

STM による単電子スピンの検出

Detection of Single Electron Spin by Using Scanning Tunneling Microscope (STM)

米田 忠弘

Tadahiro Komeda

東北大学多元物質科学研究所

要旨 走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて単一スピンの検出する手法が次々と開発されているが、(1) 近藤共鳴の観察によるスピン検出、特に有機分子の対称 π 軌道スピンによる近藤共鳴の検出、および (2) 局在したスピンの磁場中で歳差運動を行うことを利用し、その周期に同期したトンネル電流の変化を測定しスピンを検出する手法、特に Si(111)- 7×7 表面におけるダングリングボンドをスピンセンターとするスピン信号検出について述べる。

キーワード: 走査トンネル顕微鏡, スピン, トンネル分光, ESR-STM, 近藤効果

1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (STM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) は異なった動作原理の顕微鏡であるが、ともに原子分解能を持つ実空間顕微鏡であり、ナノサイズ物質評価には欠かせない装置である。さらに共通点としては原子レベルの高分解能観察に加えて、分析手法としての開発が進歩している。微小領域分析手法として、像と同様の原子分解能に加えて、マクロな領域での分光データと同じ精度の解析能力が期待されるが、その実現は容易ではない。分析の内容にも変化が見られ、最近では量子情報処理の要素技術としてスピンの注目されている。量子コンピューターの実現には、スピンの検出や評価は欠くことのできない解析項目と考えられている^{1~6)}。電子スピンの検出には電子スピン共鳴分光法 (ESR) が確立した方法としてあるが、原子レベルの空間分解能を持った微小領域のスピン分析への応用は難しい。

スピン検出が、STM のトンネル電流分光で行うことが可能であれば、トンネル電流がほぼ原子 1 個の領域に集中することから、単電子スピン検出の空間分解能条件は満足される。しかしスピンが持つエネルギーは非常に小さく、例えばゼーマンエネルギー分裂は 1 T の磁場で 0.5 meV 程度である。これは 4 K におけるフェルミ準位の温度広がり程度のエネルギーであり、その検出が困難なことが伺える。このような問

題を解決すべく、STM を用いたスピン検出手法の開発競争が行われている。

本稿では、我々が行っている単電子スピン検出に関する最近の研究を報告する。最初に近藤効果を用いてスピンの検出する手法を示す。過去に行われた研究は磁性金属原子についてのもが主であるが^{7~10)}、有機ラジカルから生じる近藤効果について報告する¹¹⁾。次に、局在したスピンの磁場中で歳差運動を行うことを利用し、その周期に同期したトンネル電流の変化を周波数分解することでスピンの検出する手法を紹介する^{12,13)}。周波数の計測から g 値についての知見が得られ、ESR で行われているような化学種検出の可能性を持つ。これらは現在開発されているスピン検出手法のごく一部であり、強磁場 (10 T 程度) におかれた対称スピンのゼーマン分裂を非弾性トンネル分光の手段によって検出する手法など多くの注目される技術が競い合っている^{14,15)}。

2. 近藤状態の観測による単一スピン検出

近藤効果は孤立したスピンと伝導電子の相互作用によって引き起こされる現象である。古くから銅や金といった非磁性金属の中に希薄な磁性原子が存在するときに、ある温度以下に冷却すると金属の抵抗が逆に上昇する現象が知られていたが、その機構は近藤によって孤立スピンと伝導電子のスピンの高次の摂動を考慮した理論で説明された⁷⁾。抵抗変化の反転が起こる温度は近藤温度と呼ばれる。電流を担う伝導電子にこの効果を応用すれば、実際のコンダクタンス変化を生じさせることが可能なため、スピントロニクス要素技術として最近再び注目され多くの研究がなされている^{16~21)}。

スピンの注目した場合、孤立スピンを遮蔽するように伝導電子のスピン分極が生じ、フェルミ準位近傍の極狭いエネルギー領域に高い状態密度を持った準位が形成されると考えることが出来る。この状態は近藤状態と呼ばれるが、STM を用いた観察では、トンネル電流分光によってフェルミ準位付近に鋭い半値幅のピークとして観察することが可能であり、単一スピンの情報を間接的に得ることが出来る。観察には近藤温度以下での測定が求められ、また精密なトンネル電子の分光には長い時間のデータの蓄積が必要になるために、ヘリウム温度以下での STM/STS (走査トンネル分光) 測定が必要となる。

