

# TUNELSKI MIKROSKOP KOT NANOTEHNOLOŠKO IN ANALITIČNO ORODJE

Rok Žitko, Igor Muševič

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Bliskovit razvoj rastrske tunelske mikroskopije je omogočil nastanek čisto novih področij raziskovanja v nanoznanosti. Stik med konico mikroskopa in površino vzorca si lahko predstavljamo kot kemijski reaktor atomskih dimenzij, v katerem lahko s tunelirajočimi elektroni in električnim poljem trgamo in tvorimo kemične vezi. Že danes je mogoče načrtno sintetizirati posamezne molekule. Opisal bom gradnjo nizkotemperaturnega mikroskopa na Institutu "Jožef Stefan", težave, na katere smo pri tem naleteli, ter nekatere rešitve. V drugem delu bom opisal, kako bomo ta instrument v prihodnosti uporabljali kot nanotehnoško in analitično orodje.

## STM: a tool for nanotechnology and spectroscopy

### ABSTRACT

Rapid development of the scanning tunneling microscopy (STM) created entirely new domains of research in the nanosciences. The junction between the microscope tip and the surface of the sample can be considered as a chemical reactor of atomic dimensions, where the tunneling electrons and the electric field can be applied to break and create chemical bonds. It is already possible to synthesize individual molecules in a controlled manner. I describe the design and construction of a low-temperature STM at the Jožef Stefan Institute, the difficulties that we had faced and how we solved them. In the second part I will outline how we will use this instrument as a research tool in nanoscopic science and technology.

## 1 PREGLED UPORABE NIZKOTEMPERATURNEGA STM

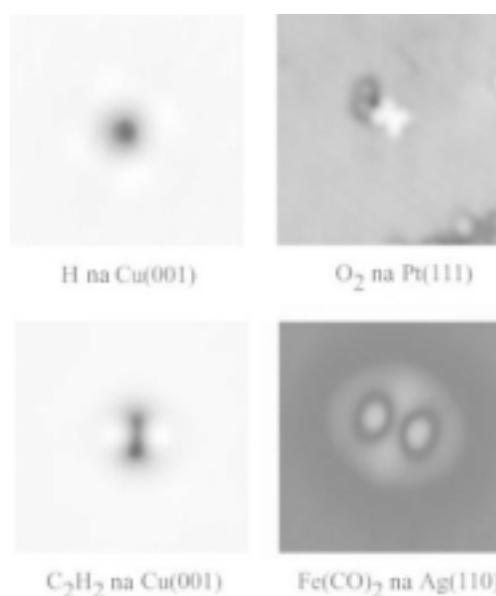
Rastrski tunelski mikroskop (angl. *scanning tunneling microscope*, STM) se je kmalu po odkritju leta 1982<sup>(1)</sup> uveljavil kot izjemno močno in vsestransko orodje na področju fizike površin.<sup>(2,3)</sup> Z vidika nanoznanosti je pomemben razvoj nizkotemperaturnih tunelskih mikroskopov (LT-STM), hlajenih s tekočim helijem, katerih delovne temperature so okoli 10 K. Pri nizkih temperaturah se difuzija molekul na površinah močno upočasni, zato ti instrumenti omogočajo načrtno premikanje atomov in molekul ter druge manipulacije z nanoskopskimi delci.<sup>(4-9)</sup> Uporaba LT-STM za slikanje, spektroskopske meritve in manipuliranje nanostruktur je brez dvoma eno izmed najbolj obetavnih področij nanoznanosti. Naj naštejemo le nekatere najbolj odmevne uspehe iz preteklih let:

### • Slikanje z atomsko ločljivostjo

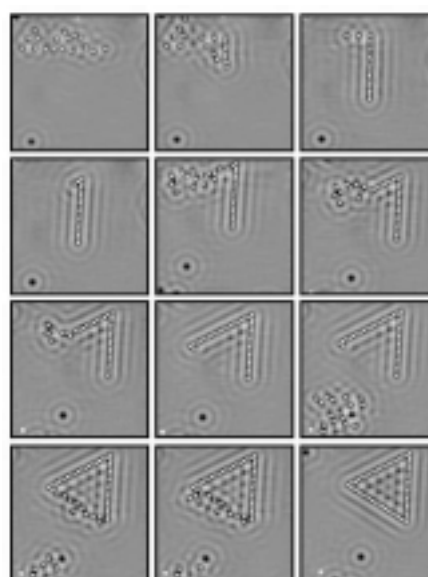
Pri slikanju topografije in elektronske strukture površin je glavna prednost delovanja pri nizkih temperaturah večja mehanska stabilnost in občutljivost sistema,<sup>(10)</sup> saj je veliko manj mehanskih in električnih šumov. Z namensko sestavljenimi instru-

menti lahko vidimo celo notranjo strukturo enostavnih molekul in kemične vezi (slika 1).<sup>(5)</sup>

LT-STM je posebno prikladen za opazovanje urejanja adsorbiranih monoplasti<sup>(11)</sup> in rezultatov samosestavljanja.<sup>(12)</sup> Iz takšnih slik je mogoče s



**Slika 1:** Notranja struktura preprostih molekul, videna z STM. Pri molekuli acetilena  $C_2H_2$  vidimo na primer atoma vodika kot bela vrha, črna vdolbina v središču pa je trojna kovalentna vez med atomoma ogljika.<sup>(5)</sup>



**Slika 2:** Gradnja kvantne korale iz atomov srebra na površini Ag(111) ( $49,3 \text{ nm} \times 49,3 \text{ nm}$ ,  $U = +39 \text{ mV}$ ,  $I = 1,1 \text{ nA}$ ,  $T = 6 \text{ K}$ ).<sup>(24)</sup>

statističnimi metodami izluščiti, kakšne so interakcije med adsorbiranimi spojinami.<sup>(13)</sup>

- **Elektronske lastnosti površin**

Z LT-STM lahko merimo površinske potenciale,<sup>(14)</sup> površinske Fermijeve krivulje<sup>(15)</sup> in stojna valovanja zaradi sipanja na nečistočah in defektih (Friedelove oscilacije, ki so vidne tudi na sliki 2).<sup>(16)</sup>

- **Študij difuzije**

Pri dovolj nizkih temperaturah je frekvenca difuzijskih dogodkov primerljiva s časovno skalo meritev z mikroskopom, zato lahko neposredno opazujemo difuzijo adatomov,<sup>(17)</sup> rast ultratankih površinskih plasti in fraktalnih otočkov na površinah<sup>(18)</sup> ter površinske fazne prehode. Z ustreznim prirejenim instrumentom (atom-tracking STM) je možno slediti difuziji enega samega atoma tudi pri višjih temperaturah, okoli 70 K).<sup>(5,19)</sup>

- **Opazovanje luminiscence**

Ob neelastičnih procesih v tunelskem stiku (tako imenujemo stik med konico STM in površino) prihaja do izsevanja fotonov.<sup>(20,21)</sup> Iz spektrov lahko sklepamo o notranji dinamiki molekul.<sup>(22)</sup>

- **Tunelska spektroskopija**

Tunelska spektroskopija je merjenje električne karakteristike tunelskega stika: merimo tunelski tok v odvisnosti od napetosti med vzorcem in konico. S takšno meritvijo določimo lokalno gostoto elektronskih stanj.<sup>(23)</sup> Ločimo lahko, ali je snov kovina ali polprevodnik. Pri takšnih meritvah so nizke temperature ključnega pomena, saj je razširitev spektralnih črt sorazmerna s temperaturo.

- **Izdelava in študij nanostruktur**

LT-STM so prvič uporabili za izdelavo nanostruktur že leta 1990, ko so z atomi ksenona na površini niklja Ni(110) napisali črke 'IBM'.<sup>(25)</sup> Najbolj imenitne načrtno izdelane nanostrukture so bržkone kvantne korale (slika 2).<sup>(24,26)</sup> Spektroskopsko določena lokalna gostota stanj v notranjosti "koral" je takšna kot pri delcih, ujetih v dvodimenzionalnem potencialu z neskončno visokimi stenami. Kvantne korale so torej igrišče, kjer lahko preverjamo osnovne zakone kvantne mehanike.

