



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Bacharelado em Física de Materiais

Felippe Folegatti

Estudo da interface de heteroestruturas de
alumínio com diamante puro e hidrogenado em proporção variável

Bauru

2025

Felippe Folegatti

Estudo da interface de heteroestruturas de
alumínio com diamante puro e hidrogenado em proporção variável

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)
apresentado como parte dos requisitos para obtenção
do título de Bacharel em Física de Materiais, junto ao
Conselho de Curso da Física, do Departamento de
Física e Meteorologia da Faculdade de Ciências da da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”, Câmpus de Bauru.

Orientador: Prof. Dr. Eliezer Fernando de Oliveira

Bauru

2025

F663e Folegatti, Felipe
Estudo da interface de heteroestruturas de alumínio com diamante puro e hidrogenado em proporção variável / Felipe Folegatti. -- Bauru, 2025
38 f. : tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Eliezer Fernando de Oliveira

1. Dinâmica Molecular. 2. Física do estado sólido. 3. Ciências Física. 4. Ciência dos Materiais. I. Título.

Felippe Folegatti

**Estudo da interface de heteroestruturas de
alumínio com diamante puro e hidrogenado em proporção variável**

Bauru - São Paulo, 10/12/2025

Comissão Examinadora

—

Prof. Dr. Eliezer Fernando de Oliveira
Faculdade de Ciências Unesp Campus de Bauru

—

Prof. Dr. Augusto Batagin Neto
CE Unesp Campus de Itapeva

—

Prof. Dr. Luis Antônio Cabral
Faculdade de Ciências Unesp Campus de Bauru

SIC PARVIS MAGNA

“Grandeza a partir de pequenos começos”

Dedico este trabalho à minha mãe, Cibele Folegatti, que me ensinou a ver a beleza da vida, da natureza e do universo e a lembrar que sempre há a escolha de fazer melhor e diferente.

Agradecimentos:

1. Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Eliezer Fernando de Oliveira. Agradeço pelas oportunidades, pelo incentivo, pela parceria e pelos ensinamentos ao longo destes dois anos de trabalho, da iniciação científica até este trabalho que aqui apresento, dentre outros.
2. Esta pesquisa tornou-se possível graças aos recursos computacionais disponibilizados pelo Núcleo de Computação Científica (NCC/GridUNESP) da Universidade Estadual Paulista (UNESP).
3. Agradeço ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio financeiro.

Resumo

Este trabalho investiga, por meio de simulações computacionais, as propriedades de interfaces em compósitos de alumínio e diamante com diferentes proporções de hidrogenação (0%, 50% e 100%) e sob diversas temperaturas. Os resultados demonstram que o grau de hidrogenação da superfície do diamante influencia significativamente o comportamento da interface, tanto energeticamente quanto eletrostaticamente, com a formação de um forte dipolo elétrico orientado para o alumínio nas interfaces hidrogenadas. Verificou-se que, na ausência de hidrogênio, algumas das ligações faltantes do diamante são completadas pelos átomos de alumínio adjacentes. Por outro lado, a presença do hidrogênio impede a adsorção do alumínio à superfície do diamante de forma proporcional à sua concentração, sendo este efeito parcial na configuração com 50% de hidrogenação e total com 100% de hidrogenação.

Palavras-chave: Dinâmica Molecular; Física do estado sólido; Ciências Física; Ciência dos Materiais

Abstract

This work investigates, through computational simulations, the properties of interfaces in aluminum–diamond composites with different degrees of hydrogenation (0%, 50%, and 100%) and under various temperatures. The results demonstrate that the level of hydrogenation on the diamond surface significantly influences the interfacial behavior, both energetically and electrostatically, with the formation of a strong electric dipole oriented toward the aluminum in the hydrogenated interfaces. It was found that, in the absence of hydrogen, some of the missing bonds on the diamond are completed by adjacent aluminum atoms. On the other hand, the presence of hydrogen prevents aluminum adsorption on the diamond surface in a manner proportional to its concentration, with this effect being partial in the 50% hydrogenation configuration and complete at 100% hydrogenation.

