走査型トンネル顕微鏡を用いた 原子分解能を持つ局所 ESR 測定

米 田 忠 弘

東北大学多元物質科学研究所先端計測開発センター ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

(2009 年 4 月 10 日受理)

Electron Spin Resonance Measurement with Atomic Scale Resolution using Scanning Tunneling Microscope

Tadahiro KOMEDA

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai, Miyagi 980-8577

(Received April 10, 2009)

We discuss the detection of a single spin by monitoring the tunneling current of the scanning tunneling microscope in the presence of a magnetic field. We have measured high frequency signals in the tunneling current of scanning tunneling microscopy for a submonolayer oxide thin film on the Si(111)- 7×7 surface. We demonstrate that the signal is related to the Larmor precession of the electron spin associated with a dangling bond. The detected precession frequency possesses a broad distribution (line-width is comparable with that observed by conventional electron spin resonance) and a split near the maxima, both of which are attributed to the inhomogeneity of the g factor of a single spin. With site-specific measurement, we found that the spin signal was detected on the bright Si adatom in which oxygen atoms occupy the backbonds and weakened the metallic nature of the Si(111)- 7×7 surface. The measured Larmor frequency corresponded to $g\sim 2.00$. On the other hand, no peak was detected on the dark adatom that is tied with an oxygen atom at the on-top site. This is due to the disappearance of the Si dangling bond through the chemical bond formation with the oxygen atom.

KEYWORDS : ESR, STM, Si oxide, spin detection, single molecule

1. は じ め に

磁気デバイスの高集積化は急速に発展し、個々の素子はそれに比例して微小化が進んでいる。応用に用いられる素子も固体から薄膜デバイスとなり、また磁性体という集合体から個々のスピンを利用した応用に発展している。スピンは元来量子力学的なものであり、加工技術が微小化されるにつれ様々な量子効果が現れ基礎的にも大変興味深い研究対象である。これら微細化の進行により、他方、別の分野と考えられていたデバイスが互いに接近し融合することも興味深い。表面科学ではシリコン

微細加工技術に有機分子を組み合わせた、単一分子伝導が盛んに研究されており¹⁾、その電流の制御において、分子に磁性原子を組み込む試みが多くなされている。他方、磁気デバイスでは GMR やスピントunnel、スピントロニクスなど磁場と電流の相互作用により情報を伝える技術はすでに広く用いられて発展を続けている。これらは最終的には良く似た動作の素子を目指していると考えられる。そのことは、制御された構造を作るために必須である分析や計測においても融合が進みつつあることを意味しており、表面においても原子スケールでスピン物性を明らかにする必要性が生じていることを示している。

走査プローブ顕微鏡を用いてスピンを検知しようとい

う試みは数多いが、原子単位の空間分解能を得るためには探針と試料の相互作用がその間の距離について指数関数的に変化するものでなくてはならない。プローブ-試料間に働く磁気的力を利用した磁気力顕微鏡 (MFM) では検知する力がプローブ-試料の距離に関して指数関数的な変化を示さず、基本的に原子レベルの分解能は期待できない。そのため、本質的に原子分解能をもった走査型トンネル顕微鏡 (STM) や AFM の顕微鏡を用いて単一スピンを検知する手法が次々と開発されている。

STM を用いた手法としては、希薄磁性原子で観察される近藤効果を用いる手法²⁾、強磁場 (10T 程度) におかれた不対スピンのゼーマン分裂をトンネル分光の非弾性トンネル分光の手段によって検出する手法などが研究されている³⁾。

本稿において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、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を検知する手法について述べる。周波数の計測から g 値についての知見を得られ、ESR で行われているような化学種検知の可能性を持つ。さらに、スピンのどちらを向いているのか、という情報を単一スピンについて検知することは、最近議論される量子コンピューターについても基本的なテーマであり、この手法を用いた関連する理論研究も盛んになされている⁴⁾。