- **Raziskave (visokotemperaturnih) superprevodnikov**

LT-STM se uporabljajo pri raziskavah modulacije gostote stanj verig CuO v visokotemperaturnih superprevodnikih YBCO, katerih narava še ni poznana.<sup>(27)</sup> Z meritvami tunelskih spektrov so tudi ugotovili, da nemagnetne nečistoče na površinah visokotemperaturnih superprevodnikov povzročajo nizkoenergijske vzbuditve, ki jih teorija napoveduje za superprevodnike s simetrijo  $d_{x^2-y^2}$ .<sup>(28)</sup>

- **Karakterizacija nanoskopskih elektronskih elementov**

S tunelskimi mikroskopi merimo prevodniške lastnosti posameznih atomov,<sup>(29)</sup> atomskih žic<sup>(30)</sup> in drugih molekularnih elektronskih elementov.<sup>(31)</sup> Tuneliranje elektronov vzdolž molekularnih žic lahko opazujemo neposredno.<sup>(32)</sup>

- **Magnetni pojavi**

Nizkotemperaturni tunelski mikroskopi lahko delujejo tudi v močnih magnetnih poljih in so zato uporabni za opazovanje magnetnih pojavov,<sup>(33-35)</sup> večdelčne Kondo resonance<sup>(36-38)</sup> in kvantnih prividov v eliptičnih kvantnih koralah.<sup>(39,40)</sup>

- **Raziskave lastnosti adsorbiranih kemičnih spojin**

LT-STM je pripravno orodje za proučevanje dinamike vzbujenih stanj adsorbatov,<sup>(41)</sup> različnih sklopitev med elektroni in vibracijskimi ter rotacijskimi nihajnimi načini adsorbatov,<sup>(42-45)</sup> učinkov podlage in okolice na adsorbate<sup>(46-48)</sup> in tudi nasprotno, učinkov adsorbiranih molekul na podlago.<sup>(49,50)</sup> Pri slednjem so prišli do zanimive ugotovitve, da lahko molekula izkoplje atome iz podlage in jih uredi v nanostrukturo, ki ostane stabilna, tudi ko molekulo odstranimo.

## 2 NIZKOTEMPERATURNI RASTRSKI TUNELSKI MIKROSKOP NA IJS

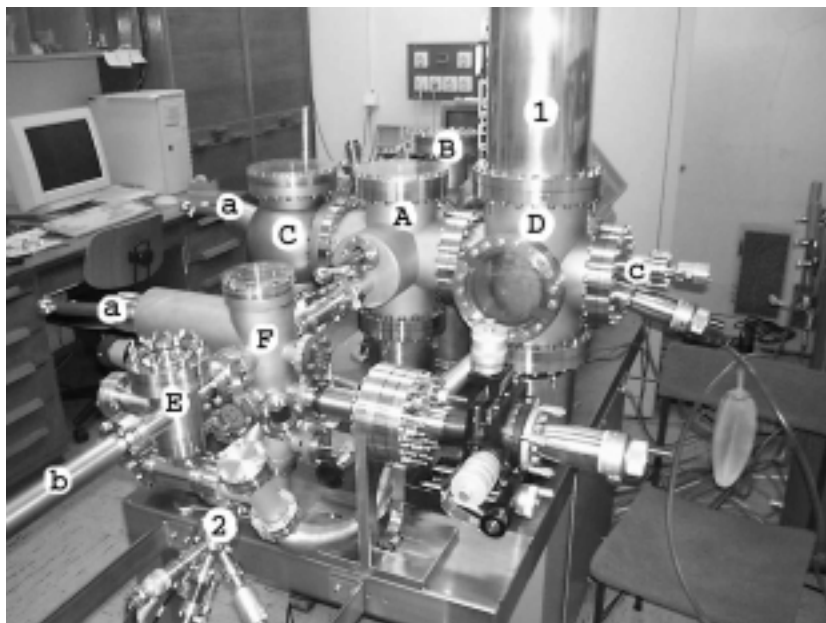
### 2.1 Vakuumski sistem

Nizkotemperaturni tunelski mikroskop je dodatek vakuumskemu sistemu za površinske raziskave na Odseku za fiziko trdne snovi IJS (slika 3). Sestavljen je iz osrednjega križa, kjer shranjujemo vzorce (A), iz komore za pripravo vzorcev, kjer čistimo površine z obstreljevanjem z ioni in pregrevanjem (B), iz tunelskega mikroskopa, ki deluje pri sobni temperaturi (C), iz nizkotemperaturnega tunelskega mikroskopa (D), ki je pritrjen na kriostat (1), ter iz komor za hitro menjavo vzorcev (E) in za pripravo vzorcev (F) z naparevalnikom s Knudsenovo celico (2). Vzorce premikamo s pincetami (a) in z vodoravno translatorsko palico (b), pod nizkotemperaturni STM pa jih spravimo s posebnim, namensko izdelanim mehanizmom (c).

Notranjost vakuumskih komor črpamo z večstopenjskim črpalnim sistemom. Ko so v kriostatu kriogene tekočine, je tlak v delu sistemu pri sobni temperaturi okoli  $10^{-11}$  mbar, v ohlajenem delu pa je tlak še nižji.

### 2.2 Kriostat in radiacijska ščita

Nizke temperature dosežemo s kriostatom s helijevo kopeljo. Mikroskop je pritrjen na ohlajeno



Slika 3: Vakuumski sistem za površinske raziskave na IJS

dno kriostata in je obdan z dvema koncentričnima bakrenima radiacijskima ščitoma, ki preprečujeta sevalne izgube. Notranji ščit je hlajen s helijevo, zunanji pa z dušikovo kopeljo. Predvidena delovna temperatura mikroskopa je okoli 10 K.

Prednost hlajenja celotnega mikroskopa je visoka termična stabilnost, saj koeficient temperaturnega raztezka in koeficient temperaturnega spreminjanja piezoelektrične konstante padata s temperaturo.<sup>(51)</sup> Tako tudi preprečimo, da bi onesnaževali vzorec s plini, ki se desorbirajo iz "vroče" okolice. Radiacijska ščita namreč delujeta kot kriogenska črpalka, zato je v notranji komori odličen vakuum in vzorec lahko ostane popolnoma čist tudi več dni.<sup>(18,51)</sup>

Glavna težava pri sestavljanju nizkotemperaturnih mikroskopov je hkrati doseči dober toplotni stik med mikroskopom in kriostatom in dobro zaščito instrumenta pred tresljaji iz okolice.<sup>(51)</sup> V obratovalnem položaju glava visi na treh vzmeteh in nima neposrednega stika s helijevo kopeljo. Glava je zato dobro mehansko izolirana, ima pa slab toplotni stik s hladno ploščo. Zato notranji radiacijski ščit pri 4 K skrbi za to, da glava ni toplotno obsevana, in STM je tedaj tako rekoč toplotno izoliran.<sup>(10)</sup>

### 2.3 Mikroskop in krmilna elektronika

Glava mikroskopa je osnovana po Besockejevem STM.<sup>(51-56)</sup> V oglišča enakostraničnega trikotnika so postavljene piezoelektrične cevke za grobo premikanje (slika 4a), na katerih leži obroček iz bakra s četrto piezoevko za natančne premike (slika 4b). Grobo premikanje dosežemo z inercialnim drsenjem. Z uporabo žagaste napetosti primerne oblike piezoevke najprej premaknemo počasi, tako da jim

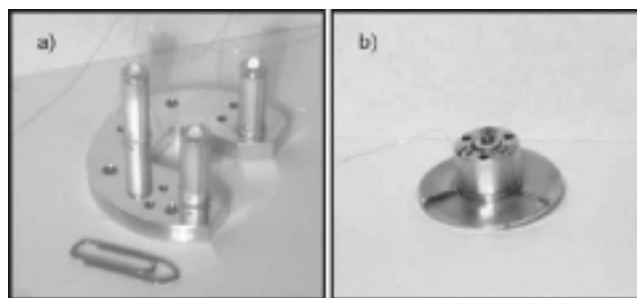
ploščica sledi, nato pa cevko vrnemo v začetno lego tako hitro, da ploščica zaradi inercije zdrsne. Velikost takšnega koraka je odvisna od temperature, pri sobni temperaturi pa je velikostnega reda 1  $\mu\text{m}$ . Če vse tri cevke premikamo v isto smer, obroček premikamo v ravnini XY, če pa cevke premikamo tangentno, se obroček suče okoli svoje osi. Ker je obroček na spodnji strani odrezan v obliki treh naklonjenih ploskev, z vrtenjem obročka dosežemo grobo premikanje v smeri Z.<sup>(10)</sup>

Mikroskop je krmiljen z navadnim osebnim računalnikom, v katerem je nameščena kartica z A/D- in D/A-pretvorniki in digitalnim procesorjem signalov, ki skrbi za obdelavo signalov v realnem času.

