



Title	Quantum Engineering Design of Diamond Surfaces: Surface Facet Dependence in Oxidation and Thermal Degradation and Effectiveness of Dangling Bond Saturation on Graphitization Suppression and Control
Author(s)	Enriquez, John Isaac Guinto
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/98655
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name	(ENRIQUEZ JOHN ISAAC GUINTO)
Title	Quantum Engineering Design of Diamond Surfaces: Surface Facet Dependence in Oxidation and Thermal Degradation and Effectiveness of Dangling Bond Saturation on Graphitization Suppression and Control (ダイヤモンド表面の量子工学によるデザイン:酸化および熱劣化における表面構造依存性およびダングリングボンド飽和によるグラファイト化の抑制と制御)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>Diamond materials possess unique properties and are well-suited for cutting-edge technologies. Oxidation and thermal degradation are two fundamental reactions that occur on diamond surfaces. These properties exhibit surface facet dependence, and the atomistic mechanism remains unclear. Understanding surface facet-dependent properties of diamonds will pave the way for improving etching, polishing, and device fabrication techniques. Graphitization is one of the primary wear mechanisms of diamond tools. One potential approach to mitigate graphitization involves saturating the surface dangling bonds. I investigated these subjects by performing density functional theory (DFT) and machine learning molecular dynamics (MLMD) simulations.</p> <p>First, I simulated the oxidation process of the C(100) surface, starting from the adsorption of O₂ to the etching of the first layer atoms and subsequent surface stabilization using DFT calculations. The bridge site is the most energetically stable adsorption configuration on an ideal surface, forming ether. However, the top site is the most stable adsorption site on surfaces with vacancies, forming carbonyl. Carbonyl groups are detrimental for electronic and quantum devices as they lead to Fermi pinning and magnetic noise. I propose that atomically flat polishing of the C(100) surface before oxygen exposure can reduce carbonyl groups and increase ether groups, enhancing the performance of diamond devices.</p> <p>Second, I extended my study of the oxidative etching mechanism to include the C(111) surface. The C(111) surface exhibits lower O₂ molecular and dissociative adsorption energies than the C(100) surface. As the C(111) surface is oxidized, carbonyl groups are formed with the C=O bonding with atoms on different layers, causing inclined carbonyl orientation and high steric repulsion. When a neighboring atom is removed through CO desorption, the remaining atoms in the vicinity stabilize. This leads to the surface being etched in a staggered order. In contrast, the C=O of the carbonyl on the C(100) surface remains upright, causing less steric repulsion. The CO desorption activation energy is lower near an existing vacancy, leading to row-wise etching order. These observations will directly impact the CVD growth and diamond device fabrication methods.</p> <p>Third, I investigated the thermal degradation mechanism of the C(111) and C(100) surfaces by performing MLMD simulations using graph neural network interatomic potential constructed from DFT calculation data. The C(111) surface is more susceptible to thermal degradation than the C(100) surface, which is caused by the difference in the number of interlayer bonds. Moreover, the stepped surfaces are more susceptible to thermal degradation than the flat surfaces because of the dangling bonds at the step edges, facilitating sp²-sp³ rehybridization. The results highlight the possible role of dangling bonds in suppressing graphitization.</p> <p>Finally, in the last section of this study, I tested this possibility by simulating the C(111) surface with and without surface terminations. Saturating the dangling bond of the C(111) surface by terminating H, O, and OH is an effective strategy for suppressing graphitization. Furthermore, saturating the dangling bonds at the C(111)-Ni(111) interface reduces the interlayer interaction energy and smooths the potential energy surface, thus lubricating the interface. I propose a novel technique for self-assembling epitaxial graphene on C(111) surfaces through graphitization control, which could offer higher precision, increased robustness, and simpler production over conventional graphene-on-diamond device fabrication.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (ENRIQUEZ JOHN ISAAC GUINTO)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	森川 良忠
	副 査	教授	浜口 智志
	副 査	教授	山村 和也
	副 査	准教授	濱田 幾太郎

