

铬掺杂对铜、铝、银与金刚石界面结合性能的影响：第一性原理研究

马 睿¹, 孙静静¹, 李文娜¹, 李 林¹, 李 梦¹, 黄 海²

(1. 中原工学院 物理与光电工程学院, 河南 郑州 450007; 2. 郑州大学 物理学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 金属/金刚石复合材料具有优异的热学与力学性能, 在热管理领域极具应用前景, 但金属与金刚石(diamond)界面结合薄弱的问题, 制约了其产业化进程。本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 以铝(Al)、铜(Cu)、银(Ag)三种面心立方金属的(111)面与diamond的(111)面为研究对象, 通过构建12.5%~62.5%浓度梯度的过渡金属铬(Cr)掺杂界面模型, 系统探究Cr掺杂对界面结合性能的调控作用, 结合表面弛豫、表面能、界面黏附功计算, 以及差分电荷密度、态密度(PDOS)分析, 揭示界面强化的微观机制。结果表明: Cr掺杂对Cu/diamond与Ag/diamond界面的强化效果显著, 黏附功随掺杂浓度升高呈明显递增趋势, 62.5%浓度时分别达到0.265 J/m²和0.254 J/m², 均显著高于12.5%浓度时的数值; 而Al/diamond界面因本征Al-C极性共价键作用较强, 电子结构饱和, Cr掺杂仅能将黏附功小幅提升至0.293 J/m²。界面电子结构分析证实: Cr的引入可通过Cr-3d轨道与C-2p轨道强杂化, 形成稳定Cr-C共价键, 重构界面电子结构; 而Al与C已形成稳定的共价键, Cr难以参与有效杂化。本研究为金属/金刚石复合材料的界面优化设计提供了重要理论依据, 对推动其在热管理等领域的应用具有指导意义。

关键词: 界面强化; 金属-金刚石界面; 铬掺杂; 差分电荷密度态密度; 掺杂浓度; 第一性原理

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.03.010

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2026)03-0086-09

金刚石(diamond)具有极高的热导率、优异的化学稳定性及绝缘特性, 与高导电率的金属复合形成的金属/金刚石复合材料, 在高功率电子器件封装、新能源汽车电机散热、航空航天领域的热管理系统等场景中展现出不可替代的应用潜力^[1-3]。然而, 金刚石与高导电率金属之间润湿性差、界面结合强度弱, 严重制约了其在热界面材料与复合结构中的可靠性和服役寿命。因此, 如何有效增强金属/金刚石界面的结合强度, 成为该领域的关键科学问题之一^[4-6]。

铝(Al)、铜(Cu)、银(Ag)是常用的金属基体材料, 而其与金刚石之间的界面结合机制存在显著差异^[7-9]。近年来, 界面掺杂被认为是一种有效的界面强化策略, 尤其是过渡金属元素的引入, 有望通过形成强共价键增强界面结合。Liu等^[10]通过在Cu/diamond界面引入铬(Cr)夹层, 研究其热处理后的微观结构演变, 证实Cr过渡层能够有效改善界面结合状态。Han等^[11]通过系统的第一性原理计算, 详

细揭示了多种合金元素对Cu/diamond界面结合特性的影响规律, 建立了界面性能与电子结构之间的构效关系, 为界面优化设计提供了重要的理论指导。Gu等^[12]同样采用第一性原理计算, 揭示了Cr掺杂对增强Cu/diamond界面强度的影响, 从微观层面揭示了Cr过渡层改善界面结合性能的机制。尽管近年来关于Cr元素掺杂对金属界面结合性能影响的研究取得了诸多重要成果, 但现有研究多集中于单一基底或固定掺杂浓度下的界面行为分析, 缺乏对不同金属基底类型(如Al、Cu、Ag)的系统对比。目前, 关于第一性原理计算中过渡金属不同的掺杂浓度对界面结合性能影响的研究较少, 在不同金属基底(如Al、Cu、Ag)中引入不同浓度梯度的Cr元素后, 学术界对其界面区域的微观结构与力学性能的强化机制及其内在规律的认识仍存在明显不足, 关于Cr掺杂浓度梯度变化对界面强化效应的影响机制仍需进一步深入探讨。

因此, 本研究采用第一性原理计算方法, 系统

收稿日期: 2026-03-06; 修订日期: 2026-03-24

基金项目: 河南省自然科学基金(252300423007); 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)项目; 河南省青年人才托举工程项目(2025HYTP047); 中原工学院青年骨干教师资助计划(2023XQG12); 中原工学院自然科学基金项目(K2025ZD004)

作者简介: 马睿(1998—), 男, 山东无棣人, 硕士研究生, 研究方向: 金属/金刚石界面强化, E-mail: 13869350594@163.com; 通信作者: 孙静静, 副教授, E-mail: sj1993@mail.ustc.edu.cn

研究不同浓度下Cr元素掺杂对Al(111)、Cu(111)、Ag(111)与diamond(111)界面的黏附功与结构的影响,揭示其增强机制与浓度依赖关系,以期为多元金属/金刚石体系的界面优化提供理论指导与设计依据。