### 3 SINTEZA NA POVRŠINAH (SINGLE-MOLECULE CHEMISTRY)

LT-STM je učinkovito orodje iz dveh razlogov:

- Sprememba razdalje med konico in objektom za delček nanometra lahko spremeni jakost interak-



Slika 4: a) Piezoevke za grobo premikanje, b) premični bakreni obroček s piezoevko za natančno premikanje<sup>(24)</sup>

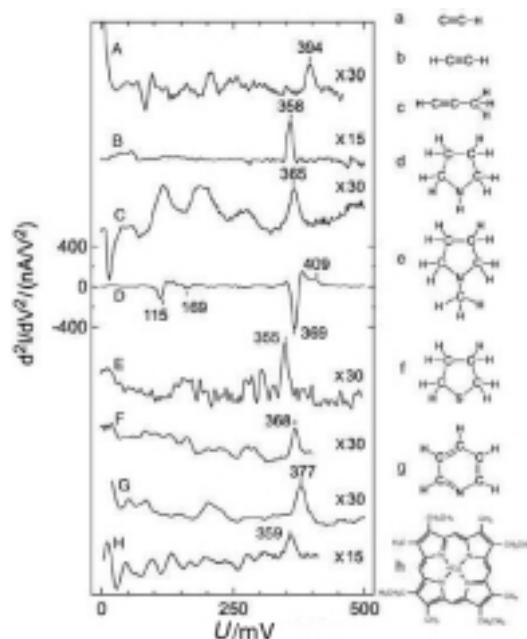
cije med njima za več velikostnih redov, kar omogoča načrtno premikanje adsorbatov.

- Tipična razdalja med konico in objektom 0,6 nm in potencialna razlika okoli 1 V ustrezata električnemu polju, ki je velikostnega reda električnega polja v notranjosti molekul, zato lahko z STM trgamo kemične vezi in povzročamo kemične reakcije.

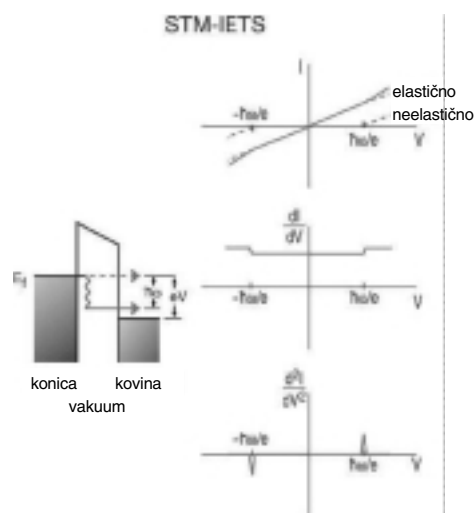
### 3.1 Določanje položaja in identitete adsorbatov

Pri načrtni gradnji nanostruktur potrebujemo poleg orodja tudi oči. Videti moramo, kje na površini in kakšne vrste so molekule. Lege atomov in molekul lahko v večini primerov brez težav določimo z navadno topografsko STM-mikroskopijo. Včasih je natančno določanje vezavnega mesta organskih molekul težavno zaradi interakcij med konico in vzorcem. Da bi lahko razločili kristalno mrežo podlage, mora namreč biti konica mikroskopa blizu površine. Žal pa lahko pri tako majhni oddaljenosti povzročimo neželene premike organskih molekul.<sup>(57)</sup>

Na topografskih slikah je razvidna notranja struktura molekul, vendar je oblika močno odvisna od vezavnega mesta molekule.<sup>(46)</sup> Topografska slika je namreč kompleksna konvolucija elektronskih lastnosti adsorbata, površine in konice mikroskopa, zato po teh slikah ne moremo sklepati o kemični identiteti adsorbatov. Veliko dragocenih informacij pa dobimo s spektroskopijo neelastično tunelirajočih elektronov (angl. *inelastic electron tunneling spectroscopy*, IETS).<sup>(43,58-60)</sup> Iz spektrov tunelskega toka lahko razberemo nihajne lastnosti molekul. Vibracijski spektri so zanesljivi "prstni odtisi" adsorbiranih molekul in jih



**Slika 5:** IETS-spektri so "prstni odtisi" molekul;<sup>(5)</sup>  $U$  je napetost na vzorcu



**Slika 6:** Tunelirajoči elektroni se lahko sipajo neelastično in del svoje energije predajo v obliki "fonona". Iz tunelskega spektra lahko razberemo karakteristične frekvence.<sup>(5)</sup>

lahko uporabimo za identifikacijo kemičnih spojin (slika 5).<sup>(43)</sup> IETS je uporaben tudi za razlikovanje med izotopi, ki imajo sicer identične topografske slike.<sup>(5,44,61)</sup>

Tipične lastne nihajne energije molekul so na območju do 500 meV.<sup>(60)</sup> Ko se odpre neelastični sipalni kanal, začne tunelski tok hitreje naraščati z napetostjo, kar ustreza skoku prvega odvoda toka (t. i. diferencialne prevodnosti,  $dI/dV$ ) oziroma vrhu v spektru drugega odvoda (slika 6). Skok diferencialne prevodnosti  $\Delta\sigma = \Delta(dI/dV)$  je kar sorazmeren s presekom za neelastično sipanje.<sup>(60)</sup>

Izmeriti je možno celo prostorsko porazdelitev neelastičnega tunelskega toka (to je tako imenovana nihajna mikroskopija) in pokazati, da je ta tok največji, ko se konica nahaja nad kemičnimi vezmi, torej med pari atomov.<sup>(44)</sup> Z LT-STM poleg atomov vidimo tudi vezi med atomi!

### 3.2 Premikanje atomov in molekul

Adsorbate lahko premikamo na različne načine z uporabo fizikalnih in kemičnih interakcij, ki obstajajo na območju tunelskega stika.<sup>(41,62)</sup> Položaj adsorbata se spreminja zato, ker se ta giblje v bližini minimuma časovno spremenljive ploskve konstantne energije.

V grobem razlikujemo dva načina premikanja:

- "vodoravno" premikanje, pri katerih med premikanjem delec ostane na površini snovi;
- "navpično" premikanje, pri katerih delec pobremo s konico STM in ga spustimo na drugem mestu.

#### 3.2.1 Vodoravno premikanje adsorbatov

Sila med adsorbatom in konico je pretežno kemičnega značaja, saj k njej v največji meri prispevajo

medatomske potenciali.<sup>(62,63)</sup> S premikanjem konice lahko spreminjamo velikost in smer te sile ter premikamo adsorbirane snovi na površini. Glede na vrsto interakcij med konico in adsorbatom razlikujemo tri osnovne načine vodoravnega premikanja:<sup>(9,64-66)</sup>

- Če je interakcija privlačna, adsorbat sledi konici – to je **sledenje** (angl. *pulling mode*).
- Če je interakcija odbojna, adsorbat s konico potiskamo – to je **potiskanje** (angl. *pushing mode*).
- Če je privlačna interakcija tako močna, da je adsorbat ujet pod konico ali pa celo vezan nanjo, takšno premikanje imenujemo **drsenje** (angl. *sliding mode*).

