

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 エンケタイワン バトニヤマ

本論文では、走査型探針を用いた表面原子操作に関する量子論に立脚した第一原理計算が行われ、その結果に基づき原子操作の微視的プロセスが提唱されている。

第1章は序論である。走査型探針を用いた表面原子操作の過去の研究がまとめられている。とくに、近年の半導体表面での室温非接触 AFM (NC-AFM) での原子操作実験に着目し、それを4種類、すなわち (1) 水平原子移動操作、(2) 交換型水平原子操作、(3) 交換型垂直原子操作、(4) 原子拡散のゲート操作、に分類してその特徴が議論されている。

第2章では、本研究で用いた理論手法が説明されている。表面原子系を記述する密度汎関数理論の概略が説明され、交換・相関エネルギーに対しては、一般化密度勾配近似を主に用いることが記述されている。また、原子移動および原子交換の反応経路の探索と対応するエネルギー障壁の決定のためには、Nudged Elastic Band 法と Hyperplane Constraint 法が併用されている。また、原子移動・交換反応の時間スケールの推定に用いられるモンテカルロ計算の手法が説明されている。

第3章が計算結果であり、上記4種類の原子操作プロセスに対応し、3-1、3-2、3-3、3-4節で詳しい議論が展開されている。「水平原子操作」においては、Si(111)-7x7 面に関する計算が実行され、Si探針により、Siアド原子の拡散のエネルギー障壁が著しく減少することが示されている。これは探針先端の原子と表面原子の相互作用により、探針先端の原子緩和が生じ、表面原子との間で共有結合が生じるためであることが明らかにされている。さらに、拡散経路に沿ったエネルギー・プロファイルの変化は、探針の位置に大きく左右されることが見いだされ、探針位置に依存して、探針近傍の表面原子が探針に追従して移動する、あるいは探針に引き寄せられて移動することが明らかとなった、これは実験で観測されている現象を見事に説明している。

「交換型水平原子操作」では、Ge(111)-c(2x8)面上および Si(111)-7x7 面上での2つのアド原子の交換についての計算が実行されている。まず探針が存在しないときの、交換反応の反応経路が決定されている。2つのアド原子が拡散して互いに近づき、ダイマー構造を形成し、いくつかのほぼエネルギー的に同等のダイマー構造を経て2原子が交換し、引き続いての拡散により最終的に水平位置を交換することが見いだされた。このダイマー構造を介した原子交換は論文提出者が初めて提唱したものであり、そのエネルギー障壁は0.7eV程度と計算された。また拡散障壁は0.8eV程度と求められた。次に探針を導入すると、この交換反応および拡散のエネルギー障壁が0.5eV以下となることを見いだされた。実験における交換反応の時間スケールは10マイクロ秒の程度である。本論文のGGA計算によって得られた反応経路に沿ったエネルギー・プロファイルをもとに、モンテカルロ計算を行って室温における交換型反応の反応時間を見積もると60マイクロ秒となり、提唱した微視的プロセスの妥当性が補強されている。

「交換型垂直原子操作」では、Sn/Si(111)面上でのSi探針による垂直原子交換の計算が行われている。探針を表面に近づけることにより、探針先端原子と表面原子の間にダイマー構造が形成

され、さらに探針を引き上げることにより、探針原子と表面原子の交換が生じることが見いだされた。交換反応は幾つかのダイマー構造を経巡って生じ、そのエネルギー障壁反応経路に依存して、 $0.2 \text{ eV} - 1.5 \text{ eV}$ の範囲であることが明らかとなった。

「原子拡散のゲート操作」では、Si(111)- 7×7 面上での異なる Half Unit Cell (HUC) 間の Ag 原子の拡散制御に関する計算が実行されている。最初に探針が存在しない場合の 7×7 単位胞内の Ag 原子位置に対するエネルギー面が計算され、HUC 間の 3 つの拡散経路が微視的に同定された。最も低いエネルギー障壁は 0.8 eV と求められ、これは実験値 $0.8 - 0.9 \text{ eV}$ と良い一致を示している。さらに実験で行われているように、HUC 間のやや非対称な位置に探針を導入すると、拡散障壁は大きく減少し、探針位置に Ag 原子が捕獲されることが示された。これにより kHz 程度で振動する探針が表面に近づくと Ag 原子が捕獲され、離れると探針が振動している側の HUC に移動することが明らかとなった。実験で見いだされている探針によるゲート操作についての、初めての微視的プロセスの提唱といえる。

以上、本研究は、NC-AFM 探針による表面原子操作の微視的な機構を、量子論の第一原理に立脚した全エネルギー・反応経路探索計算によって初めて明らかにしたものである。他の反応経路の可能性を排除するためには、実験データとのより精緻な比較が必要であるが、現時点において、室温での原子操作が可能となる反応エネルギー障壁をもつ反応経路を同定したことは、表面科学、ナノサイエンスの分野における顕著な貢献と認められ、物理工学への寄与は大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。