最近では分子の持つスピンの研究に興味が高まっている。分子は構造変化や官能基を修飾することによって電子状態やスピン状態を精密に制御することが可能であり、磁性金属原子を用いた場合と比較して、異なるスピン制御機構が出現する可能性がある。以下では、我々が行った有機分子の純粋な π 軌道に由来する近藤状態の観測について述べる。

2.1 2 層フタロシアニン・テルビウム錯体における近藤状態

試料分子は 2 層のフタロシアニン (Pc) を配位子とするテルビウム錯体であり、中心に金属原子が存在する。2 層構造のフタロシアニン分子では中心原子が 3+ の状態を取るこ

〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1
E-mail: komeda@tagen.tohoku.ac.jp
2010 年 12 月 6 日受付

とが良く知られている (図 1 (a)). 分子は中性であるため余剰の 3 つの電子は 2 つある Pc 配位子に分配されると考えると, 1 つの Pc 配位子の π 軌道に不対電子が存在する. その結果, 一つの分子に, テルビウム 4f 電子由来の $J=6$ スピンと, π 軌道スピンの混在する状態を持つと考えられる.

TbPc₂ 分子は Pc 面を表面に平行にして吸着する. 分子を形成する原子のうち, 中心の Tb と下層の Pc は, STM 探針からの距離が大きいため, ほとんど STM 像に貢献しない. 例えば, 上層と下層の Pc は STM 探針からの距離に 0.4 nm の差があり, これはトンネル電流が 10⁻⁴ 程度に減衰する距離であるため, 下層 Pc が上層 Pc に比較して大きな基板との軌道混成を生じるとしても STM 像には現れてこないと考えられる.

上層の Pc の 4 つのフェニル環は, 占有準位および非占有準位の両方で, 環の左右両端に高い状態密度を示す (図 1 (b)). それにより 8 つの明るい点が観察される (図 1 (c)).

この像を観察した後に, 探針の水平位置を分子のある部分に固定し, 同時に垂直方向にも固定した状態で, 試料電位 (V_{sample}) を走査しながら微分コンダクタンス (dI/dV) を計測

する. dI/dV の大きさは V_{sample} おける状態密度に対応すると考えられる. エネルギーはフェルミ準位を参照し, $V_{\text{sample}} < 0$ の領域が占有準位の状態密度に対応する. 吸着分子に関する測定では, 各分子軌道に対応するピークが観測されるが, 表面吸着に伴う分子-基板の混成軌道形成のため通常 100 meV 程度の半値幅をもった幅の広いピークとして観察される. これに比較して近藤ピークはフェルミ準位付近に半値幅数 meV の幅の狭いピークとして現れることが特徴である.

実際の計測においては, 電流 - 電圧曲線 ($I-V$ 曲線) を数値微分するよりも, V_{sample} に変調電圧を印加しロックインアンプを用いた微分手法を用いることで, より精度良い計測が可能である. しかしながら, この手法においてロックインアンプ動作には長い時定数が必要になるので長時間フィードバック回路をオープンにする必要があり, 4 K での測定が有利である. 図 1 (d) と (e) に位置に依存した dI/dV 曲線を示す. 探針を配位子の 8 つの輝点の上に置いた場合, 鋭いフェルミ準位付近のピーク (ZBP) が観察されるが, 分子中心においては観察されない. これは最初予想に反し, 中心金属ではなく配位子である Pc が近藤ピークを形成している可能性を示している.

2.2 近藤ピークの検証

一般的に近藤状態を判断するには, 温度変化と磁場依存性とその検証材料となる. 図 2 (a) に ZBP の温度依存性を示している. Nagaoka らは近藤ピーク幅と温度の関係 ($\Gamma(T)$) についてフェルミ液体理論を用い²²⁾, 次のような関係を導出している. $\Gamma(T) = 2\sqrt{(\pi k_B T)^2 + 2(k_B T_K)^2}$: ここで k_B ボルツマン定数, T_K は近藤温度である.