1 计算方法

鉴于密度泛函理论(DFT)在揭示界面结构、界面改性等方面的优势,本研究采用基于DFT的第一性原理计算,通过Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)软件进行结构优化、界面性质及能量等计算。对于电子和离子之间的相互作用,本研究采用投影缀加平面波(projector-augmented plane wave, PAW)方法对其进行描述。交换关联函数选用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函形式^[13-15]。平面波基组的截止能量设为450 eV,电子自洽循环迭代精度设置为 1×10^{-5} eV,最大位移为 1×10^{-4} nm,最大作用力为0.002 eV/nm。

2 结果与讨论

2.1 界面模型建立

为了验证计算方法的有效性,对Al、Cu、Ag和diamond的体相性质进行了研究。将Al、Cu、Ag和diamond晶胞进行完全弛豫,使其达到稳定状态,获得能量最低构型的晶格常数,并且与其他计算和实验结果进行比较^[16]。由计算结果表1可知,本研究计算的晶格常数与其他文献结果相差较小,满足计算所需要的精度要求。

人工单晶diamond在平衡生长条件下通常呈现由(001)和(111)晶面共同构成的六-八面体形貌特征,该结构简单稳定,能够代表diamond晶体的性质。而diamond{111}面的表面能更低,且与Al、Cu、Ag构成界面模型时具有更低的晶格失配率(<1.5%)。Al、Cu、Ag均属于面心立方结构,密排面为(111)面,因此选用Al(111)面、Cu(111)面、Ag(111)面和diamond(111)面建立界面模型,以保证计算结果的准确性。

为确保界面模型两侧的厚度足以反映界面的体相性质,可通过分析表面弛豫随原子层数的变化来

表1 Al、Cu、Ag及diamond晶格常数的计算值与实验值

Table 1 Calculated and experimental lattice constants of bulk Al, Cu, Ag and diamond

物质	数据来源	晶格常数 $a/\text{\AA}$
Al	This work	4.044
	Calculation	4.039 ^[17]
		4.040 ^[18]
	Experiment	4.045 ^[19]
Cu	This work	3.635
	Calculation	3.629 ^[20]
		3.631 ^[21]
	Experiment	3.615 ^[22]
Ag	This work	4.146
	Calculation	4.130 ^[23]
		4.145 ^[24]
	Experiment	4.085 ^[25]
Diamond	This work	3.567
	Calculation	3.566 ^[26]
		3.570 ^[27]
	Experiment	3.567 ^[28]

确定Al(111)面、Cu(111)面、Ag(111)面的厚度,以及diamond(111)面的最小所需层数。计算公式为:

$$\Delta_{ij} = \frac{d_{ij} - d_{ij}^0}{d_{ij}^0} \times 100\% \quad \text{式(1)}$$

式中: Δ_{ij} 为层间距变化率, d_{ij} 为弛豫后第*i*层和第*j*层之间的距离, d_{ij}^0 是弛豫前第*i*层和第*j*层的距离。计算结果见表2。

根据表2的计算结果分析,Al(111)、Cu(111)、Ag(111)面的层间弛豫表现出显著的稳定性特征。当原子层数 $N \geq 3$ 时,相邻原子层间距变化率 $\Delta d \leq 0.7\%$,表明此时表面结构参数已收敛至体相值。第一层间(Δ_{12})弛豫量最大($-4.91 \pm 0.08\%$),这主要源于金刚石表面悬键的重构,第二层间(Δ_{23})弛豫显著减弱($-0.53 \pm 0.07\%$),表明体相结构已恢复。当原子层数 $N \geq 6$ 时,体系达到结构收敛。

为了研究界面的稳定性,验证层数收敛测试的可靠性和本研究选用结构的准确性,本研究对不同层数的表面结构进行了表面能计算,计算公式为:

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}}{2A} \quad \text{式(2)}$$

式中: E_{surf} 为表面能(单位: J/m²), E_{slab} 为表面模型的总能量, E_{bulk} 为对应体相的总能量, n 为表面单胞中

表 2 不同层数的 Al(111)、Cu(111)、Ag(111) 及 diamond(111) 面的表面原子弛豫情况

Table 2 Atomic relaxations on Al(111), Cu(111), Ag(111) and diamond(111) surfaces with different atom layers

表面	层间	层数(N)				
		3	5	7	9	11
Al(111)	Δ_{12}	0.057	1.174	-0.132	0.506	1.750
	Δ_{23}		-0.685	-0.214	-0.433	0.589
	Δ_{34}			-0.354	0.116	0.832
	Δ_{45}				-0.016	0.563
	Δ_{56}					4.630
Cu(111)	Δ_{12}	-1.498	-0.708	-0.921	-0.994	-0.789
	Δ_{23}		-0.611	-0.380	-0.360	-0.366
	Δ_{34}			0.146	0.099	0.157
	Δ_{45}				0.303	0.197
	Δ_{56}					0.049
Ag(111)	Δ_{12}	-0.671	0.248	-0.042	-0.013	0.104
	Δ_{23}		-0.181	-0.174	-0.219	-0.262
	Δ_{34}			0.124	0.157	0.098
	Δ_{45}				-0.002	0.095
	Δ_{56}					-0.039
diamond(111)		2	4	6	8	10
	Δ_{12}	0.000	-5.006	-4.907	-4.851	-4.967
	Δ_{23}		-0.632	-0.452	-0.494	-0.595
	Δ_{34}			0.179	0.110	-0.004
	Δ_{45}				0.171	-0.060
	Δ_{56}					-0.029

