

石墨烯缺陷对于石墨烯/铜复合界面结合能力的影响 第一性原理计算

丁 璨¹, 孙乾坤¹, 袁 召², 任思源¹

(1. 三峡大学电气与新能源学院, 宜昌 443002; 2. 华中科技大学电气与电子工程学院强电磁工程与新技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要:铜材料和铜基复合材料因其优良的性能在电力工业中得到了广泛的应用。石墨烯因其高导电性、高导热性和优良的机械性能,最近已成为改善铜基材料的热门选择。然而,在实际制备中,石墨烯容易出现缺陷。因此使用基于密度泛函理论的第一性原理计算来研究具有不同缺陷的铜/石墨烯复合材料。计算石墨烯缺陷和异质Cr原子对铜/石墨烯复合材料界面结合能力的协同效应。结果表明,引入缺陷后费米能级处的电子数量增多,键级增多,键能增强。此外,引入异质原子Cr增加了结合能的绝对值,提高了缺陷石墨烯/铜结构的稳定性并且使缺陷石墨烯/铜界面模型在费米能级处的电子数增多,提升了复合材料的导电性。

关键词:石墨烯/铜界面;第一原理;导电性;石墨烯缺陷;异质原子

文章编号:xxxx-xxxx(XXXX)XX-0001-13

First-Principles Calculations of The Effect of Graphene Defects on The Interfacial Bonding Ability of Graphene/Copper Composites

DING Can¹, SUN Qiankun¹, YUAN Zhao², REN Siyuan¹

(1. College of Electrical and New Energy, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Electromagnetic Engineering and Technology, School of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Copper materials and copper based composite materials are widely used in the power industry due to their excellent properties. Graphene has recently become a popular choice for improving copper based materials due to its high conductivity, high thermal conductivity, and excellent mechanical properties. However, in actual preparation, graphene is prone to defects. Therefore, first principles calculations based on density functional theory are used to study copper/graphene composites with different defects. Calculate the synergistic effect of graphene defects and heterogeneous Cr atoms on the interfacial bonding ability of copper/graphene composites. The results show that the introduction of defects leads to an increase in the number of electrons at the Fermi level, an increase in bond levels, and an enhancement in bond energy. In addition, the introduction of heterogeneous atom Cr increases the absolute value of the binding energy, improves the stability of the defective graphene/copper structure, and increases the number of electrons at the Fermi level of the defective graphene/copper interface model, thereby enhancing the conductivity of the composite material.

Key words: Graphene/copper interface; first principle; Conductivity; Graphene defects; Heterogeneous atom

0 引言

随着铜材料和铜基复合材料因其优异的性能在电力工业中广泛用作电接触材料,如高速铁路接触线、大型集成电路引线框架、高压断路器、真空开关等领域^[1-3]。电力工业的快速发展对导电材料提出了更高的要求,特别是在高效能、稳定性、长期可靠性以及环境适应性等方面,例如:高电压输电线路,电力变压器和开关设备,智能电网等相关领域。因此铜材料和铜基复合材料的性能提升已提上日程。石墨烯最近因其高导电性、高导热性和优异的机械性能而成为改善铜基材料的热门选择^[4]。但在实验制备的过程中,石墨烯会不可避免的引入缺陷。实验制备中常见的缺陷如 Stone-Wales(S-W)型缺陷,S-W缺陷可以看作石墨烯的一个C-C键旋转90°,这样原本的四个六元环便重构成两个五元环与两个七元环而并没有发生C原子的缺失。另外两种常见的石墨烯缺陷还有单空位型缺陷(S-V)与双空位型缺陷(D-V)。S-V缺陷为石墨烯缺失一个C原子形成,而D-V缺陷为石墨烯缺失两个相邻C原子形成。目前已有一些实验与理论证明缺陷石墨烯在与金属界面结合时会大大影响界面的结合性能,但对产生这种变化的微观机理、缺陷与异质原子的协同作

收稿日期:XXXX-XX-XX

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52177143)。

作者简介:丁璨(1982—),男,博士,讲师,主要从事高压开关电器的实验、仿真及理论计算。(E-mail:dingcan@ctgu.edu.cn);孙乾坤(2000—),男,硕士研究生,主要研究方向为电气工程新型材料。(E-mail:sunqiankun@ctgu.edu.cn)。

用方面还缺少一定的研究^[5-7]。而第一性原理计算可以从微观、介观和宏观角度研究材料的结合机制,并克服苛刻的实验条件和耗材的局限性。因此,本文使用第一性原理计算对石墨烯/铜复合材料进行研究^[8-10]。

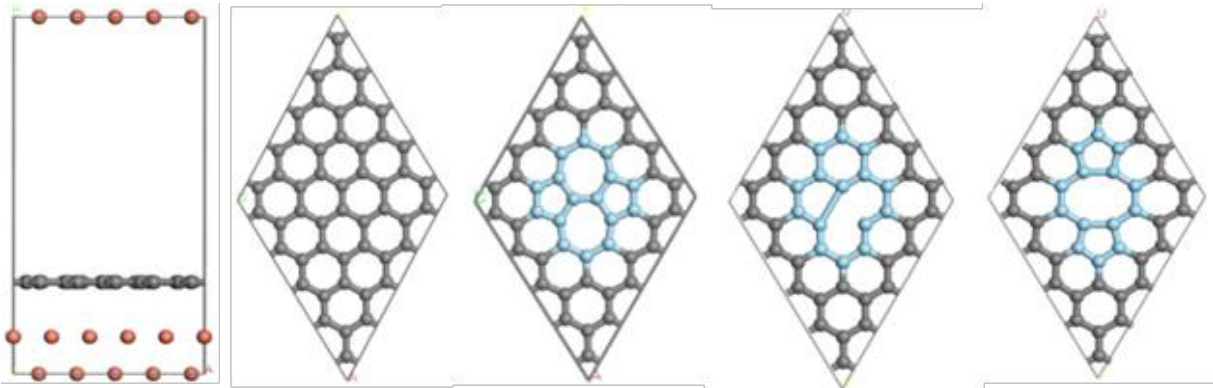
本文为了深入研究石墨烯缺陷在石墨烯/铜复合材料界面结合方面产生的影响,首先建立了洁净的石墨烯/铜界面模型作为对照,然后建立带有S-W、S-V与D-V三种缺陷的缺陷型石墨烯/铜界面模型,对四种模型进行优化与相关性能计算。通过几何结构分析与结合能计算讨论模型的稳定性,通过分离功的计算与界面距离的对比讨论界面黏合力的大小,通过态密度,差分电荷密度等电子结构分析进一步在微观层面上分析界面结合能力与界面导电性能的变化^[11-13]。最后又在缺陷界面模型的基础上掺入异质原子Cr,进一步研究了当缺陷与Cr协同作用下对于石墨烯/铜复合界面结合性能与电性能的影响^[14-16]。