我々の観察した温度変化 (黒丸) をこの式を用いてフィットしたのが図 2 (b) であり, T_K は ~ 31 K と見積もられる. また近藤ピークの強度も温度とともに急激に減少することから近藤状態であることの有力な証拠となる²³⁾: フェルミ準位近傍でのコンダクタンスの温度変化 $G(T)$ は次のように表される.

$$G(T) = G_0 \left(\frac{T_K^2}{T^2 + T_K^2} \right)^s$$

ここで G_0 は G の $T=0$ での値, また s は経験的パラメーター, また $T_K' = T_K / \sqrt{2^{1/s} - 1}$ と定義され $G(T_K) = G_0/2$ の関係が成立する. 実際の温度変化は図 3 (c) に示したが経験的パラメーター $s=0.2$ を用いて $T_K = 31$ K でうまく観測データをフィットすることが可能であった.

近藤ピークは磁場の印加によって 2 つのピークに分裂することが期待される. 分裂幅は通常のゼーマン分裂幅の 2 倍とされる²⁴⁾. 図 3 (d) に我々の系に磁場印加の影響を示す dI/dV の変化を $B=0$ and 8 T の条件で比べたものである. $B=8$ T の条件では $B=0$ T に比較して半値幅 Γ が ~ 2 meV 増加している. 近藤温度が低い場合には磁場分裂は明瞭に観察されるが²⁵⁾, 我々の場合でも $\Gamma \sim 6.5$ meV および 1.8 meV の分裂幅を持つ 2 つのピーク (これは 8 T でのゼーマン分裂の 2 倍のエネルギー) を重ねたシミュレーション (図 3 (e)) で実験を再現することが分かる.

このようにして, ZBP が近藤ピークであることが示され

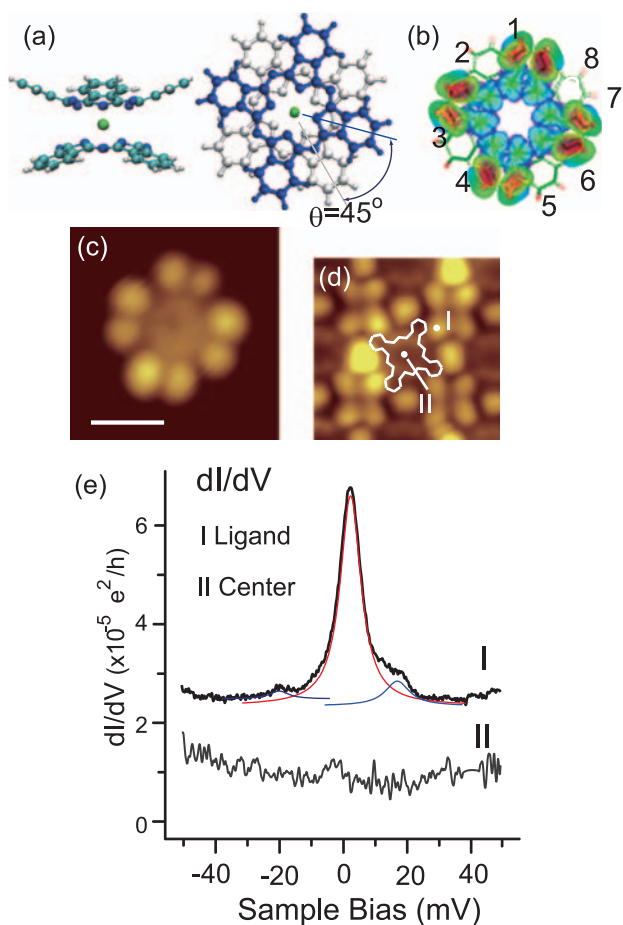


図 1 (a) bis(phthalocyaninato)terbium (III) 分子 (TbPc₂) の構造モデル. (b) DFT 計算で予想される状態密度の分布. (c) 孤立 TbPc₂ 分子の STM 像 (白線は 1 nm). (d) TbPc₂ フィルム像と分子位置の模式図. I と II は STS の測定場所. (e) フェルミ準位付近での dI/dV 曲線の位置依存性.