包含的原子数, A 为表面的面积。计算结果见表 3。

根据表 3 的计算结果, Al(111)、Cu(111)、Ag(111) 面的 E_{surf} 表现出对原子层数(N) 的弱依赖性, 其变化幅度 $\Delta E_{\text{surf}}(N) < 0.1 \text{ J/m}^2$ (当 $N \geq 3$ 时)。而对于 diamond(111) 面, 当原子层数超过 4, 表面能的变化量显著降低, 表明体系已趋于稳定状态。这一规律与表 2、表 3 中层数收敛测试的结果呈现良好的一致性, 进一步验证了所选模型厚度能够有效反映材料的体相特性。

为确保结构稳定性并且兼顾计算效率, 本研究选取 5 层原子层的 Al(111)、Cu(111)、Ag(111) 面和 6 层原子层的 diamond(111) 面构建了 Al(111)/diamond(111)、Cu(111)/diamond(111)、Ag(111)/diamond(111) 界面模型, 该厚度足以保证中间层呈现体相特性, 从而确保计算的准确性。同时, 对界面模型进行了严格的正交化处理。为有效消除周期

表 3 Al(111)、Cu(111)、Ag(111) 及 diamond(111) 面的表面能计算值

Table 3 Calculated surface energies of Al(111), Cu(111), Ag(111) and diamond(111) surfaces

Al(111)		Cu(111)	
层数(N)	表面能/(J/m ²)	层数(N)	表面能/(J/m ²)
3	0.749	3	1.346
5	0.775	5	1.340
7	0.765	7	1.345
9	0.723	9	1.362
11	0.726	11	1.365

Ag(111)		diamond(111)	
层数(N)	表面能/(J/m ²)	层数(N)	表面能/(J/m ²)
3	0.799	2	5.694
5	0.798	4	5.836
7	0.786	6	5.810
9	0.792	8	5.804
11	0.786	10	5.802

性边界条件带来的非物理镜像相互作用, 沿垂直界面方向(z 轴) 设置了厚度为 15 Å 的真空层。三种界面模型如图 1 所示。

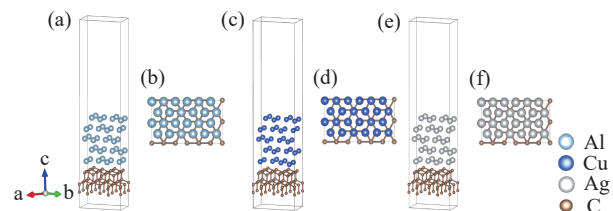


图 1 Al(111)/diamond(111) 界面模型的(a) 主视图和(b) 俯视图; Cu(111)/diamond(111) 界面模型的(c) 主视图和(d) 俯视图; Ag(111)/diamond(111) 界面模型的(e) 主视图和(f) 俯视图

Fig. 1 Front view and top view of (a, b) Al(111)/diamond(111), (c, d) Cu(111)/diamond(111) and (e, f) Ag(111)/diamond(111) interface model

本研究采用第一近邻原子替换法构建了一系列 Cr 掺杂的 Al(111)/diamond(111)、Cu(111)/diamond(111)、Ag(111)/diamond(111) 界面模型。如图 2 所示, 以 Al(111)/diamond(111) 界面模型为例, 首先选定基底表面第一层晶格位置的格点原子, 随后系统性地将其第一配位层($R \leq 2.5 \text{ Å}$) 内的近邻原子替换为 Cr, 从而实现 Cr 掺杂浓度为 12.5%~62.5% 的精确调控。本研究着重探究金属元素 Al、Cu 和 Ag 的(111) 面与 diamond(111) 界面掺杂不同浓度过渡金

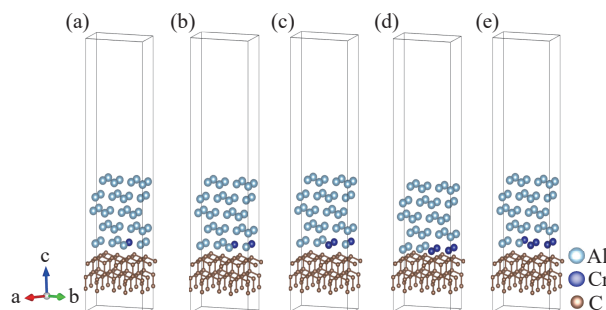


图2 不同浓度Cr掺杂Al(111)/diamond(111)界面模型

Fig. 2 Interface models of Al(111)/diamond(111) with different Cr doping concentrations: (a) 12.5%; (b) 25%; (c) 37.5%; (d) 50%; (e) 62.5%

属Cr的界面强化效应,三种体系建模方法一致,均优先替换界面第一层第一配位金属原子,设置的表面掺杂浓度梯度为12.5%、25%、37.5%、50%、62.5%。

2.2 界面黏附强度

界面结合强度可通过界面黏附功(work of

adhesion, W_{ad})定量表征,其物理本质是将单位面积界面分离为自由表面所需的可逆功。黏附功越大,界面的结合强度越高,界面越稳定。计算公式为:

$$W_{ad} = \frac{E_A^{slab} + E_B^{slab} - E_{A/B}}{S} \quad \text{式(3)}$$

式中, W_{ad} 为黏附功, E_A^{slab} 和 E_B^{slab} 分别是Al(111)、Cu(111)、Ag(111)与diamond(111)表面的能量。 $E_{A/B}$ 为Al(111)/diamond(111)、Cu(111)/diamond(111)、Ag(111)/diamond(111)界面模型的总能量。图3所示为不同浓度Cr掺杂Al(111)/diamond(111)、Cu(111)/diamond(111)、Ag(111)/diamond(111)界面的UBER(universal binding energy relation)曲线。根据UBER曲线可以拟合出最佳的界面距离和最佳的黏附功,拟合结果见表4。

