

金刚石/铝复合材料界面性质第一性原理计算及界面反应

祝平 张强 苟华松 王平平 邵溥真 小林郁夫 武高辉

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

Zhu Ping Zhang Qiang Gou Hua-Song Wang Ping-Ping Shao Pu-Zhen Kobayashi Equo Wu Gao-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 178101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210341

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210341>

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

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>

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 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>

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>

Ti₃AC₂相 (A = Si, Sn, Al, Ge) 电子结构、弹性性质的第一性原理研究

First principles study of electronic and elastic properties of Ti₃AC₂ (A = Si, Sn, Al, Ge) phases

物理学报. 2017, 66(5): 057102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057102>

第一性原理研究Li₂NH的晶格动力学和热力学性质

First-principles study of lattice dynamical and thermodynamic properties of Li₂NH

物理学报. 2019, 68(13): 137102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190139>

金红石TiO₂本征缺陷磁性的第一性原理计算

A first-principles study on magnetic properties of the intrinsic defects in rutile TiO₂

物理学报. 2017, 66(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.037101>

金刚石/铝复合材料界面性质第一性原理计算及界面反应*

祝平¹⁾²⁾ 张强^{1)2)†} 苟华松¹⁾²⁾ 王平平¹⁾²⁾
邵溥真¹⁾²⁾ 小林郁夫³⁾ 武高辉¹⁾²⁾

1) (哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

2) (哈尔滨工业大学, 先进结构功能一体化材料与绿色制造技术工信部重点实验室, 哈尔滨 150001)

3) (日本东京工业大学材料系, 东京 152-8550)

(2021年2月23日收到; 2021年3月28日收到修改稿)

采用第一性原理计算和实验相结合的方法, 研究了金刚石/铝复合材料的界面性质及界面反应. 计算结果表明: 金刚石(100)/铝(111)界面粘附功更大, 相比金刚石(111)/铝(111)的界面粘附功 4.14 J/m^2 提高了41%. 同时, 金刚石(100)/铝(111)界面处形成 Al—C 键合的趋势更强. Al—C 键的引入能够促进金刚石(100)/铝(111)界面处 C—C 键的形成, 提高界面粘附功. 利用真空气压浸渗法制备金刚石/铝复合材料, 并对金刚石/铝复合材料的界面结构进行多尺度表征. 在金刚石{100}面观察到界面产物 Al_4C_3 , 且界面脱粘多发生在金刚石{111}面, 实验现象与计算结果相一致. 湿热实验研究了界面反应对金刚石/铝复合材料的影响, 进一步表明抑制 Al_4C_3 生成、改善界面选择性结合对于提高金刚石/铝复合材料性能及稳定性具有重要意义. 本文的研究为第一性原理计算金刚石/金属的界面性质提供了新的思路, 也对金刚石/金属复合材料的设计具有重要的指导意义.

关键词: 金刚石/铝, 第一性原理, 界面性质, 湿热处理

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

DOI: 10.7498/aps.70.20210341

1 引言

金刚石/铝复合材料具有高导热、低膨胀、低密度等优良特性, 其作为第四代热管理材料在电子封装领域具有广阔发展前景. 金刚石/铝的界面结合是材料制备与设计的关注热点. 金刚石具有极强的化学惰性, 其与大多数纯金属间的润湿性很差, 因此改善界面结合对金刚石/铝复合材料热性能和力学性能的提高起着至关重要的作用^[1]. 研究表明, 在制备金刚石/铝复合材料过程中, 容易形成界面产物 Al_4C_3 ^[2]. Al_4C_3 的形成有利于金刚石与铝之间

的界面结合; 但其具有脆性和吸湿性的特点, 在潮湿环境它将与水蒸气反应, 破坏复合材料界面完整性, 严重损害复合材料热导率^[3].

目前已有大量关于金刚石/铝复合材料界面改性的实验研究, 包括金刚石颗粒表面处理^[4-8]、基体金属合金化^[9,10]以及复合材料制备工艺优化^[11,12]等. Wu 等^[13]认为 Cu 元素的加入能够降低铝基体的熔点, 界面相 Al_2Cu 使金刚石/铝界面得到强化. Monje 等^[14]通过气压浸渗和原位化学表面改性制备了金刚石/铝复合材料, 指出清洁或重构的金刚石表面有利于界面热传导. Li 等^[15]提出了一种在金刚石表面低温合成 SiC 的新方法, SiC 界面层的引入使复合材料的导热系数提高了 12.9%, 且在潮

* 国家自然科学基金(批准号: 52071117, 51771063)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhang_tsiang@hit.edu.cn

湿环境中表现出良好的导热稳定性。

近年来, 基于密度泛函理论的第一性原理计算也成为材料界面及导热研究的有效手段^[16–21], 促进了物理学、化学和材料科学等学科的发展. 利用第一性原理对界面性质进行分析, 可以在理论上对实验进行更深入阐述. Qi 和 Hector^[22] 利用 VASP 软件包研究了氢吸附对金刚石/铝界面结合和转移的影响, 计算表明未重构金刚石{111}是清洁金刚石与铝的有利表面. 吴孔平等^[23] 由原子轨道态密度分析金属诱导带隙态产生于金刚石一侧, 并根据平均静电势计算结果得到金刚石/铝界面的肖特基势垒的高度为 1.03 eV. Zhao 等^[18] 利用第一性原理计算解释了 α -Al 核倾向于在 C 终端中心位置的 Al_4C_3 (0001) 上形成的原因. 上述计算均与实验符合良好, 但有关金刚石不同晶面与铝界面性质的系统研究尚未报道.

本文利用第一性原理计算金刚石/铝的界面性质, 根据粘附功、界面电子结构分析了金刚石/铝体系中 Al, C 相互作用及 Al_4C_3 的引入对金刚石/铝界面性质的影响. 采用真空气压浸渗法制备金刚石/铝复合材料, 对其界面反应进行研究; 通过湿热实验研究界面反应对金刚石/铝复合材料性能的影响规律, 阐明界面反应调控对于复合材料热性能稳定性的重要意义.

2 实验和计算方法

2.1 样品制备

选用纯铝及金刚石颗粒作为实验原材料. 其中, 质量分数为 99.99% 的工业纯铝作为基体, 厂家为东北轻合金有限责任公司; MBD4 型, 粒径为 100 μm 的人造单晶金刚石颗粒为增强体, 厂家为河南飞孟金刚石股份有限公司. 采用真空气压浸渗法制备金刚石/铝复合材料, 浸渗温度为 700 $^\circ\text{C}$, 浸渗时间为 30 min. 制备金刚石/铝复合材料中增强体体积分数约为 60%.

