



金刚石(111)/Al界面形成及性能的第一性原理研究

孙士阳 迟中波 徐平平 安泽宇 张俊皓 谭心 任元

First-principles study of formation and performance of diamond (111)/Al interface

Sun Shi-Yang Chi Zhong-Bo Xu Ping-Ping An Ze-Yu Zhang Jun-Hao Tan Xin Ren Yuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 188101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210572

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210572>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金刚石/铝复合材料界面性质第一性原理计算及界面反应

First-principles calculation of diamond/Al interface properties and study of interface reaction

物理学报. 2021, 70(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210341>

Al掺杂和空位对ZnO磁性影响的第一性原理研究

First-principles study of Al-doped and vacancy on the magnetism of ZnO

物理学报. 2017, 66(6): 067202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067202>

各Li吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报. 2018, 67(10): 107103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

硼在fcc-Fe晶界偏析及对界面结合能力影响的第一性原理研究

First-principles study of boron segregation in fcc-Fe grain boundaries and its influence on interface adhesive strength

物理学报. 2021, 70(16): 166401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210361>

氧原子在钛晶体中扩散的第一性原理研究

First-principles investigation of oxygen diffusion mechanism in α -titanium crystals

物理学报. 2017, 66(11): 116601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.116601>

CdS/CdMnTe太阳能电池异质结界面与光电性能的第一性原理计算

First-principles study of e interface interaction and photoelectric properties of the solar cell heterojunction CdS/CdMnTe

物理学报. 2021, 70(16): 166302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210268>

金刚石 (111)/Al 界面形成及性能的第一性原理研究*

孙士阳[†] 迟中波 徐平平 安泽宇 张俊皓 谭心 任元

(内蒙古科技大学机械工程学院, 包头 014010)

(2021 年 3 月 26 日收到; 2021 年 4 月 28 日收到修改稿)

针对金刚石/Al 界面的形成和性能, 采用第一性原理计算方法, 研究了 Al 原子在 H 终止金刚石表面的吸附及其迁移行为, 以及金刚石/Al 界面的结构与黏附功. 结果表明: Al 原子吸附对金刚石原子表面结构不敏感, 且表面迁移激活能非常小, 其原因是 Al 与 H 原子间没有形成化学键, 仅有少量电荷转移, 为物理吸附; 由吸附位置生长而形成的金刚石/Al 界面为亚稳结构, 不具有能量稳定性. 本文结果为理解金属纳米掩膜的形成机理提供重要的理论参考.

关键词: 金刚石/铝界面, 吸附性, 激活能, 第一性原理**PACS:** 81.05.uj, 63.20.dk, 68.35.Ct, 65.40.-b**DOI:** 10.7498/aps.70.20210572

1 引言

金刚石因饱和的原子键和稳定的晶体结构, 而具有高硬度、高热导率、宽带隙、极高化学惰性和极好的生物相容性等优异性能, 在切削工具、复合材料、电子器件、生物传感等领域得到广泛的应用^[1-4]. 纳米结构的量子效应和非线性^[5], 进一步扩大了金刚石材料在科学前沿的应用. 其中, 金刚石纳米线的应用和研究最为广泛^[6-8]. 如何制备出纳米线结构, 并加以尺寸控制, 是金刚石纳米线研究的基础.

金刚石纳米线的制备方法有多种, 其中模板法应用最为广泛. Masuda 等^[9] 以阳极氧化铝为模板, 采用微波等离子体化学气相沉积法制备了规则有序的金纳米线和类金刚石纳米管. Yang 等^[10] 以纳米金刚石颗粒作为硬掩膜, 采用化学气相沉积结合反应离子刻蚀法制备了金刚石纳米线.

Okuyama 等^[11] 报道了一种以二维分散固体 SiO₂ 颗粒阵列作为掩膜, 在氧等离子体气氛中, 用反应离子刻蚀法制备得到周期性排列的金纳米阵列. Smirnov 等^[3] 开发出更为简便的金属掩膜法, 采用 Ni 金属膜热处理后的纳米颗粒作为掩膜, 再利用氧等离子体刻蚀法制备出直径为 10—60 nm 的金纳米阵列.