1 模型的建立与计算参数的设置

首先进行石墨烯/铜表面模型的建立,对石墨烯(Gr)与铜原始晶胞进行结构的优化,然后使用工具CleaveSurface分别对石墨烯晶胞与铜晶胞进行切表面^[17-20]。以往学者进行的X射线衍射实验表明,Cu(111)、Gr(001)晶胞切面的原子阵列最为活跃,因此选择这两个表面进行切割^[21]。Cu的切割厚度为3,Gr切割厚度为1。使用Build Layer工具对切割好的Cu(111),Gr(00-1)表面进行表面模型的搭建,为了更好的消除周期性边界条件的影响并考虑模型大小所带来的计算量,本文所有模型使用5×5大小的石墨烯层与5×5的铜层进行匹配,同时为避免晶胞周期性带来的影响真空层一般设置为10Å至20Å之间,本文的真空层设置为15Å,综合考虑模型体系大小的需要与计算量,选择铜层的数量为两层。表面模型需要满足一定的晶格适配率,一般认为晶格适配率在5%以内是合适的,晶格适配公式如下:

$$\delta = \frac{(a_M - a_G)}{a_G} \quad (1)$$

其中 a_G 和 a_M 分别表示界面上的石墨烯和铜层的尺寸。在经过优化的铜层与清洁的C层(如图1(b))晶格失配率小于5%的基础上建立了包含50个C原子与50个Cu原子的清洁石墨烯/铜界面模型如图1中的(a)所示,此模型命名为Cu-G,作为本文的对照组。缺陷模型则是在Cu-G模型的基础上将清洁石墨烯层更改为各种缺陷层,这些缺陷层包括S-W、S-V和D-V缺陷如图1中的(c)、(d)、(e)所示。



注:(a) 石墨烯/铜模型 (b) 清洁C层 (c) S-W缺陷C层 (d) S-V缺陷C层 (e) D-V缺陷C层

图1 石墨烯/铜模型和四种C层

Fig. 1 Cu-G model and Four types of C-layers

本文中所有的第一性原理计算都是用基于密度函数理论(DFT)的CASTEP软件包进行的。交换相关函数采用GGA(PBE)近似处理,电子与离子的相互作用采用超软赝势处理。而对于截断能与K点的选择,在经过多次收敛性计算验证后,截止能量为450eV,K点网格被选为8×8×3。考虑到界面模型之间的范德华力,使用Grimme提出的DFT-D色散矫正方法考虑石墨烯和基体铜之间的范德华力,收敛标准是最大力为0.03eV/Å,最大应力小于0.03Gpa,最大位移小于0.001Å,总能量收敛为 1×10^{-5} eV/原子。在计算中,最外层的铜原子是固定的,其余的原子自由弛豫。

2 石墨烯缺陷对 Cu-G 界面结合性能与电性能的影响

2.1 稳定性与结合性能分析

首先对 Cu-G、S-W、S-V、D-V 进行几何优化以获得最稳定的界面构型,然后由结合能对四种模型进行稳定性分析,结合能公式为:

$$E_b = E_{G/M} - E_G - E_M \quad (2)$$

$$\epsilon_b = E_b / N \quad (3)$$

式中 E_b 表示界面结合能, $E_{G/M}$ 表示复合界面的能量, E_G 表示石墨烯层的能量, E_M 表示金属层的能量, E_b 的值小于 0 表示界面是稳定,且绝对值越大表示界面越稳定。 ϵ_b 表示界面与每个碳原子平均的界面结合能, N 表示界面原子个数。结合能的计算结果展示在表 1 中,由四种界面模型的结合能计算结果发现,四种界面模型结合能都为负值,这说明 Cu-G、S-W、S-V、D-V 这四种构型都是能量稳定的。其中无缺陷模型的结合能最小为 -20.31eV,这说明无缺陷模型是最稳定的存在。三种含石墨烯缺陷的界面模型结合能分别为 -18.66 eV、-17.53 eV、-17.2 eV,都略低于 Cu-G 模型,这说明在引入石墨烯缺陷之后,模型的能量稳定性略微下降,这可能是由于缺陷的引入使得体系中的原子势能增加。随后对四种模型进行了分离功的计算与界面距离的统计,分离功的公式为:

$$W_{sep} = (E_{slab}^C + E_{slab}^{Cu} - E_{total}) / A \quad (4)$$

公式中, W_{sep} 表示界面的分离功, E_{slab}^C 表示沿着界面分离后石墨烯层的能量,单位是 eV。 E_{slab}^{Cu} 表示沿着界面分离后 Cu 层的能量,单位是 eV。 E_{total} 表示界面模型的总能量,单位是 eV。 A 是界面的面积大小,单位为 \AA^2 。分离功的大小可以表示界面结合能力的强弱,其值越大,说明界面的结合能力越强。界面距离也可以表征结合能力,一般来说,结合能力越强的界面会拥有更小的界面距离。四种模型的分离功和界面距离展示在表 1 中。由表中数据可以看出,S-V 缺陷对界面键合的影响最为显著,S-V 模型具有最大的分离功为 3.86 J/m^2 ,其次是 D-V 缺陷与 S-W 缺陷,分别为 3.82 J/m^2 和 3.31 J/m^2 。所有含缺陷模型的分离功均高于清洁的石墨烯/铜模型,这说明石墨烯层中的缺陷的存在有利于增强铜基体与石墨烯之间的键合强度,提高 Cu 层与 C 层之间的结合能力。因此在石墨烯/铜复合材料中适当引入石墨烯空位有利于提升复合材料的结合性能,且几种缺陷中 S-V 缺陷对复合材料结合能力的提升效果最佳。

表 1 Cu-G、S-W、S-V、D-V 四种模型的结合能,分离功,界面距离参数

Table 1 Binding Energy, Separation Work and Interface Distance Parameters of Cu-G、S-W、S-V and D-V Models

模型	E_b/eV	ϵ_b/eV	$W_{sep}/\text{J/m}^2$	$d/\text{\AA}$
Cu-G	-20.310	-0.406	1.820	3.090
S-W	-18.660	-0.373	3.310	3.000
S-V	-17.530	-0.351	3.860	2.990
D-V	-17.20	-0.344	3.820	2.960

2.2 态密度

接下来分析了几种界面模型电子态密度,态密度反映了不同轨道的电子态,这与材料性质密切相关,也揭示了界面键合的微观本质。选择 Cu-G 界面作为对照组,Cu-G、S-W、S-V、D-V 四种模型的总态密度(TDOS)的对比展示在图 2。材料的电学性能与费米能级处的电子数量成正比,费米能级处的电子数量越多,说明材料的电接触性能越好。为了进一步展示费米能级(E_f)处的细节,对费米能级附近的态密度图进行放大后展示在图 2 中的小图中。从图 2 的总状态密度比较图可以看出,缺陷形成后几种缺陷模型在费米能级处的 TDOS 有不同程度的增加,S-W、S-V、D-V 的 TDOS 值分别为 18.3、23.3 与 21.9 electrons/eV,均高于 Cu-G 模型(15.3 electrons/eV),这一现象说明,当存在石墨烯缺陷时费米能级处 TDOS 值更高,费米能级处有更多的电子态,这意味着电子更容易在能级之间迁移,从而有更高的导电性。其中 S-V 缺陷 TDOS 值最大即导电性最好,其次是 D-V 缺陷,最后则是 S-W 缺陷。

为了进一步从微观机理上分析界面的键合,图 3 中的(a)、(b)、(c)、(d)给出了 Cu-G、S-W、S-V、D-V 的分

态密度(PDOS)图。从图3中可以看出,四种模型的总态密度图与各自的Cu原子的d轨道原子分态密度图相似,这说明石墨烯/铜界面模型的电子主要由Cu原子的d轨道提供。而石墨烯层中主要是C原子的p轨道提供了较多的电子。通过对比S-W、S-V、D-V与Cu-G的各轨道电子分布,发现当引入缺陷后,C原子的d轨道PDOS展宽,更多能级上出现了电子,尤其是S-V缺陷还在费米能级附近出现了部分弥散能级,而C原子的p轨道与Cu的s轨道上各个能级上的电子分布离域性增强,电子数目也出现了增加。尤其是在费米能级附近,含缺陷模型的电子数目明显高于不含缺陷的界面模型,其中电子数目增加最明显的是S-V模型,这与前面总态密度在费米能级处的表现相对应,缺陷的引入引起了各轨道电子数目与分布的变化,使得Cu层的s轨道、p轨道与d轨道跟石墨烯片层的s轨道与p轨道存在更多的重叠,这说明引入缺陷后,石墨烯层与铜层发生了更好的电子耦合,石墨烯层与铜层成键更多,键级更强,这种相互作用促进了石墨烯层与铜层的结合。