Pri drsenju se delec premika zvezno, medtem ko v prvih dveh primerih diskretno skače iz ravnovesne v ravnovesno lego na potencialni hiperploskvi.<sup>(67)</sup> Dolžina skokov je po navadi enaka medatomske razdalji, saj imajo adsorbati odlikovana adsorpcijska mesta. Iz časovne odvisnosti toka med manipulacijo lahko tako sklepamo, s kakšnim načinom premikanja imamo opravka.<sup>(68)</sup> Atome lahko premikamo tudi posredno:<sup>(69)</sup> namesto, da delujemo s silo neposredno na atom A, raje delujemo na sosednji atom B in izkoristimo odbojno silo med A in B, da premaknemo A. Na anizotropnih površinah je premikanje odvisno od smeri. V primeru CO na Cu(211) molekulo brez težav premikamo vzdolž stopnic, manipulacija pa je zelo težka pri premikanju pravokotno na stopnice.<sup>(10)</sup> Korugacijske energije (aktivacijske energije za difuzijo po površini) v neekvivalentnih smereh se pogosto razlikujejo za faktor 10.<sup>(62)</sup>

Ker razdalje med konico in površino ne moremo neposredno določiti, je mera za razdaljo *tunelska upornost*, razmerje med potencialno razliko in tunelskim tokom. Pri premikanju adsorbatov je tunelska upornost velikostnega reda 100 k $\Omega$ ,<sup>(70,71)</sup> pri navadnem slikanju pa nekaj G $\Omega$ . Za primerjavo, upornost enoatomskega točkovnega kontakta med konico in substratom (enoatomskega kontakta dobimo v trenutku, ko se konica zaleti v površino), je enaka  $h/2e^2 = 12,9$  k $\Omega$ .\*

Uspeh premikanja adsorbatov je močno odvisen od strukture in kemične sestave konice.<sup>(63,69,72)</sup> Ponovljive premike je bolje opravljati z nekoliko topimi konicami, saj idealno ostre konice (ki sicer dajo optimalno ločljivost pri slikanju) ne preživijo velikih sil ob premikanju.<sup>(70)</sup> Interakcije med konico in površino so zares močne, saj je atome možno odstraniti celo iz površinskih stopnic,<sup>(71,73)</sup> kjer so atomi v energijsko zelo ugodnem položaju. To je pomemben dosežek, saj so stopnice pogost površinski defekt, ki nam lahko rabi kot zaloga atomov substrata, iz katerih potem gradimo umetne nanostrukture.

Novost je premikanje večjih organskih molekul, ne da bi te razpadle zaradi prekomernih sil.<sup>(67,74)</sup> Uspelo je na primer premikanje molekule Cu-TBPP in fullerena C<sub>60</sub>.<sup>(7)</sup> Molekulo lahko premaknemo, če je difuzijska prepreka za bočno premikanje nižja od energije, potrebne za lomljenje kemičnih vezi znotraj molekule. Mehanizem premikanja je pri velikih molekulah nekoliko drugačen kot pri manjših adsorbatih. Konica ob približevanju molekulo najprej nekoliko deformira, in sicer tako, da se difuzijska prepreka zniža, nato pa molekula skoči na sosednje mesto. Tako molekulo pravzaprav mehansko porivamo.<sup>(7)</sup> Iz časovne odvisnosti tunelskega toka dobimo informacijo o notranji dinamiki molekule med njenim premikanjem, tako da vemo, kako molekula "hodi".<sup>(75)</sup>

### 3.2.2 Navpično premikanje (pobiranje in spuščanje atomov)

Adsorbat lahko dvignemo in prenesemo s površine na konico na tri načine:<sup>(9)</sup>

- Z mehanskim "dotikanjem" adsorbata (angl. *transfer-on-contact*). Konica in površina sta tako blizu, da ni več energijske prepreke med adsorpcijo na površini ali na konici, zato lahko adsorbat preskoči.<sup>(62)</sup>
- Z uporabo električnega polja. Polje med vzorcem in konico je takšno, da tok elektronov teče od vzorca proti konici. Do prenosa adatomske pride zaradi s tokom ojačane elektromigracije (angl. *heat-assisted electromigration*).<sup>(62,76)</sup> V tunelskem stiku je namreč jakost toka zelo velika, elektroni pa se sipajo na defektu (adsorbatu) in mu predajo gibalno količino.
- Z električnimi pulzi.

Konica STM je torej nanoskopski žerjav, ki omogoča sestavljanje tridimenzionalnih nanostruktur. Reverzibilno lahko dvigamo tako posamezne atome<sup>(62)</sup> kot tudi manjše molekule, na primer ogljikov monoksid CO,<sup>(77)</sup> eten C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,<sup>(78)</sup> ciklopropan C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, benzen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in amonjak NH<sub>3</sub>.<sup>(60)</sup>

Praktično to storimo tako (vrednosti so za primer dvigovanja molekule CO na Ag(110)), da konico STM postavimo nad molekulo, napetost v stiku nastavimo na 250 mV, nato pa dvigujemo tok od 0,1 nA do 10 nA.<sup>(61)</sup> (Za primerjavo, to površino navadno slikamo z napetostjo 70 mV in tokom 0,1 nA.)

S konico, na katero je pritrjen adatom ali molekula, pogosto dosežemo veliko boljšo ločljivost pri topografskem slikanju,<sup>(76,78)</sup> pri tunelski spektroskopiji pa vidimo nihajne načine, ki s čisto konico niso vidni.<sup>(78)</sup> Tako lahko preverimo tudi, v kolikšni meri so rezultati meritev neodvisni od vrste atoma na vrhu konice.<sup>(39)</sup>

\* To je obratna vrednost kvanta prevodnosti  $G_0 = 2 e^2/h$ , torej prevodnosti enega sipalnega kanala v balističnem prevodniku (prevodniku s transmisivnostjo  $T = 1$ )

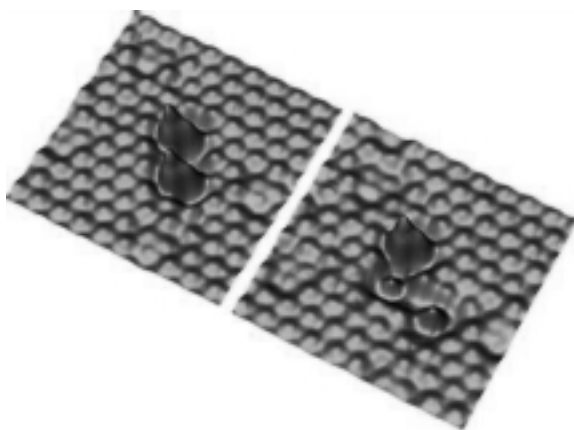
### 3.3 Kemične reakcije s posameznimi molekulami

Kemična reakcija je preureditev jeder in ustrezna sprememba elektronskega oblaka, ki adiabatsko sledi tem premikom. Gibanje jeder v notranjosti molekul je torej povezano s kemičnimi reakcijami, zato nas ne preseneča, da lahko z neelastičnim sipanjem elektronov povzročamo kemične prehode v posameznih molekulah.<sup>(5)</sup>

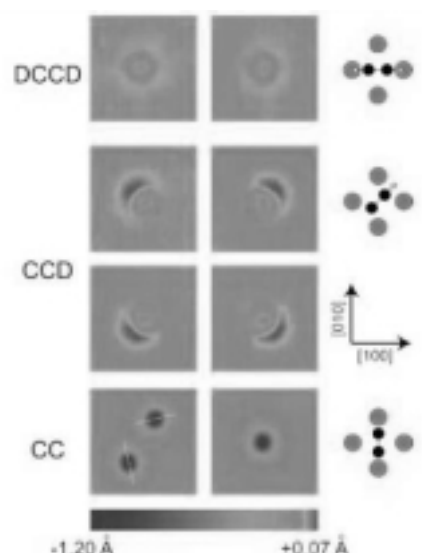
#### 3.3.1 Razbijanje molekul in trganje vezi

Kemične vezi lahko pretrgamo z vibracijsko vzbuditvijo vezi s tunelskimi elektroni,<sup>(79)</sup> ki imajo zadosti energije, da je lahko del oddajo v obliki fonona ob neelastičnem sipanju. Ko je prenesena energija večja od razpadne energije (angl. *bond-dissociation energy*), se vez razcepi. Odvisnost med tokom in hitrostjo disociacije nam pove, koliko kvantov nihanja moramo vzbuditi, da molekula razpade.<sup>(79)</sup> Pri zadosti visoki napetosti zadostuje en sam tunelski elektron, da je nihajni način vzbujen preko disociacijske prepreke (linearna odvisnost hitrosti razpada od toka), pri nižjih napetostih pa je potrebnih več zaporednih trkov, do katerih more priti v času, krajšem od relaksacijskega (potenčna odvisnost hitrosti razpada od toka). Obstoj mejne vrednosti napetosti pomeni, da imamo opravka z resonanco (antivezavno orbitalo), v katero se veže elektron. Čeprav je razpadni čas za vzbujena stanja adsorbatov na kovinah zelo kratek, je ta vseeno zadosti dolg, da se energija elektrona pretvori v nihajno energijo.<sup>(80)</sup>