上述研究展示出模板法是一种可成功制备出金刚石纳米线的有效方法. 纳米线的结构尺寸及成本都取决于模板的制作工艺和材料选取. 以金属掩膜法为例, 由于缺乏金属纳米颗粒形成的理论支持, 需要耗费实验资源去优化工艺参数. 因此, 对金刚石表面金属膜形成机理及其结构控制的研究势在必行. 金刚石表面金属纳米颗粒的形成, 涉及到金刚石/金属界面结构和性质, 以及金属原子在金刚石表面的吸附、迁移和生长等行为. Scholze 等^[12] 和 Stampfl 等^[13] 分别采用第一性原理方法比较了金刚石 (111) 表面重构结构的表面能和表面

* 国家自然科学基金 (批准号: 61765012)、内蒙古自治区自然科学基金 (批准号: 2020LH08009, 2019LH05009) 和内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (批准号: NJZY20099) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: sunshy@imust.edu.cn

电子结构. Larsson 和 Lunell^[14] 研究了金刚石 (111) 卤素元素终端的稳定性; 文献 [15–18] 理论计算了金刚石 (001) 表面的分子吸附及其吸附后表面的电负性; 刘峰斌等^[19] 研究了不同金属与金刚石 (100) 表面形成界面的模型及其结合性能.

虽然这些研究对了解金刚石表面结构和金刚石/金属界面的稳定结构有很大帮助, 但由于研究的侧重点不同, 仍无法揭示金属在金刚石表面形成界面的过程, 以及形成界面后的结构和性质.

针对金刚石/Al 界面的形成和结构, 本文采用第一性原理方法, 研究了 Al 原子在 H 终止金刚石 (111) 表面的吸附和迁移行为; 并在此基础上根据界面黏附功分析金刚石/Al 界面的形成机理.

2 计算模型

计算采用基于密度泛函的第一性原理计算程序软件包 (VASP)^[20] 进行. 利用投影增强波 (PAW)^[21] 方法描述离子核与价电子之间的相互作用; 利用广义梯度近似中的 Perdew-Burke-Ernzerhof^[22] 方法描述电子之间的交换相关势; 利用共轭梯度法优化几何结构^[23]; 并用 Helleman-Feymann 力作为收敛判据, 其精度设置 0.02 eV/Å; 利用 Methfessel-Paxton 方法^[24] 计算电子占据率, 其中 Smearing 的展宽优化后确定为 0.1 eV; 电子自洽迭代矩阵对角化时选用直接求逆的残量最小化算法 RMM-DIIS 算法^[25], 电子自洽循环迭代精度设置为 1.0×10^{-5} eV; 平面波截断能选取 650 eV; 布里渊区的积分采用 Monkhorst-Pack 方法^[26], 优化后的仿真模型选取网格为 $[7 \times 7 \times 1]$. 原子迁移采用微动弹性带方法寻找能量最低路径 (MEB), 在初态和终态间线性插值 5 个像点.

金刚石薄膜生长常形成 (111) 织构, 金刚石/Al 界面的形成可认为是由 Al 原子在金刚石 (111) 表面吸附、迁移、生长而形成. 其中吸附和迁移是界面形成的基础, 很大程度上决定了界面的初始结构. 本文建立了金刚石 (111) 微观表面结构 (slab) 模型, 如图 1 所示. 金刚石 slab 模型包含 16 个原子格点, 即 4×4 面心立方原胞; 生长方向设置 6 层原子, 底部 3 层固定, 其余原子松弛; 为避免表面空间对吸附原子的影响, 真空层需要足够大, 文中设置为 40 Å. 由于金刚石 (111) 表面存在悬键, 易发生表面重构形成碳的二聚体^[27]. 考虑到沉积

