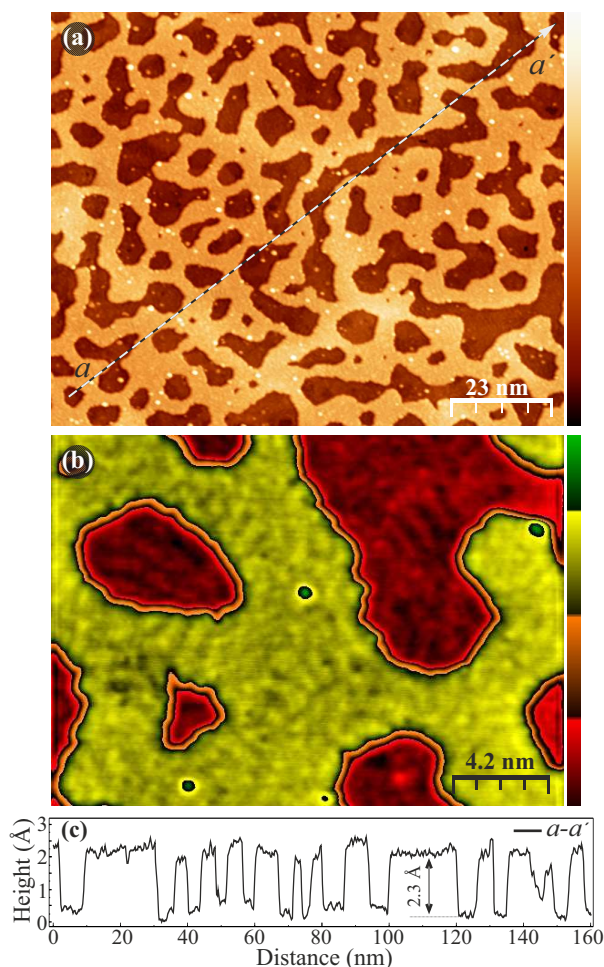


Рис. 2. (Цветной онлайн) (a, b) – Топографические СТМ-изображения ( $U = 2.0$  В,  $I = 30$  пА) разного масштаба поверхности Au(111) после нанесения 0.4 МС германия на поверхность Au(111) при температуре  $T_s = 297$  К. (c) – Профиль поверхности, измеренный вдоль пунктирной линии на (a)

С дальнейшим увеличением степени покрытия поверхности Au(111) атомами Ge с одновременным замещением Au→Ge в первом поверхностном слое наблюдается последовательный рост второго слоя, который формируется из замещенных и диффундирующих на поверхность атомов Au. Известно, что