2.2 表征方法

使用 Helios Nanolab600i 扫描电镜对金刚石形貌及复合材料微观组织进行观察. 采用型号为 Dimension Icon 的原子力扫描探针显微镜对金刚石不同晶面形貌及粗糙度进行表征. 使用型号为 Talos F200 \times 的场发射透射电子显微镜 (trans-

mission electron microscope, TEM) 观察金刚石/铝复合材料的界面结构, 该试样由美国 FEI 公司生产的 Helios Nanolab600i 聚焦离子束扫描电子显微镜 (focused ion beam, FIB) 制备. 利用德国耐驰公司 LFA467Nanoflash 热导率测试仪测试复合材料的热扩散系数 (k). 根据阿基米德原理测试复合材料的密度 (ρ), 混合定律计算比热容 (c), 代入公式 $\lambda = k \times \rho \times c$ 即可计算得到金刚石/铝复合材料热导率. 利用 INSTRON-5569 电子万能试验机测试金刚石/铝复合材料三点弯曲性能, 试样尺寸为 3 mm \times 4 mm \times 36 mm. 湿热环境实验在东莞皓天试验设备有限公司的 SMC-150PF 恒温恒湿试验箱中进行, 测试温度设定为 70 $^\circ\text{C}$, 湿度设定为 90% R.H., 温度波动 ± 2 $^\circ\text{C}$, 湿度偏差 $\pm 2\%$, -3% R.H. 第 0, 3, 6, 12, 24, 36, 48 和 60 d 时取出测试其热导率, 湿热前和湿热 60 d 后分别测试其三点弯曲性能.

2.3 计算方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 对金刚石/铝界面性质进行研究. 使用 Materials Studio 2017 中的 Materials Visualizer 模块进行模型搭建及界面匹配; 结构优化、能量计算及电子结构计算在 CASTEP 模块下完成. 计算选取 Ultrasoft 超软赝势^[24], 交换关联泛函使用 GGA-PBE 形式^[25], 布里渊区 K 点取样选取 Monkhorst-Pack 网格^[26]. 铝晶胞结构优化及表面计算采用截断能为 310 eV, K 点网格分别为 $8 \times 8 \times 8$ 和 $18 \times 18 \times 1$; 金刚石晶胞结构优化及表面计算选取截断能为 400 eV, K 点网格分别为 $8 \times 8 \times 8$ 和 $8 \times 8 \times 1$; 界面模型最佳界面间距测试及结构优化使用截断能为 400 eV, K 点网格为 $7 \times 7 \times 1$. 自洽场能量收敛到 1×10^{-5} eV/atom, 弛豫到每个原子间的力不超过 0.03 eV/ \AA , 应力误差不超过 0.05 GPa, 位移误差不超过 0.001 \AA .

3 结果与讨论

3.1 金刚石/铝界面性质第一性原理计算

3.1.1 模型构建与优化

金刚石和铝均属于立方晶系, 面心立方布喇菲点阵. 其中, 人造单晶金刚石为六-八面体, 由{111}与{100}两个晶面族围封而成, 铝密排面为{111}.

(111) 和 (100) 晶面分别属于 {111} 和 {100} 晶面族, 因此, 计算金刚石 (111)/铝 (111) 和金刚石 (100)/铝 (111) 两种界面模型可为金刚石/铝界面性质研究提供明确参考.

为使界面模型中金刚石和铝表面层的厚度足以反映块体性质, 首先计算了金刚石、铝的晶格常数和表面能. 金刚石的晶格常数为 3.568 Å, 与文献计算值 3.547 Å^[27] 及实验数据 3.560 Å^[28] 相近; 铝的晶格常数 4.047 Å 也与 Liu 等^[29] 和 Xu 等^[30] 的计算结果 4.050 Å, 4.044 Å 相吻合, 即计算参数选取满足精度要求. 表面能计算结果表明, 六层金刚石 (111)、七层金刚石 (100) 以及五层铝 (111) 面的表面能趋于稳定, 分别为 5.75 J/m², 9.83 J/m² 和 0.81 J/m². 基于此, 确定了构建金刚石 (111)/铝 (111)、金刚石 (100)/铝 (111) 两种界面模型的表面层数. 为使两种模型具有良好的匹配程度, 选取金刚石 (111)[$\bar{2}11$]/铝 (111)[10 $\bar{1}$]、金刚石 (100)[011]/铝 (111)[$\bar{1}01$] 两组位向关系建立界面模型, 错配度分别为 1.3% 和 6.8%, 铝层上方均加入 15 Å 真空层. 金刚石 (111)/铝 (111) 界面模型和金刚石 (100)/铝 (111) 界面模型如图 1 所示.

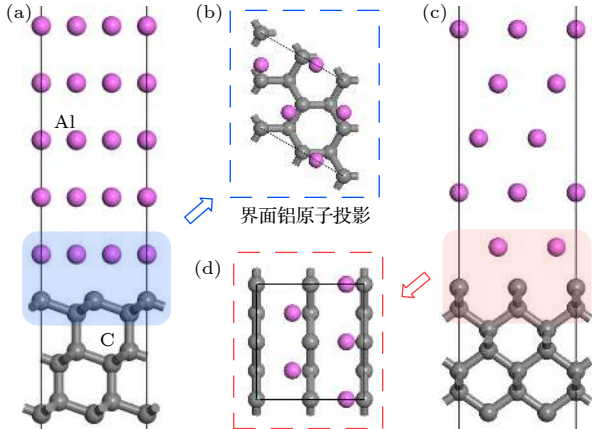


图 1 (a), (b) 金刚石 (111)/铝 (111) 主、俯视图; (c), (d) 金刚石 (100)/铝 (111) 主、俯视图

Fig. 1. (a), (b) Front and top view of model diamond (111)/Al(111); (c), (d) front and top view of model diamond(100)/Al(111).

采用 UBER (universal binding energy relation) 曲线测试模型最佳界面间距 d_0 , 使构建界面模型更合理稳定. 测试得到金刚石 (111)/铝 (111)、金刚石 (100)/铝 (111) 模型最佳界面间距分别为 1.95 Å 和 1.70 Å. 随后, 对两种界面模型进行结构优化, 仅弛豫界面处两层铝原子和两层碳原子, 并

利用 (1) 式计算其界面粘附功 W_{ad} . 结果表明, 金刚石 (111)/铝 (111) 的界面粘附功为 4.14 J/m², 金刚石 (100)/铝 (111) 的界面粘附功为 5.85 J/m², 后者较前者的界面粘附功提高了 41%. 界面粘附功越大, 界面结合越强, 界面粘附功最大、界面间距最小的界面具有最强的界面结合性能和最佳的稳定性^[31]. 因此, 金刚石 (100) 面与铝 (111) 面的结合力更强.

$$W_{ad} = (E_A^{slab} + E_B^{slab} - E_{A/B})/A, \quad (1)$$

其中 $E_{A/B}$ 为界面 A/B 的总能量; E_A^{slab} 为构成界面的表面模型 A 的总能量; E_B^{slab} 为构成界面的表面模型 B 的总能量; A 为构建界面的面积.