态金刚石生长环境, H 终止金刚石 (111) 面为最稳定结构^[28]. 在 (111) 表面上, 存在 4 个高对称吸附位置, 分别为 Top, Br, T4 和 H3 位. 其中 Top 位表示表面 C 原子正上方 (垂直于 slab), Br 位置在表层相邻 C 原子中间正上方; T4 位置为表层 C 原子三重洞位, 且为亚表层 C 原子正上方; H3 位置是表层 C 原子另一个三重洞位, 且在第 4 层 C 原子正上方. 界面模型由金刚石基底、金属 Al 层和真空层组成. 其中, 金刚石基底 (111) 表面采用 H 终止结构, 基底设置 12 个原子层, 3 层固定其余松弛, 每层有 2×2 原子格点, 共 40 个 C 原子; 金属端设置 10 层 Al 原子, 并全部松弛, 其位置根据稳定吸附位置考虑; 真空层同样设置为 40 Å. 分子动力学的模型采用 H 终止金刚石 (111) slab 模型, slab 模型包含 16 个原子格点, 即 4×4 面心立方原胞; 生长方向设置 6 层原子, 底部 3 层固定, 其余原子松弛; 表面吸附 1 层 Al 原子 (3×3), 真空层设置为 40 Å. 模拟采用宏观正则系综 (NVT), 初始温度为 800 °C, 最终温度为室温, 等温区时间步长 0.5 fs, 步数设置 1000 步, 退火过程中时间步长 1 fs, 总步数设置 10000 步.

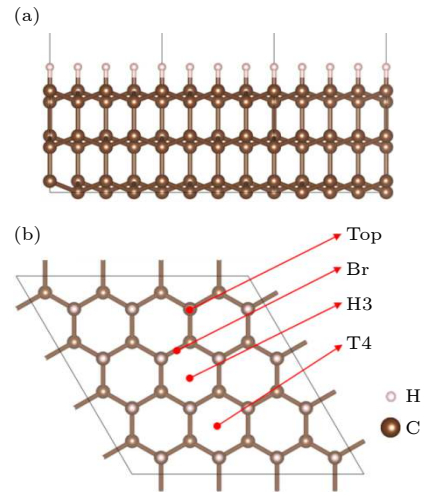


图 1 H 终止金刚石 (111) 表面模型, 其中棕色球表示 C 原子, 白色小球表示表面 H 原子 (a) 模型原子分布的立体结构示意图; (b) 金刚石 (111) 表面格点位置示意图

Fig. 1. H-Ter diamond (111) surface model: (a) Three-dimensional structure diagram of model atom distribution; (b) location of diamond (111) surface grid points. Brown spheres represent C atoms, white spheres represent surface H atoms.

吸附能 (E_{ad}) 和迁移激活能 (E_{ae}) 分别定义为

$$E_{ad} = (E_{surf} + NE_i - E_{tot})/N, \quad (1)$$

表 1 金刚石弹性常数及弹性模量
Table 1. Elastic constants and modulus of diamond.

	$a/\text{\AA}$	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	B/GPa	E/GPa	G/GPa
Text value	3.523	10.311	1.104	5.464	668.621	102.606	34.821
Experimental value [35]	3.567	10.764	1.252	5.961	708.082	99.324	33.601

$$E_{ac} = E_{sd} - E_{basin}, \quad (2)$$

式中, E_{surf} 为表面模型的自由能; N 是吸附原子的个数; E_i 为吸附原子的单原子能量; E_{tot} 为原子吸附后系统的总能量; E_{sd} 为迁移路径中鞍点能量, 鞍点 (SP) 是在 MEB 上能量最高且其他方向能量最低的位置; E_{basin} 为迁移路径中的最低能量.

黏附功是衡量界面结合强度的重要物理量, 其值越大则表明结合强度越大, 其定义是把一个界面分离成两个自由表面在单位面积上所做的可逆功 [29]. 对于金刚石/Al 界面系统来说, 可定义为

$$W_{ad} = (E_{diamond} + E_{AL} - E_{tot-1})/A, \quad (3)$$

其中, W_{ad} 表示黏附功, $E_{diamond}$ 和 E_{Al} 分别表示金刚石和金属 Al 表面的能量, E_{tot-1} 表示界面模型的能量, A 表示界面面积.

3 结果与讨论

3.1 金刚石晶体的前期优化计算

前期计算包括参数优化和模型验证, 其中参数优化包括表面模型层数和真空层的设置、截断能选取、布里渊区 k 点划分、Smearing 展宽等, 具体结果见计算模型部分; 为校验金刚石结构参数, 采用二次优化方法 [30,31] 优化其晶格常数 (a), 并根据 Voigt-Reuss-Hill 理论 [32-34], 验证其弹性常数 (C_{11} , C_{12} 和 C_{44}) 和弹性模量 (B , E 和 G), 结果如表 1 所列.

计算结果显示, 金刚石晶格常数和弹性模量的计算值与实验值符合得较好, 误差基本控制在约 5% 以内, 说明模型和参数选择都是可靠的.