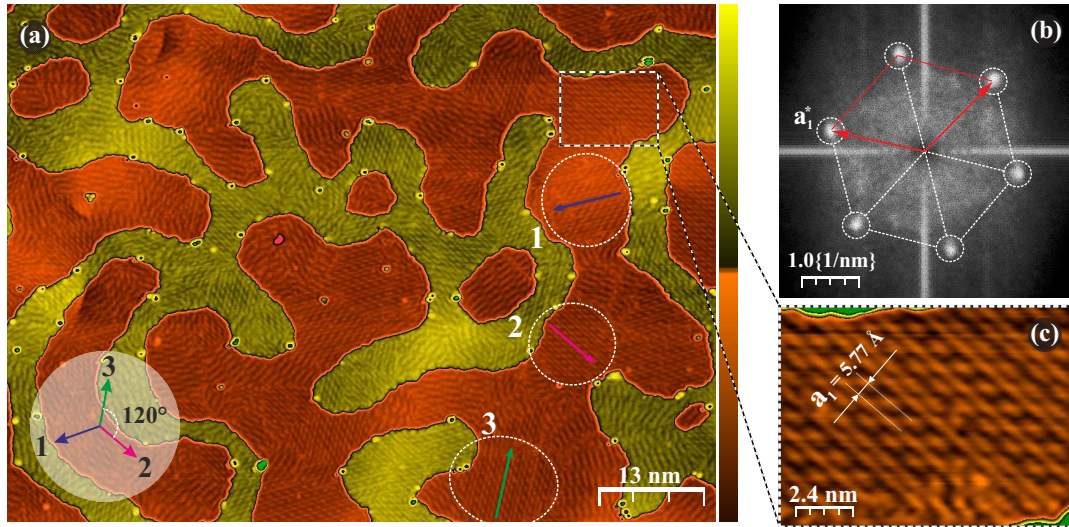


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Топографическое СТМ-изображение ( $U = 2.0$  В,  $I = 100$  пА) поверхности Au(111) после напыления 0.4 МС германия на поверхность Au(111) при температуре  $T_s = 297$  К с последующим отжигом образца до  $T_s \simeq 500$  К. Стрелками 1–3 на (а) показаны направления рядов в областях с хорошо упорядоченной поверхностной реконструкцией, формирующие тройку векторов (указанную в левом нижнем углу), отвечающих поверхностной симметрии поверхности Au(111). (b) – Двумерный фурье-образ, полученный из топографического СТМ-изображения, показанного на (а). (c) – Увеличенное СТМ-изображение участка поверхности на (а) с хорошо упорядоченной поверхностной реконструкцией

адатомы Au даже при комнатной температуре обладают высокой поверхностной мобильностью и способны формировать монослойные островки нанометровых размеров [22] в случае нарушения верхнего атомного слоя, например в процессе бомбардировки ионами  $Ag^+$ . Рис. 2 показывает топографические СТМ-изображения поверхности Au(111) после напыления 0.4 МС германия, где наглядно видно образование бинарного Au–Ge слоя на моноатомной террасе золота. На рис. 2а, b наблюдаем, что как верхний, так и нижний слой, имеют одинаковую неупорядоченную структуру “аморфного” типа. Несмотря на отсутствие дальнего порядка в локальной структуре бинарного слоя, высота его строго детерминирована и составляет  $2.3 \pm 0.2$  Å (см. рис. 2с), что соответствует высоте моноатомной ступени золота для плоскости (111).

При отжиге образца до температуры  $T_s \sim 500$  К наблюдаются процессы агломерации в поверхностном бинарном слое, в результате чего происходит слияние островков и островков вакансий нанометровых размеров в более крупные структуры (рис. 3а), формируя тем самым протяженные атомно-гладкие террасы. Кроме того, на поверхности как верхнего, так и нижнего слоя, начинают формироваться упорядоченные атомные структуры с различными типами поверхностной реконструкции. На рис. 3b представлен двумерный фурье-образ, полученный из то-

пографического СТМ-изображения, показанного на рис. 3а. Яркие выраженные рефлексы в форме гексагона с вектором  $\mathbf{a}_1^*$  в обратном пространстве, на первый взгляд, указывают на наличие гексагональной симметрии поверхностных атомных структур. Однако, более детальный анализ СТМ-изображений позволяет выявить на поверхности существование областей, в пределах которых наблюдается одинаковая законченная поверхностная реконструкция, направления атомных рядов в которой имеют разную ориентацию. Увеличенное СТМ-изображение данной реконструкции представлено на рис. 3с. Стрелками 1–3 на рис. 3а показано направление атомных рядов в трех различных областях поверхности, соответственно. Легко оценить расстояние между атомными рядами:  $\mathbf{a}_1 = 1/|\mathbf{a}_1^*| \simeq 5.77$  Å. Если вектора 1–3, характеризующие направления атомных рядов в каждой области, свести в одну точку (см. левый нижний угол рис. 3а), то можно получить диаграмму возможных направлений и заключить, что угол взаимной ориентации этих направлений составляет  $120^\circ$  и соответствует гексагональной симметрии фурье-образа на рис. 3а.