Keywords: Molecular Dynamics; Solid-State Physics; Physical Sciences; Materials Science

Lista de Figuras:

Figura 1. Células unitárias individuais do (a) alumínio e diamante (b) hidrogenado e (c) diamante puro.....	6
Figura 2. Representação das subdivisões em fatias dos modelos (a) Al-D, (b) Al-DH(100%) e (c) Al-DH(50%).....	7
Figura 3. Superfície dos casos (a) Al-DH(50%)-1 e (b) Al-DH(50%)-2 nas temperaturas 300 K, 500 K e 700 K.....	9
Figura 4. Deformações ocorridas na superfície do alumínio nos casos (a) Al-DH(50%)-1 e (b) Al-DH(50%)-2 nas temperaturas avaliadas.....	10
Figura 5. Energia potencial média em cada átomo em função da temperatura nos casos estudados.....	13
Figura 6. Gráficos da energia potencial média por <i>chunks</i> nos modelos Al-D, Al-DH(50%) e Al-DH(100%) à 300 K, 500 K e 700 K.....	14
Figura 7. Visão geral das cargas em função da temperatura nos casos estudados.....	17
Figura 8. Cargas elétricas médias por fatia no (a) Al-D, (b) Al-DH(50%) e (c) Al-DH(100%) à 300 K, 500 K e 700 K.....	19

Lista de Tabelas:

Tabela 1. Densidade interfacial de átomos de alumínio difundidos para a superfície do diamante em função da temperatura para os casos estudados.....**9**

Tabela 2. Distâncias interfaciais médias($\text{\AA}$) em função da temperatura para os casos estudados.....**11**

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	2
3. Materiais e Métodos.....	3
4. Resultados.....	6
4.1 Propriedades interfaciais.....	7
4.2 Comportamento da energia potencial.....	11
4.3 Comportamento eletrostático.....	15
5. Considerações Finais.....	21

1. Introdução

Recentemente, pesquisas científicas têm demonstrado que o uso do diamante hidrogenado como material do tipo P pode ser uma inovação relevante para a produção de transistores de efeito de campo (*field-effect transistor* – FET) de nova geração (ZHOU et al., 2019)(PHAM et al., 2017)(KOIZUMI et al., 2018), uma vez que o diamante possui alta mobilidade de portadores de carga e alto transporte térmico, sendo extremamente tolerante a aplicações de altas tensões, calor extremo e até mesmo radiação (PIERSON, 1994). Juntamente a isto, o diamante manufaturado vem apresentando um decrescente custo de produção ao longo dos anos (KOIZUMI et al., 2018). Essas qualidades tornam o FET baseado em diamante ideal para a próxima geração de eletrônicos que poderiam equipar naves espaciais e dispositivos de radiofrequência, por exemplo.

No geral, o FET é composto por uma junção NPN (YOUNG; FREEMAN, 2004) e três terminais, chamados de *source*, *gate* e *drain*. Para a realização de FETs baseados em diamante hidrogenado, é necessário avaliar o comportamento do mesmo em contato com os materiais que são utilizados para formar a junção NPN. No caso dos terminais *source* e *drain*, em geral são utilizados materiais do tipo N metálicos de modo a formar uma barreira Schottky na interface com o material do tipo P. Devido à sua facilidade de produção e integração, um dos metais mais utilizados é o alumínio (DIMITRIJEV, 2011). Além de sua ampla disponibilidade, estudos *ab initio* indicam que o alumínio em contato com superfícies de diamante pode induzir afinidade eletrônica negativa (*negative electron affinity* – NEA), favorecendo processos de emissão eletrônica e melhorando a qualidade dos contatos metálicos(JAMES et al., 2018).

Apesar de já haver estudos sobre a avaliação das propriedades de compósitos baseados em diamante e alumínio (ZHU et al., 2022), ainda não se sabe como a variação na terminação superficial do diamante, desde a ausência de hidrogênio até hidrogenação parcial ou total, influencia a adesão, a estabilidade e o alinhamento eletrônico na interface com o alumínio. Trabalhos mostram que a entalpia de formação de carbetos e a química interfacial afetam diretamente a adesão(GUO; QI; LI, 2010) e que a formação de fases interfaciais, como o Al_4C_3 , pode degradar condutividade

térmica e estabilidade mecânica (TONG et al., 2007) . Adicionalmente, pesquisas recentes demonstram que a engenharia da carga superficial e a dopagem controlada em dispositivos de diamante hidrogenado podem ajustar a tensão de limiar (V_{th}) e viabilizar operação *normally-off* em MOSFETs (ALHASANI et al., 2022), evidenciando a importância de compreender o papel das condições interfaciais no desempenho eletrônico e na segurança de operação.