3.2 单个 Al 原子的吸附和迁移

对于无过渡区界面, 其组成仅有几个原子层, 所以单原子的吸附与迁移对界面形成和结构具有非常重要的影响.

根据几何结构分析, 金刚石 (111) 表面的主要高对称位置有 Top 位、Br 位、H3 和 T4 位置 (如图 1 所示). 为确定 Al 原子在 H 终止金刚石表面

稳定吸附位置, 首先在绝热态下确定 Al 原子的吸附距离, 然后在表面 C 原子松弛状态下, 对比了上述高对称位置的吸附能, 见表 2, 其中 E_{ad}^* 为考虑范德瓦耳斯力作用的吸附能.

表 2 单个 Al 原子的吸附能
Table 2. Adsorption energies of a single Al atom.

	Top	T4	H3	Br
E_{tot}/eV	-892.761	-892.779	-892.776	-892.775
E_{ad}/eV	0.162	0.181	0.176	0.177
E_{ad}^*/eV	0.145	0.162	0.159	0.157

由表 2 可知, 单 Al 原子在 H-Ter 终止表面的吸附能都较低, 其中吸附能最高的是 T4 位置, 仅为 0.181 eV. 并且不同位置间的吸附能相差也不大, 最大差值仅为 0.019 eV. 考虑范德瓦耳斯力作用下, Al 原子的吸附能变得更小, 但这种改变对 4 种位置作用几乎相同, 即对吸附位置的分析是相同的. 由于范德瓦耳斯力作用是总体效应, 对吸附和界面结构影响趋势不变, 故以下的计算不再讨论.

Al 原子在 H-Ter 表面的迁移路径如图 2 所示. 由吸附位置分析, Al 原子的可能迁移路径为由 T4-Br 位置, 考虑到 H-Ter 的势能面较为光滑, 由 T4 至 Top 和由 T4 至 H3 迁移也进行了计算.

结果显示, 在 T4 至 Br 间, 迁移距离最短, 迁移激活能也最低 (0.011 eV); 在 T4 至 Top 位置间, 迁移距离最长, 迁移激活能也最高 (0.026 eV); 而在 T4 至 H3 位置间的迁移, 距离与 T4 到 Top 相近, 激活能与 T4 到 Br 相近 (0.013 eV). 总体而言, 在 H 终止金刚石表面 Al 原子的迁移较为容易, 可认为在微扰动情况下即可实现在 Br, H3 和 T4 位置间的迁移, 而在 Top 是非稳定位置, 这在吸附能和迁移激活能都有所反映.

Al 原子在金刚石表面吸附能低是由于表面 C 原子与终止 H 原子成键, 形成饱和键型, 使得 Al 原子主要以物理形式吸附于金刚石表面, 这可由 Al 和金刚石表面的电荷密度图看出, 见图 3.

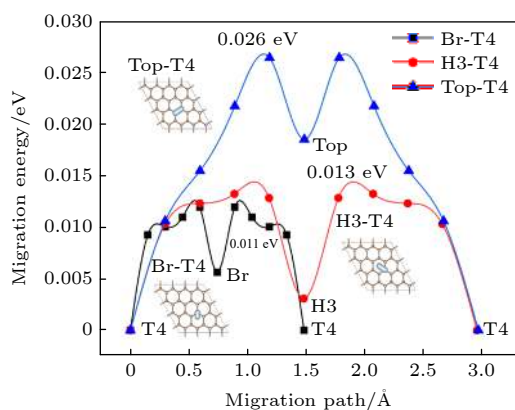


图 2 单个 Al 原子在 H-Ter 表面吸附位置及迁移路径, 其中纵坐标为插入点的能量差值

Fig. 2. Adsorption positions and migration paths of single Al atom on H-Ter surface. The ordinate is the energy difference of the insertion point.