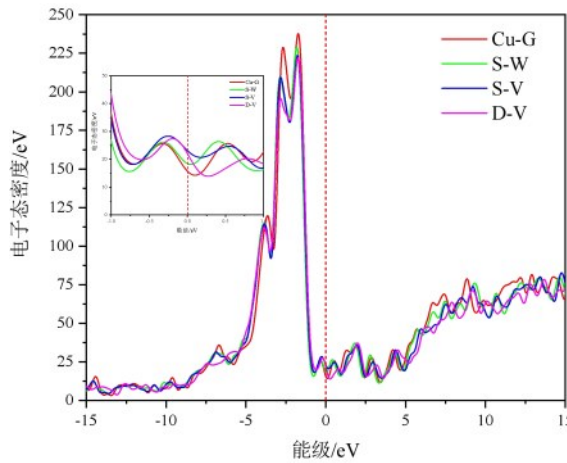
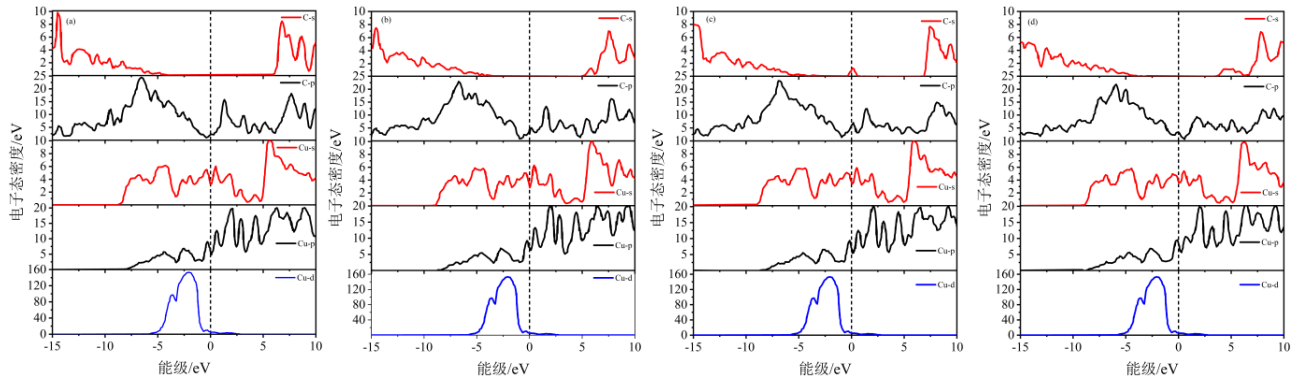


图2 Cu-G、S-W、S-V、D-V模型的总态密度对比图

Fig. 2 Comparison of Total Density of States for Cu-G, S-W, S-V, and D-V Models



注: (a) Cu-G分态密度 (b) S-W分态密度 (c) S-V分态密度 (d) D-V分态密度

图3 Cu-G、S-W、S-V和D-V的分态密度图

Fig. 3 Partial Density of States of Cu-G, S-W, S-V and D-V

2.3 差分电荷密度

为了进一步了解界面模型的电荷作用机理,计算了四种模型的差分电荷密度,差分电荷密度的公式为:

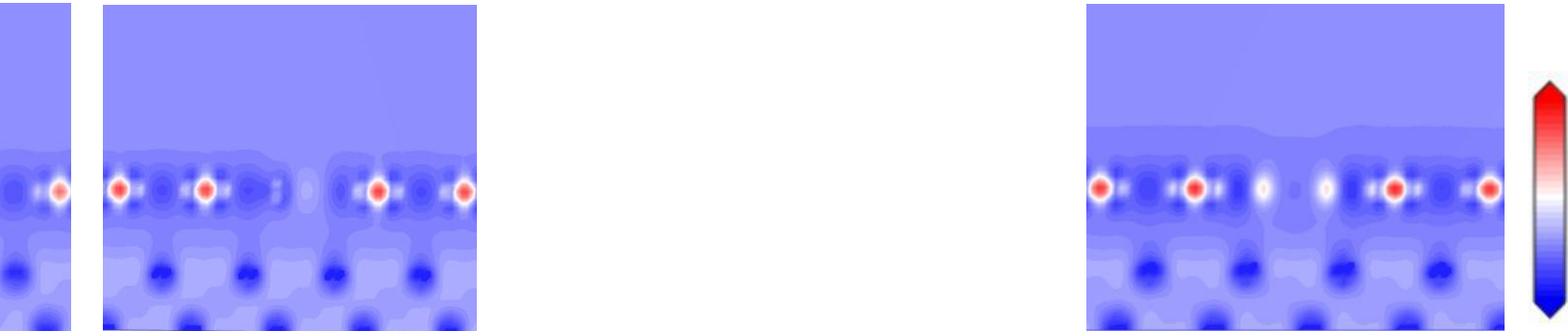
$$\Delta\rho = \rho_{Gr/Cu} - \rho_{Gr} - \rho_{Cu} \tag{5}$$

其中, $\rho_{Gr/Cu}$ 、 ρ_{Cu} 和 ρ_{Gr} 分别表示石墨烯/铜平衡构型、铜层和石墨烯层的电荷密度,计算 ρ_{Cu} 和 ρ_{Gr} 时保持石墨烯层与铜层的原子位置和界面模型的原子位置完全一致。将四个模型计算结果的纵向切面展示在图4中,由图中的ColorMap标尺可以看出图中的红色代表电子聚集,蓝色表示电子耗散,图4中的(a)表示Cu-G的差分电荷密度,图中上面一层C原子的横向电荷呈红色而纵向电荷呈蓝色,下方的Cu原子周围电荷呈蓝色,

这说明 C 原子呈现得到电子而 Cu 原子呈现失去电子的状态,图中 C 层与 Cu 层电荷转移较少,因此颜色较浅,C 层与 Cu 层之间的电荷密度交叠较少,且图中电荷转移分布比较均匀。图 4 中的(b)表示 S-W 的差分电荷密度,图中上面一层 C 原子的横向电荷呈红色而纵向电荷呈蓝色,下方的 Cu 原子周围电荷呈蓝色,这说明 S-W 与 Cu-G 一样都是 C 原子呈现得到电子而 Cu 原子呈现失去电子的状态,不同的是,在 S-W 缺陷的中心处出现了明显的亮红色区域,这说明缺陷中心的电子转移增加了,缺陷中心与周围电子的颜色出现了明显的差异,说明电子不再像之前一样均匀分布,这可能是由于缺陷的出现改变了 C 层与 Cu 层之间的电荷转移与电子的分布。并且 C 层与 Cu 层之间的电荷密度交叠增多,颜色变深,Cu 层处的电荷密度图也变得更蓝,这也进一步说明了缺陷增强了石墨铜界面之间的电子传输效应。图 4 中的(c)表示 S-V 的差分电荷密度,图中 C 层的横向电荷呈红色而纵向电荷呈蓝色,Cu 层周围电荷呈蓝色,这说明 S-V 也是 C 原子呈现得到电子而 Cu 原子呈现失去电子的状态,在 S-V 缺陷周围电子也出现了电子的重新排布,与缺陷的变化相对应。邻近缺陷的 C 原子周围更红,且 C 层与 Cu 层之间的电荷密度较 Cu-G 交叠增多,颜色变深,Cu 层处的电荷密度图也变得更蓝。图 4 中的(d)表示 D-V 的差分电荷密度,图中的 C 层与 Cu 层呈现的得失电子状态与之前的三者一致,在 D-V 缺陷周围电子随着缺陷处的变化重新分布。邻近缺陷的 C 原子与稍远的 C 原子周围电荷分布呈现一定的参差,C 层与 Cu 层之间的电荷密度较 Cu-G 交叠增多,颜色变深,Cu 层处的电荷密度图也变得更蓝。为了方便观察 C 层缺陷处的电荷密度变化,本文还给出了 C 层横切面处的电荷密度图展示在图 5 中,(a)、(b)、(c)、(d)分别表示 Cu-G、S W、S-V、D-V 的电荷密度图,可以发现图中的电荷密度变化与图 4 也一一对应。引入缺陷前,电荷密度分布较为均匀,颜色稍浅,在引入缺陷后,图中的红色区域变得深浅不一,其中 S-W 与 D-V 的不均匀更加明显,但总的来看引入缺陷后,红色