Neste contexto, este trabalho busca analisar, de forma teórica, a interface alumínio/diamante em diferentes condições de hidrogenação superficial (0%, 50% e 100%), avaliando como a concentração de hidrogênio altera a conformação estrutural, a adesão e as propriedades eletrônicas da interface. Para isso, serão empregados métodos de modelagem e simulação de materiais, mais especificamente a Dinâmica Molecular, permitindo investigar o comportamento atômico da heteroestrutura e o impacto de defeitos superficiais. Os resultados obtidos visam contribuir para o entendimento dos mecanismos de adesão e para a otimização de junções NPN baseadas em diamante hidrogenado ou puro, oferecendo subsídios para aplicações tecnológicas em dispositivos de alta performance, onde estabilidade térmica, eficiência eletrônica e controle de estados de carga sejam determinantes(ZHAO et al., 2022) (SCHREYVOGEL et al., 2015).

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estudar heteroestruturas baseadas em alumínio e diamante hidrogenado em proporções variáveis (0%, 50% e 100%), de modo a avaliar a interação interfacial entre os constituintes da heteroestrutura e seu comportamento energético, eletrostático e mecânico. Mais especificamente pretendemos:

- Compreender a interação física e química ocorrida no contato entre o diamante hidrogenado e alumínio e sua dependência com a temperatura;
- Avaliar as propriedades da heteroestrutura, como a energia potencial, a distribuição de carga e as propriedades interfaciais nos seus constituintes;
- Verificar a deterioração da interface em função da temperatura.

3. Materiais e Métodos

Para realizar este estudo foi utilizada a Dinâmica Molecular (DM), um método computacional baseado na mecânica clássica que é empregado para simular o movimento de átomos e moléculas em sistemas físicos e químicos (FRENKEL; SMIT, 2002)(HAILE, 2001). Por meio da DM é possível estudar sistemas atômicos (da ordem de milhares de átomos) submetidos a diversos *ensembles* termodinâmicos, o que a permite realizar previsões de diversas propriedades em nível molecular, incluindo propriedades termodinâmicas, reatividade química, propriedades mecânicas, entre outras (FRENKEL; SMIT, 2002) (HAILE, 2001). Nas simulações de DM, é necessário o conhecimento das forças intermoleculares e intramoleculares que atuam entre os átomos ou moléculas, que são descritas por meio do chamado Campo de Força (CF)(FRENKEL; SMIT, 2002) (HAILE, 2001). O CF é uma expressão matemática que descreve a energia potencial de um sistema em função das posições dos átomos ou moléculas e geralmente são compostos por termos que descrevem as interações eletrostáticas, as interações de Van der Waals e as ligações químicas, incluindo ângulos de ligação e torções.

Atualmente existem duas classes de CF: os clássicos e os reativos. A diferença básica entre eles é que, diferentemente dos CF clássicos, os CF reativos permitem avaliar a formação e quebra de ligações químicas que podem ocorrer ao longo da simulação. Dessa forma, a escolha do CF adequado para o material e propriedades em estudo é uma parte fundamental para as simulações de DM. Como é pretendido avaliar as interações físicas e químicas na interface entre o alumínio e o diamante hidrogenado, bem como as modificações nessa interação em função da temperatura e defeitos interfaciais, foi utilizado um CF que fosse capaz de descrever a reatividade entre os elementos químicos. Assim, foi utilizado o CF reativo ReaxFF (VAN DUIN et al., 2001). Este CF é adequado ao estudo, pois tem demonstrado alta eficiência na avaliação de propriedades mecânicas e térmicas de diversos materiais (SENFTLE et al., 2016). Outro ponto positivo é que o ReaxFF apresenta parâmetros de interações entre os elementos C, H e Al, que já foram testados e utilizados em simulações de sistemas compostos por tais elementos (TAVAZZA et al., 2015) (HONG; VAN DUIN, 2016).

Para realizar as simulações de DM, o software *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) (THOMPSON et al., 2022) foi utilizado. O LAMMPS é um software de simulação de DM de código aberto com suporte para uma ampla variedade de CF. Ele também oferece uma ampla gama de recursos para a simulação de sistemas complexos, incluindo interações de longo alcance, simulações de temperatura constante ou variável, simulações de sistemas periódicos e não periódicos, e simulações de reações químicas. A criação e manipulação dos modelos, preparação de arquivos de entrada para o LAMMPS e visualização dos resultados obtidos em nas simulações foram realizadas por meio do software *Visual Molecular Dynamics* (VMD) (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996).

Para realizar os estudos de dinâmica molecular, primeiramente precisamos criar os modelos dos materiais que são de interesse da análise. Para este estudo, foram utilizados modelos para o diamante, com e sem hidrogenação de sua superfície, e alumínio, todos orientados na direção [111], orientação que é uma das mais estudadas além de conferir as melhores propriedades, os quais foram manipulados e preparados utilizando o software *Visual Molecular Dynamics* (VMD) (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996).