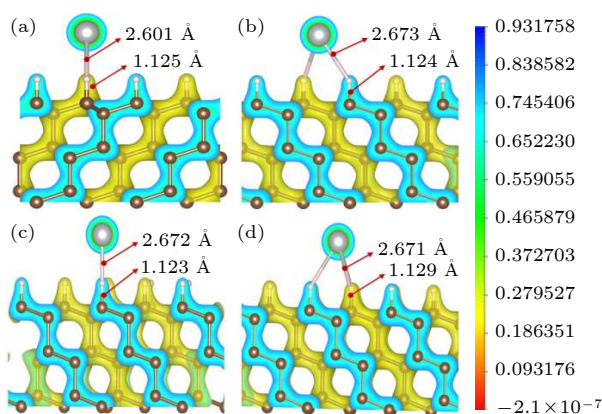


图 3 Al 原子在 Br (a), H3 (b), Top (c), T4 (d) 吸附位置的电荷密度分布图, 图中银白色球为 Al 原子, 颜色从蓝到红表示电荷密度从高到低

Fig. 3. Charge density distribution of single Al atom adsorbed on Br (a), H3 (b), Top (c), and T4 (d) sites, respectively. The big silver ball in the picture is Al atom. The color from blue to red indicates the charge density from high to low.

C—C 间的电荷密度呈现明显四面体分布, 与金刚石晶体中 sp^3 杂化键符合得非常好. C—H 间电荷密度发生明显偏移, 原子间形成离子键. 而 Al 原子与金刚石表面几乎没有电荷密度重叠, 即 Al 原子与晶体表面成键很弱或没有成键, 这与表面 Al 的低吸附能结果分析是一致的.

从原子间距离分析, Al 在 Br, H3, T4, Top 吸附位置时, Al—H 原子距离分别为 2.601, 2.673, 2.671 和 2.672 Å, 而此时表面 C 原子与相应的 H 原子间的键长为 1.125, 1.124, 1.129 和 1.123 Å. 对比弛豫后的 C—H 键长 1.109 Å, 可以看出金刚

石表面吸附 Al 时, 表面 C—H 键仍受到影响, C—H 键长不同程度地增大. 这说明 Al—H 仍存在较弱作用力.

虽然差分电荷密度也能部分反映出 Al—H 间的电荷转移, 但由电荷布居分布 bader 分析可量化表面原子的电荷转移量, 见表 3 所列. 表中序号标记为离 Al 原子近邻位置, 如 C1, H1 为 Al 最近的邻碳原子和氢原子.

表 3 不同吸附结构中 Al 原子及其周边原子电荷转移量
Table 3. Amount of charge transfer of Al atom and its surrounding atoms in different adsorption structures.

site	Element				
	C1/e	C2/e	H1/e	H2/e	Al/e
Br	-0.022	-0.029	0.045	0.045	-0.117
H3	-0.025	-0.020	0.047	0.046	-0.138
T4	-0.026	-0.028	0.047	0.046	-0.137
Top	-0.027	-0.024	0.023	0.072	-0.130

由表 3 可知, 4 种吸附位置的表面 Al 都呈失电子状态, 其中 H3 和 T4 位置失电子最多, 这与吸附能的结果趋势是一致的. 极性表面使得 H 原子比 Al 原子更容易获得电子呈现弱的负价态. 金刚石表面 C 相较于晶体内部 C 原子捕获电子能力弱而失去电子. Top 位置较为特殊, 虽然 Al—H 间电荷转移量较多, 但非稳定结构, 吸附 Al 原子“压迫”与 H 相连的 C 原子, 使系统能量升高.

综上, Al 在 H 终止金刚石表面的吸附性能较弱, Al—H 间虽有部分电荷转移, 可被认为是静电吸附, 所以表面 Al 原子为物理性吸附. 弱的相互作用使得 Al 原子在金刚石表面势能面非常平滑, 原子容易发生迁移, 且迁移激活非常小.

3.3 金刚石/Al 界面性能

原子 Al 在 H 终止金刚石表面主要为物理吸附. 弱的吸附能和光滑势能面使得吸附 Al 原子容易通过简单迁移形成最低能量结构. 所以 H 终止金刚石与 Al 形成的界面结构对表面原子位置并不敏感. 那么沉积态 Al 薄膜与金刚石基底能否形成稳定的界面, 此类界面的性质如何? 表 4 列出了由上述 3 种吸附位置形成界面的黏附功.