Cr掺杂在该体系中的作用主要表现为对已有键合结构的微调与优化,例如通过调制局部电子结构或缓解界面应力,进一步提升界面结合能力。Cr掺

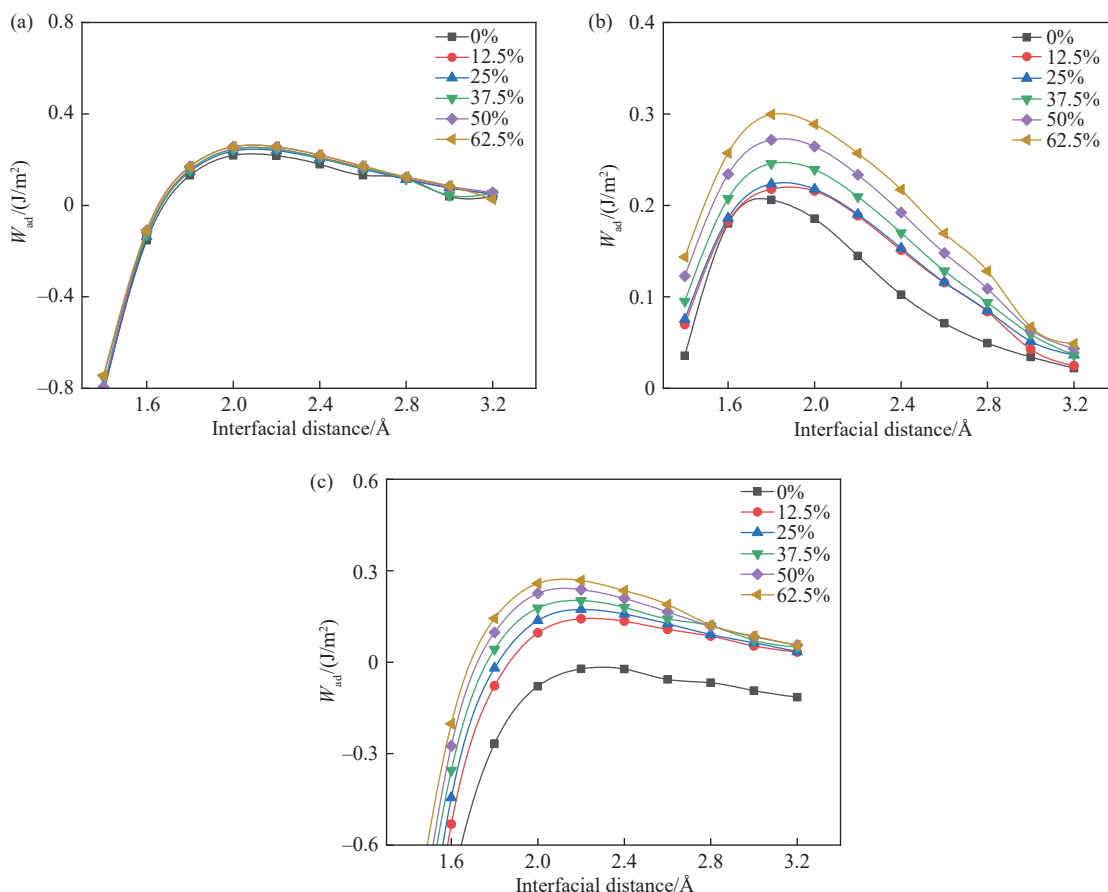


图3 不同浓度Cr掺杂(a)Al(111)/diamond(111)、(b)Cu(111)/diamond(111)、(c)Ag(111)/diamond(111)界面的UBER曲线

Fig. 3 UBER curves of (a) Al(111)/diamond(111), (b) Cu(111)/diamond(111) and (c) Ag(111)/diamond(111) interfaces with different Cr doping concentrations

表 4 不同 Cr 掺杂浓度下 Al(111)/diamond(111)、Cu(111)/diamond(111)、Ag(111)/diamond(111) 界面的最佳界面距离与黏附功

Table 4 Optimal interfacial distance and adhesion work of Al(111)/diamond(111), Cu(111)/diamond(111), Ag(111)/diamond(111) interfaces with different Cr doping concentrations

掺杂浓度(原子分数)	UBER					
	Al		Cu		Ag	
	$d_0/\text{\AA}$	$W_{ad}/(\text{J/m}^2)$	$d_0/\text{\AA}$	$W_{ad}/(\text{J/m}^2)$	$d_0/\text{\AA}$	$W_{ad}/(\text{J/m}^2)$
Cr-0%	2.049	0.278	1.799	0.206	2.249	0.019
Cr-12.5%	1.917	0.284	1.878	0.209	1.917	0.212
Cr-25%	1.943	0.285	1.865	0.231	1.969	0.232
Cr-37.5%	2.039	0.287	1.852	0.243	1.996	0.240
Cr-50%	2.000	0.292	1.813	0.250	2.039	0.239
Cr-62.5%	2.013	0.293	1.839	0.265	2.065	0.254