Следующим этапом была исследована возможность формирования однослойного германена на поверхности Au(111) при нанесении Ge на нагретую поверхность [7]. Рис. 4а показывает результат осаждения 0.7 МС Ge на поверхность Au(111) при темпера-

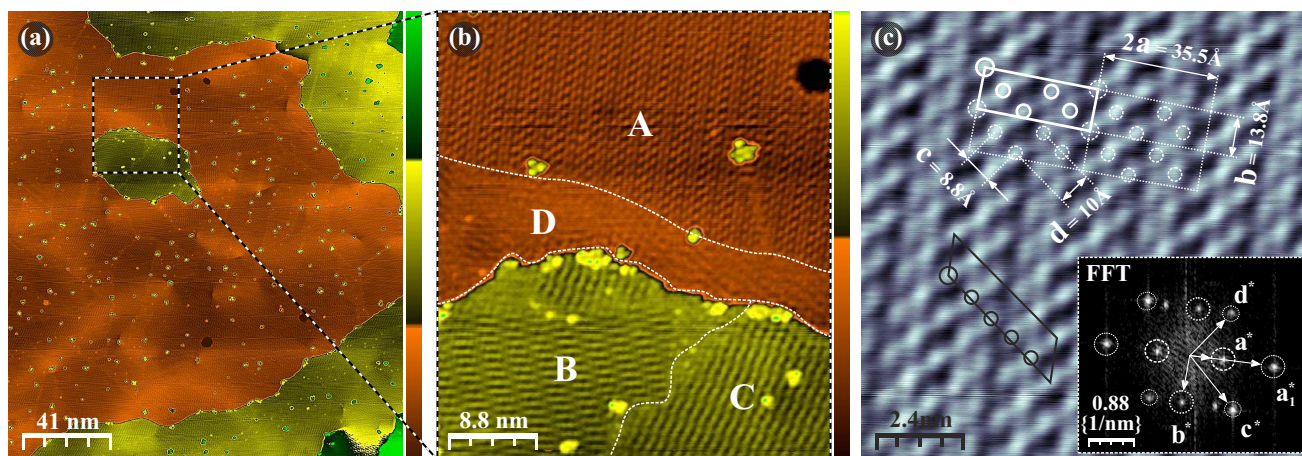


Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Топографическое СТМ-изображение ( $U = 2.0$  В,  $I = 15$  пА) поверхности Au(111) после напыления 0.7 МС германия на поверхность Au(111) при температуре  $T_s \simeq 500$  К. (b) – Топографическое СТМ-изображение ( $U = 2.0$  В,  $I = 50$  пА) участка поверхности внутри пунктирного квадрата, указанного на (a). (c) – Топографическое СТМ-изображение ( $U = 2.0$  В,  $I = 80$  пА) высокого разрешения для упорядоченной структуры типа А. Белым и черным сплошными контурами показано два альтернативных выбора поверхностной элементарной ячейки для структуры типа А. На вставке к (c) представлен двумерный фурье-образ от структуры типа А

туре  $T_s \simeq 500$  К. Легко видеть, что на поверхности Au(111) формируются широкие моноатомные террасы, внутри которых наблюдается множество доменов с различной поверхностной реконструкцией. Детальный анализ показывает, что все многообразие наблюдаемых поверхностных реконструкций можно свести к четырем типам поверхностных структур А, В, С и D (см. рис. 4b). Как было установлено в ходе исследований, хорошо упорядоченная структура типа А становится доминирующей при увеличении степени покрытия поверхности Au(111) германием и, согласно полученным данным (см. рис. 4a, b), занимает площадь, более 65% от общей площади, в отличие от упорядоченных структур типа В, С и неупорядоченной структуры типа D, которые имеют тенденцию к исчезновению с увеличением степени покрытия до 1 МС. Как и в предыдущем случае (см. рис. 2a), поверхностные структуры типа А–С имеют три возможные ориентации в соответствии с основными кристаллографическими направлениями поверхности (111) и образуют домены с углом взаимной ориентации  $120^\circ$ . Анализ приведенных топографических СТМ-изображений (см. рис. 4a, b) показывает, что высота моноатомных ступеней по-прежнему равна  $2.3 \pm 0.2$  Å, что в пределах погрешности соответствует высоте атомной ступени золота в плоскости (111).