たとえられる。純粋な π 軌道から生じる近藤効果は他にも議論されているが²⁶⁾、過去に構築された理論はほとんどが d あるいは f 電子から生じる近藤効果を説明するものであり、このような非局在化した π 軌道に対する近藤効果は今後の考察が必要と考える。

3. ESR-STM手法によるスピン検出

ここでは局在したスピンの磁場中で歳差運動を行うことを利用し、トンネル電流の周波数分解で、ラーマー周期に同期したトンネル電流の変化を測定することでスピンを検出する手法について述べる^{12,13)}。まず、図3(a)のように孤立単一スピンの磁場 B の中に置かれ、ラーマー歳差運動を行っている状態において、その近傍にトンネル電子が注入され、短時間だけ単一スピンと相互作用した後、基板に散逸するモデルを考える^{27,28)}。その過程において局在スピン S と、ある方向に偏極したトンネル電子のスピン σ の相対的方向により交換相互作用に由来したトンネル障壁のエネルギー差が生じる。そのエネルギーは $J(S \cdot \sigma)$ であたえられる(図3(b))。

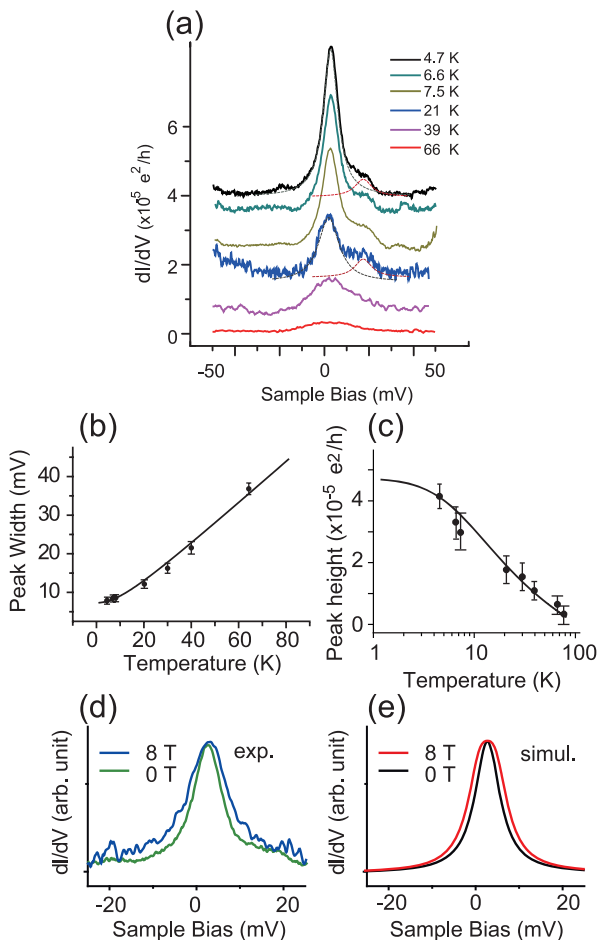


図2 (a) フェルミ準位付近での dI/dV 曲線の温度依存性。(b) 半値幅 vs 温度のプロット (実線はフィッティング結果、本文参照)。(c) ピーク高さ vs 温度のプロット (実線はフィッティング結果、本文参照)。(d)、(e) 4.7 Kでの磁場依存性、測定結果(d)とシミュレーション結果(e)。

ここで J はハイゼンベルグの交換エネルギーである。局在スピン S と、トンネル電子のスピン σ が平行か反平行にある条件で、もっとも大きなトンネルの障壁の差が生じるが、それは図3(c)に模式的に示してある。そのトンネル障壁の差によってトンネル電流にも増減が生じて、その変化はラーマー歳差運動の周期に一致すると考えられる(図3(d))。そのようなトンネル電流の変化があれば、スペクトルアナライザーを用いてフーリエ変換することでその変化の周波数が見積もられ、それより g 値についての知見が得られることになる。

これらの効果が実際の条件で、トンネル電流全体に及ぼす影響を見積もることは重要である。1次元の矩形障壁をトンネルする電流を考える場合、トンネル電流は $\exp\left(-\sqrt{\frac{\phi}{\phi_0}}\right)$ に比例する。ここで ϕ はトンネル障壁のエネルギーと考えてよく、また $\phi_0 = \frac{\hbar^2}{8md^2}$ であり m は電子の質量、 d はトンネルギャップの距離である。トンネル障壁のエネルギーが局在スピン S とトンネル電子のスピン σ の関係により変化するから $\phi \rightarrow \phi - JS\sigma$ と置き換えて考えればトンネル電流は $I = \exp\left(-\sqrt{\frac{\phi - JS\sigma}{\phi_0}}\right)$ で与えられる。 I をスピンに関係の有る無しで成分に分解し、 $I = I_0 + \Delta I$ とし ΔI をスピン由来の成分とする。 ΔI は $\exp\left(-\sqrt{\frac{\phi}{\phi_0}}\right) \sqrt{\frac{\phi}{\phi_0}} \frac{JS\sigma}{2\phi}$ と表すことができる。トータル電流 I は I_0 に ΔI の大きさの正弦波が変調成分として