杂 Al(111)/diamond(111) 界面模型的黏附功随掺杂浓度增加的提升幅度相对有限。而 Cr 元素掺杂 Cu(111)/diamond(111) 和 Ag(111)/diamond(111) 界面模型随掺杂浓度的增加, 界面结合能力提升显著。本研究计算的浓度依赖性趋势与 Yamanaka 等^[29] 和 Qiu 等^[30] 的实验观察高度吻合, 即使在微量 Cr 掺杂 [0.05%~0.1%(质量分数)] 条件下, Cu/diamond 界面结合性能已获得显著改善, 表明 Cr 元素对界面结合能力具有高效强化特性。

2.3 电子结构

界面电子结构的重构是决定结合强度的核心。图 4 通过计算不同模型最佳界面距离的差分电荷密度分布, 直观呈现了 12.5% 和 62.5%(原子分数) 两种 Cr 掺杂浓度下 Al(111)/diamond(111)、Cu(111)/diamond(111)、Ag(111)/diamond(111) 界面的电子分布特征, 其中电子聚集区域(富集区)与电子缺失区域(亏损区)的分布差异, 直接反映了界面原子间的键合作用强度及 Cr 掺杂的调制效应。具体而言, Al 体系因 Al 与 C 已形成稳定极性共价键, 电子结构饱和, 不同 Cr 掺杂浓度下界面差分电荷密度分布无明显差异, Cr 掺杂仅能产生微弱电子云调制, 故 Cr 掺杂后界面的黏附功提升有限, 这与 2.2 节结论一致; Cu 体系中, 掺杂 Cr 之后, 随着 Cr 浓度升高, 电子在界面之间的富集特征愈发显著, 如图 4(b, e) 所示, 表现为电子聚集区域扩大和颜色加深。更重要的是, Cr 与 C 之间电负性差异较大 ($\Delta\chi\approx0.89$), 电子向 C 原子方向转移, 且 Cr 作为过渡金属具有未充满的 3d 轨道, 能够与 C 的 2p 轨道发生有效的 pd 轨道

杂化, 从而增强 Cu/C 界面的相互作用。对于 Ag(111)/diamond(111) 体系, 其电子结构演化规律与 Cu 体系相似。差分电荷密度分析表明, 高浓度 Cr 掺杂下 Ag/diamond 界面处的电子富集程度明显增强, 电子更加显著聚集于 Cr-C 键合区域, 抑制了 Ag 电子的无序扩散, 使界面电子结构趋于稳定。因此, Cr 掺杂 Ag/diamond 体系中界面黏附功随 Cr 浓度提高持续上升, 与 2.2 节中黏附功的变化趋势相吻合。

2.4 态密度

为进一步从电子轨道层面揭示 Cr 掺杂对界面结合强度的调制机制, 图 5 展示了不同 Cr 掺杂浓度下界面处 Cr 原子与 C 原子的分波态密度(PDOS)。其中, 图 5(a, c) 对应 12.5%(原子分数) 低浓度掺杂体系, 图 5(b, d) 对应 62.5%(原子分数) 高浓度掺杂体系。费米能级以零能级标示。

对于 Cr 原子的轨道贡献[图 5(a, b)], Cr-3d 轨道(蓝色曲线)在费米能级附近表现出最高的态密度峰值, 表明 Cr-3d 电子是界面成键的主要贡献者。相比之下, Cr-3s 和 Cr-3p 轨道的贡献较小。随着 Cr 掺杂浓度从 12.5%(原子分数) 增加至 62.5%(原子分数), Cu 和 Ag 体系中 Cr-3d 轨道在费米能级附近的峰形展宽且强度增强, 这反映了较高 Cr 掺杂浓度下, Cr 原子间及其与周围原子相互作用增强, 有利于形成更稳定的金属-碳键合。

对于 C 原子的轨道贡献[图 5(c, d)], C-2p 轨道(红色曲线)在 -10 eV 至费米能级范围内占据主导地位, 是金刚石侧参与界面成键的核心轨道。对比不同金属体系发现, 对于 Al 体系, C-2p 轨道在费米

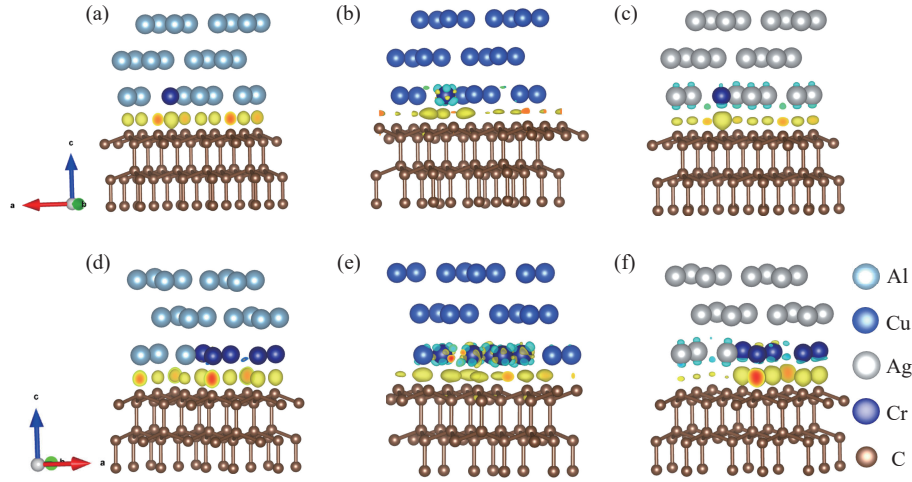


图4 12.5%(原子分数)Cr掺杂(a)Al(111)/diamond(111)、(b)Cu(111)/diamond(111)、(c)Ag(111)/diamond(111)界面的差分电荷密度图；62.5%(原子分数)Cr掺杂的(d)Al(111)/diamond(111)、(e)Cu(111)/diamond(111)、(f)Ag(111)/diamond(111)界面的差分电荷密度图