2. STM を用いた局在スピンの検出の理論的背景

ここでは Fig. 1 (a) のように孤立している単一スピンの磁場 B の中に置かれてラーマー歳差運動しており、そこにトンネル電子が注入され短い時間、単一スピンと相互作用した後基板に散逸していくというモデルを考える⁵⁾。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 (Fig. 1 (b))。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、それを Fig. 1 (c) に模式的に示す。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 (Fig. 1 (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。

Fig. 1. (a) Schematics of operational principle of ESR-STM measurement. (b) Variation of the tunneling conditions; the isolated spin (S) rotating with the Larmor precession, tunneling electrons σ and the Heisenberg exchange interaction constant J , the exchange interaction energy can be expressed with $J(S \cdot \sigma)$. (c) tunneling barrier variation with the existence of the exchange interaction and (d) change of tunneling.

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るとよく、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のっていることになる $\left(\omega_L = \frac{g\mu_B B}{\hbar} \text{ で変化} \right)$ 。両者の比を見積もることが可能で、 $\frac{\langle \Delta I^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{I_0} = \frac{2}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\phi}{\phi_0}} \frac{JS}{2\phi}$ 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 $\sim 2\text{--}4\%$ 程度の大きさが期待され、十分に検知しうる量である。

3. 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 Fig. 2 (a) に示す⁶⁾。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、探針の位置制御に用いられる。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、スペクトラムアナライザー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 $\sim 1\text{ GHz}$ 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もち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

の信号が磁場に由来する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ー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。

ここで変調磁場とロックインアンプをもちいたとき、どのような信号が得られるかを考える。スペクトラムアナライザーはヘテロダイン信号検出器と見ることができ、ある周波数の窓 (resolution window = RW) に入力される信号の総量を検出する。RW の中心周波数が走査されることで周波数分析を行っている。コイルにより作成されたサイン関数の交流磁場の存在のために、RW と真の信号は相対的に行き来することになる。その様子を Fig. 2 (b), (c) に示す。RW の中心周波数が信号に接近する場合と遠ざかる場合について、RW に入る信号量と変調磁場の位相関係は逆になっている。そのためロックインの出力もその二つの場合で逆転し、結果として目的の信号の中心周波数付近でのロックインの出力は微分系の形となる (Fig. 2 (d))。

高周波の検出において重要な要素技術として、インピーダンスマッチングがある。高周波信号を損失なく検出器に導入するために工夫されなくてはならないが、STM の場合、トンネルギャップでの探針の形状は探針に依存しかつ観察とともに変化する場合が多いため、一般的な手法でこれを最適化することは容易ではない。ここでは MOSFET をもちいた回路を用いることでその損失を抑えようとしている (Fig. 2 (e))。

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⁷⁾。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、清浄表面 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、実際に得られた ESR 信号は極初期の酸化すなわち数 L ($1L = 10^{-6}\text{ torr sec}$) 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あげられる。金属的な挙動をしめすため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スピン強度が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

Fig. 2. (a) Schematics of ESR-STM measurement set-up. (b), (c) Lockin amp detection of the spectrum-analyzer output with modulation magnetic field. (d) Expected output signal of the lockin amp with modulating magnetic field. (e) MOSFET amplifier for dynamic impedance matching.

Fig. 3. (a) Observed ESR-STM spectrum and the detected spin signal is marked at 413.3 MHz (experimental detail in ref 12) (b) Same as (a), but the marked position shifted to 416.7 MHz. (c) Histogram of the number of detected signal vs. frequency. Totally 1.5×10^3 spectra were scanned. The bin size of frequency is 5 MHz. The thick (thin) line corresponds to $B = 288$ G (160 G). (d) Histogram obtained with $B = 160$ G. $I_{\text{tunnel}} = 1.0$ nA, $V_{\text{bias}} = 2.0$ V.