Топографическое СТМ-изображение высокого разрешения для упорядоченной структуры типа А показано на рис. 4c. Одним из возможных выборов элементарной поверхностной ячейки может

служить прямоугольная ячейка, изображенная сплошным белым контуром на рис. 4c и содержащая пять основных выступов атомного масштаба, формирующих структуру типа А. Соответствующий фурье-образ показан на вставке рис. 4c. Вектора обратной решетки  $\mathbf{a}_1^*$  и  $\mathbf{a}^*$  определяют расстояние между атомными рядами и ярко выраженными полосами в направлении вдоль  $\mathbf{a}_1^*$  соответственно. Поскольку  $|\mathbf{a}_1^*| : |\mathbf{a}^*| \simeq 5 : 2$ , то на пару полос, одна из которых содержит четко определенные выступы атомного масштаба, а вторая включает более размытые структурные элементы, приходится пять межатомных промежутков. При таком выборе размеры элементарной поверхностной ячейки составляют  $35.5 \pm 0.9$  Å  $\times$   $13.8 \pm 0.4$  Å, что соответствует величинам  $|\mathbf{a}^*|/2$  и  $|\mathbf{b}^*|$  на фурье-образе (см. вставку рис. 4c). Величины  $1/|\mathbf{c}^*| = 8.8 \pm 0.3$  Å и  $1/|\mathbf{d}^*| = 10 \pm 0.3$  Å соответствуют двум характерным расстояниям между атомными выступами рассматриваемой структуры типа А. Учитывая размеры поверхностной элементарной ячейки и расстояния между выступами, последние следует ассоциировать скорее с группами атомов Au и Ge (нежели с единичными атомами), визуализируемыми в СТМ как единичные выступы. Пунктирными контурами на рис. 4c показана трансляция элементарной поверхностной ячейки вдоль векторов  $\mathbf{a}^*$  и  $\mathbf{b}^*$ , что подтверждает правильность выбора элементарной поверхностной ячейки. Следует также отметить и возможность альтернативного выбора поверхностной элементарной ячейки в виде параллелограмма

с углом при вершине  $60^\circ$  (см. черный контур на рис. 4с), что соответствует симметрии поверхности (111).

Таким образом, рост германия на поверхности Au(111) представляется нам многоступенчатым процессом. Перемешивание золота с германием уже при комнатной температуре свидетельствует об их высокой твердотельной растворимости, что приводит к формированию перемешанного слоя при степенях покрытия поверхности менее 1МС. Нанесение Ge на поверхность Au(111) при комнатной температуре с последующим нагревом до  $T_s \simeq 500$  К, либо непосредственно нанесение Ge на поверхность Au(111), находящуюся при  $T_s \simeq 500$  К, дают одинаковый результат и приводят к формированию как минимум двух монослоев, состоящих из перемешанных атомов Ge и Au. Высота моноатомной ступени в обоих случаях навязывается подложкой и составляет  $2.3 \text{ \AA}$ . В пользу такого сценария говорит и анализ фазовой диаграммы состояний для системы Au–Ge [23], согласно которой, начиная с температуры  $T_s = 200^\circ\text{C}$  и вплоть до температуры эвтектики  $T_e = 361^\circ\text{C}$  лежит область существования сплава  $\text{Au}_x\text{Ge}_y$  с алмазоподобной кубической структурой, поверхностная реконструкция которого на плоскости (111) и может наблюдаться в виде структур типа А–С. Как было показано в работах [24, 25], температура эвтектики сплава  $\text{Au}_x\text{Ge}_y$  может быть существенно понижена (вплоть до  $255^\circ\text{C}$ ). Следовательно, эффективное перемешивание золота и германия, а также уменьшение температуры эвтектики золото–германиевых наноструктур может играть существенную роль в формировании золото–германиевого слоя, тем самым препятствуя формированию чистого интерфейса между подложкой Au(111) и последующими слоями Ge.