Para a descrição do processo de elaboração dos modelos, dividimos os mesmos em duas categorias: heteroestrutura Al-diamante (Al-D) e heteroestrutura Al-diamante hidrogenados (Al-DH). As células unitárias foram obtidas na base de dados *Materials Project*. Os *slabs* de diamante foram criados a partir da reprodução de uma célula unitária de diamante [111] contendo 7 camadas de carbono. Criamos outro modelo com a mesma célula unitária do *slab* do diamante, mas fazendo a hidrogenação de suas superfícies. As células unitárias dos diamante hidrogenado e puro são apresentadas nas Figuras 1(b) e (c) e têm dimensões de 4,375 Å em x e 5,053 Å em y; na direção z deixamos um valor de 16,000 Å para que tenhamos um slab de diamante isolado. A reprodução da célula é feita dentro do VMD utilizando o terminal interno do software, onde em x, y e z são colocados os multiplicadores de quanto se quer replicar a célula. A partir destas duas células unitárias (slab de diamante com H e sem H), criamos uma supercélula unitária com sete replicações em x, y e uma em z. Deve-se notar que em z não foi replicado nenhuma vez para que seja mantido uma geometria de slab para o diamante. Para o diamante com 50% de hidrogenação, não foi criada uma célula

unitária com metade dos hidrogênios, mas uma remoção aleatória de átomos da superfície com 100% até que atingissem 50% de hidrogenação. Essa metodologia foi escolhida com o intuito de tentar aproximar o modelo da simulação com um caso real onde a disposição dos hidrogênios seria, também, aleatória.

Similarmente aos modelos do diamante, criamos um slab de alumínio que posteriormente seria colocado em contato com o diamante para a criação da heteroestrutura. Foi utilizado uma célula de Al na orientação [111], apresentado na Figura 1(a), de dimensões 5,750 Å em x, 4,950 Å em y e 7,000 Å em z, a qual foi replicada seis vezes em x, sete em y e três em z de modo a produzir uma supercélula de um slab de Al.

A partir dos modelos iniciais dos *slabs*, as duas partes constituintes de cada heteroestrutura foram unidas utilizando o terminal do VMD, de forma que foi garantido um intervalo 2,50 Å, tanto na parte central quanto para as eventuais reproduções periódicas em Z. As estruturas finais estão representadas na Figura 1(d)-(f), sendo as heteroestruturas de alumínio e diamante puro (Al-D), alumínio e diamante 50% hidrogenado (Al-DH(50%)) e o alumínio e diamante 100% hidrogenado (Al-DH(100%)), respectivamente. A estrutura Al-D, ficou com um número total de 4648 átomos e com uma caixa de simulação com dimensões x, y e z respectivamente, 35,0 35,4 36,4 e ângulos internos de 90°. Ambas as estruturas Al-DH(50%) e Al-DH(100%) têm a mesma caixa de simulação, [35,0 35,4 38,3; 90 90 90], porém cada uma 4872 e 5096 átomos, respectivamente. Em todas as simulações foram utilizadas condições de contorno periódicas, timestep de 0,1 fs e as estruturas submetidas ao ensemble NPT nas curvas de aquecimento, depois ao NVT com a temperatura estabilizada. Estudamos nossos sistemas submetidos a três diferentes temperaturas: 300, 500 e 700 K.