区域颜色加深,这些都说明了石墨烯缺陷引起了电子的重新排布与电子转移量的增多,增强了石墨烯/铜界面之间的电子耦合。

(a) Cu-G 差分电荷密度图纵切面 (b) S-W 差分电荷密度图纵切面 (c) S-V 差分电荷密度图纵切面



(d) D-V 差分电荷密度图纵切面

图 4 Cu-G、S-W、S-V 和 D-V 的差分电荷密度图纵切面

Fig. 4 Longitudinal section of differential charge density of Cu-G, S-W, S-V and D-V

2.4 布局分析

电子态密度与差分电荷密度分析方法仅对石墨烯/铜界面的电子结构进行了定性的分析,而对电子结构的定量化描述不是很强。为了进一步对界面的电子结构进行定量化描述,本文还计算出了 Mulliken 布居, Mulliken 布居表示电子在各原子轨道上的分布,通过分析布居数可以了解原子间的电荷转移量。Cu-G、S-W、S-V、D-V 计算结果的列于表 2 中,表中所有数据为取平均值之后的结果。由于 Cu 部分得电子,部分失电子,所以表中用 Cu⁺表示失去电子的部分铜原子,Cu⁻表示得到电子的部分铜原子。从表中可以看出几种界面模型中 C 原子与部分 Cu 原子表现为得电子,部分 Cu 原子表现为失电子,这与前面差分电荷密度的计算结果一致。由表中数据发现,在引入缺陷后,平均每个 C 原子与 Cu 原子的得失电子数增多,Cu-G 平均每个 C 原子得到 0.05e 电荷,而 S-W、S-V、D-V 分别变为 0.052e、0.062e、0.055e 电荷,C 原子主要是 s 轨道与 p 轨道提供电子,三种带缺陷模型中 S-V 模型的电荷转移变化量最大这与前面分态密度的计算结果一致。Cu 原子总体上表现为失电子,失电子的部分变化不大,数值也较小。Cu-G 平均每个 Cu 原子失去 0.05e 电荷,而 S-W、S-V、D-V 分别变为 0.152e、0.165e、0.159 e 电荷,Cu 原子主要是 d 轨道作主要的电子贡献,s 轨道与 p 轨道也有部分电子的变化。引入缺陷后石墨烯中的每个 C 原子从附近的 Cu 层得到更多的电子,尤其是在 S-V 模型中。上述关于电荷转移的定量分析说明,缺陷增加了层间相互作用。电荷转移量的增加不仅对应着界面键合强度的提高,界面更加稳定与电气性能更强,也表明了 C 层与 Cu 层之间充满了自由电子,可以促进电子耦合,改善电子输运性质。

3 缺陷与异质原子对 Cu-G 界面的协同作用

3.1 稳定性能与结合性能分析

本文还研究了在含有石墨烯缺陷的石墨烯/铜界面模型中掺入异质原子对界面模型的结合性能产生的影响,经相关资料了解 Cr 有利于黏合石墨烯/铜界面,所以在 S-W、S-V、D-V 模型的基础上,在铜层中掺入 Cr