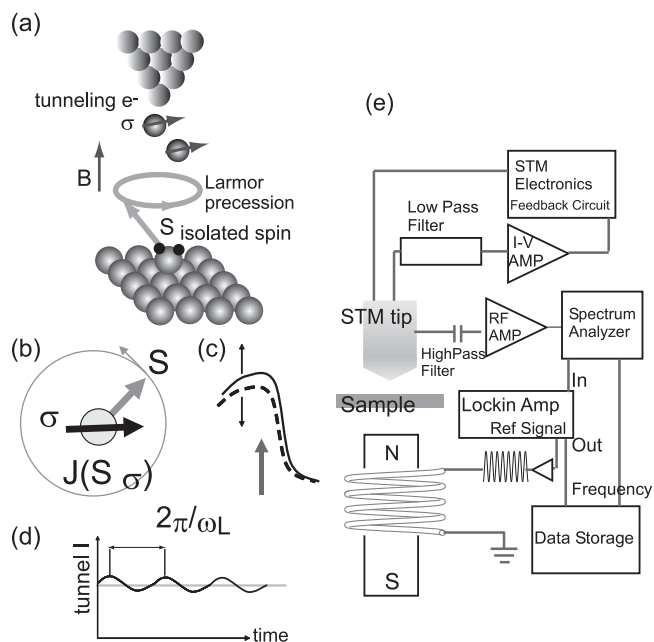


図3 (a) ESR-STM測定の模式図。(b) 孤立スピン(S)がラーマー歳差運動で伝導電子 σ とハイゼンベルグ交換相互作用 J で相互作用するモデル。(相互作用の大きさは $J(S\sigma)$ で表される)それによるトンネル障壁の変化。(c)とトンネル電流変化。(d)の模式図。(e) ESR-STM計測のためのセットアップ。ロックインアンプと交流変調磁場を印加する。

のっていることになる ($\omega_L = \frac{g\mu_B B}{\hbar}$ で変化). 両者の比を見積もることが可能で, $\frac{(\Delta I^2)^{\frac{1}{2}}}{I_0} = \frac{2}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\phi}{\phi_0} \frac{JS\sigma}{2\phi}}$ と表される. ここで N は歳差運動の 1 周期にトンネルする電子の数である. ΔI として I_0 の $\sim 2-4\%$ 程度の大きさが期待され, 十分に検知しうる量である.

3.1 位相検知能力を備えた STM-ESR 信号検知システム

実験装置の構成を図 3 (e) に示す¹³⁾. ラーマー歳差運動と同期したトンネル電流の高周波での変調を検出するのが主要な目的である. トンネル電流はフィルターをもちいて低周波成分と高周波成分に分配される. 低周波成分は通常の STM 観測に用いられる制御回路に入力され, 探針の位置制御を行う. 高周波成分はスピン由来の交流成分の検出に用いる. 高周波成分は高周波増幅器で増幅された後, スペクトルアナライザに入力され周波数分析を行うが, 周波数の検出限界に上限があるため ~ 1 GHz 以下の周波数検出が適している. この周波数帯は, 様々な用途で利用されているため, それらのノイズを低減する工夫が必要である. ここではロックインアンプを用いた手法を用いている. 固定磁場に加えて 1 KHz 程度の周波数をもつ交流磁場を印加する. 印加した交流成分に一致する周波数の信号が磁場由来の信号であることから, その変調周波数に同期する信号をロックインアンプで検知することで信号の確度が上昇する. ロックインアンプから発生される正弦波を参照信号および変調磁場作成のために用いる. コイルにより作成された変調磁場は試料近辺に設置された永久磁石がつくる静磁場に重畳される. スペクトラムアナライザの出力はビデオ信号としてとりだされ, ロックインアンプに入力される.