由表 4 可知, 几种金刚石/Al 界面的黏附功都大于 0, 表明金属 Al 在 H 终止金刚石表面理论上稳定的. 相较于其他位置, Top 位置形成的界面

黏附功最小, 可见即使单个 Al 原子可稳定吸附, 但铺满整个表面形成界面时, 可能由于表面原子起伏等原因, 使得界面结构处于亚稳定状态. 由于界面的黏附功均在 0 附近, 界面的稳定性在外部环境改变时极易被破坏, 如在高温下, 熔化后的 Al 液, 只需很小表面张力就可超过此界面的黏附功, 而形成不润湿界面.

表 4 由吸附位置形成界面的黏附功

Table 4. Adhesion work of the interface formed by the adsorption position.

	Top	T4	H3
$W_{ad}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	0.019	0.023	0.034

对于上述猜测, 采用第一性原理分子动力学对界面在温度效应下金属 Al 层的演变过程进行了仿真. 仿真结果如图 4 所示.

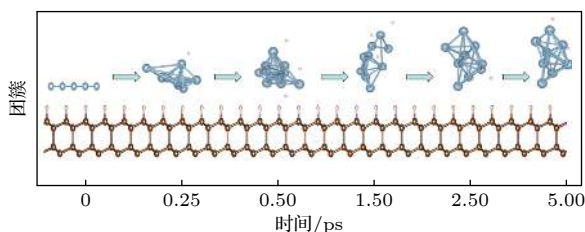


图 4 金刚石/Al 界面处 Al 液形成过程

Fig. 4. Formation process of molten aluminum at the diamond/Al interface.

简单模拟可知, 在高温下 Al 原子层逐渐有原子脱离界面向 Al 层上侧运动, 在这一运动过程中可能“裹挟”部分少量 H 原子, 这一过程持续至仅有少量 Al 原子与金刚石界面接触 (此模型下仅有 1 个 Al 原子), 最终形成的 Al 团簇为两端 (界面端和真空端) 原子较少, 中间原子较多的形状. 可初步认为这是金属 Al 熔化后, 在表面张力作用下 Al 原子收缩形成类液滴状. 这与 Smirnov 等^[3]实验现象是相符的. 在退火过程中, Al 团簇间原子间距开始收缩, 在约 300 °C 时接近稳定, Al 原子间的距离不再有太大变化, Al 团簇结构也不再变化. 这说明 Al 液固化后, 原子位置维持状态不再变化. 整个过程中, 金刚石原子几乎不动. 分子动力学仿真结果基本上与实验现象相符, 验证了上述关于金刚石/Al 界面不稳定的猜测.

不稳定的金刚石/Al 界面, 仍存在原子间相互作用力. 图 5 是界面的态密度图投影显示 (PDOS), PDOS 中并未发现界面 Al 原子和 H 原子间产生

轨道杂化的共振峰, 再次说明 Al-H 间虽有少量电荷转移, 但并不形成化学键. 界面处 C 原子 2s2p 和 H 原子 1s 轨道产生了大量的界面带隙态. 界面附近第 1 层 C 原子 2p 轨道未有因金属诱导而产生明显的带隙态, 而氢化表面的 H 原子 1s 轨道对金属诱导带隙态提供少量贡献. 除此之外, 第 2 层 C 受到的界面影响大大减弱. 第 3 层 C 原子的态密度逐渐恢复到半导体特性. 这说明金属诱导带隙态在半导体氢化金刚石一侧产生微弱的局域化特征.

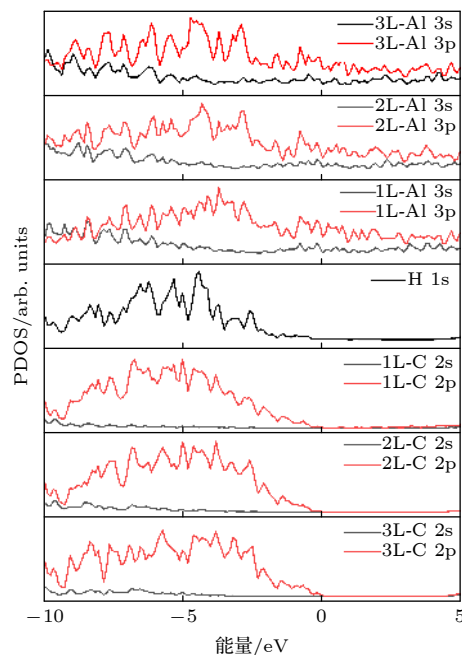


图 5 金刚石/Al 界面的 PDOS 图, 图中的 L 表示距离界面远近的 C 原子层数

Fig. 5. PDOS diagram of metal aluminum-diamond interface. The L indicates the lay of C atom far from the interface.