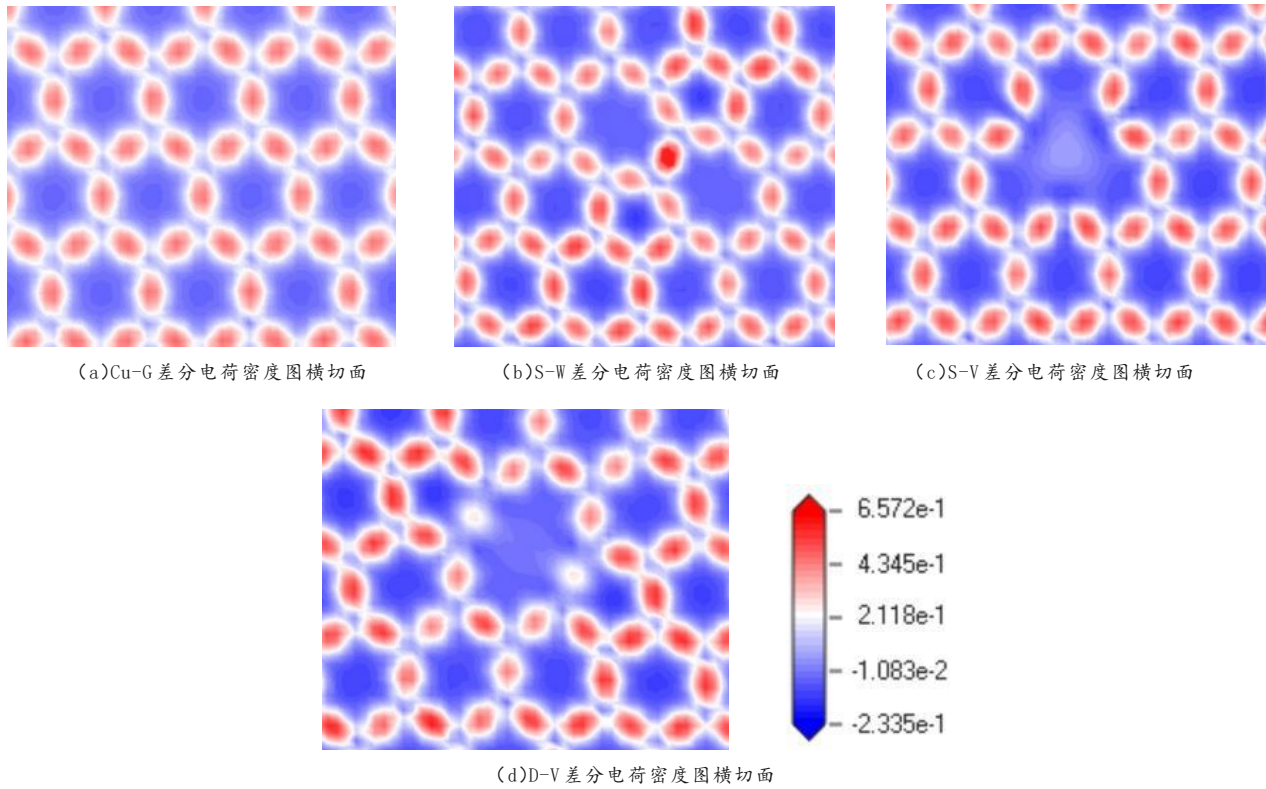


图 5 Cu-G、S-W、S-V 和 D-V 的差分电荷密度图横切面

Fig. 5 Cross section of differential charge density of Cu-G、S-W、S-V and D-V

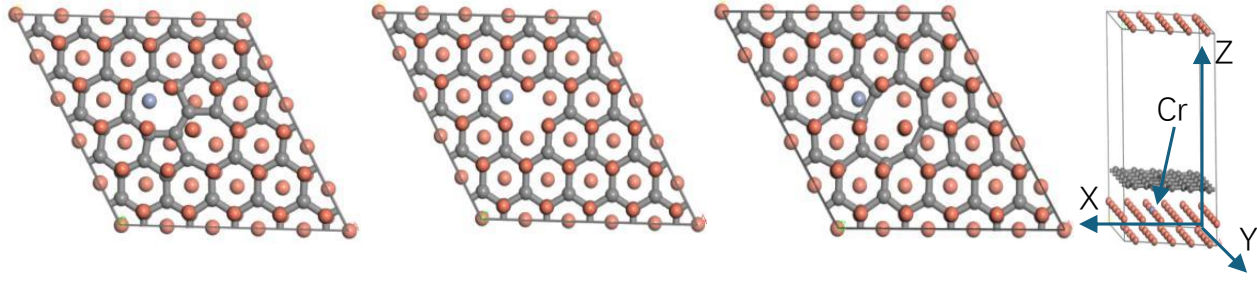
表 2 Cu-G、S-W、S-V 和 D-V 电荷布局

Table 2 . Charge population of Cu-G、S-W、S-V and D-V

模型	元素	s 轨道	p 轨道	d 轨道	总数	电荷/e
Cu-G	C	1.080	2.970	0.000	4.050	-0.050
	Cu+	0.630	0.460	9.760	10.850	0.150
	Cu-	0.770	0.520	9.760	11.050	-0.050
S-W	C	1.080	2.973	0.000	4.052	-0.052
	Cu+	0.631	0.460	9.760	10.848	0.152
	Cu-	0.770	0.510	9.760	11.050	-0.050
S-V	C	1.090	2.971	0.000	4.0619	-0.062
	Cu+	0.630	0.451	9.750	10.835	0.165
	Cu-	0.780	0.511	9.760	11.050	-0.050
D-V	C	1.083	2.972	0.000	4.055	-0.055
	Cu+	0.626	0.454	9.760	10.843	0.159
	Cu-	0.770	0.510	9.760	11.050	-0.050

原子并分别命名为SW-Cr、SV-Cr、DV-Cr,Cr原子的掺入位置如图6中的(d)所示,其中SW-Cr、SV-Cr、DV-Cr的俯视图分别由(a),(b),(c)表示。首先对SW-Cr、SV-Cr、DV-Cr进行几何优化以获得最稳定的界面构型,然后对三种模型计算结合能进行稳定性相关,结合能的计算结果展示在表3中,由三种界面模型的计算结果发现,三种界面模型结合能都为负值,这说明SW-Cr、SV-Cr、DV-Cr三种构型能量都稳定。石墨烯缺陷的界面模型结合能分别为37.70eV、41.16eV、41.09eV,这说明在引入Cr原子之后,模型的能量稳定性增加。

随后对三种模型进行了分离功的计算与界面距离的统计,结果展示在表3中,三种模型在铜层中掺入Cr



注: (a) SW-Cr俯视图 (b) SV-Cr俯视图 (c) DV-Cr俯视图 (d) Cr掺杂点位示意图

图6 SW-Cr、SV-Cr和DV-Cr模型的俯视图以及Cr掺杂点位示意图

Fig. 6 Top view of models SW-Cr SV-Cr and DV-Cr and Schematic diagram of Cr doping points

表3 SW-Cr、SV-Cr、DV-Cr模型的结合能、分离功、界面距离参数

Table 3 . Binding energy, separation work and interface distance parameters of SW-Cr, SV-Cr and DV-Cr models

模型	E_b/eV	ϵ_b/eV	$W_{sep}/\text{J/m}^2$	$d/\text{\AA}$
SW-Cr	-37.700	-0.754	4.220	2.980
SV-Cr	-41.160	-0.823	4.650	2.870
DV-Cr	-41.090	-0.822	4.590	2.880

原子后,分离功进一步增强,这与前面异质原子对界面结合的作用类似。掺入Cr原子后,SW-Cr分离功提升约1.27倍,而SV-Cr、DV-Cr三种构型分离功提升约1.20倍。所以Cr原子对S-W模型结合能力的提升效果最好。另外,SW-Cr、SV-Cr、DV-Cr模型的界面距离进一步减小至2.89Å、2.88Å、2.87Å。结合分离功与界面距离数据,三种模型界面结合强度从高到低为SV-Cr、DV-Cr、SW-Cr。以上分析说明Cr原子与石墨烯缺陷的协同作用对提升石墨烯/铜界面结合能力是有利的。因此在石墨烯/铜复合材料中适当引入石墨烯空位与异质原子有利于提升复合材料的结合性能。

3.2 态密度

通过以上计算结果发现,掺杂原子与石墨烯缺陷共同作用时也会对界面的结合产生促进的作用,并且促进效果高于仅对石墨烯层引入缺陷时。为了进一步从电子结构方面认识异质原子与石墨烯缺陷协同作用对界面结合产生的影响,计算并整合了SW-Cr、SV-Cr、DV-Cr的总态密度展示在图7中。图7中的(a)图展示了Cu-G、S-W、SW-Cr的总态密度对比图,从图中可以看到随着石墨烯S-W型缺陷与Cr的引入,S-W、SW-Cr态密度图的分布离域性逐渐增强,在费米能级处的总态密度有不同程度的增加,Cu-G、S-W、SW-Cr的TDOS值分别为15.3、18.3与26.1electrons/eV,这说明随着S-W型缺陷与Cr原子的引入,界面处成键的原子增多,键级更强,因而增强了界面的结合性能与导电性能。图7中的(b)图展示了Cu-G、S-V、SV-Cr的总态密度对比图,从图中可以看到随着石墨烯S-V缺陷与Cr的引入,S-V、SV-Cr在费米能级处的总态密度也逐渐增加,S-V、SV-Cr的TDOS值分别提高到23.3与29.4electrons/eV,这说明随着S-V型缺陷与Cr原子的引入也导致了复合材料的电子耦合的增强,结合力的增加。图7中的(c)图展示了Cu-G、D-V、DV-Cr的总态密度对比图,从图中可以看到随着石墨烯D-V缺陷与Cr的引入,D-V、DV-Cr在费米能级处的TDOS值分别增加到21.9与25.1electrons/eV,但增加效果没有前两种模型明显。由数据,加入Cr后,石墨烯缺陷增强了石墨烯/铜界面结合能力,使得铜层与石墨烯层之间交换更多的电子,形成更多键级,从而增强了界面之间的电子耦合。三种模型中,Cr原子与S-W型缺陷的协同作用最好,在费米能级处的数值增加最多,与S-V、D-V缺陷的协同作用效果依次降低。

(a) SW-Cr总态密度 (b) SV-Cr总态密度 (c) DV-Cr总态密度

为了进一步从微观机理上分析Cr原子的掺入对界面的键合的影响,图8给出了SW-Cr、SV-Cr、DV-Cr的分波态密度对比图,图(a)表示SW-Cr的分态密度图,从图中可以看出对比之前未掺入Cr原子时的分态密度图,图中出现了新的原子轨道,Cr原子主要是d轨道提供电子,并且电子主要分布在费米能级附近,对复合材