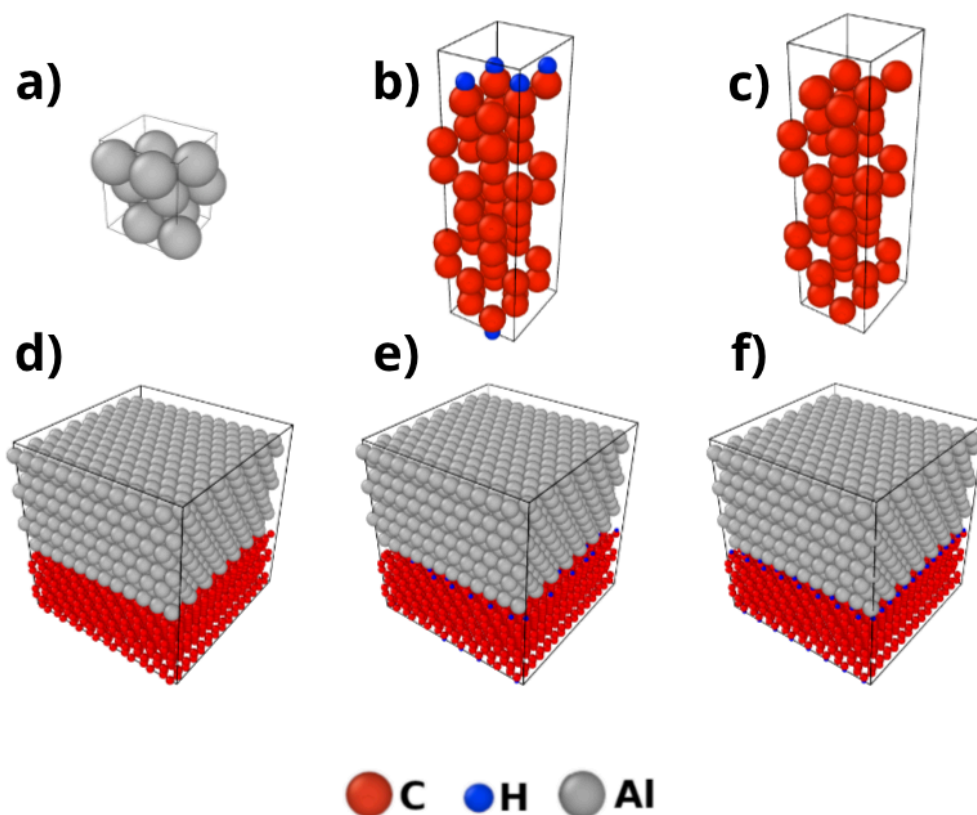


Figura 1. Células unitárias individuais do (a) alumínio e diamante (b) hidrogenado e (c) diamante puro. Modelos das heteroestruturas (d) Al-D, (e) Al-DH(50%) e (f) Al-DH(100%).

4. Resultados

As análises e resultados foram separados em 3 subseções, que compreendem: 4.1 Propriedades interfaciais, 4.2 Comportamento da energia potencial média e 4.3 Comportamento eletrostático médio. Esta divisão visa abordar e discutir todos os objetivos do estudo nos três casos analisados, Al-D, Al-DH(50%) e Al-DH(100%). Cada caso apresenta um comportamento distinto, devido à diferentes concentrações de hidrogênio na superfície do diamante e a partir destes comportamentos a discussão foi desdobrada. Fica como nota de atenção que todas as medidas foram realizadas após

garantir que os sistemas se encontravam em equilíbrio térmico para cada temperatura avaliada e são referentes aos cem últimos passos da simulação.

Para apresentar os resultados da energia potencial e carga elétrica média por átomo, os modelos das heteroestruturas foram divididos em fatias ao longo da direção z com espessura de aproximadamente 2 Å. Para o Al-D, a estrutura foi dividida em 16 seções, sendo 7 de diamante (cada uma com 448 átomos) e 9 de alumínio (com 168 átomos). Para o Al-DH(50%) e Al-DH(100%), temos 18 camadas, sendo 7 de diamante e 9 de alumínio (iguais às do Al-D, tanto em quantidade como em número de átomos), mais duas camadas de 112 e 224 hidrogênios, respectivamente. Desta forma, a análise pode ser feita considerando as médias das propriedades por camadas. Na Figura 2 está representado uma visualização de como seria a divisão das fatias para cada modelo e suas respectivas numerações..

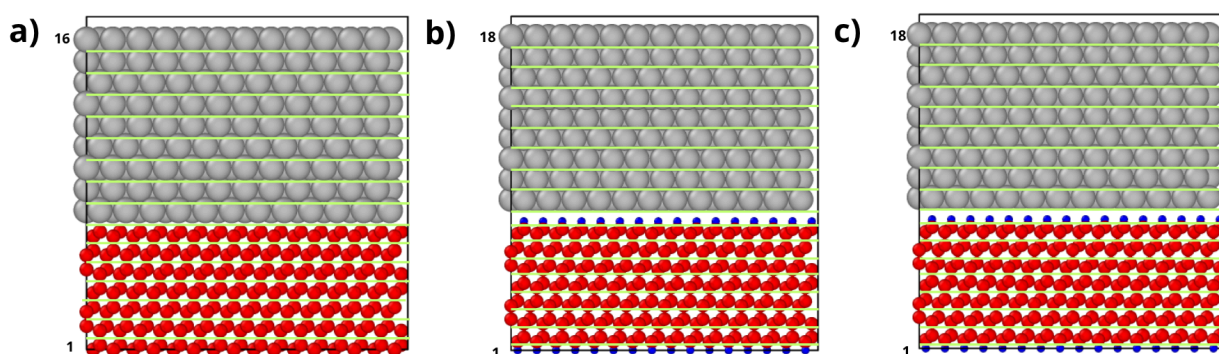


Figura 2. Representação das subdivisões em fatias dos modelos (a) Al-D, (b) Al-DH(100%) e (c) Al-DH(50%).