3.2 シリコン酸化膜でのスピン検出

Si(111)- 7×7 極初期の酸化表面に対して行った実験について説明する. 通常の ESR をもちいた極初期の酸化シリコン表面でのスピン検出はすでに報告されている²⁹⁾. 基本的には表面上のダングリングボンドが ESR シグナルの起源となり P_{s0} と名づけられている. 酸化によってこれらダングリングボンドは減少すると考えられ, Si(111)- 7×7 構造において最もその強度が強くなると予想されるが, 実際の ESR 実験では, 極初期の酸化すなわち数 L ($1 L = 10^{-6}$ Torr sec) の酸素露出によって, 最大の ESR 信号が検出されている.

その理由として清浄面 Si(111)- 7×7 表面での金属的な電子状態が挙げられる. 金属的な挙動をしめすためスピン緩和時間が非常に短く, ピーク幅は大変広いものとなり, 清浄表面で ESR 信号が非常に弱い原因となっている. 清浄表面から極わずかな酸素露出で増加しているように見えるのは, この電子状態が局在化し緩和時間が長くなったことによるものと思われる. 我々の実験においても, P_{s0} で表せる信号を取るために清浄表面を $\sim 3 L$ の酸素を露出することにより極薄い酸化膜を得たものに対して実験を行った.

Si(111)- 7×7 表面に $\sim 0.5 L$ 程度の酸素露出 ($1 L = 1 \times 10^{-6}$

torr sec) を行ったとき, 明るい点と暗い点の両方が STM 像に出現することが知られている. STM 像で得られる違いは, 理論計算や他の光電子分光や振動分光と組み合わせて議論され, 明るい点はアドアトムとバックボンドの間に酸素原子が入り込んだ構造 (図 4 (a)), 暗い点はアドアトム直上に酸素原子が存在する構造 (図 4 (b)) と理解されている^{30,31)}. 前者の酸素原子が存在しても, 対応するアドアトムの直上に酸素原子が吸着するときはやはり暗い点として観察される. この電子状態の違いの原因として前者の場合にフェルミ準位付近に状態密度が増加することが考えられる. 後者についてはアドアトムのダングリングボンドが酸素との結合でなくなるためフェルミレベル付近の準位の状態密度が減少し暗く観察されると考えられる. 実際に観察された非占有準位についての STM 像を図 4 (c) に示す. A, B がそれぞれ明るいアドアトム, 暗いアドアトムに相当する.

この表面においてスピン信号の検出を行った. スピン信号

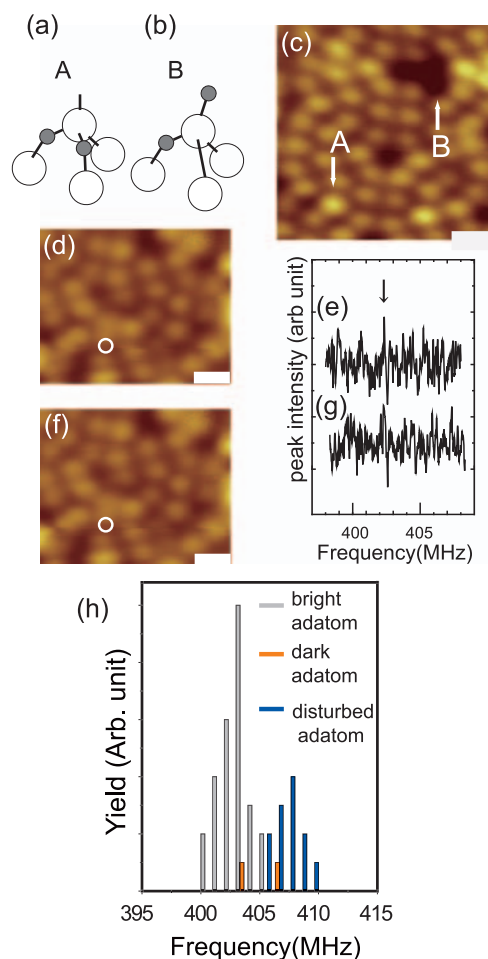


図 4 (a) (b) シリコン (111)- 7×7 表面への酸素吸着で出現する (a) 明るいアドアトム, (b) 暗いアドアトムの原子模型. (c) 両アドアトムの STM 像. (e)-(g) ドリフト補正装置により繰り返し測定で得られたスピン信号. 同一箇所での測定でスピン信号が再現性良く取得されている. (h) スピン信号の周波数 vs 出現頻度のヒストグラム. 明るいアドアトム, 暗いアドアトム, 明るいアドアトムに隣接する原子についての結果を示す.