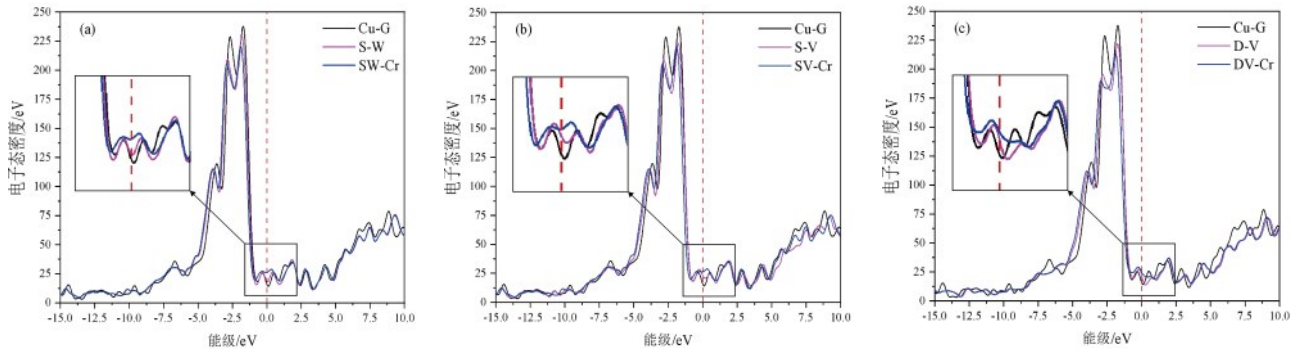
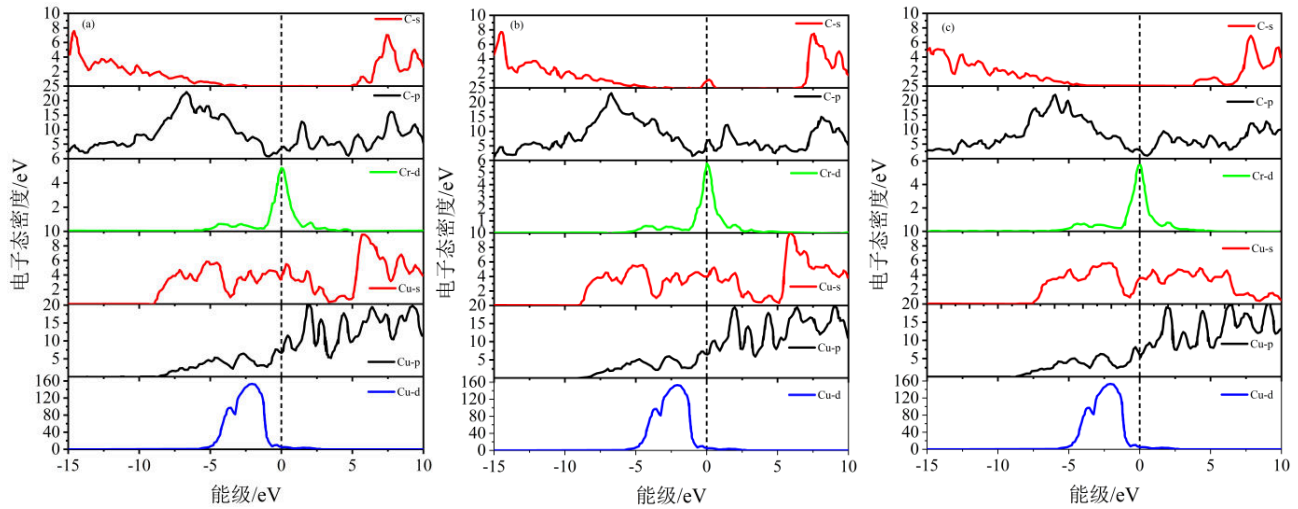


图 7 SW-Cr、SV-Cr 和 DV-Cr 总态密度图

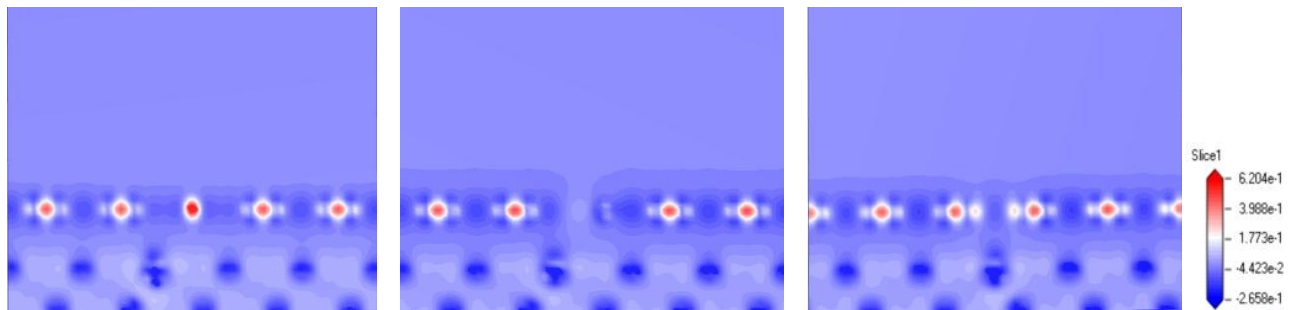
Fig. 7 Total Density of States of SW-Cr,SV-Cr and DV-Cr



注: (a) SW-Cr 分态密度 (b) SV-Cr 分态密度 (c) DV-Cr 分态密度

图 8 SW-Cr、SV-Cr 和 DV-Cr 分态密度图

Fig. 8 Partial Density of States of SW-Cr,SV-Cr and DV-Cr



注: (a) SW-Cr 差分态密度 (b) SV-Cr 差分态密度 (c) DV-Cr 差分态密度

图 9 SW-Cr、SV-Cr 和 DV-Cr 差分态密度图

Fig. 9 Differential density of SW-Cr,SV-Cr and DV-Cr

料的导电性起较大的作用。图中,Cr原子的d轨道与C的p轨道存在着大量的重叠,说明Cr与C层存在着较强的键合作用。同时Cr原子的d轨道与Cu的s、p轨道也存在着大量的重叠,说明Cr与Cu层也存在着强相互作用,并且C层的p轨道与Cu的s、p轨道的电子数目也出现了增多,这也是SW-Cr总态密度在费米能级处增大的原因。图(b)表示SV-Cr的分态密度图,可以看出SV-Cr模型中Cr的d轨道与SW-Cr相比在费米能级处出现了更多的电子,这可能是SV-Cr在费米能级处总态密度最大的原因。由于SV-Cr的C层在费米能级附近出现了部分能级,所以Cr原子的d轨道与C的s轨道存在部分重叠,与C层的p轨道、Cu的s、p轨道也存

在着大量的重叠,说明 Cr 与 C 层和 Cu 层都存在强相互作用。图(c)表示 DV-Cr 的分态密度图,可以看出 DV-Cr 模型中 Cr 的 d 轨道在费米能级处的电子数量介于 SW-Cr 与 SV-Cr 之间,Cr 原子的 d 轨道与 C 的 p 轨道、Cu 的 s、p 轨道也存在着大量的重叠,这些都说明,加入 Cr 原子之后促进了石墨烯/铜界面产生键合作用,使得界面之间键级增多,键能增强,进一步促进了石墨烯缺陷在石墨烯/铜界面结合方面的增强作用。