**Заключение.** В работе была исследована начальная стадия адсорбции Ge на поверхности Au(111) с анализом особенностей роста и стабильности формируемых на поверхности структур. Было показано, что в результате адсорбции единичных атомов Ge на поверхности Au(111) даже при комнатной температуре происходит замещение атомов Au атомами Ge в первом поверхностном слое. С дальнейшим увеличением степени покрытия (до 0.2 – 0.4МС) одновременно с замещением Au→Ge в первом поверхностном слое наблюдается последовательный рост второго слоя, который формируется из замещенных и диффундирующих на поверхность атомов Au. Такой механизм объясняет формирование аморфоподобного бинарного слоя, состоящего из перемешанных атомов Au и Ge. При

отжиге бинарного слоя до температуры  $T_s \simeq 500$  К происходит структурный переход из аморфной в кристаллическую фазу и формируются хорошо упорядоченные атомные структуры с несколькими типами поверхностной реконструкции. Также была продемонстрирована эквивалентность двух различных подходов: (i) нанесение Ge на поверхность Au(111) при комнатной температуре с последующим отжигом до  $T_s \simeq 500$  К; (ii) нанесение Ge на поверхность Au(111), находящуюся при  $T_s \simeq 500$  К. Показано, что при степенях покрытия до 1МС оба подхода приводят к образованию как минимум двух монослоев, состоящих из сплава Au–Ge, имеющего, по видимому, алмазоподобную кубическую структуру, поверхностная реконструкция которого на плоскости (111) наблюдается в виде структуры типа А (см. рис. 4с). Таким образом, на основании экспериментальных и теоретических данных, указывающих на существование при комнатной температуре высокой твердотельной растворимости в системе Au–Ge, можно прийти к заключению о невозможности формирования однослойного германия на поверхности Au(111) при степенях покрытия  $\leq 1$ МС и в диапазоне температур  $T_s > 297$  К.

Коллектив авторов выражает благодарность К. Schouteden за приготовление образцов Au(111). В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования “Физика и технология микро- и наноструктур” ИФМ РАН. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты # 15-42-02416, # 16-02-00818, # 16-02-00727).

1. F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2015 (1988).
2. M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, *Science* **318**, 766 (2007).
3. B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, *Science* **314**, 1757 (2006).
4. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 10 (2005).
5. P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, An. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 155501 (2012).
6. L. Li, S.-Z. Lu, J. Pan, Z. Qin, Y.-q. Wang, Y. Wang, G.-y. Cao, S. Du, and H.-J. Gao, *Adv. Mater.* **26**, 4820 (2014).
7. M. E. Davila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, and G. Le Lay, *New J. Phys.* **16**, 095002 (2014).
8. M. Derivaz, D. Dentel, R. Stephan, M.-C. Hanf, A. Mehdaoui, P. Sonnet, and C. Pirri, *Nano Lett.* **15**, 2510 (2017).

9. H. Jamgotchian, Y. Colignon, N. Hamzaoui, B. Ealet, J. Y. Hoarau, B. Aufray, and J. P. Biberian, *J. Phys.: Cond. Matt.* **24**, 172001 (2012).
10. B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, and K. Wu, *Nano Lett.* **12**, 3507 (2012).
11. L. Chen, H. Li, B. Feng, Z. Ding, J. Qiu, P. Cheng, K. Wu, and S. Meng, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 085504 (2013).
12. G. Le Lay, M. Manneville, and J. J. Metois, *Surf. Sci.* **123**, 117 (1982).
13. M. Katayama, R. S. Williams, M. Kato, E. Nomura, and M. Aono, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2762 (1991).
14. M. E. Davila and G. Le Lay, *Scient. Rep.* **6**, 20714 (2016).
15. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
16. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 880 (1986).
17. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
18. N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
19. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** 5188 (1976).
20. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Cond. Matt.* **14**, 2745 (2002).
21. Ch. Wöll, R. J. Wilson, and P. H. Lippel, *Phys. Rev. B* **39**, 7988 (1989).
22. K. Schouteden, E. Lijnen, D. A. Muzychenko, A. Ceulemans, L. F. Chibotaru, P. Lievens, and C. Van Haesendonck, *Nanotech.* **20**, 395401 (2009).
23. H. Okamoto and T. B. Massaiski, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **5**(6), 601 (1984).
24. S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, and F. M. Ross, *Science* **316**, 729 (2007).
25. J. Shi and X. Wang, *J. Vac. Sci. Tech. B* **29**, 060801 (2011).