3.1.2 金刚石/铝界面差分电荷密度分析

进一步分析两种金刚石/铝模型界面处的电荷转移, 模型结构优化后的差分电荷密度如图 2 所示. 金刚石碳原子之间存在大量电荷聚集, 且为球状, 呈现共价键合的特点. 在金刚石 (111)/铝 (111) 界面处, 碳原子附近呈淡红色, 得到少量电荷, 铝原子在靠近碳原子的一侧存在较多电荷损耗; 相较于金刚石 (111)/铝 (111), 金刚石 (100)/铝 (111) 中碳原子附近红色区域颜色变深、范围变大, 在碳原子与铝原子之间存在椭球状电荷聚集区域, 高电荷密度分布在碳原子一侧. 电荷转移促进 Al—C 键合形成, 且电荷转移越多, 形成键合趋势越强. 因而金刚石 (100) 面的碳原子与铝原子之间相互作用更强, 界面粘附功更大.

3.1.3 金刚石/铝界面分波态密度分析

为明确原子间成键本质, 分别对两种模型界面附近两层 Al 原子及两层 C 原子的分波态密度 (PDOS) 进行分析, 如图 3 所示. 对于金刚石 (111)/铝 (111) 界面, 界面处第一层 Al 原子的 s, p 轨道具有更宽的能量范围, 在 -12.4—11.2 eV 出现了新的能量状态. 在 -4.8—1.5 eV 范围内, 第一层 Al 原子的电子态密度相对第二层 Al 的峰强和峰位均发生了变化. 而界面碳原子在该范围内出现了尖锐的杂化峰, 对比可知, Al 原子与 C 原子存在相互作用. 界面附近 C 原子在费米能级处的态密度不为零, 在金属 Al 的诱导作用下呈现一定的金属性质. 且在 0.8—3.9 eV 附近, C 原子 p 轨道与 Al 原子 s 轨道的电子态密度出现共振峰, 而大于 5.5 eV 的范围内, 两层 Al, C 原子各自态密度无明显差别.

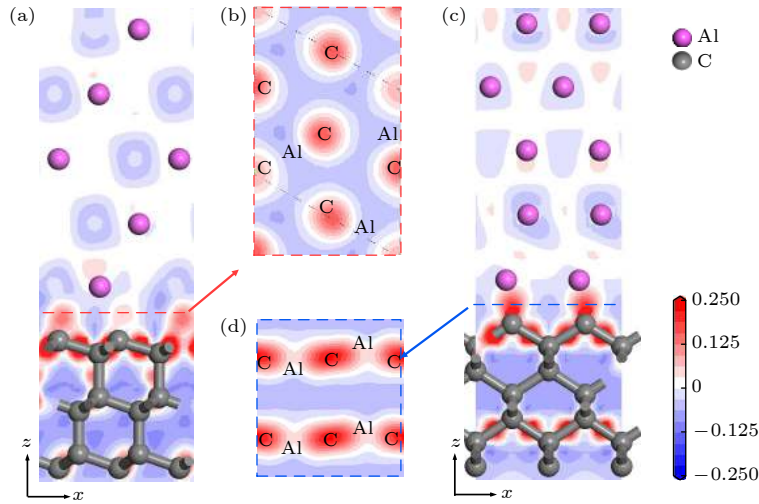


图2 (a), (b) 金刚石(111)/铝(111); (c), (d) 金刚石(100)/铝(111) 差分电荷密度图

Fig. 2. Differential charge density image of model: (a), (b) Diamond (111)/Al(111); (c), (d) diamond(100)/Al(111).

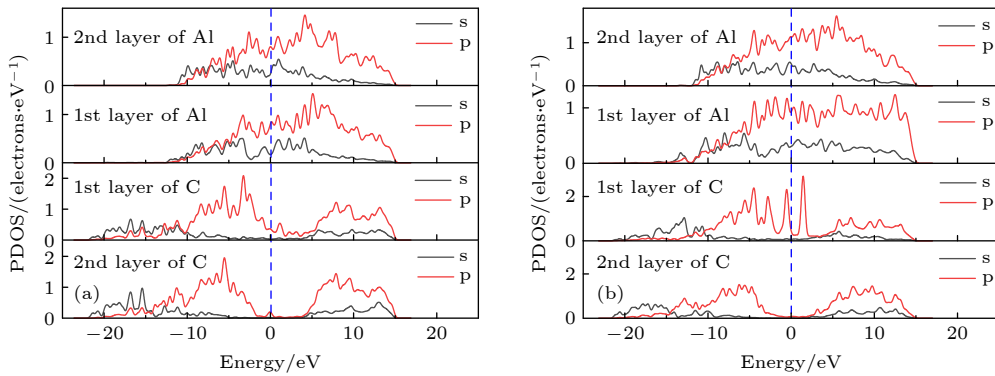


图3 金刚石/铝界面分波态密度 (a) 金刚石(111)/铝(111); (b) 金刚石(100)/铝(111)

Fig. 3. PDOS of diamond/Al interface: (a) Diamond(111)/Al(111); (b) diamond(100)/Al(111).

金刚石(100)/铝(111)中的电子态密度主要由C原子的p轨道和Al原子的p轨道贡献.界面处Al原子在-16—12 eV附近出现新的峰值,表明C的s轨道与Al的s及p轨道产生杂化作用.在-4.4, -3.5和-2.8 eV处,界面Al原子与C原子的p轨道出现多处共振峰,界面处C原子与Al原子成键特征明显.界面处C原子的s, p轨道态密度均向费米能级附近移动,且Al原子在0—13.5 eV范围内具有较大的态密度,有利于C与Al原子相互作用形成Al—C键.此外,界面处C原子的态密度峰形尖锐,出现2.1 eV的带隙,表明金刚石C原子具有强烈的共价特性.而第二层碳原子态密度受Al, C界面的影响较小.综上,金刚石(100)/铝(111)比金刚石(111)/铝(111)中Al, C分波态密度重叠区域更大,且尖峰数目更多,因此模型金刚石(100)/铝(111)中Al与C之间杂化作用更加强烈,形成离子键(少量共价键)的趋势更大,与差

分电荷密度分析结果一致.

3.1.4 金刚石/铝界面原子轨道布居分析

原子轨道布居数可以描述各个原子轨道电子分布情况,对形成的键合进行定量分析.金刚石/铝界面模型界面层铝、碳原子轨道布居分析如表1所列,相应原子编号如图4所示.

在金刚石/铝两种界面模型中,界面处铝原子均失去电子,碳原子得到电子,铝和碳的价电子均主要集中在p轨道.对于金刚石(111)/铝(111)界面,界面处三个铝原子均失去0.36e,碳原子得到0.25e和0.26e. C和Al之间存在电荷转移,Al的s, p轨道价电子向C的s, p轨道转移,形成Al—C键合;金刚石(100)/铝(111)界面附近铝原子向碳原子靠近,碳原子得到电荷增加为0.43e,电荷增加主要体现在C的s轨道,Al的s轨道失去更多电荷.电荷转移越多,形成键合越强,所以金刚石(100)/

铝 (111) 界面形成的 Al—C 键强于金刚石 (111)/铝 (111). 键重叠布居分析表明, 金刚石 (100)/铝 (111) 中 Al—C 键长平均为 0.208 nm, 小于金刚石 (111)/铝 (111) 中 Al—C 键长 0.211 nm. 因此, 金刚石 (100)/铝 (111) 中形成 Al—C 键能更高, 界面粘附功更大, 界面更稳定.