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 ~ 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。

まず探針の位置を固定せず ~ 3 Lの酸素を露出したSi (111)- 7×7 表面を平均化して測定した例を示す。ロックインアンプの出力を掃引周波数の関数として示したものをFig. 3 (a)に示す。周波数413 MHz付近に見られるピークがESR-STM信号と考えられる。このピークを検証する。まず前述したようにロックインアンプの出力は、通常のガウシアンピークの微分系の形(幅 ~ 100 KHz)で出現している。次に、ノイズに比較して有意な信号と判断するためにトンネル電流のない状態でのノイズレベルの分布を調べた。実際の装置で測定したロックインアンプの出力を解析し、ノイズの標準偏差 (RMS) σ をまず決定し、スペクトルに出現する微分形のピークに対して peak-to-peak の強度の分布を計測した。その結果、トンネル電流が存在しないときには peak-to-peak の強度が 7σ より大きいものは出現せず、その強度以上のものをここではトンネル電流由来の高周波成分として解

析してある。Fig. 3 (a), (b) に示したピークはこのような特徴の条件を満足する。ピークイールドは1%程度の割合で出現する。

Fig. 3 (a), (b) を比較してピーク位置が一定でないことが観察される。これを詳細に調べるため、表面の様々なサイトで検出されたピークに関して、周波数と出現頻度のヒストグラムを作成した。Fig. 3 (c), (d) は $B = 288$ G と 160 G に関して得られたデータである。(c) では ~ 800 MHz 付近にピークが観察されている(半値幅 ~ 15 MHz)。ラーマー歳差運動に由来するピークであることを示すために、 $B = 160$ G 磁場を用いて同じ周波数領域で測定した結果を Fig. 3 (c) に細線で示す。 $B = 160$ G の場合の結果は Fig. 3 (d) に示した。

この分布のピーク幅は、通常のESRの測定で P_{s0} について求められたピーク幅と似た値を示している。このことから、ここに示したデータが場所を平均して多くのスピンを検出していることにより、各スピン周辺での化学的な環境の違いから生じるピーク位置の違いによりこのような分布が生まれたと考えられる。

最後に磁場とピークの周波数変化を Fig. 4 に示す。エラーバーの範囲内でこれらはほぼ正比例していることがわかる。これはラーマー周波数が $\omega_L = \frac{g\mu_B B}{\hbar}$ で与えられ、磁場の強さに比例関係にあることおよび信号がラーマー周波数によって変調されたトンネル電流であることと結論される。

4. 原子分解能スピン信号の検出

前節で述べた、表面位置に依存するラーマー周波数の揺らぎをさらに精密にしらべるために、探針位置とスピンスペクトルの相関を測定し、原子分解能を持つ、位置に依存するスピン信号検出について調べた。

試料としては同じく極初期過程のシリコン酸化膜を用いるが、先に述べたよりも詳しくその構造を考える。シリコン酸化膜はSTMを用いた研究により局所的な構造が観察可能となり、多くの知見が得られている。Si (111)- 7×7 表面に ~ 0.5 L 程度の酸素露出 ($1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ torr sec}$) 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、明るい点はアダトムとバックボンドの間に酸素原子が入り込んだ構造 (Fig. 5 (a)), 暗い点はアダトム直上に酸素原子が存在する構造 (Fig. 5 (b)) と理解されている⁸⁾。前者の酸素原子が存在しても、対応するアダ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

Fig. 4. (color online). Plot of magnetic field (B) vs. frequency of the detected peak. The vertical error bars correspond to the fluctuation of the frequency as shown in Fig. 3. The line is calculated for the expected Larmor frequency assuming $g = 2$.

Fig. 5. (color online). Atomic structure of bright adatom (a), and dark adatom (b). Shaded circle corresponds to the oxygen atom. (c) Unoccupied state image of Si (111)- 7×7 surface with ~ 0.5 L of oxygen exposure. A-C correspond to oxygen-induced structures (see text).