4.1 Propriedades interfaciais

Para avaliar e compreender o comportamento estrutural da interface das heteroestruturas, aqui serão discutidas as distâncias interfaciais e a difusão de átomos de alumínio para a superfície do diamante, bem como serão feitas considerações sobre as duas interfaces obtidas para o Al-DH(50%).

Ao se tratar do Al-DH(50%) as análises serão apresentadas para duas interfaces: a interface central à supercélula do modelo Al-DH(50%)-1, e a interface

formada pelas bordas inferior e superior da supercélula do modelo Al-DH(50%)-2. A razão disto é que a distribuição dos átomos de hidrogênio em ambas superfícies do diamante foram geradas aleatoriamente (como apresentado na Seção 2), resultando em superfícies hidrogenadas diferentes, apesar de apresentarem a mesma porcentagem de hidrogenação, como está demonstrado na Figura 2 (a) e (b), que evidenciam a diferente distribuição de átomos de hidrogênio na superfície do diamante. Isto foi feito de maneira a simular condições que são mais condizentes com a realidade.

Na Tabela 1 apresentamos a densidade superficial de átomos de alumínio difundidos para o diamante em função da temperatura. Para o Al-D, a densidade de alumínio difundidos para o diamante na interface central a 300, 500 e 700 K é respectivamente, $1,27 \times 10^{19}$ Al/m², $1,28 \times 10^{19}$ Al/m² e $1,33 \times 10^{19}$ Al/m². Para o caso Al-DH(50%), nas mesmas temperaturas, temos $1,78 \times 10^{18}$ Al/m², $2,26 \times 10^{18}$ Al/m² e $4,28 \times 10^{18}$ Al/m² para o Al-DH(50%)-1 e $8,89 \times 10^{17}$ Al/m², $1,21 \times 10^{18}$ Al/m² e $2,67 \times 10^{18}$ Al/m² para o Al-DH(50%)-2. No caso do Al-DH(100%), como esperado, a presença absoluta do hidrogênio impede qualquer tipo de ligação em todas as temperaturas avaliadas, de forma que a densidade superficial de alumínio na superfície do diamante é zero. Essas densidades superficiais de átomos de Al que difundem para a superfície do diamante causam alteração na estrutura superficial e em algumas camadas adjacentes do alumínio. Na Figura 4 apresentamos a superfície do alumínio após as difusões de átomos para o diamante, é possível verificar para as três temperaturas as deformações ocorridas. Esse comportamento é compatível com interfaces Al(111)/D(111), quando a superfície de diamante (111) não está totalmente passivada, formam-se ligações Al-C e o espaçamento interfacial tende a ser pequeno, já com terminação por hidrogênio, a adesão é fortemente suprimida e a separação aumenta, impedindo ligações mesmo com o aumento de temperatura (GUO, QI, LI, 2010, QI, HECTOR JUNIOR, 2004).

Tabela 1. Densidade interfacial de átomos de alumínio difundidos para a superfície do diamante em função da temperatura para os casos estudados.

Interfaces	$\rho(\text{Al}/\text{m}^2)$		
	300 K	500 K	700 K
0%	1.27×10^{19}	1.28×10^{19}	1.33×10^{19}
50%(int1)	1.78×10^{18}	2.26×10^{18}	4.28×10^{18}
50%(int2)	8.89×10^{17}	1.21×10^{18}	2.67×10^{18}
100%	0	0	0