計測場所の表面状態と、信号の相関を取ることが重要であり、そのためには分光を行った場所を正確に特定する必要がある。測定に用いた手法を図4を用いて説明すると次のようになる。

まず図4(d)の右上から像の走査を開始し、表面トポグラフィ像を記録する。あらかじめ指定した点まで走査が進んだとき、走査をいったん中止し、約4分間スピンスペクトロスコピーの計測と記録を行う。図では丸印に相当する。その測定の終了後、再び像走査が再開され記録される。図4(e)に丸印で得られた明るいアドアトムに関するスペクトルを示す。403 MHz付近にピークが観察され、 $B \sim 143\text{G}$ に対して $g \sim 2.0$ のラーマー周波数と一致する。図4(f)はドリフト修正プログラムが働いた後に再び、像観察+スペクトル測定を行ったものである。図4(d)と比較してドリフトによる像の移動が無視できることが分かる。加えて得られたスペクトル(図4(g))も、同じ周波数に再現性よく現れている。

図4(h)にヒストグラムを示す。このヒストグラムは(1)明るいアドアトム、(2)暗いアドアトムおよび(3)明るいアドアトムの隣のアドアトムの3つのサイトで ~ 150 のサンプルについて調べたもので周波数と出現頻度を示している。(1)においては403 MHzを中心として2 MHzの広がりを持った分布が見られるが、(2)においては実験誤差以下の頻度でしか出現しなかった。また(3)においてもスピン由来のピークが観察されるが、(1)の場合からシフトした周波数において検出されている。この周波数は $g \sim 2.01$ 程度に相当すると考えられる。

まず(1)において観察されるピークは上述の P_{00} 成分であると考えられる。このアドアトムは酸素分子が表面で解離しバックボンドに両方が入った図4(a)の状態にあると考えられる。Si(111)- 7×7 の金属性はダングリングボンド由来の電子状態が遍歴性をもち、バンド構造をつくることによると考えられる。しかしながらダングリングボンドの間の距離は 7 \AA よりも大きく、ダングリングボンドのバンドは下層のSiアトムを介したものであると考えられ、バンドのエネルギー幅も小さいものとなっている。このような構造において酸素原子がバックボンドに挿入された場合Si(111)- 7×7 表面の金属的な性質が弱められることは容易に想像される。アドアトム自身のダングリングボンドは直接に影響を受けず、緩和時間が長くなったため P_{00} シグナルがESR信号として検出できるようになったと考えられる。明るいアドアトム周辺においてもスピン信号が検出される。これはそのアドアトムのバックボンドには酸素が挿入されていなくとも、隣接するアドアトムバックボンドに存在する酸素原子のために、ダングリングボンドバンドの周期性が乱されたため、金属的な振舞いが抑えられ、信号が出現したものと考える。対照的にアドアトム直上に吸着した場合(図4(b))はダングリングボンドが消滅するのでシリコンのスピンそのものが観察されないこととなる。これは図4のヒストグラムで観察された暗いアドアトムでスピンの検出されないことをうまく説明する。

4. 今後の展望

有機 π 軌道によって生じる近藤効果に関する研究は、磁性金属原子を扱った研究と比較して報告数が極端に少なく、その物理現象そのものが興味の対象である。また分光手法としても近藤ピークに付随するサイドバンドなどから、振動やスピンフリップなどの高分解能の情報も得られることが期待され、今後それらを用いた精密な計測手法として発展すると考える。トンネル電流と高周波との組み合わせによるESR-STMはスピンの存在に加えて、スピンの方向を検知する手法、核スピンの検出手法などに開発が進んでいくと考えられる。