表 1 金刚石/铝界面原子轨道布居分析
Table 1. Atomic orbital population analysis of diamond/Al interface.

Interface model	Position	s	p	Total	Charge
Diamond(111)/Al(111)	Al1	1.03	1.61	2.64	0.36
	Al2	1.03	1.61	2.64	0.36
	Al3	1.03	1.61	2.64	0.36
	C1	1.18	3.07	4.25	-0.25
Diamond(100)/Al(111)	C2	1.18	3.09	4.26	-0.26
	Al1	0.88	1.73	2.61	0.39
	Al2	0.89	1.72	2.60	0.40
	Al3	0.88	1.73	2.61	0.39
	Al4	0.89	1.72	2.61	0.39
	C1	1.33	3.10	4.43	0.43
	C2	1.33	3.10	4.43	0.43

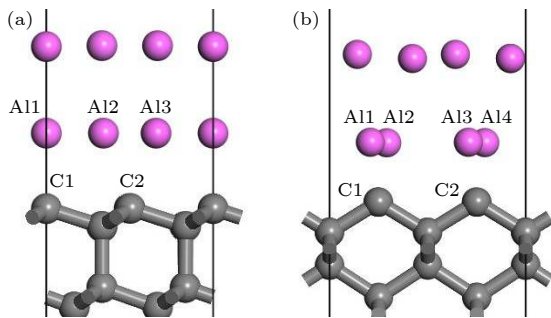


图 4 金刚石/铝界面模型结构优化后局部图 (a) 金刚石 (111)/铝 (111); (b) 金刚石 (100)/铝 (111)

Fig. 4. Partial image of optimized structure of diamond/Al interface: (a) Diamond(111)/Al(111); (b) diamond(100)/Al(111).

3.2 考虑界面反应的金刚石 (100)/铝 (111) 界面性质第一性原理计算

由上述计算结果可知, 金刚石 (100) 面与 Al(111) 面形成 Al—C 键合的趋势更强, 更容易形成界面产物 Al_4C_3 . 为了进一步研究 Al_4C_3 形成对金刚石/铝界面的影响, 将界面反应考虑到金刚石 (100)/铝 (111) 界面模型构建中.

采用在金刚石 (100)/铝 (111) 界面引入 Al—C 键的方式模拟存在界面反应的金刚石 (100)/铝 (111) 界面(简称为修正的金刚石 (100)/铝 (111)). 首先, 优化了添加 C 原子的位置和个数. 共考虑了 C 原子在 Al 原子正上方(①), C 原子在两个 Al 原子中间的上方(②)和 C 原子在四个 Al 原子中间的上方(③)三种位置情况, 如图 5(b) 所示. 并研究了不同 C 原子在 Al 原子表面覆盖率(0.25, 0.50 和 1.00 个原子层 (ML)) 对吸附能的影响. (2) 式为吸附能计算公式, 计算结果列于表 2. 参照 Al_4C_3 晶体中 Al—C 键长, 吸附模型中 Al—C 键长确定为 1.94 Å. 由于吸附能越大越稳定, 最终选择 C 原子吸附在②位置, 覆盖率选择为 0.50 ML, 其模型示意图如图 5(d) 所示.

表 2 不同覆盖率及不同吸附位置时 C 原子在 Al(111) 表面的吸附能 ($eV \cdot atom^{-1}$)

Table 2. Adsorption energy of C atom on Al (111) surface with different coverage and adsorption position ($eV \cdot atom^{-1}$).

Coverage/ML	①	②	③
0.25	4.12	7.96	7.63
0.50	6.89	8.62	8.21
1.00	4.27	7.41	5.76

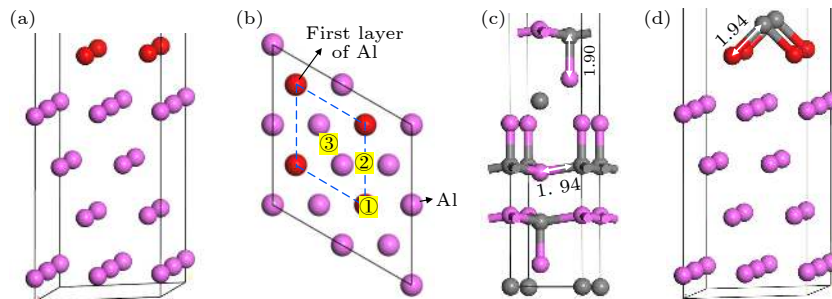


图 5 C 原子在 Al(111) 表面吸附位置确定 (a) Al(111) 表面模型; (b) C 原子在 Al(111) 表面吸附位置俯视图; (c) Al_4C_3 模型局部图; (d) 优化的 C 原子在 Al(111) 表面的位置

Fig. 5. Determination of adsorption position of C atom on Al (111) surface: (a) Al (111) surface model; (b) top view of the adsorption position of C atom on Al (111) surface; (c) the local map of Al_4C_3 model; (d) the position of the optimized C atom on Al (111) surface.

$$E_{ad} = (E_{Al} + E_C - E_{Al-C})/N, \quad (2)$$

其中 E_{ad} 为模型的吸附能; E_{Al-C} 为吸附模型的总能量; E_{Al} 为清洁 Al(111) 表面的能量; E_C 为吸附 C 原子的能量; N 为添加 C 原子的数量.

基于上述计算结果, 在金刚石 (100)/铝 (111) 模型的界面处添加两个 C 原子, 引入 Al—C 键, 研究修正的金刚石 (100)/铝 (111) 模型的界面性质. 图 6 为结构优化前后的模型示意图. 结构优化后, 铝在界面附近的两层原子均出现较大幅度弛豫. 第二层铝原子产生褶皱. 此外, 金刚石 (100) 的 C 原子相互靠近, 具有成键趋势. 模型粘附功计算结果为 9.72 J/m^2 , 显著大于前述两种模型, 即 Al—C 键合的引入增强了金刚石与铝之间的界面结合.

修正的金刚石 (100)/铝 (111) 模型差分电荷密度如图 7 所示. Al1 与 C1 间由于存在 Al—C 键聚集较多电荷. 由图 7(b) 可知, C3 与其左侧的 C 原子之间也存在电荷转移, 金刚石 (100) 表面的

C 原子在引入 Al—C 键的影响下具有重构趋势. 此外, C1 与 C3, C4 之间, C2 与 C5, C6 之间聚集大量电荷, 形成共价键特征明显. 因此, Al_4C_3 的引入促进了界面处 C 原子之间的相互作用, 同时 C 与 Al 一侧通过 Al—C 化学键相连, 有利于金刚石与铝之间的界面结合.