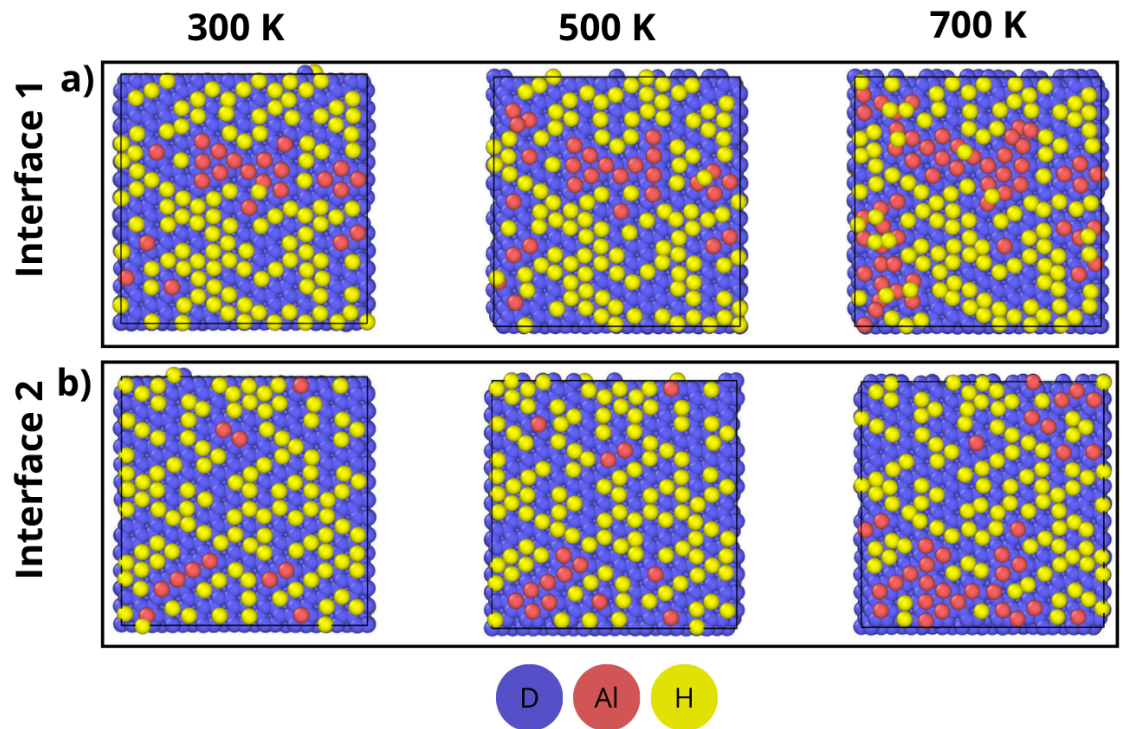


Figura 3. Superfície dos casos (a) Al-DH(50%)-1 e (b) Al-DH(50%)-2 nas temperaturas 300 K, 500 K e 700 K.

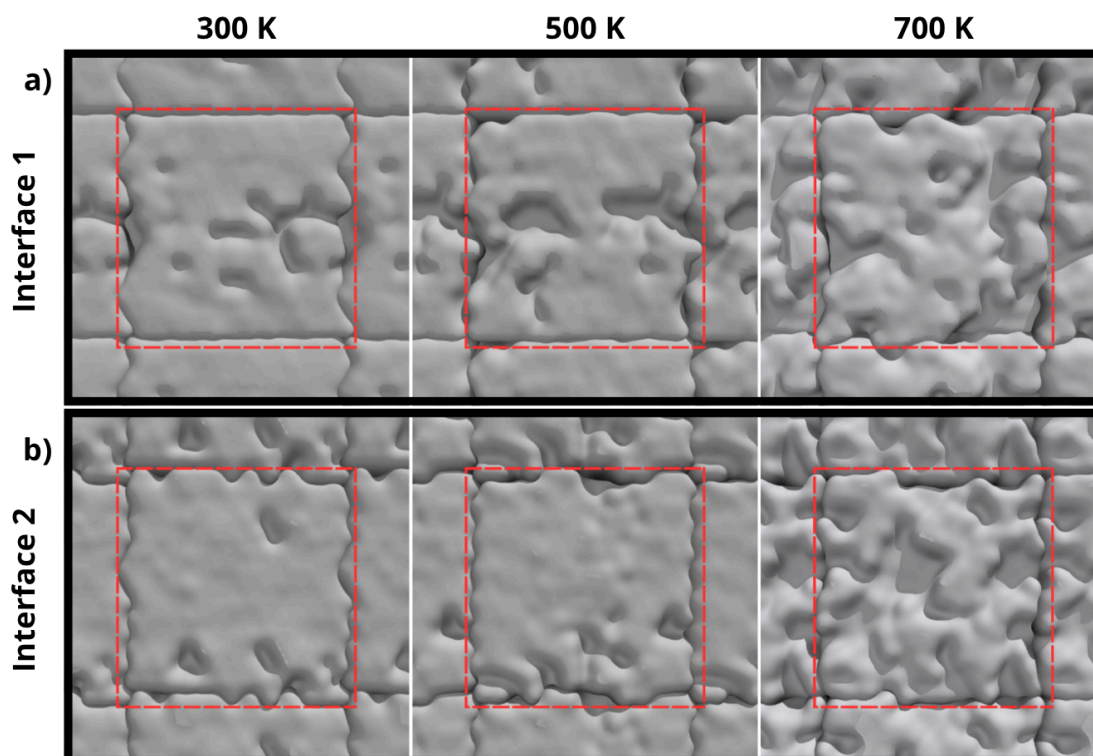


Figura 4. Deformações ocorridas na superfície do alumínio nos casos (a) Al-DH(50%)-1 e (b) Al-DH(50%)-2 nas temperaturas avaliadas.