文 献

- 1) Mozyrsky, D., Fedichkin, L., Gurvitz, S.A. and Berman, G.P.: *Phys. Rev. B*, **66**, 161313 (2002)
- 2) Levitov, L.S. and Rashba, E.I.: *Phys. Rev. B*, **67** (2003)
- 3) Bulaevskii, L.N. and Ortiz, G.: *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 040401 (2003)
- 4) Bulaevskii, L.N., Hruska, M. and Ortiz, G.: *Phys. Rev. B*, **68**, 125415 (2003)
- 5) Galperin, Y.M., Kozub, V.I. and Vinokur, V.M.: *Phys. Rev. B*, **70**, 033405–033404 (2004)
- 6) Hastings, M.B.: *Phys. Rev. B*, **70**, 161301–161304 (2004)
- 7) Kondo, J.: *Phys. Rev.*, **169**, 437 (1968)
- 8) Li, J.T., Schneider, W.D., Berndt, R. and Delley, B.: *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2893–2896 (1998)
- 9) Madhavan, V., Chen, W., Jamneala, T., Crommie, M.F. and Wingreen, N.S.: *Science*, **280**, 567–569 (1998)
- 10) Zhao, A.D., Li, Q.X., Chen, L., Xiang, H.J., Wang, W.H., Pan, S., Wang, B., Xiao, X.D., Yang, J.L., Hou, J.G. and Zhu, Q.S.: *Science*, **309**, 1542–1544 (2005)
- 11) Komeda, T., Isshiki, H., Liu, J., Zhang, Y.-F., Lorente, N., Katoh, K., Breedlove, B.K. and Yamashita, M.: *Nat. Commun.*, **2**, 217 (2011)
- 12) Sainoo, Y., Isshiki, H., Shahed, S.M.F., Takaoka, T. and Komeda, T.: *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 082504 (2009)
- 13) Komeda, T. and Manassen, Y.: *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 212506 (2008)
- 14) Heinrich, A.J., Gupta, J.A., Lutz, C.P. and Eigler, D.M.: *Science*, **306**, 466–469 (2004)
- 15) Tsukahara, N., Noto, K.I., Ohara, M., Shiraki, S., Takagi, N., Takata, Y., Miyawaki, J., Taguchi, M., Chainani, A., Shin, S. and Kawai, M.: *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 167203 (2009)
- 16) Knorr, N., Schneider, M.A., Diekhöner, L., Wahl, P. and Kern, K.: *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 096804 (2002)
- 17) Neel, N., Kroger, J., Limot, L., Palotas, K., Hofer, W.A. and Berndt, R.: *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 016801 (2007)
- 18) Iancu, V., Deshpande, A. and Hla, S.-W.: *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 266603 (2006)
- 19) Rossi, E. and Morr, D.K.: *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 236602–236604 (2006)
- 20) Lazarovits, B., Simon, P., Zarand, G. and Szunyogh, L.: *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 077202–077204 (2005)
- 21) Wahl, P., Diekhöner, L., Schneider, M.A., Vitali, L., Wittich, G. and Kern, K.: *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 176603–176604 (2004)
- 22) Nagaoka, K., Jamneala, T., Grobis, M. and Crommie, M.F.: *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 077205 (2002)

- 23) Goldhaber-Gordon, D., Göres, J., Kastner, M.A., Shtrikman, H., Mahalu, D. and Meirav, U.: *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 5225–5228 (1998)
- 24) Meir, Y., Wingreen, N.S. and Lee, P.A.: *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 2601–2604 (1993)
- 25) Park, J., Pasupathy, A.N., Goldsmith, J.I., Chang, C., Yaish, Y., Petta, J.R., Rinkoski, M., Sethna, J.P., Abruña, H.D., McEuen, P.L. and Ralph, D.C.: *Nature*, **417**, 722–725 (2002)
- 26) Fernandez-Torrente, I., Franke, K.J. and Pascual, J.I.: *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 217203 (2008)
- 27) Balatsky, A.V., Manassen, Y. and Salem, R.: *Phys. Rev. B*, **66**, 195416–195420 (2002)
- 28) Zhu, J.-X. and Balatsky, A.V.: *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 286802 (2002)
- 29) Umeda, T., Nishizawa, M., Yasuda, T., Isoya, J., Yamasaki, S. and Tanaka, K.: *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1054–1057 (2001)
- 30) Lyo, I.W., Avouris, P., Schubert, B. and Hoffmann, R.: *J. Phys. Chem.*, **94**, 4400–4403 (1990)
- 31) Avouris, P. and Lyo, I.W.: *Surf. Sci.*, **242**, 1–11 (1991)