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。後者についてはアダ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ことが考えられる。

実際に観察された非占有準位についての STM 像を Fig. 5 (c) に示す。A, B がそれぞれ明るいアダトム、暗いアダトムに相当する。A と B の比はおよそ 1 : 1 であることが過去の報告と理論計算より知られており、非占有準位で少し暗くなっている点が B に相当すると判断される。C は酸化の影響をうけたアダトムであるが起源は明瞭でない。

この表面においてスピン信号の検出を行った。スピン信号計測位置での表面状態と、信号の相関を取ることが

Fig. 6. (color online). (a), (c) STM images indicating the position of the ESR-STM spectrum measurement. Two images were obtained with a time interval of 11 min. The length mark corresponds to 1 nm. (b), (d) ESR-STM spectra obtained at the positions indicated by the white circles in (a) and (c), respectively. The spectra show a peak at almost identical positions of 402.8 MHz that are marked by the arrow in the spectra. (e) Bright adatom position and the corresponding spin signal ~ 403 MHz.

Fig. 7. (color online). Histogram of the spin-signal frequency vs appearance yield for bright adatom, dark adatom and adatom next to the bright adatom.

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 Fig. 6 を用いて説明すると次のようになる。

まず Fig. 6 (a) の右上から像の走査を開始し、表面トポグラフ像を記録する。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。丸印付近に横線のノイズが観測されるがこれは走査の中断と再開に由来するノイズでありこの線上で分光測定を行ったことになる。走査は左下まで進んで終了し像の全体が記録される。その時点で熱ドリフトによる探針と試料の相対位置のずれを補正するドリフト修正プログラムを動作させる。これによって表面の同一箇所を追跡し同一の箇所を測定することが可能となる。このプログラムは像の特徴的な高さを探することで目標物の移動を計算で求める。探針の変化で目標物を見失うこともあるが、次に高さが同じ構造が現れると再び同一箇所を長い時間観察する。像とスペクトルが同時に記録されていることにより、像のずれとスペクトルの比較が容易である。Fig. 6 (b) に丸印で得られた明るいアダ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、 $B \sim 143$ G に対して $g \sim 2.0$ のラーマー周波数と一致する。Fig. 6 (c) はドリフト修正プログラムが働いた後に再び、像観察とスペクトル測定を行ったものである。Fig. 6 (a) 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わかる。加えて得られたスペクトル (Fig. 6 (d)) も、同じ周波数に再現性よく現れている。

明るいアダトムにおいてはこの周波数においてピークが再現される。同じ表面の別のサイトにおいて測定した例を Fig. 6 (e), (f) に示す。ピークはやはり 403 MHz 付近に現れており、明るいアダトムでの周波数がこの周辺に存在することがわかる。

他方、暗いアダトムにおいては、スピン由来のピークがほぼ出現しなかった。これを明瞭にするために Fig. 7 にヒストグラムを示す。このヒストグラムは (1) 明るいアダトム、(2) 暗いアダトムおよび (3) 明るいアダトムの隣のアダトムの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 $g \sim 2.02$ 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_{90} 成分であると考えられる。このアダ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 Fig. 5 (a) の状態にある。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されている。しかしながらダングリングボンドの間の距離は $7 \text{ \AA}$ 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り、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。アダ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_{90} シグナルが ESR 信号として検知できるようになったと考えられる。明るいアダトム周辺においてもスピン信号が検出される。これはそのアダトムのバックボンドには酸素が挿入されていないと、隣接するアダ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、金属的な振る舞いが抑えられ、信号が出現したものとする。対照的にアダトム直上に吸着した場合 (Fig. 5 (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 Fig. 7 のヒストグラムで観察された暗いアダトムでスピンの検出されないことをうまく説明する。