Fig. 4 Charge density difference maps of (a, d) Al(111)/diamond(111), (b, e) Cu(111)/diamond(111) and (c, f) Ag(111)/diamond(111) interfaces doped with atomic fraction of 12.5% Cr and 62.5% Cr, respectively

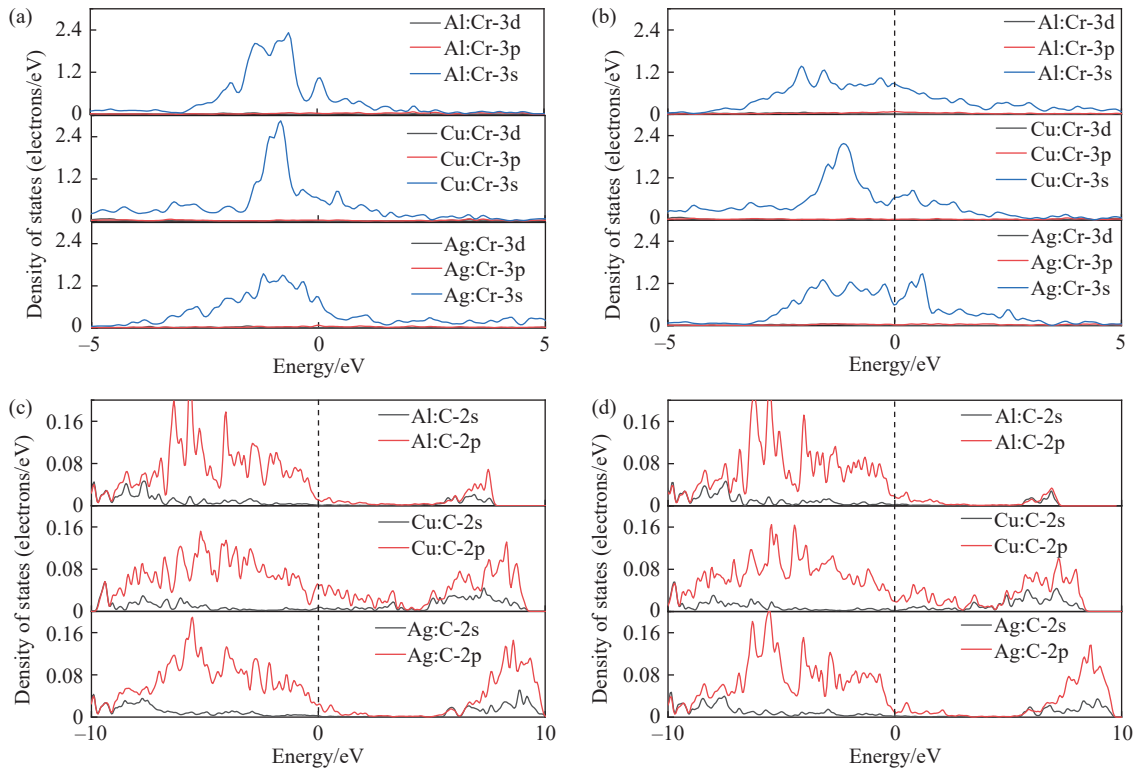


图5 Al(111)/diamond(111)、Cu(111)/diamond(111)、Ag(111)/diamond(111)体系中原子分数为(a)12.5%Cr、(b)62.5%Cr、(c)12.5%C和(d)62.5%C的分波态密度(PDOS)

Fig. 5 Projected density of states (PDOS) with atomic fraction of (a) 12.5% Cr, (b) 62.5% Cr, (c) 12.5% C and (d) 62.5% C in the Al(111)/diamond(111), Cu(111)/diamond(111) and Ag(111)/diamond(111) systems

能级附近的态密度较低, 且与Cr-3d轨道的重叠区域有限, 表明Al/Cr/金刚石界面处的轨道杂化较弱, 这与2.3节中Al体系界面结合强度提升有限的结论

一致。而对于Cu与Ag体系, C-2p轨道与Cr-3d轨道在-5~0 eV能量范围内存在显著的重叠峰。特别是在62.5%高浓度掺杂下[图5(d)], 这种轨道重叠特

征更为明显,证实了Cr-3d与C-2p轨道之间发生了强烈的pd轨道杂化。

综上所述,PDOS分析从轨道杂化角度证实了Cr掺杂的强化机制:Cr原子通过其未充满的3d轨道与C原子的2p轨道形成有效的共价键合。这种Cr-C轨道杂化在Cu和Ag体系中尤为显著,且随Cr浓度升高而增强,从而在电子结构层面解释了2.2节中观察到的界面黏附功显著提升的现象。