这也就容易理解, Smirnov 等^[3]的实验原理. 沉积态 Al 薄膜物理吸附于金刚石表面, 吸附能力弱, 粒子表面活动能力强. 所以 Al 薄膜对 H 终止金刚石表面原子结构并不敏感. 薄膜沉积过程能量损失速度高达 10^{13} K/s^[29], 高能态原子可形成结构并不稳定的金刚石/Al 界面, 这种界面存在少量的电荷转移, 有较弱的界面作用力. 金属掩膜纳米球的形成就是由不稳定的金刚石/Al 界面在得到能量后 (热处理条件提供), 在重力和表面张力的作用下, 沿金刚石表面形貌形成的规则不一的金属球团. 所以, 这种金属纳米掩膜, 对金属与基底材料作用关系要求不高, 可能主要取决基底材料的表面形貌. 金刚石与大多数金属的润湿性都不好, 加之

沉积金刚石的 H 终止表面的隔离作用, 可能许多金属都可具备上述金属纳米掩膜的形成条件. 所以精确控制金刚石薄膜表面形貌有望发展出一种简单有效的金属纳米掩膜控制方法.

4 结 论

本文采用第一性原理计算研究了单个 Al 原子在 H 终止金刚石表面的吸附及其迁移行为, 分析了金刚石/Al 界面的结构与性能:

1) Al 原子在 H 终止金刚石表面吸附时, 对表面原子位置不敏感, 几个高对称的吸附能几乎相同 (约 0.2 eV). 吸附 Al 原子的表面势能面也非常平滑, 迁移激活能非常小 (约 0.01 eV).

2) 通过电荷密度、电荷布居和原子间距分析, Al 与 H 原子间没有形成化学键, 仅有少量电荷转移, 所以 Al 原子在 H 终止金刚石表面是物理吸附.

3) 由沉积 Al 原子与 H 终止金刚石形成的金刚石/Al 界面不具有能量稳定性, 在外界高温环境下可形成与金刚石表面形貌相关的金属纳米球.

本文结果为理解金属纳米掩膜的形成机理提供重要的理论参考.

参考文献

- [1] Zhou Y, Zhi J, Zou Y 2008 *Anal. Chem.* **80** 4141
- [2] Gu H, Su X D 2006 *J. Phys. Chem. B* **109** 3611
- [3] Smirnov W, Kriele A, Yang N 2010 *Diamond Relat. Mater.* **19** 186
- [4] Loginov P A, Zhassay U A, Bychkova M Y 2020 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **92** 105289
- [5] Lu Y Q, Xiao M, Peng R W 2020 *China Basic. Sci.* **22** 11 (in Chinese) [陆延青, 肖敏, 彭茹雯 2020 中国基础科学 **22** 11]
- [6] Yu Y, Wu L, Zhi J 2015 *Angew. Chem.* **46** 14326
- [7] Zhang J, Cao J X, Chen X 2015 *Phys. Rev. B* **91** 045417
- [8] Liao M, Hishita S, Watanabe E 2010 *Adv. Mater.* **22** 47
- [9] Masuda H, Yanagishita T, Yasui K 2001 *Adv. Mater.* **13** 247
- [10] Yang N, Uetsuka H, Williams O A 2009 *Phys. Status Solidi R* **206** 9
- [11] Okuyama S, Matsushita S I, Fujishima A 2002 *Langmuir* **18** 8282
- [12] Scholze A, Schmidt W G, Kgekell P 1996 *Mater. Sci. Eng., C* **37** 158
- [13] Stampfl C, Derry T E, Makau N W 2010 *J. Phys. Condens. Matter* **22** 475005
- [14] Larsson K, Lunell S 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 76
- [15] Nie J L, Xiao H Y, Zu X T 2006 *Chem. Phys.* **326** 308
- [16] Hong X Y, Xu L, Gu C 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 4260
- [17] Yu Y 2004 *M. S. Thesis* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [于洋 2004 硕士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [18] Xu L F, Gu C Z, Yu Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2710 (in Chinese) [徐力方, 顾长志, 于洋 2004 物理学报 **53** 2710]
- [19] Liu F B, Jin X T, Zhang C 2020 *Nonferrous Metal Engineering*. **10** 21 (in Chinese) [刘峰斌, 金秀婷, 张畅 2020 有色金属工程 **10** 21]
- [20] Kresse G, Furthmüller J B 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [21] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [22] Perdew J P, Burke K 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [23] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [24] Methfessel M, Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [25] Hendrik J, Monkhorst H J, James D P 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [26] Maniopoulou A, Davidson E 2012 *Comput. Phys. Commun.* **183** 1696
- [27] Liu B F, Wang J D, Chen D R 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6556 (in Chinese) [刘峰斌, 汪家道, 陈大融 2010 物理学报 **59** 6556]
- [28] Kawarada H. 1996 *Surf. Sci. Rep.* **26** 205
- [29] Siegel D J, Hector L G, Adams J B 2002 *Acta Mater.* **50** 619
- [30] Taubin G 1991 *IEEE. Trans. Pattern Anal.* **13** 1115
- [31] Almtoft K P, Ejsing A M, Bottiger J 2007 *J. Mater. Res.* **22** 1018
- [32] Voigt W 1966 *Lehrbuch der Kristallphysik* (Vol. 1) (Germany: Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH) p3
- [33] Reuss A 1929 *Appl. Math. Mech.* **9** 49
- [34] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc.* **65** 349
- [35] Kittel C 1979 *Introduction to Solid State Physics* (Beijing: Science Press) p341 (in Chinese) [基泰尔 1979 固体物理导论 (北京: 科学出版社) 第341页]