Razbijanje molekule poteka tako, da konico postavimo nad molekulo, napetost nastavimo na želeno vrednost (s tem določimo energijo tunelskih elektronov, ki mora biti reda nekaj elektronvoltov za organske molekule, ali pa nekaj sto milielektronvoltov za O<sub>2</sub>), in jo vzdružujemo nekaj 10 milisekund.<sup>(80)</sup> Med obstreljevanjem merimo tunelski tok. Ko ta skoči (navadno pade) za cel velikostni red, vemo, da je



**Slika 7:** Topografška slika pred disociacijo molekule O<sub>2</sub> in po njej<sup>(79)</sup>



**Slika 8:** Postopno trganje vezi v devterirani molekuli acetilena<sup>(5)</sup>

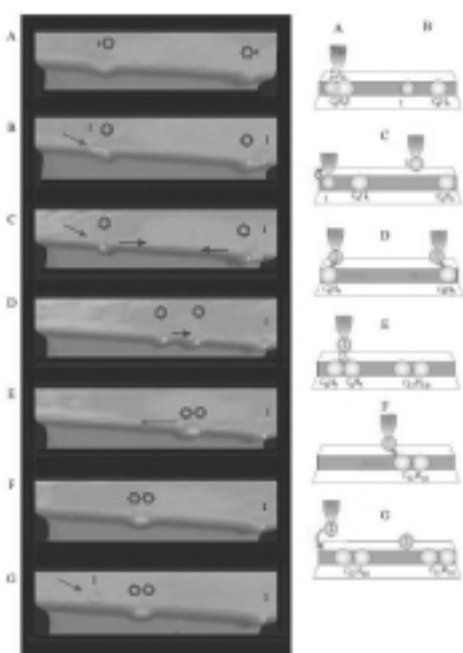
prišlo do razcepa molekule. Ko ponovno topografsko slikamo območje, vidimo razpadne produkte<sup>(79)</sup> (slika 7), katerih kemično identiteto lahko v številnih primerih nedvoumno določimo z neelastično tunelsko spektroskopijo.<sup>(81)</sup> Uspelo je razbiti molekule vode H<sub>2</sub>O,<sup>(80)</sup> kisika O<sub>2</sub>,<sup>(79)</sup> pa tudi večje molekule kot so Cu-TBPP,<sup>(7)</sup> benzen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, jodobenzen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I in dijodobenzen C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I<sub>2</sub>.<sup>(9)</sup>

Če lahko dovolj dobro nastavimo položaj konice, lahko zlomimo eno kemično vez tako, da ostane sosednja (identična!) vez nedotaknjena.<sup>(81)</sup> Tako lahko vezi trgamo korakoma, kot na primer pri dehidrogenaciji (devteriranega) acetilena C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>: najprej odtrgamo en atom vodika in dobimo etinil CCD, nato pa še drugega in dobimo dikarbon CC (slika 8).<sup>(81)</sup>

S spreminjanjem predznaka napetosti lahko izbiramo, ali bodo elektroni tunelirali v elektronsko stanje v molekuli ali iz njega. V primeru molekul kisika na površini Pt(111) lahko tako povzročimo dve različni kemični reakciji, ki ju ločimo po različnih razpadnih produktih.<sup>(5)</sup>

#### 3.3.2 Spajanje molekul

Najbolj preprost poskus spajanja na površinah je tvorba dimerov adatomov. Dimeri so stabilni, ne razpadejo na posamezne atome in jih lahko premikamo kot celoto.<sup>(69)</sup> Reakcija poteka spontano. Zadostuje že, da atoma približamo na zadosti majhno medsebojno razdaljo. Pravo spajanje molekul, torej tvorjenje kovalentnih kemičnih vezi, pa je veliko večji eksperimentalni izziv. Oba reaktanta, ki morata biti "prave vrste", moramo približati na pravo medsebojno razdaljo in sprožiti ravno pravi električni pulz. Za potek reakcij je pomembna tudi izbira podlage,<sup>(5)</sup> ki verjetno igra vlogo katalizatorja.



Slika 9: Ullmanova reakcija s posameznimi molekulami<sup>(9)</sup>

V enem prvih tovrstnih poskusov so molekulo ogljikovega monoksida CO vezali na železo Fe in dobili železov karbonil  $\text{Fe}(\text{CO})$ , nato pa so spojili še dodatni CO, in dobili železov dikarbonil  $\text{Fe}(\text{CO})_2$ .<sup>(61)</sup> Kemično vez tvorimo tako, da molekulo CO s konico STM dvignemo in jo spustimo na atom Fe. Da imamo na koncu zares opravka z eno samo molekulo, se lahko prepričamo z nihajno spektroskopijo.

Reakcije lahko stimuliramo tudi s horizontalnimi manipulacijami. Molekulo CO približamo atomu kisika na površini, in sicer tako, da je atom kisika O v CO obrnjen stran od kisikovega adatomskega. Reakcijo nato ponovno sprožimo s tunelskimi elektroni.<sup>(82)</sup>

V svetu je bil zelo odmeven dosežek Saw-Wai Hlaja, ki je del svojega doktorskega usposabljanja opravil v STM-laboratoriju na IJS in svoje delo nadaljeval pri skupini za nizkotemperaturno tunelsko mikroskopijo na FU Berlin. Kot prvemu mu je uspelo korakoma sprožiti vse osnovne korake kemične reakcije z različnimi načini uporabe tunelskega mikroskopa in združiti dve molekuli jodobenzena v molekulo bifenila.<sup>(83)</sup> Na površini bakra  $\text{Cu}(111)$  je najprej iz dveh molekul jodobenzena odstranil atoma joda, dobljena fenila je z vodoravnim premikanjem približal, nato pa je med obema ustvaril kemično vez (slika 9). Tako je ponovil stoletje staro Ullmannovo reakcijo z le dvema molekulama.

Želim poudariti, da je do danes uspelo tvoriti vezi med ogljikom in kisikom, med ogljikom in vodikom<sup>(5)</sup> in med dvema atomoma ogljika,<sup>(83)</sup> to pa so ravno vezi, ki igrajo ključno vlogo v kemiji organskih spojin!

#### 4 NIZKOTEMPERATURNI TUNELSKI MIKROSKOP KOT ANALITIČNO ORODJE

Z LT-STM lahko zelo natančno izmerimo elektronske lastnosti sestavljenih nanostruktur. S postopnim sestavljanjem atomov zlata v linearno verigo (slika 10) so pred kratkim ugotovili, kako se začnejo pojavljati kovinske lastnosti, ko velikost sistema narašča od enega samega atoma proti razsežnemu (bulk) vzorcu: izmerili so disperzijsko relacijo (slika 11B), efektivno maso in gostoto stanj v prevodnem "pasu" 20-atomske verige (slika 11D).<sup>(84,85)</sup> Takšna meritev je globokega pomena, saj omogoča preizkus osnovnih načel fizike kondenzirane snovi, zato je bom opisal nekoliko bolj podrobno.

Verige atomov so sestavili na površini kristala  $\text{NiAl}(110)$  pri temperaturi 12 K z dodajanjem posameznih atomov (slika 10). Posamezni atomi verige na sliki niso vidni, kar pomeni, da se atomske orbitale močno prekrivajo.

Elektronske lastnosti so izmerili s tunelsko spektroskopijo. Tunelska konduktanca  $dI/dV$  je sorazmerna z lokalno gostoto stanj. Spekter prevodnosti na prazni površini  $\text{NiAl}(110)$  je gladka krivulja, ko pa takšen spekter izmerimo nad (izoliranim) adatomom zlata, dobimo vrh zvončaste oblike pri napetosti 1,95 V (slika 12). Ta resonanca nastane zaradi sipanja elektronov skozi atomsko orbitalo zlata. Ko dodamo drugi atom, se elektronske lastnosti dramatično spremenijo: resonanca se razcepi v dva vrhova pri 1,50 V in 2,25 V.