3.3 差分电荷密度和布局分析

为了进一步定性分析界面模型层间电荷的转移情况,本文还计算了 SW-Cr、SV-Cr、DV-Cr 的差分电荷密度图,将三个模型计算结果的纵向切面展示在图 9 中,图 9 中的(a)表示 SW-Cr 的差分电荷密度图纵切面,图中上面一层 C 原子的横向电荷呈红色而纵向电荷呈蓝色,下方的 Cu 原子与 Cr 原子周围电荷呈蓝色,这说明 SW-Cr 模型中 C 原子呈现得到电子而 Cu 与 Cr 原子呈现失去电子的状态,石墨烯层的缺陷中心出现亮红色,与周围碳原子的红色有着明显的色差,这是由于石墨烯缺陷引起了 C 原子周围电子的重新分布,这与 S-W 特点一致。而不同于 S-W 模型的是,在 Cr 原子处出现了明显的亮蓝色,说明电子在 Cr 原子处出现了更多的聚集,并且 Cr 原子处的向 C 层之间的交叠区域蓝色加深,出现了弥散亮蓝色点,这说明 Cr 原子与 C 层之间的电荷转移增多,键合增强。图 9 中的(b)、(c)表示 SV-Cr、DV-Cr 的差分电荷密度图纵切面,SV-Cr、DV-Cr 模型中依然是 C 原子呈现得到电子而 Cu 与 Cr 原子呈现失去电子的状态。SV-Cr、DV-Cr 模型石墨烯层的差分电荷密度分布与 S-V、D-V 模型的分布类似,而不同于 S-V、D-V 模型的是在 Cr 原子处出现了明显的亮蓝色,明显比周围 Cu 原子的蓝色更深,说明电子在 Cr 原子处出现了更多耗散。并且 SV-Cr、DV-Cr 模型 Cr 原子处的差分电荷密度的蓝色比 SW-Cr 处的蓝色更深,说明 SV-Cr、DV-Cr 中 Cr 原子耗散电荷数量更多。SV-Cr、DV-Cr 模型与 C 层之间的交叠区域蓝色加深,出现了弥散亮蓝色点,这说明 Cr 原子向 C 层之间的转移了更多的电荷,使得界面之间结合能增强。这些可能是由于石墨烯/铜界面之间的界面距离减小,使得界面之间的相互作用增加,改善了界面之间的电子运输,增强了石墨烯层与铜层之间的电荷转移。

为了定量的分析缺陷与 Cr 原子协同作用时界面模型的电荷转移情况,本文还计算出了 SW-Cr、SV-Cr、DV-Cr 的电荷布局列于表 4 中。表中所有数据为取平均值之后的结果。从表中可以看出几种界面模型中 C 原子与部分 Cu 原子表现为得电子,部分 Cu 原子与 Cr 原子表现为失电子,这与前面差分电荷密度的计算结果一致。由表中数据发现,S-W 模型在引入 Cr 原子后,每个 C 原子上得电荷数增加 $0.001e$,变化主要发生在 C 原子的 p 轨道上。另外部分失电子的 Cu 原子的 d 轨道失去更多电子,s 轨道与 p 轨道失电子数减少,部分得电子的 Cu 原子的 p 轨道得到更多电子,s 轨道与 p 轨道得电子数减少,Cr 单个原子贡献电荷 $0.42e$,总电荷转移数量较 S-W 模型增多,说明 Cr 引入后与石墨烯协同作用有利于界面模型的电子传输。S-V 模型在引入 Cr 原子后,每个 C 原子上得电荷数增加 $0.001e$,变化主要发生在 C 原子的 p 轨道上。另外部分失电子的 Cu 原子同样是 d 轨道失去更多电子,s 轨道与 p 轨道失电子数减少,而部分得电子的 Cu 原子的 p 轨道得电子数增加,承担主要的电子变化,s 轨道与 d 轨道得电子数变化不是很大,Cr 单个原子贡献电荷 $0.44e$,总转移电荷数较 S-V 增多。D-V 模型在引入 Cr 原子后,每个 C 原子上得电荷数也增加 $0.001e$,变化主要发生在 C 原子的 p 轨道上。部分失电子的 Cu 原子 p 轨道、d 轨道失电子数减少,而部分得电子的 Cu 原子的 s、p 轨道得电子数增加,d 轨道得电子数变化不是很大,Cr 单个原子贡献电荷 $0.43e$,总转移电荷数较 D-V 增多。三个模型在引入 Cr 原子后界面之间的电子耦合都增多,上述关于电荷转移的定量分析说明,Cr 原子与石墨烯缺陷协同作用增加了层间相互作用。电荷转移量的增加不仅对应着界面键合强度的提高,界面更加稳定与电气性能更强,也表明了 C 层与 Cu 层之间充满了自由电子,可以促进界面之间的电子耦合,改善电子输运性质。

4 结论

(1)含缺陷石墨烯/铜界面模型具有一定的结构稳定性,引入缺陷后相比于清洁的石墨烯/铜模型稳定性略微下降,但是缺陷的加入能够增加石墨烯/铜复合材料的分离功,减小界面距离,缺陷模型的结合强度呈 $S-V > D-V > S-W$ 的趋势增大。

(2)态密度的计算结果说明,石墨烯的三种缺陷 S-W、S-V、D-V 引入后,费米能级处的电子数量增多,键级增多,键能增强。差分电荷密度与电荷布局的计算结果也说明含缺陷模型的电荷转移增强,这说明石墨

表 4 SW-Cr、SV-Cr 和 DV-Cr 电荷布局

Table 4 . Charge population of SW- Cr,SV- Cr and DV- Cr

模型	元素	s 轨道	p 轨道	d 轨道	总数	电荷/e
SW-Cr	C	1.080	2.974	0.000	4.053	-0.053
	Cu+	0.636	0.472	9.749	10.857	0.143
	Cu-	0.769	0.521	9.757	11.047	-0.047
	Cr	2.480	5.990	5.110	13.580	0.420
SV-Cr	C	1.092	2.971	0.000	4.063	-0.063
	Cu+	0.631	0.463	9.740	10.841	0.159
	Cu-	0.779	0.518	9.760	11.050	-0.050
	Cr	2.480	5.980	5.090	13.560	0.440
DV-Cr	C	1.080	2.976	0.000	4.056	-0.056
	Cu+	0.626	0.458	9.762	10.848	0.152
	Cu-	0.771	0.506	9.760	11.050	-0.050
	Cr	2.480	5.990	5.100	13.570	0.430

烯缺陷的引入增强了 C 层与 Cu 层之间的键合,并提高了界面之间的电子耦合,提升复合材料的导电性。并且引入 S-V 缺陷时的界面模型距离最小,转移电荷量最大。

(3)在缺陷石墨烯/铜界面模型中引入异质原子 Cr 之后,结合能的绝对值增加,这说明掺入异质原子 Cr 可以增加缺陷石墨烯/铜结构的稳定性。引入 Cr 原子后,缺陷石墨烯/铜复合材料的分离功进一步增加,界面距离进一步减小,界面结合能进一步增加,其中 SV-Cr 模型的界面结合性能最好。

(4)根据对 SW-Cr、SV-Cr、DV-Cr 态密度的计算结果发现,异质原子 Cr 的掺入使得缺陷石墨烯/铜界面模型在费米能级处的电子数增多,说明 Cr 原子使得 C 层与 Cu 层之间的结合更紧密,提升了复合材料的导电性,这与前面分离功的计算结果一致。差分态密度与原子布局的计算结果发现 Cr 处的电荷转移增强,复合材料整体较掺入 Cr 前电荷转移量增加,这进一步说明了 Cr 原子与缺陷协同作用增强了石墨烯/铜界面模型的电子耦合,从而增强了界面的结合。