First-principles study of formation and performance of diamond (111)/Al interface*

Sun Shi-Yang[†] Chi Zhong-Bo Xu Ping-Ping An Ze-Yu
Zhang Jun-Hao Tan Xin Ren Yuan

(School of Mechanical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(Received 26 March 2021; revised manuscript received 28 April 2021)

Abstract

The simple and convenient metallic mask method is a significant method of preparing diamond nanostructures. The metallic mask method has poor repeatability and can not give the ideal results, because it is supported by no theory about formation of surface mental nanoparticles and its technological parameters are optimized by no experimental techniques that are expensive either. Aiming at the formation and performance of the diamond/Al interface, this paper adopts the first-principles to study the adsorption and migration behavior of Al atoms on the H-terminated diamond surface and the structure of the diamond/Al interface. The results show that the highest adsorption energy is at the T4 position, which is only 0.181 eV, through comparing the adsorption energies of Al atoms at the highly symmetrical positions (Top, Br, H3 and T4) on the surface of the H-terminated diamond (111). The adsorption energies at these different positions are similar and the maximum difference is only 0.019 eV. There is formed no chemical bond, although Al has partial charge transfer on the H-terminated surface through the analysis of differential charge density and worse layout distribution. This phenomenon can be considered as electrostatic adsorption. That is to say, the adsorption of Al atoms are physical adsorption. The smooth potential energy surface also makes it easier for Al atoms to migrate on the diamond surface. The calculation results reveal that the migration activation energies of the two possible migration paths (from T4 position to Br position and from T4 to Top position) are 0.011 eV and 0.026 eV respectively. The above results imply that the metal Al and diamond are mainly connected by weak force, so the adhesion work of the three diamond/Al interface structures is compared based on the geometric stacking structure. The results show that the adhesion work of the three interfaces is around 0. These results indicate that the stability of the diamond/Al interface is not high and the stable structure of the interface is easily destroyed when the external environment changes. This speculation can be confirmed in molecular dynamics. When the simulated temperature is 300 °C, the liquefied metal Al obviously accumulates into spheres. According to the above research results, we deduce that the metallic mask method does not require high requirements for the relationship between the metal and the substrate material, which depends mainly on the surface topography of the base material. This research provides an important theoretical reference for understanding the formation mechanism of metal nanomasks.

Keywords: diamond/Al formation mechanism, adsorptivity, activation energy, first-principles

PACS: 81.05.uj, 63.20.dk, 68.35.Ct, 65.40.-b

DOI: 10.7498/aps.70.20210572

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61765012), the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant Nos. 2020LH08009, 2019LH05009), and the Scientific Research Foundation of the Higher Education Institutions of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJZY20099).

[†] Corresponding author. E-mail: sunshy@imust.edu.cn