Razlaga je preprosta. Lokalizirani stanji na vsakem izmed atomov ( $|1\rangle$  in  $|2\rangle$ ) imata energijo  $\varepsilon$ , sklopljeni pa sta s koeficientom  $t$ . Lastni energiji Hamiltonke:

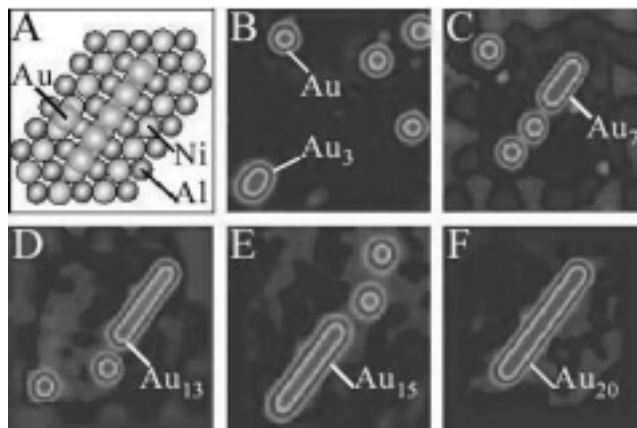
$$\hat{H} = \varepsilon(|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|) - t(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|) \quad (4.2)$$

sta  $\varepsilon_S = \varepsilon - t$  in  $\varepsilon_A = \varepsilon + t$ ,

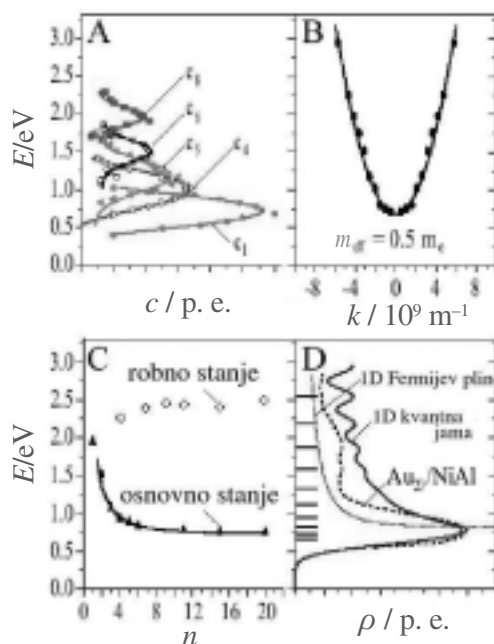
ki ustrezata simetrični

$\psi = 1/\sqrt{2}(|1\rangle + |2\rangle)$  in asimetrični valovni funkciji

$\psi = 1/\sqrt{2}(|1\rangle - |2\rangle)$ . Vrhova v spektru ustrezata tema



Slika 10: Sestavljanje atomov zlata v linearno verigo.<sup>(84)</sup>



**Slika 11:** A) Določanje koeficientov  $c$  v Fourierovem razvoju po lastnih stanjih. B) Disperzijska relacija. C) Energija osnovnega in "robnega" stanja v odvisnosti od dolžine verige atomov  $n$ . D) Gostota elektronskih stanj  $\rho$ .<sup>(84)</sup>

"molekulskima" orbitalama. Ko v verigo dodajamo dodatne atome, prihaja do dodatnih razcepov, ki pa pri daljših verigah niso več razvidni zaradi prekrivanja razširjenih vrhov.

Če izmerimo spektre prevodnosti vzdolž verige (slika 13A) in naredimo izreze pri konstantni energiji (slika 13C), dobimo slike lokalne gostote stanj  $\rho(x, E)$ . Zaradi končne širine resonanc k lokalni gostoti stanj pri dani energiji  $E$  prispeva večje število lastnih stanj v bližini energije  $E$ . Avtorji članka so se odločili, da bodo rezultate analizirali v okviru modela kvantne jame z neskončnimi stenami.\*\* Lastna stanja kvantne jame so sinusoide  $\phi_n(x) = \sin(k_n x)$  z diskretnimi valovnimi števili  $k_n = \pi n/L$ , kjer je  $n$  kvantno število stanja,  $L$  pa širina potencialne jame. Lokalno gostoto stanj:

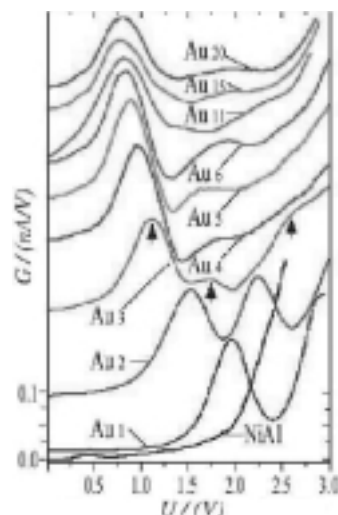
$$\rho(x, E) = \langle x | \delta(E - \hat{H}) | x \rangle$$

lahko zapišemo z nastavkom:

$$\rho(x, E) = \sum_n c_n(E) |f_n(x)|^2$$

kjer so  $c_n(E)$  realni koeficienti, ki povedo, v kolikšni meri prispeva  $n$ -to lastno stanje k lokalni gostoti stanj pri energiji  $E$ . Koeficiente  $c_n(E)$  za neko energijo dobimo s prilagajanjem (slika 11A). Nato izračunamo vrednost  $n$ , pri kateri ima krivulja  $c_n(E)$  kot funkcija

\*\* Ker je potencial periodičen, bi bil fizikalno bolj utemeljen model končne diskretne verige, ki ima kosinusno disperzijo  $E = \epsilon - 2t \cos k$ . Pri nizkih energijah sta modela praktično ekvivalentna. Razlike bi bile vidne šele pri večjih potencialnih razlikah, kjer pa bi bila analiza veliko težja, saj bi morali upoštevati učinke močnega električnega polja in končne gostote stanj površine NiAl(110).

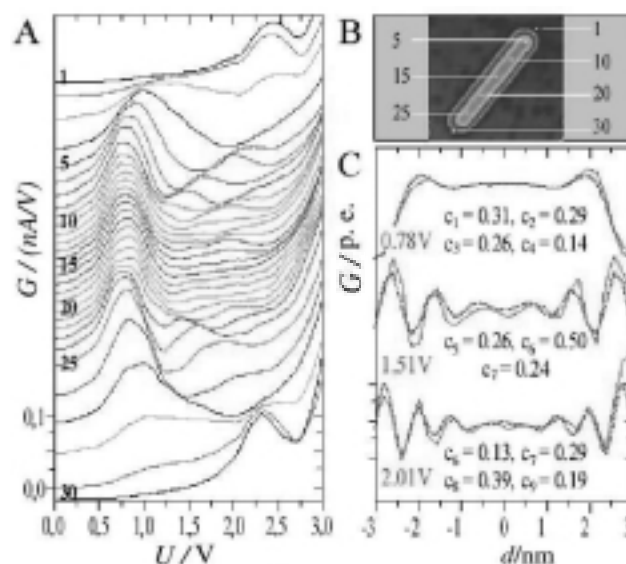


**Slika 12:** Spektri prevodnosti  $G$  različno dolgih verig atomov zlata. Spektri so izmerjeni na sredini verige in so zamaknjeni za večjo čitljivost.<sup>(84)</sup>

spremenljivke  $n$  maksimum, in v sliko disperzije vnesemo točko ( $k = \pi n_{\max}/L, E$ ). To ponovimo pri različnih energijah in točke povežemo v disperzijsko krivuljo (slika 11B). S prilagajanjem na pričakovano disperzijsko relacijo:

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m_{\text{eff}}} k^2$$

nato določimo rob energijskega pasu  $E_0 = 0,68$  eV in efektivno elektronsko maso  $m_{\text{eff}} = 0,5 m_e$ , torej polovica mase prostega elektrona. Gostoto stanj (slika



**Slika 13:** A) Spektri prevodnosti, izmerjeni vzdolž verige Au<sub>20</sub>. B) Položaji na verigi, kjer so bili izmerjeni spektri. C) Prerezi spektrov prevodnosti pri konstantnih energijah.<sup>(84)</sup>



11D) dobimo tako, da povprečimo izmerjene spektre prevodnosti (slika 13A) in odštejemo gostoto stanj gole površine NiAl(110). Gostota stanj je podobna gostoti stanj enodimenzionalnega elektronskega plina, razvidna je tudi približna korenska odvisnost  $E^{-1/2}$  na robu pasu. Odmik je v največji meri posledica končne dolžine verige.<sup>(84)</sup>

## 5 KAM VODI NADALJNI RAZVOJ?

Na področju osnovnih raziskav skuša danes več skupin tunelsko mikroskopijo križati s femtosekundno optično spektroskopijo.<sup>(5,6)</sup> Tako bi dosegli spodnjo mejo tako časovne kot prostorske ločljivosti pri spektroskopskih merjenjih na površinah, kar bi omogočilo pravcat preskok v razumevanju dejanskega poteka kemičnih reakcij na nivoju posameznih kemičnih vezi. Pred kratkim je bil skovan izraz nizkotemperaturna površinska kemija za novo znanstveno disciplino na stičišču med fiziko in kemijo, katere cilj je sinteza novih organokovinskih spojin in kompozitnih materialov s posebnimi optičnimi, električnimi in magnetnimi lastnostmi.<sup>(86)</sup> Nizkotemperaturni tunelski mikroskopi bodo gotovo postali eno izmed ključnih orodij na tem področju.