图 8 为引入 Al—C 键合后修正的金刚石 (100)/铝 (111) 模型的界面分波态密度. 引入 C 原子与第一层 Al 原子存在键合, 在 $-12.2 \sim -10.1 \text{ eV}$ 范围内 C 的 p 轨道与 Al 的 s, p 轨道存在共振峰. 且在 $-4.3, -3.0$ 和 -1.5 eV 附近, C 原子的 p 轨道与 Al 原子层的 p 轨道出现多处相似峰值, 费米能级附近添加 C 原子的能量状态显著增强, 即 Al—C 键的形成使 C 原子具有一定金属性质. 在 $10.3 \sim -15.1 \text{ eV}$ 附近, C 和 Al 原子也存在相似的能量状态. 同时, C 原子的引入使界面处的第一层金刚石碳原子 s 轨道的分波态密度在 $-17.3 \sim -14.9 \text{ eV}$ 附近

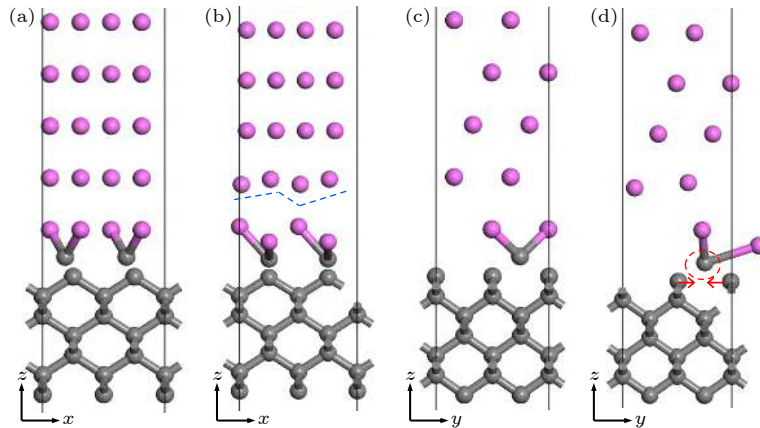


图 6 修正的金刚石 (100)/铝 (111) 模型示意图 (a), (c) 优化前; (b), (d) 优化后

Fig. 6. Schematic diagram of diamond(100)/Al(111) modified model: (a), (c) Before optimization; (b), (d) after optimization.

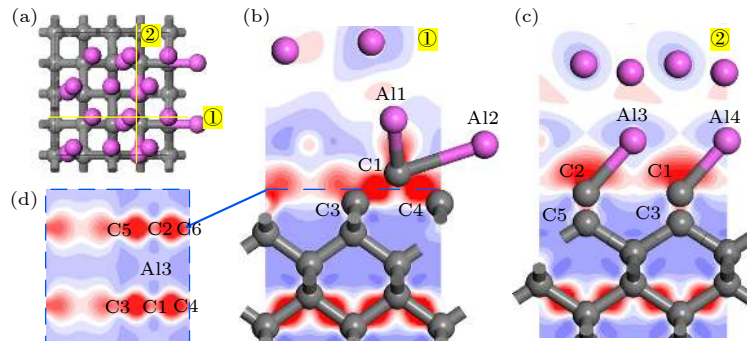


图 7 修正的金刚石 (100)/铝 (111) 模型差分电荷密度分析 (a) 结构优化后模型俯视图; (b) (a) 中①截面差分电荷密度图; (c) (a) 中②截面差分电荷密度图; (d) (b) 中虚线部分的差分电荷密度图

Fig. 7. Differential charge density analysis of diamond(100)/Al(111) modified model: (a) Top view of the model after structure optimization; (b) cross section differential charge density diagram of ① in Fig. (a); (c) cross section differential charge density diagram of ② in Fig. (a); (d) the differential charge density diagram of the dotted line in Fig. (b).

出现明显峰值,且C原子p轨道与第一层金刚石碳原子的p轨道的态密度在-10.2—4.1 eV范围内具有高度一致性,形成C—C共价键特征明显.而第二层金刚石碳原子受界面影响作用减弱,虽然费米能级处的态密度值不为零,呈现出一定金属性质,但其值显著低于C原子及第一层金刚石碳原子.综上,引入Al—C键能够促进界面处C—C的相互作用,有利于金刚石与铝的界面结合.

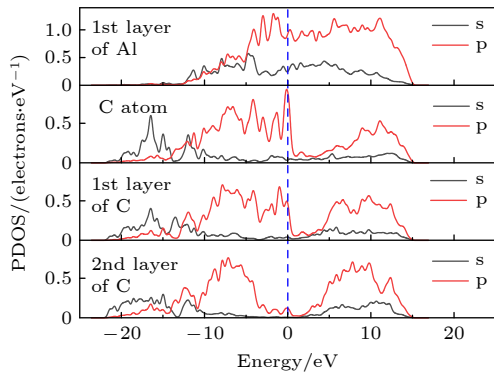


图8 修正的金刚石(100)/铝(111)模型的分波态密度
Fig. 8. PDOS of diamond (100)/Al(111) modified model.

3.3 金刚石/铝复合材料界面反应与界面选择性

为研究金刚石/铝复合材料界面反应,将制备所得复合材料利用碱洗法腐蚀掉铝基体,提取出金刚石颗粒形貌如图9所示.图中金刚石颗粒完整,棱角整齐.金刚石{100}面存在明显针状蚀坑,该

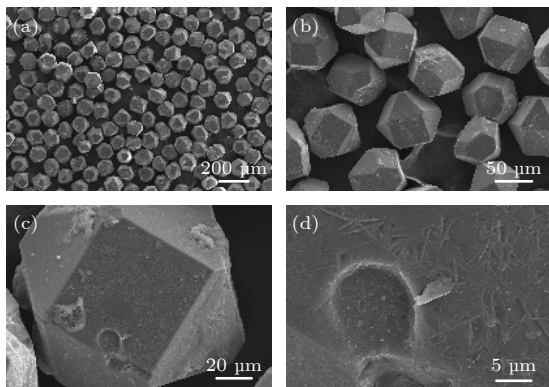


图9 复合材料中提取金刚石的SEM形貌 (a) 提取金刚石颗粒整体形貌; (b) 提取金刚石颗粒局部形貌; (c) 单个金刚石颗粒形貌; (d) {100}晶面上的Al₄C₃蚀坑

Fig. 9. SEM morphology of diamond extracted from diamond/Al composites: (a) Overall morphology of extracted diamond particles; (b) local morphology of extracted diamond particles; (c) morphology of single diamond particle; (d) Al₄C₃ pits on {100} plane.

面与铝基体反应形成界面产物Al₄C₃;而金刚石{111}晶面较为光滑,即金刚石与铝基体间的反应具有界面选择性,Al₄C₃更容易在金刚石{100}面形成.