参考文献:

- [1] 王黎明,朱林英,陈伸干,等. 网络铜结构对石墨/铜复合材料组织及性能的影响[J]. 炭素技术, 2019, 38(01): 1-6.
WANG Liming, ZHU Linying, CHEN Shengan, et al. The influence of network copper structure on the microstructure and properties of graphite/copper composite materials[J]. Carbon Technology, 2019, 38(01): 1-6.
- [2] 韩智云,王梦溪,任瀚文,等. 石墨烯/铜合金触头电弧烧蚀的固-液相变动力学模拟与烧蚀程度微观表征[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(21): 8490-8502.
HAN Zhiyun, WANG Mengxi, REN Hanwen, et al. Solid liquid phase transition dynamic simulation and microscopic characterization of arc ablation degree of graphene/copper tungsten alloy contacts[J]. Chinese Journal of Electrical Engineering, 2023, 43(21): 8490-8502.
- [3] 张桂飞,周旭峰,刘兆平,等. 石墨烯增强铜基复合材料的挑战及其对策[J]. 稀有金属, 2022, 46(07): 946-953.
ZHANG Guifei, ZHOU Xufeng, LIU Zhaoping, et al. Challenges and Countermeasures of Graphene Reinforced Copper Based Composites[J]. Rare Metals, 2022, 46(07): 946-953.
- [4] 鲜勇,陈德平,廖婷婷,等. 钛对石墨烯增强铜基复合材料耐磨性的影响[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(04): 36-40.
XIAN Yong, CHEN Deping, LIAO Tingting, et al. The effect of titanium on the wear resistance of graphene reinforced copper based composites[J]. Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(04): 36-40.
- [5] 王钊. 石墨烯/铜复合材料的界面改性及力学性能研究[D]. 兰州交通大学, 2019.
WANG Fan. Study on Interface Modification and Mechanical Properties of Graphene/Copper Composite Materials[D]. Lanzhou Jiaotong University, 2019.
- [6] 徐祥. 石墨烯增强铜基复合材料力电性能研究[D]. 昆明理工大学, 2019.
XU Xiang. Study on the electromechanical properties of graphene reinforced copper based composites[D]. Kunming University, 2019.

- sity of Science and Technology, 2019.
- [7] 黄梦媛. 缺陷石墨烯/MoS₂异质结储镁的第一性原理研究[D]. 中国矿业大学, 2023.
HUANG Mengyuan. First principles study on defect graphene/MoS₂ heterojunction for magnesium storage[D]. China University of Mining and Technology, 2023.
- [8] 曾发兵, 张月星, 张平. 还原氧化石墨烯/铜复合热界面材料的实验研究[J]. 桂林电子科技大学学报, 2023, 43(04): 340-344.
ZENG Fabing, ZHANG Yueqing, ZHANG Ping. Experimental study on reduced graphene oxide/copper composite thermal interface material[J]. Journal of Guilin University of Electronic Science and Technology, 2023, 43(04): 340-344.
- [9] 蒋宇乾, 张翔, 赵乃勤, 等. 石墨烯增强铜基复合材料的界面调控及其性能研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(12): 959-973+984.
JIANG Yuqian, ZHANG Xiang, ZHAO Naiqin, et al. Research progress on interface control and properties of graphene reinforced copper based composites[J]. China Materials Progress, 2023, 42(12): 959-973+984.
- [10] 谢钥, 秦雪芳, 邵志刚, 等. 基于第一性原理计算 Stone-Wales 石墨烯的光学性质[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2022, 54(02): 13-17.
XIE Yao, QIN Xuefang, SHAO Zhigang, et al. First principles calculations of optical properties of Stone Wales graphene [J]. Journal of South China Normal University(Natural Science Edition), 2022, 54(02): 13-17.
- [11] 张一凡, 梁宇, 刘永琪, 等. 石墨烯增强铜基复合材料显微组织和性能的研究[J]. 铸造技术, 2024, 45(01): 88-93.
ZHANG Yifan, LIANG Yu, LIU Yongqi, et al. Study on the microstructure and properties of graphene reinforced copper based composites[J]. Casting Technology, 2024, 45(01): 88-93.
- [12] 朱雁凤. 铜包覆 Ti₂AlC 增强铜基复合材料的制备及性能[J]. 材料热处理学报, 2023, 44(10): 51-58.
ZHU Yanfeng. Preparation and Properties of Copper Coated Ti₂AlC Reinforced Copper Matrix Composites[J]. Journal of Materials Heat Treatment, 2023, 44(10): 51-58.
- [13] 刘双娟, 王海静, 郭靖, 等. 电沉积法制备石墨烯纸-金属复合材料的初步研究[J]. 电化学, 2021, 27(04): 396-404.
LIU Shuangjuan, WANG Haijing, Guo Jing, et al. Preliminary study on the preparation of graphene paper metal composite materials by electrodeposition method[J]. Electrochemistry, 2021, 27(04): 396-404.
- [14] 邹泽玉. 过渡金属掺杂的石墨烯铜基复合材料第一性原理计算及性能研究[D]. 湖南大学, 2020.
ZOU Zeyu. First principles calculations and performance studies of graphene copper based composites doped with transition metals[D]. Hunan University, 2020.
- [15] 肖文凯, 穆迪琨祺, 翟显, 等. 石墨烯强化 CuCr₂₅ 合金的制备与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(12): 3862-3867.
XIAO Wenkai, MOODY Kunqi, ZHAI Xian, et al. Preparation and Properties of Graphene Reinforced CuCr₂₅ Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(12): 3862-3867.
- [16] 刘凯, 姚培建, 张石松, 等. CuCr 触头激光选区熔化 3D 打印技术研究进展[J]. 电工材料, 2020, (05): 3-6.
LIU Kai, YAO Peijian, ZHANG Shisong, et al. Research progress on CuCr contact laser selective melting 3D printing technology[J]. Electrical Materials, 2020, (05): 3-6.
- [17] 刘爽. 氧化石墨烯增强 Cu/0.5CeO₂30Cr 电触头材料的制备与性能[D]. 河南科技大学, 2022.
LIU Shuang. Preparation and Properties of Graphene Oxide Reinforced Cu/0.5CeO₂30Cr Electrical Contact Materials[D]. Henan University of Science and Technology, 2022.
- [18] 张欣. 石墨烯/金属材料(铝、铜、镍、钴、钛)界面结合的第一性原理研究[D]. 中国科学技术大学, 2021.
ZHANG Xin. First principles study on the interface bonding of graphene/metal materials(aluminum, copper, nickel, cobalt, titanium)[D]. University of Science and Technology of China, 2021.
- [19] 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(05): 535-542.
HAN Jinjiang, CHEN Bingwei, LU Pengxian, et al. First principles calculations of interface properties between diamond/copper(silver, titanium carbide)[J]. Diamond and Abrasive Tools Engineering, 2022, 42(05): 535-542.
- [20] 唐志翔. 高强高导铜银合金组织与性能研究[D]. 重庆大学, 2021.
TANG Zhixiang. Research on the microstructure and properties of high-strength and high conductivity copper silver alloy

[D]. Chongqing University, 2021.

[21] 赵千. 基于第一性原理研究Cu、Ni负载石墨烯的结合强度与电性能[D]. 西安理工大学, 2022.

ZHAO Qian. First principles study on the bonding strength and electrical properties of Cu and Ni loaded graphene[D]. Xi'an University of Technology, 2022.