## 6 LITERATURA

- <sup>1</sup>G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber in E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49 (1982), 57
- <sup>2</sup>H. J. Güntherodt in R. Wiesendanger, editors. Scanning tunneling microscopy I: General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces. Springer Verlag Berlin, 1992
- <sup>3</sup>H. J. Güntherodt in R. Wiesendanger, editors. Scanning tunneling microscopy II: Further Applications and Related Scanning Techniques. Springer Verlag Berlin, 1992
- <sup>4</sup>G. Binnig in H. Rohrer. In touch with atoms. *Rev. Mod. Phys.*, 71 (1999), S324
- <sup>5</sup>W. Ho. Single-molecule chemistry. *J. Chem. Phys.*, 117 (2002), 11033
- <sup>6</sup>R. Wiesendanger. Nano-scale studies of quantum phenomena by scanning probe microscopy. *Ann. Phys.*, 9 (2002), 895
- <sup>7</sup>J. K. Gimzewski, T. A. Jung, M. T. Cuberes in R. R. Schlittler. Scanning tunneling microscopy of individual molecules: beyond imaging. *Surf. Sci.*, 386 (1997), 101
- <sup>8</sup>James K. Gimzewski in Christian Joachim. Nanoscale Science of Single Molecules Using Local Probes. *Science*, 283 (1999), 1683
- <sup>9</sup>S. W. Hla in K. H. Rieder. Engineering of single molecules with a scanning tunneling microscope tip. *Superlattice Microst.*, 31 (2002)
- <sup>10</sup>G. Meyer. A simple low-temperature ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscope capable of atomic manipulation. *Rev. Sci. Instrum.*, 67 (1996), 2960
- <sup>11</sup>M. Schunack, E. Lægsgaard, I. Stensgaard in F. Besenbacher. Bonding and ordering of decacyclene molecules on Cu(110) studied by scanning tunneling microscopy. *J. Chem. Phys.*, 117 (2002), 8493
- <sup>12</sup>F. Rosei, M. Schunack, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim in F. Besenbacher. Organic molecules acting as templates on metal surfaces. *Science*, 296 (2002), 328
- <sup>13</sup>L. Osterlund, M. O. Pedersen, I. Stensgaard, E. Laegsgaard in F. Besenbacher. Quantitative determination of adsorbate-adsorbate interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999), 4812
- <sup>14</sup>L. Bürgi, H. Brune in K. Kern. Imaging of Electron Potential Landscapes on Au(111). *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002), 176801
- <sup>15</sup>L. Petersen, P. Hofmann, E. W. Plummer in F. Besenbacher. Fourier transform-STM: determining the surface Fermi contour. *J. Electron. Spectrosc.*, 109 (2000), 97
- <sup>16</sup>M. F. Crommie, C. P. Lutz in D. M. Eigler. Imaging standing waves in a 2-dimensional electron-gas. *Nature*, 363 (1993), 524
- <sup>17</sup>A. G. Naumovets in Zhenyu Zhang. Fidgety particles on surfaces: how do they jump, walk, group, and settle in virgin areas? *Surf. Sci.*, 500 (2002), 414
- <sup>18</sup>K. F. Braun, D. Farias, S. Fölsch in K. H. Rieder. Fractal growth of LiF on Ag(111) studied by low-temperature STM. *Surf. Sci.*, 454 (2000), 750
- <sup>19</sup>B. S. Swartzentruber. Direct Measurement of Surface Diffusion Using Atom-Tracking Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 76 (1996), 459
- <sup>20</sup>G. Hoffmann, J. Kliewer in R. Berndt. Luminescence from Metallic Quantum Wells in a Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001), 176803
- <sup>21</sup>W.-D. Schneider. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of nanostructures. *Surf. Sci.*, 514 (2002), 74–83
- <sup>22</sup>X. H. Qiu, G. V. Nazin in W. Ho. Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision. *Science*, 299 (2003), 542
- <sup>23</sup>N. D. Lang. Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 34 (1986), 5947
- <sup>24</sup>K-F. Braun. Oberflächenuntersuchungen und atomare Manipulation mit einem Rastertunnelmikroskop bei tiefen Temperaturen. Disertacija, Freie Universität Berlin, 2000
- <sup>25</sup>D. M. Eigler in E. K. Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. *Nature*, 344 (1990), 524
- <sup>26</sup>M. F. Crommie, C. P. Lutz in D. M. Eigler. Confinement of electrons to quantum corrals on a metallic surface. *Science*, 262 (1993), 218
- <sup>27</sup>D. J. Derro, E. W. Hudson, K. M. Lang, S. H. Pan, J. C. Davis, J. T. Markert in A. L. de Lozanne. Nanoscale one-dimensional scattering resonances in the CuO chains of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2002), 097002
- <sup>28</sup>A. Yazdani, C. M. Howald, C. P. Lutz, A. Kapitulnik in D. M. Eigler. Impurity-induced bound excitations on the surface of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999), 176
- <sup>29</sup>Gérald Dujardin, Andrew J. Mayne in Franck Rose. Temperature Control of Electronic Channels through a Single Atom. *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002), 036802
- <sup>30</sup>A. Yazdani, D. M. Eigler in N. D. Lang. Off-Resonance Conduction Through Atomic Wires. *Science*, 272 (1996), 1921
- <sup>31</sup>J. Gaudioso, L. J. Lauhon in W. Ho. Vibrationally mediated negative differential resistance in a single molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000), 1918
- <sup>32</sup>V. J. Langlais, R. R. Schlitter, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim in J. K. Gimzewski. Spatially Resolved Tunneling along a Molecular Wire. *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999), 2809
- <sup>33</sup>O. Pietzsch, A. Kubetzka, M. Bode in R. Wiesendanger. Observation of magnetic hysteresis at the nanometer scale by spin-polarized scanning tunneling spectroscopy. *Science*, 292 (2001), 2053
- <sup>34</sup>A. Wachowiak, J. Wiebe, M. Bode, O. Pietzsch, M. Morgenstern in R. Wiesendanger. Direct observation of internal spin structure of magnetic vortex cores. *Science*, 298 (2002), 577
- <sup>35</sup>S. Heinze, M. Bode, O. Pietzsch, A. Kubetzka, X. Nie, S. Blügel in R. Wiesendanger. Real-space imaging of two-dimensional antiferromagnetism on the atomic scale. *Science*, 288 (2000), 1805
- <sup>36</sup>J. Li, W. D. Schneider, R. Berndt in B. Delley. Kondo scattering observed at a single magnetic impurity. *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998), 2893
- <sup>37</sup>V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. Crommie in N. S. Wingreen. Tunneling into a single magnetic atom: Spectroscopic evidence of the Kondo resonance. *Science*, 280 (1998), 567
- <sup>38</sup>W. A. Diño, H. Kasai in A. Okiji. Dynamical phenomena including many body effects at metal surfaces. *Surf. Sci.*, 500 (2002), 105–126
- <sup>39</sup>H. C. Manoharan, C. P. Lutz in D. M. Eigler. Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure. *Nature*, 403 (2000), 512
- <sup>40</sup>G. A. Fiete, J. S. Hersch, E. J. Heller, H. C. Manoharan, C. P. Lutz in D. M. Eigler. Scattering theory of Kondo mirages and observation of single Kondo atom phase shift. *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001), 2392