2.5 讨 论

近年来,第一性原理计算已被广泛应用于金属/金刚石界面的研究。Han等^[11]系统研究了多种合金元素(Ti、Zr、Cr、Mo、W等)对Cu/diamond(111)界面的影响,发现Cr是有效的强化元素,但其研究集中于单一掺杂浓度,未探讨浓度梯度效应。Gu等^[12]深入分析了diamond(001)/Cr₃C₂(001)界面的成键本质,揭示了Cr-C键的强杂化特性,但其研究关注的是碳化物/金刚石界面,而非金属/金刚石界面中低浓度Cr掺杂的调控作用。Zhu等^[7]通过计算与实验结合,系统研究了Al/diamond界面的本征特性,但未涉及过渡金属掺杂的影响。

本研究系统对比了Cr掺杂对三种金属基底(Al、Cu、Ag)分别与金刚石界面的结合性能。首次引入浓度梯度(12.5%~62.5%)作为关键变量,这一方法为实验上优化掺杂浓度提供了理论依据,建立了电子结构特征→界面结合强度→浓度依赖性的完整构效关系。

3 结 论

本研究采用第一性原理计算方法,探究了Cr掺杂(12.5%~62.5%)对Al、Cu、Ag与金刚石界面结合性能的影响,主要结论如下:

1)Cr掺杂可显著提升Cu/diamond和Ag/diamond界面的结合强度,黏附功随Cr浓度升高而增加。62.5%掺杂浓度时,Cu和Ag体系的黏附功分别达到0.265 J/m²和0.254 J/m²;而Al/diamond界面因本征Al-C键合较强,Cr掺杂对黏附功的提升效果有限。

2)差分电荷密度分析表明,Cu和Ag体系中Cr掺杂促进了界面电子富集,电子从Cr向C原子转移,形成稳定的极性共价键;Al体系因电子结构趋于饱和,Cr掺杂的电子调制作用较弱。

3)态密度分析证实,Cr的3d轨道与C的2p轨道在费米能级附近发生有效杂化,形成Cr-C共价键。这种轨道杂化在Cu和Ag体系中更为显著,且随Cr浓度升高而增强,从电子结构层面解释了界面强化的微观机制。

4)本研究明确了Cr掺杂的界面强化机制及其金属基底依赖性,为金属/金刚石复合材料的界面优化设计提供了理论依据,对该材料在热管理、电子器件封装等领域的应用具有指导意义。

参考文献:

- [1] 陈冰威,韩金江,余威,等. 金刚石表面改性及基体合金化对金刚石/铜复合材料导热性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 2022, 40(3): 258-266.
- [2] 庞兴志,覃伟沛,李安敏,等. Nb元素对铜-金刚石复合材料界面改性的研究[J]. 有色金属工程, 2024, 14(8): 1-8.
- [3] 王宛玉,王虎,郭慧稳,等. 微量Ag元素对Cu-Ag合金抗软化性能的影响及机理分析[J]. 铜业工程, 2025(5): 42-51.
- [4] Cao Y X, Wu M, Fang Y, et al. The effects of alloying elements on the bonding strength of diamond/carbide/Cu interface based on first-principles calculations[J]. Physica Status Solidi (b), 2023, 260(9): 2300059.
- [5] Bai G Z, Wang L H, Zhang Y J, et al. Tailoring interface structure and enhancing thermal conductivity of Cu/diamond composites by alloying boron to the Cu matrix[J]. Materials Characterization, 2019, 152: 265-275.
- [6] Liu Z J, Zheng S X, Lu Z B, et al. Adhesive transfer at copper/diamond interface and adhesion reduction mechanism with fluorine passivation: a first-principles study[J]. Carbon, 2018, 127: 548-556.
- [7] Zhu P, Zhang Q, Xia Y X, et al. Unveiling the interface characteristics of diamond/Al interface: First-principles calculations and experiments[J]. Applied Surface Science, 2025, 685: 161969.
- [8] 张永杰,董应虎,张瑞卿,等. 金刚石/铜复合材料导热性能的数值模拟[J]. 材料热处理学报, 2018, 39(6): 110-117.
- [9] Jhong Y S, Hsieh M C, Lin S J. Effect of Ag/Cu matrix composition on thermal properties of diamond/Ag/Cu-Ti composites fabricated by pressureless sintering[J]. Materials Letters, 2019, 254: 316-319.