图10所示为复合材料原子力显微镜照片.金刚石{111}表面较为平整,粗糙度Ra为5.53 nm.而金刚石{100}面观察到大量针状反应物,表面粗糙度Ra为8.85 nm.分析结果与前述吻合,即金刚石{100}面与铝反应生成Al₄C₃,使金刚石表面粗糙度增大,而金刚石{111}面几乎无界面反应发生. Monje等^[12]报道在760 °C、金刚石与液态铝接触时间趋近于零的条件下,金刚石{100}面生成大量Al₄C₃,而{111}面几乎没有任何产物. Che等^[32]通过实验认为Al₄C₃在金刚石{100}面成核速率高于{111}面,与本文结果一致.

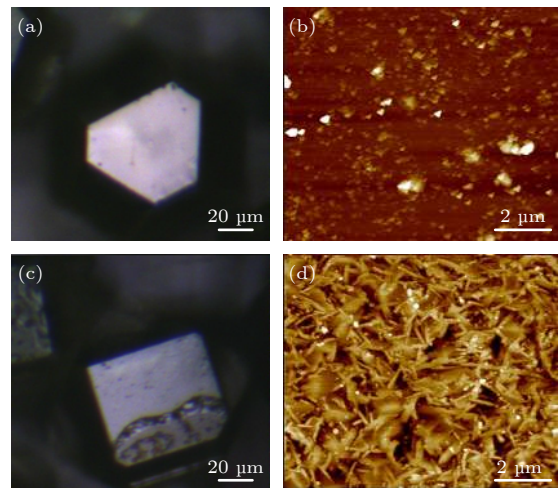


图10 复合材料中金刚石原子力显微镜照片 (a) 金刚石{111}面; (b) 金刚石{111}面10 μm × 10 μm面积; (c) 金刚石{100}面; (d) 金刚石{100}面10 μm × 10 μm面积

Fig. 10. AFM photographs of diamond surface in composites: (a) Diamond {111}; (b) diamond {111} with 10 μm × 10 μm area; (c) diamond {100}; (d) diamond {100} with 10 μm × 10 μm area.

进一步对复合材料界面反应进行表征.图11(a)为透射电镜下观察金刚石{100}/铝复合材料界面显微组织.金刚石{100}面与铝基体之间存在片状及棒状的Al₄C₃,其位置用红色数字标出. Al₄C₃延伸到铝基体中,另一侧与凹凸不平的金刚石边界相连,金刚石{100}与铝之间构成反应型界面.图11(b)为金刚石{111}/铝界面处的高分辨图像,金刚石与铝之间界面平齐,无界面产物Al₄C₃,未观察到发现含氧非晶层.此外,发现了金刚石与铝存在一组位相关系,即:金刚石(1 $\bar{1}$ 1)平行于铝(1 $\bar{1}$ 1).一方

面, 高分辨下观察到了金刚石与铝的位相关系, 证明复合材料中金刚石(111)与铝(111)面属于稳定结合面. 根据实验结果, 前述第一性原理建立模型具有合理性. 另一方面, 实验结果表明金刚石{100}面更容易与铝形成 Al_4C_3 , 且进一步观察到界面处 Al_4C_3 的生长形态.

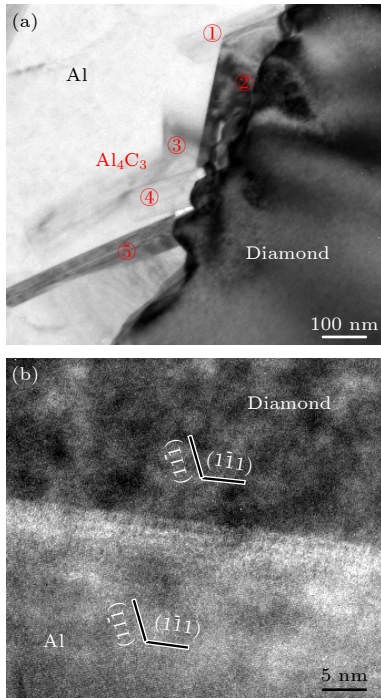


图 11 复合材料界面反应表征 (a) 金刚石{100}/铝界面处 Al_4C_3 形貌; (b) 金刚石/铝界面处的位相关系
Fig. 11. Characterization of interface reaction of composites: (a) Al_4C_3 morphology at the interface of diamond{100}/Al; (b) phase relationship at diamond/Al interface.

金刚石与铝的界面选择性和金刚石表面碳原子成键状态密切相关. 结合上述第一性原理计算结果, 金刚石(100)面与铝界面粘附功更大, 界面结合更强, 因此金刚石(100)面更易与铝粘附; 此外, 金刚石(100)面与铝(111)面在界面处电荷转移更多, 形成 Al—C 键合趋势更强, 铝与碳反应优先发生在金刚石(100)面. 第一性原理计算从原子键合与电荷转移的角度解释了界面反应在金刚石不同晶面上的差异性.

3.4 界面反应对复合材料的影响

3.4.1 界面反应对金刚石/铝复合材料性能的影响

Al_4C_3 对复合材料综合性能的影响受到研究者

们广泛关注. 虽然 Al_4C_3 可以改善金刚石与铝间的界面结合, 但其在潮湿环境中发生水解, 不利于复合材料性能. 因此, 通过湿热环境处理研究界面反应对金刚石/铝复合材料的影响. 金刚石/铝初始热导率平均为 $610.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 其归一化热导率随湿热处理时间变化曲线如图 12 所示.

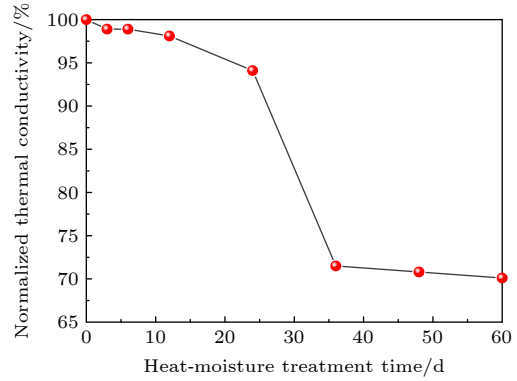


图 12 湿热处理后金刚石/铝复合材料归一化热导率变化
Fig. 12. The variation of normalized thermal conductivity of diamond/Al composites after heat-moisture treatment.

由于真空气压浸渗法制备的复合材料致密度高, 水分率先接触试样表面, 使暴露于表面的 Al_4C_3 水解, 而不易进入复合材料内部, 因此初期复合材料热性能下降缓慢. 随湿热时间延长, 水分渗入材料内部, 热导率下降速率变快. 后期 Al_4C_3 几乎全部水解, 湿热环境对材料性能影响已达到最低, 热导率变化趋于平缓. 测试复合材料原始及湿热 60 d 后的力学性能, 其抗弯强度从 247.6 MPa 降低到 138.5 MPa . 由此可见, 界面产物 Al_4C_3 水解导致复合材料综合性能急剧下降.