論文審査の結果の要旨

ダイヤモンド材料は高い硬度、熱伝導性、広いバンドギャップ、など独自の特性を備え、最先端の技術への応用が期待されている。酸化と熱劣化は、ダイヤモンド表面で起こる 2 つの基本的な反応である。これらの表面反応は表面方位に依存するが、原子レベルのメカニズムの詳細は不明であった。ダイヤモンドの表面ファセット依存特性を理解することで、エッチング、研磨、デバイス製造技術の改善につながると期待できる。グラファイト化は、ダイヤモンドツールの主な摩耗メカニズムの一つであると考えられている。ダイヤモンド表面を修飾することでグラファイト化を軽減する方法が提案できれば、応用上のインパクトは大きい。

本学位論文では、上記の課題を克服するために、高精度な第一原理電子状態計算手法、およびその結果を機械学習法の手法を用いて内挿したポテンシャルを用いて分子動力学(MD)シミュレーションを行うことにより、ダイヤモンド表面の酸化反応過程や、従来の第一原理電子状態計算では不可能であった有限温度でのダイヤモンド表面の熱劣化の動的過程の解明を行っている。特に以下の知見について報告している。

- まず、DFT 計算を使用して、C(100)表面への O₂ の吸着から第 1 層原子のエッチング、それに続く表面安定化までの酸化プロセスを調べている。ブリッジサイトは、理想的な表面上で最もエネルギー的に安定した吸着サイトであり、エーテルを形成する。一方、トップサイトは、空孔のある表面上で最も安定した吸着サイトであり、カルボニルを形成する。カルボニル基は、フェルミレベル・ピンニングや磁気ノイズにつながるため、電子デバイスや量子デバイスには有害と考えられる。酸素にさらす前に C(100) 表面を原子レベルで平坦に研磨すると、カルボニル基が減り、エーテル基が増え、ダイヤモンド デバイスの性能が向上するのではないかと提案している。
- 第二に、C(111) 表面の酸化エッチング機構の研究を行っている。C(111) 表面は C(100) 表面よりも低い O₂ 分子および解離吸着エネルギーである結果を示している。C(111) 表面が酸化されると、異なる層の原子と C=O 結合したカルボニル基が形成され、傾斜したカルボニル配向と高い立体反発を引き起こす。CO 脱離により隣接原子が除去されると、その付近の残りの原子が安定化する。これにより、表面が交互にエッチングされる。対照的に、C(100) 表面のカルボニルの C=O は直立したままなので、立体反発は少ない。CO 脱離の活性化エネルギーは既存の空孔の近くでは低いため、列方向のエッチングが起こりやすくなる。これらの結果は、CVD 成長およびダイヤモンドデバイスの製造過程でも有用となると考えられる。
- 第三に、DFT 計算データから構築したグラフニューラルネットワーク原子間ポテンシャルを用いた MLMD シミュレーションを実施し、C(111)およびC(100)表面の熱劣化メカニズムを調査した。C(111)表面はC(100)表面よりも熱劣化の影響を受けやすく、これは層間の原子間結合の数の違いによるものであると考えられる。さらに、ステップのある表面はステップ端のダングリングボンドにより sp²-sp³ 再混成が促進されるため、平坦な表面よりも熱劣化

の影響を受けやすい。この結果は、ダングリングボンドがグラファイト化に重要な役割を果たしている可能性を浮き彫りにしている。

4. 第4点として、C(111) 表面のグラファイト化に対する表面ダングリングボンド終端の影響について報告している。H、O、OH によって C(111) 表面のダングリングボンドを飽和させることは、グラファイト化を抑制する効果的な戦略であることを明確に示している。さらに、C(111)-Ni(111) 界面でダングリングボンドを飽和させると、層間相互作用エネルギーが減少し、ポテンシャルエネルギー面が滑らかになり、界面が潤滑される可能性も理論的に予測している。グラファイト化制御によって C(111) 表面上にエピタキシャルグラフェンを自己組織的に形成する新しい手法を提案している。この手法は、従来のダイヤモンド上グラフェンデバイス製造に対して、より高い精度と安定性の向上、製造の簡素化が実現できると期待できる。

以上のように、本論文はダイヤモンド表面の熱酸化、および熱劣化の微視的機構について詳細に報告しており、さらに表面の有効な修飾方法について理論的に提案しており、基礎科学的な知見を与えるのみならず、今後のダイヤモンドをデバイスとして応用する際に有用な知見を与えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。