観察された周波数は Fig. 7 に見られるように広がりを持っている。これは表面サイトを平均化した場合に比較して半値幅は減少しており、周波数分布が表面の異なった化学環境によるものであることを示唆しているが、観測された半値幅は探針と表面の相互作用によって生じる 7×7 構造のひずみに由来する構造変化が原因のものも含まれていると考える。ひずみによる g 値の変化は ESR によってよく調べられており、また STM 探針と Si(111)- 7×7 表面の相互作用によって大きな力が働くことも知られている。

5. ま と め

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知する ESR-STM について述べ、Si(111)- 7×7 の初期酸化表面についてダングリングボンドをスピンセンターとする ESR 測定を紹介した。酸素吸着によって出現した (1) 明るいアダトムと (2) 暗いアダトムについて、位置に依存する高周波トンネル電流分光を行い、(1) において $g \sim 2.0$ 付近にピークを観察したが、(2) においてはそのピークは出現しなかった。(1) では酸素原子がアダトムのバックボンドに入ることによって金属的であったダングリングボンドが孤立し、スピン緩和時間が増大したことでダングリングボンドのスピンが観察されたと解釈された。他方 (2) では酸素原子によってダングリングボンドが消滅したためスピン信号が出現しなかったと考えられる。

局在したスピンの検出は不対スピンが存在することの検証にとどまらず g 値の決定による化学分析への応用、スピンの向きを読み書きできることによるスピン情報へ

の発展, 核スピン検出への応用など今後開発されなければならない項目は多く, 同時にそれには高度な計測技術が要求され, さまざまな分野が協力して初めて実現されるテーマではないかと考えられる。

文 献

- 1) K. Tsukagoshi, B.W. Alphenaar and H. Ago : Nature **401**, 572 (1999) ; R. Liu, S.H. Ke, H.U. Baranger and W.T. Yang : Nano Lett. **5**, 1959 (2005).
- 2) J. Kondo : Phys. Rev. **169**, 437 (1968) ; J.T. Li, W.D. Schneider, R. Berndt and B. Delley : Phys. Rev. Lett. **80**, 2893 (1998) ; V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M.F. Crommie and N.S. Wingreen : Science **280**, 567 (1998) ; A.D. Zhao, Q.X. Li, L. Chen, H.J. Xiang, W.H. Wang, S. Pan, B. Wang, X.D. Xiao, J.L. Yang, J.G. Hou and Q.S. Zhu : Science **309**, 1542 (2005).
- 3) A.J. Heinrich, J.A. Gupta, C.P. Lutz and D.M. Eigler : Science **306**, 466 (2004).
- 4) D. Mozyrsky, L. Fedichkin, S.A. Gurvitz and G.P. Berman : Phys. Rev. B **66**, 161313 (2002) ; L.S. Levitov and E.I. Rashba : Phys. Rev. B **67**, (2003) ; L.N. Bulaevskii and G. Ortiz : Phys. Rev. Lett. **90**, 040401 (2003) ; L.N. Bulaevskii, M. Hruska and G. Ortiz : Phys. Rev. B **68**, 125415 (2003) ; Y.M. Galperin, V.I. Kozub and V.M. Vinokur : Phys. Rev. B **70**, 033405 (2004) ; M.B. Hastings : Phys. Rev. B **70**, 161301 (2004).
- 5) A.V. Balatsky, Y. Manassen and R. Salem : Phys. Rev. B **66**, 195416 (2002) ; J.-X. Zhu and A.V. Balatsky : Phys. Rev. Lett. **89**, 286802 (2002).
- 6) T. Komeda and Y. Manassen : Appl. Phys. Lett. **92**, 212506 (2008).
- 7) T. Umeda, M. Nishizawa, T. Yasuda, J. Isoya, S. Yamasaki and K. Tanaka : Phys. Rev. Lett. **86**, 1054 (2001).
- 8) I.-W. Lyo, P. Avouris, B. Schubert and R. Hoffmann : J. Phys. Chem. **94**, 4400 (1990) ; P. Avouris and I.W. Lyo : Surf. Sci. **242**, 1 (1991).