3.4.2 界面反应对金刚石/铝复合材料的影响机制

金刚石/铝复合材料湿热前后断口扫描电镜照片如图 13 所示. 湿热前, 复合材料更倾向于沿金刚石{111}晶面与铝发生界面脱粘, 断口中裸露的金刚石多呈六边形; 而金刚石{100}晶面更容易粘附铝, 呈现出局部塑性断裂, 图 13(b) 和图 13(c) 中可以进一步观察到金刚石{100}面粘附大量铝, 而棱边处存在大量针状、岛状的界面产物 Al_4C_3 . Al_4C_3 的生成可以将金刚石与铝之间的机械结合转变成化学结合, 当其尺寸较小时, 铝液可以渗入颗粒间隙, 提高复合材料致密度, 有利于界面的紧密结合^[33]. 此外, 当形成界面产物 Al_4C_3 时, 第一性

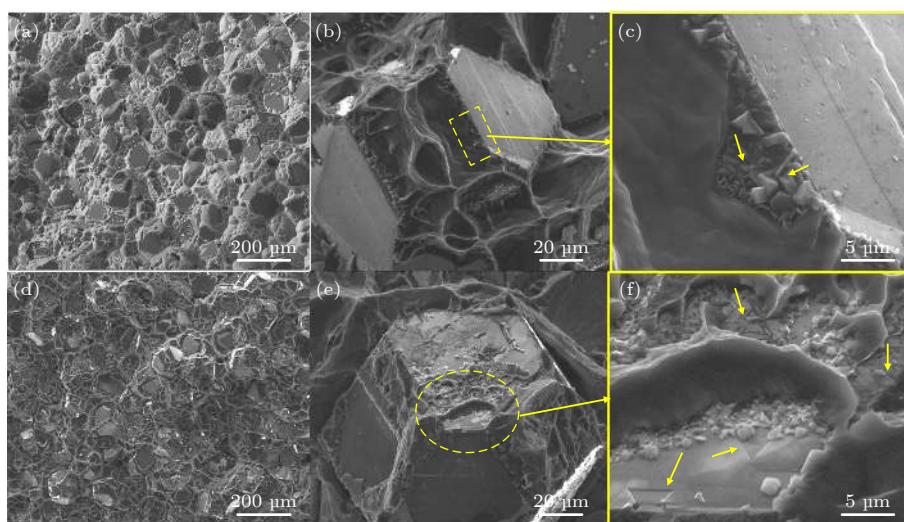


图 13 湿热处理 60 d 前后金刚石/铝复合材料断口形貌 (a), (b), (c) 湿热前; (d), (e), (f) 湿热后

Fig. 13. The fracture morphology of diamond/Al composites: (a), (b), (c) before and (d), (e), (f) after 60 days heat-moisture treatment.

原理计算表明, Al—C 键的形成有利于界面处电荷的重新分布, 金刚石表面的碳原子具有重构的趋势, 同时也促进了共价键的形成, 使界面结合强度得以提高. 然而, 当界面产物 Al_4C_3 尺寸较大且生成数量较多时, 铝液的渗入需要更长时间, 冷却后铝液无法完全填充碳化物之间的空隙, 且 Al_4C_3 是一种硬脆相, 导致复合材料界面结合变差.

湿热处理 60 d 后, 断口中有较多 {100} 晶面暴露出来, 复合材料界面结合减弱, 金刚石与铝脱粘现象更明显. 由图 13(e) 和图 13(f) 可知, {100} 晶面粘附铝的能力有所减弱, 原来金刚石表面的 Al_4C_3 处出现三角形或梯形蚀坑. 说明大量 Al_4C_3 在湿热环境中发生水解, 导致界面结合力降低, 复合材料的抗弯强度下降. 同时, 界面产物 Al_4C_3 作为金刚石与铝之间的纽带, 形成连续的导热通道. 其在湿热环境下水解会产生孔洞等缺陷, 增加声子散射的概率, 进而使得复合材料热导率急剧下降. 因此, 虽然金刚石与铝之间细小弥散的 Al_4C_3 可以改善界面结合, 提高复合材料热导率. 但 Al_4C_3 易水解的特性不利于复合材料在复杂环境中服役稳定性, 改善界面选择性结合、抑制界面产物 Al_4C_3 生成对于提高金刚石/铝复合材料性能稳定性至关重要.

4 结 论

1) 采用第一性原理计算了金刚石/铝的界面性质, 金刚石 (100)/铝 (111) 的界面粘附功 5.85 J/m^2

大于金刚石 (111)/铝 (111) 的界面粘附功 4.14 J/m^2 , 界面结合更强; 同时, 金刚石 (100)/铝 (111) 界面处 Al、C 之间电荷转移更多, 形成 Al—C 键合趋势更大, 且键能更强. 进一步计算了 Al_4C_3 对金刚石 (100)/铝 (111) 界面的影响, Al—C 的引入有利于界面处共价键的形成, 改善金刚石与铝之间的结合, 界面粘附功提高至 9.72 J/m^2 .

2) 采用真空气压浸渗法制备金刚石/铝复合材料, 从多尺度对金刚石/铝的界面结构进行了研究. 实验观察到金刚石 {100} 面易于粘附铝, 存在大量针状 Al_4C_3 且粗糙度较大; 而 {111} 面不易粘附铝, 表面较光滑. 第一性原理计算从原子键合与电荷转移角度对实验现象进行合理解释.

3) 通过湿热处理研究金刚石/铝复合材料界面反应的影响, 研究发现湿热环境中的性能衰减主要与界面产物 Al_4C_3 的水解有关, 湿热 60 d 后金刚石/铝复合材料的热导率下降了 29.9%, 抗弯强度降低了 40.1%. 性能的大幅度衰减不利于复合材料在复杂环境的服役稳定性. 因此, 抑制 Al_4C_3 形成、改善金刚石与铝选择性结合对于提高金刚石/铝复合材料热性能及其稳定性至关重要. 本文利用第一性原理系统地研究了金刚石/铝的界面性质, 为后续金刚石/金属界面性质的研究及高导热复合材料界面结构设计奠定了理论基础.