- [10] Liu X Y, Wang L H, Zhang Y J, et al. Microstructural evolution of sandwiched Cr interlayer in Cu/Cr/diamond subjected to heat treatment [J]. *Thin Solid Films*, 2021, 736: 138911.
- [11] Han J, Yang X, Ren Y, et al. Effects of alloying elements on diamond/Cu interface properties based on first-principles calculations [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2023, 35(11): 115001.
- [12] Gu K X, Pang M J, Zhan Y Z. Insight into interfacial structure and bonding nature of diamond(001)/Cr₃C₂(001) interface [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 770: 82-89.
- [13] Wu Z G, Cohen R E. More accurate generalized gradient approximation for solids [J]. *Physical Review B*, 2005, 73(23): 235116.
- [14] Xie H N, Chen Y T, Zhang T B, et al. Adhesion, bonding and mechanical properties of Mo doped diamond/Al(Cu) interfaces: a first principles study [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146817.
- [15] Zhang H L, Qi Y X, Li J W, et al. Effect of Zr content on mechanical properties of diamond/Cu-Zr composites produced by gas pressure infiltration [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, 27(2): 714-720.
- [16] Keal T W, Tozer D J. A semiempirical generalized gradient approximation exchange-correlation functional [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 121(12): 5654-5660.
- [17] Stachiotti M G. First-principles study of the adsorption of NH₃ on Ag surfaces [J]. *Physical Review B*, 2009, 79(11): 115405.
- [18] 周鹏力, 郑树凯, 田言, 等. Al-N共掺杂3C-SiC介电性质的第一性原理计算 [J]. *物理学报*, 2014, 63(5): 053102.
- [19] 汪志刚, 陈杰, 文玉华. Al单晶的结合能和晶格常数的第一性原理计算研究 [J]. *乐山师范学院学报*, 2008, 23(5): 30-31.
- [20] Wu Z X, Pang M J, Zhan Y Z, et al. The bonding characteristics of the Cu(111)/WC(0001) interface: an insight from first-principle calculations [J]. *Vacuum*, 2021, 191: 110218.
- [21] Zhang J H, Wang A Q, Liang T T, et al. The prediction of Al₂Cu/Cu interfacial structure and properties: a first-principles study [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2023, 661: 414931.
- [22] Otte H M. Lattice parameter determinations with an X-ray spectrogoniometer by the Debye-scherrer method and the effect of specimen condition [J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(8): 1536-1546.
- [23] 孙士阳, 钱远近, 黄胜保, 等. TiN(100)/Al(100)界面性质和电子结构的第一性原理计算 [J]. *功能材料与器件学报*, 2024, 30(5): 254-266.
- [24] Yadav S K, Ramprasad R, Wang J, et al. First-principles study of Cu/TiN and Al/TiN interfaces: weak versus strong interfaces [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2014, 22(3): 035020.
- [25] 李爱侠, 孙大明, 孙兆奇, 等. 薄膜厚度对Ag-MgF₂金属陶瓷薄膜内应力的影响 [J]. *真空与低温*, 2002, 8(3): 177-182.
- [26] 韩金江, 陈冰威, 路朋献, 等. 金刚石/铜(银、碳化钛)界面性质的第一性原理计算 [J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2022, 42(5): 535-542.
- [27] 张颖, 吕广宏, 邓胜华, 等. Al晶界的第一性原理拉伸试验 [J]. *物理学报*, 2006, 55(6): 2901-2907.
- [28] Ownby P D, Yang X, Liu J. Calculated X-ray diffraction data for diamond polytypes [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, 75(7): 1876-1883.
- [29] Yamanaka T, Morimoto S, Kanda H. Influence of the isotope ratio on the lattice constant of diamond [J]. *Physical Review B*, 1994, 49(14): 9341-9343.
- [30] Qiu W Q, Liu Z W, He L X, et al. Improved interfacial adhesion between diamond film and copper substrate using a Cu(Cr)-diamond composite interlayer [J]. *Materials Letters*, 2012, 81: 155-157.

First-principle Study of Cr Doping on Cu/Al/Ag-diamond Interface

Ma Rui¹, Sun Jingjing¹, Li Wenna¹, Li Lin¹, Li Meng¹, Huang Hai²

(1. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China; 2. Department of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Metal/diamond composites with excellent thermal and mechanical properties are promising materials for thermal management applications, but the weak interfacial bonding between metals and diamond restricts industrialization processing. In this study, first-principle calculations based on density functional theory were employed, focusing on the (111) planes of three face-centered cubic (FCC) metals (Al, Cu, and Ag) and the (111) plane of diamond. A series of Cr-doped interface models with a concentration gradient of 12.5%~62.5% were constructed to systematically investigate the regulatory effect of Cr doping on interfacial bonding performance. Combined with calculations of surface relaxation, surface energy, and interfacial adhesion work, as well as analyses of charge density difference and partial density of states (PDOS), the microscopic mechanism of interfacial strengthening was revealed. Results showed that Cr doping exhibited a significant strengthening effect on Cu/diamond and Ag/diamond interfaces: adhesion work presented a distinct increasing trend with the rise of doping concentration, reaching 0.265 J/m² and 0.254 J/m², respectively, at a concentration of 62.5%, both significantly higher than those at 12.5% concentration. In contrast, due to the strong intrinsic Al-C polar covalent bonds and saturated electronic structure at the Al/diamond interface, Cr doping only slightly improved adhesion work to 0.293 J/m², showing low sensitivity to concentration changes. Analysis of interfacial electronic structure confirmed that introduction of Cr can form stable Cr-C covalent bonds through strong hybridization between Cr-3d orbit and C-2p orbit, thereby reconstructing interfacial electronic structure. However, Al formed saturated covalent bonds with C, making it difficult for Cr to participate in effective hybridization. This study provided an important theoretical basis for optimization interfacial design of metal/diamond composite materials and offered guiding significance for promoting their applications in fields such as thermal management.

Key words: interfacial strengthening; metal-diamond interface; chromium doping; charge density difference and density of states; doping concentration; first-principle

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.03.010

引文格式: 马睿,孙静静,李文娜,李林,李梦,黄海. 铬掺杂对铜、铝、银与金刚石界面结合性能的影响: 第一性原理研究[J]. 铜业工程, 2026(3): 86-94.

Ma Rui, Sun Jingjing, Li Wenna, Li Lin, Li Meng, Huang Hai. First-principle study of Cr doping on Cu/Al/Ag-diamond interface [J]. Copper Engineering, 2026(3): 86-94.

投稿网址: www.tygc.net

微信公众号: jxtygc