- <sup>41</sup>L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf in G. Ertl. Dynamics of electron-induced manipulation of individual CO molecules on Cu (111). *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998), 2004
- <sup>42</sup>B. C. Stipe, M. A. Rezaei in W. Ho. Inducing and viewing the rotational motion of a single molecule. *Science*, 279 (1998), 1907
- <sup>43</sup>B. C. Stipe, M. A. Rezaei, in W. Ho. Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy. *Science*, 280 (1998), 1732
- <sup>44</sup>B. C. Stipe, H. A. Rezaei in W. Ho. Localization of inelastic tunneling and the determination of atomic-scale structure with chemical specificity. *Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999), 1724
- <sup>45</sup>L. J. Lauhon in W. Ho. Electronic and vibrational excitation of single molecules with a scanning tunneling microscope. *Surf. Sci.*, 451 (2000), 219
- <sup>46</sup>P. S. Weiss in D. M. Eigler. Site dependence of the apparent shape of a molecule in scanning tunneling microscope images - benzene on Pt(111). *Phys. Rev. Lett.*, 71 (1993), 3139
- <sup>47</sup>J. Kuntze, R. Berndt, P. Jiang, H. Tang, A. Gourdon in C. Joachim. Conformations of a molecular wire adsorbed on a metal surface. *Phys. Rev. B*, 65 (2002), 233405
- <sup>48</sup>T. Zambelli, P. Jiang, J. Lagoute, S. E. Grillo, S. Gauthier, A. Gourdon in C. Joachim. Deformation of a 3.7-nm long molecular wire at a metallic step edge. *Phys. Rev. B*, 66 (2002), 075410
- <sup>49</sup>M. Schunack, L. Petersen, A. Kühnle, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, I. Johannsen in F. Besenbacher. Anchoring of organic molecules to a metal surface: HtBDC on Cu (111). *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001), 456-459
- <sup>50</sup>M. Schunack, F. Rosei, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim in F. Besenbacher. Adsorption behavior of Lander molecules on Cu(110) studied by scanning tunneling microscopy. *J. Chem. Phys.*, 117 (2002), 6259
- <sup>51</sup>S. Behler, M. K. Rose, J. C. Dunphy, D. F. Ogletree, M. Salmeron in C. Chapelier. Scanning tunneling microscope with continuous flow cryostat sample cooling. *Rev. Sci. Instrum.*, 68 (1997), 2479
- <sup>52</sup>K. Besocke. An easily operable scanning tunneling microscope. *Surf. Sci.*, 181 (1987), 145
- <sup>53</sup>J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke in M. Teske. Coarse tip distance adjustment and positioner for a scanning tunneling microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 60 (1989), 1200
- <sup>54</sup>B. C. Stipe, M. A. Rezaei in W. Ho. A variable-temperature scanning tunneling microscope capable of single-molecule vibrational spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 70 (1999), 137
- <sup>55</sup>J. H. Ferris, J. G. Kushmerick, J. A. Johnson, M. G. Y. Youngquist, R. B. Kessinger, H. F. Kingsbury in P. S. Weiss. Design, operation, and housing of an ultrastable, low temperature, ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 69 (1998), 2691
- <sup>56</sup>S. J. Stranick, M. M. Kamna in P. S. Weiss. A low temperature, ultrahigh vacuum, microwave-frequency-compatible scanning tunneling microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 65 (1994), 3211
- <sup>57</sup>M. Bohringer, W.D. Schneider, K. Glockler, E. Umbach in R. Berndt. Adsorption site determination of PTCDA on Ag(110) by manipulation of adatoms. *Surf. Sci.*, 419 (1998), L95
- <sup>58</sup>Yousoo Kim, Tadahiro Komeda in Maki Kawai. Single-Molecule Reaction and Characterization by Vibrational Excitation. *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002), 126104
- <sup>59</sup>B. N. J. Persson in A. Baratoff. Inelastic electron tunneling from a metal tip: The contribution from resonant processes. *Phys. Rev. Lett.*, 59 (1987), 339
- <sup>60</sup>L. J. Lauhon in W. Ho. Effects of temperature and other experimental variables on single molecular vibrational spectroscopy with the scanning tunneling microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 72 (2001), 216
- <sup>61</sup>H. Wo in H. J. Lee. Single-bond formation and characterization with a scanning tunneling microscope. *Science*, 286 (1999), 1719
- <sup>62</sup>J. A. Stroscio in D. M. Eigler. Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope. *Science*, 254 (1991), 1319
- <sup>63</sup>U. Kürpick in T. S. Rahman. Tip induced motion of adatoms on metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999), 2765
- <sup>64</sup>A. Kühnle, G. Meyer, S. W. Hla in K.-H. Rieder. Understanding atom movement during lateral manipulation with the STM tip using a simple simulation method. *Surf. Sci.*, 499 (2002), 15-23
- <sup>65</sup>X. Bouju, C. Joachim in C. Girard. Single-atom motion during a lateral STM manipulation. *Phys. Rev. B*, 59 (1999), R7845
- <sup>66</sup>X. Bouju, Ch. Girard, H. Tang, C. Joachim in L. Pizzagalli. van der Waals atomic trap in a scanning-tunneling-microscope junction: Tip shape, dynamic effects, and tunnel current signatures. *Phys. Rev. B*, 55 (1997), 16498
- <sup>67</sup>S. W. Hla, A. Kühnle, L. Bartels, G. Meyer in K. H. Rieder. Controlled lateral manipulation of single diodobenzene molecules on the Cu(111) surface with the tip of a scanning tunneling microscope. *Surf. Sci.*, 454 (2000), 1079
- <sup>68</sup>L. Bartels, G. Meyer in K.-H. Rieder. Basic steps of lateral manipulation of single atoms and diatomic clusters with a scanning tunneling microscope tip. *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997), 697
- <sup>69</sup>G. Meyer, S. Zöpffel in K. H. Rieder. Controlled manipulation of ethen molecules and lead atoms on Cu(211) with a low temperature scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996), 3185
- <sup>70</sup>G. Meyer, S. Zöpffel in K. H. Rieder. Scanning tunneling microscopy manipulation of native substrate atoms: A new way to obtain registry information on foreign adsorbates. *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996), 2113
- <sup>71</sup>G. Meyer, L. Bartels, S. Zöpffel, E. Henze in K. H. Rieder. Controlled atom by atom restructuring of a metal surface with the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997), 1512
- <sup>72</sup>C. Ghosh, A. Kara in T. S. Rahman. Theoretical aspects of vertical and lateral manipulation of atoms. *Surf. Sci.*, 502 (2002), 519
- <sup>73</sup>J. J. Schulz, R. Koch in K. H. Rieder. New mechanism for single atom manipulation. *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000), 4597
- <sup>74</sup>T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang in C. Joachim. Controlled room-temperature positioning of individual molecules: Molecular flexure and motion. *Science*, 271 (1996), 181
- <sup>75</sup>F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon in C. Joachim. Recording Intramolecular Mechanics during the Manipulation of a Large Molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001), 088302
- <sup>76</sup>D. M. Eigler, C. P. Lutz in W. E. Rudge. An atomic switch realized with the scanning tunneling microscope. *Nature*, 352 (1991), 600
- <sup>77</sup>L. Bartels, G. Meyer in K.-H. Rieder. Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast. *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997), 213
- <sup>78</sup>J. R. Hahn in W. Ho. Single molecule imaging and vibrational spectroscopy with a chemically modified tip of a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001), 196102
- <sup>79</sup>B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson in B. I. Lundqvist. Single-molecule dissociation by tunneling electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997), 4410
- <sup>80</sup>K. Morgenstern in K. H. Rieder. Dissociation of water molecules with the scanning tunneling microscope. *Chem. Phys. Lett.*, 358 (2002), 250
- <sup>81</sup>L. J. Lauhon in W. Ho. Control and characterization of a multistep unimolecular reaction. *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000), 1527
- <sup>82</sup>J. R. Hahn in W. Ho. Oxidation of a single carbon monoxide molecule manipulated and induced with a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001), 166102
- <sup>83</sup>Saw-Wai Hla, Ludwig Bartels, Gerhard Meyer in Karl-Heinz Rieder. Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering. *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000), 2777
- <sup>84</sup>N. Niluis, T. M. Wallis in W. Ho. Development of One-Dimensional Band Structure in Artificial Gold Chains. *Science*, 297 (2002), 1853
- <sup>85</sup>T. M. Wallis, N. Niluis in W. Ho. Electronic density oscillations in gold atomic chains assembled atom by atom. *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002), 236802
- <sup>86</sup>G. B. Sergeev in T. I. Shabatina. Low temperature surface chemistry and nanostructures. *Surf. Sci.*, 500 (2002), 628-655