参考文献

- [1] Edtmaier C, Segl J, Koos R, Schöbel M, Feldbauer C 2020 *Diamond Relat. Mater.* **106** 107842

- [2] Guo B S, Chen B, Zhang X M, Cen X, Wang X H, Song M, Ni S, Yi J H, Shen T, Du Y 2018 *Carbon* **135** 224
- [3] Lu Y F, Wang X T, Zhang Y, Wang J G, Kim M J, Zhang H L 2018 *J. Compos. Mater.* **52** 2709
- [4] Li N, Wang L H, Dai J J, Wang X T, Wang J G, Kim M J, Zhang H L 2019 *Diamond Relat. Mater.* **100** 107565
- [5] Chen G Q, Yang W S, Xin L, Wang P P, Liu S F, Qiao J, Hu F J, Zhang Q, Wu G H 2018 *J. Alloys Compd.* **735** 777
- [6] Edtmaier C, Segl J, Rosenberg E, Liedl G, Pospichal R, Steiger-Thirnsfeld A 2018 *J. Mater. Sci.* **53** 15514
- [7] Tan Z Q, Li Z Q, Xiong D B, Fan G L, Ji G, Zhang D 2014 *Mater. Des.* **55** 257
- [8] Che Z F, Wang Q X, Wang L H, Li J W, Zhang H L, Zhang Y, Wang X T, Wang J G, Kim M J 2017 *Composites Part B* **113** 285
- [9] Ji G, Tan Z Q, Li X P, Li Z Q, Kruth J P 2018 *Mater. Sci. Forum* **941** 2184
- [10] Guo C Y, He X B, Ren S B, Qu X H 2016 *J. Alloys Compd.* **664** 777
- [11] Tan Z Q, Ji G, Addad A, Li Z Q, Silvain J F, Zhang D 2016 *Composites Part A* **91** 9
- [12] Monje I E, Louis E, Molina J M 2013 *Composites Part A* **48** 9
- [13] Wu J H, Zhang H L, Zhang Y, Li J W, Wang X T 2012 *Mater. Des.* **39** 87
- [14] Monje I E, Louis E, Molina J M 2016 *Scr. Mater.* **115** 159
- [15] Li X J, Yang W L, Sang J Q, Zhu J J, Fu L C, Li D Y, Zhou L P 2020 *J. Alloys Compd.* **846** 156258
- [16] Zhang H, Huang Y, Shi W Z, Zhou X H, Chen X S 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 207302 (in Chinese) [张恒, 黄燕, 石旺舟, 周孝好, 陈效双 2019 物理学报 **68** 207302]
- [17] Dong S, Zhang Y X, Zhang X L, Xu X P, Mao J J, Li D L, Chen Z M, Ma K, Fan Z Q, Wei D D, Yang Z X 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 068201 (in Chinese) [董珊, 张岩星, 张喜林, 许晓培, 毛建军, 李东霖, 陈志明, 马款, 范政权, 魏丹丹, 杨宗献 2016 物理学报 **65** 068201]
- [18] Zhao Z Y, Zhao W J, Bai P K, Wu L Y, Huo P C 2019 *Mater. Lett.* **255** 126559
- [19] Chen L, Chen S T, Hou Y 2019 *Carbon* **148** 249
- [20] Xie H N, Chen Y T, Zhang T B, Zhao N Q, Shi C S, He C N, Liu E Z 2020 *Appl. Surf. Sci.* **527** 146817
- [21] Fathzadeh M, Fahravandi H, Nadimi E 2020 *Nanotechnology* **31** 025710
- [22] Qi Y, Hector L G 2003 *Phys. Rev. B* **68** 201403
- [23] Wu K P, Sun C X, Ma W F, Wang J, Wei W, Cai J, Chen C Z, Ren B, Sang L W, Liao M Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 088102 (in Chinese) [吴孔平, 孙昌, 马文飞, 王杰, 魏巍, 蔡俊, 陈昌兆, 任斌, 桑立雯, 廖梅勇 2017 物理学报 **66** 088102]
- [24] Vanderbilt, David 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [27] Monachon C, Schusteritsch G, Kaxiras E, Weber L 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 123509
- [28] Riley D P 1944 *Nature* **153** 587
- [29] Liu L M, Wang S Q, Ye H Q 2004 *Surf. Sci.* **550** 46
- [30] Xu X Y, Wang H Y, Zha M, Wang C, Yang Z Z, Jiang Q C 2018 *Appl. Surf. Sci.* **437** 103
- [31] Liu R, Yin X M, Feng K X, Xu R 2018 *Comput. Mater. Sci.* **149** 373
- [32] Che Z F, Zhang Y, Li J W, Zhang H L, Wang X T, Sun C, Wang J G, Kim M J 2016 *J. Alloys Compd.* **657** 81
- [33] Monje I E, Louis E, Molina J M 2016 *J. Mater. Sci.* **51** 8027

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

Zhu Ping¹⁾²⁾ Zhang Qiang^{1)2)†} Gou Hua-Song¹⁾²⁾ Wang Ping-Ping¹⁾²⁾
 Shao Pu-Zhen¹⁾²⁾ Kobayashi Equo³⁾ Wu Gao-Hui¹⁾²⁾

1) (*School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

2) (*Key Laboratory of Advanced Structure-Function Integrated Materials and Green Manufacturing Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

3) (*Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550, Japan*)

(Received 23 February 2021; revised manuscript received 28 March 2021)

Abstract

First-principles calculation and experimental methods are used to study the interfacial properties and reaction of diamond/Al composites. Based on the first-principles method, the interfacial adhesion work (W_{ad}), electronic structure and charge transfer of diamond/Al models are calculated systematically. The results show that the adhesion work of diamond(100)/Al(111) is 41% higher than that of diamond(111)/Al(111), therefore, the interface bonding of diamond(100)/Al(111) interface is stronger. According to the analysis of the electronic structure, there are more charges transferring at the diamond(100)/Al(111) interface, and the high charge density is distributed on the side of C atoms. The redistribution of charges at the interface is conducive to the formation of Al–C bond, so that the tendency of forming Al–C bonds is greater. The introduction of Al–C bond can promote the formation of C–C bond at the diamond(100)/Al(111) interface and improve the interfacial adhesion work. In addition, the diamond/Al composites are fabricated by vacuum gas pressure infiltration, and multi-scale characterization of the interface structure of diamond/Al composites is carried out. The interfacial debonding occurs mainly on the diamond {111}. Meanwhile, the interface product Al_4C_3 is easier to form on the diamond {100}. The experimental phenomenon is consistent with the calculated results. Moreover, the influence of the interfacial reaction on the properties and stability of diamond/Al composites are further discussed through heat-moisture treatment. The study finds that the performance degradation in heat-moisture environment is related mainly to the hydrolysis of the interface product Al_4C_3 . After 60 days' heat-moisture, the thermal conductivity of the diamond/Al composites decreases by 29.9%, and the bending strength is reduced by 40.1%. The large attenuation of performance is not conducive to the stability of composites in complex environments. Therefore, inhibiting the formation of Al_4C_3 and improving interfacial selectivity are of great importance in developing the performance and stability of diamond/Al composites. The research in this paper not only lays a theoretical foundation for the first-principles calculation of the interface properties of diamond/metal, but also possesses important guidance significance in designing the diamond/metal composites.

Keywords: diamond/Al, first-principles, interface properties, heat-moisture treatment

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

DOI: 10.7498/aps.70.20210341

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52071117, 51771063).

† Corresponding author. E-mail: zhang_tsiang@hit.edu.cn