Na Tabela 2 apresentamos as distâncias interfaciais médias nos diferentes modelos estudados, essas distâncias são referentes às diferenças de posição dos átomos de hidrogênio e de alumínio da superfície imediata. No caso Al-D não é observado um distanciamento entre o alumínio (Al) e o diamante (D) na interface, pois, devido às ligações faltantes na superfície do diamante, novas ligações químicas são formadas com os átomos da primeira camada de alumínio adjacente. Essa interação entre os átomos da interface acaba por suprimir qualquer espaçamento interfacial. Simulações de DFT para o caso Al-D indicam adesão elevada e separação de equilíbrio pequena, coerente com a ausência de um espaçamento interfacial (QI, HECTOR JUNIOR, 2004). Quando a superfície (111) do diamante reconstrói (reconstrução 2×1) ou é finalizada com algum elemento, a adesão diminui e o espaçamento cresce. No caso da superfície (111) do diamante hidrogenada, a adesão praticamente se anula e a separação interfacial aumenta (QI, HECTOR JUNIOR, 2004).

Justamente, para os outros casos essa análise não só é de interesse mas demonstra aumento da distância conforme a temperatura cresce, congruente com a ideia acima apresentada. Como indicado na Tabela 2, para o modelo Al-DH(50%) a distância média entre as interfaces sobe de 2,66 $\rightarrow$ 2,73 Å (300 $\rightarrow$ 700 K). Para o caso Al-D(100%) observa-se o mesmo comportamento, com crescimento mais pronunciado, de 3,15 $\rightarrow$ 3,35 Å. Esse padrão é consistente com “molhabilidade” mais fraca quando a superfície está completamente passivada por H (100% H), cenário em que a adesão é muito baixa e o espaçamento fica mais sensível à excitação térmica, já no 50% H, sítios reativos de C ainda ancoram o Al e limitam o aumento do afastamento, porém não o impedem por total (como visto também em ZHU et al., 2022, QI, HECTOR JUNIOR, 2004, JAMES et al., 2018).

Tabela 2. Distâncias interfaciais médias(Å) em função da temperatura para os casos estudados.

	Distância Interfacial Média(Å)		
	300 K	500 K	700 K
0%	-	-	-
50%	2,66	2,69	2,73
100%	3,15	3,22	3,35

4.2 Comportamento da energia potencial

Fazer a análise das energias potenciais por fatias permite avaliar a contribuição energética de cada camada dos componentes da heteroestrutura e interface, além disso, permite também avaliar como o hidrogênio favorece ou altera o comportamento interfacial entre o diamante e o alumínio. Desse modo, a comparação entre *fatias* não apenas evidencia a estabilidade relativa de cada componente, mas também indica possíveis pontos de nucleação de defeitos e degradação do sistema (QI; HECTOR JUNIOR, 2004).

Na Figura 5 apresentamos os sistemas estudados coloridos pela escala viridis de acordo com a energia potencial média em cada átomo para as temperaturas

estudadas. Na Figura 6, apresentamos a energia potencial média por átomo em função da posição da fatia em z para as três temperaturas simuladas, onde as seções vermelhas, azuis e amarela, representam as regiões de alumínio, diamante e hidrogênio, respectivamente.

Para o Al-D, observa-se que o alumínio tende a apresentar maiores energias potenciais nas regiões centrais do *bulk* (Figura 5(a)-(c)), por volta de -70 a -75 kcal/mol/átomo, independente da temperatura simulada. Já as camadas superficiais do alumínio possuem energia potencial por volta de $-140,0$ kcal/mol/átomo, reforçada pela Figura 6(a). Dada a maior energia, o Al, de forma pode apresentar maior mobilidade atômica, sobretudo próximo às interfaces, o que está em consonância com a observação de átomos de Al migrando da sua interface em direção ao diamante, e não o contrário, visto na seção anterior (Também reforçado por QI; HECTOR JUNIOR, 2004; GUO; QI; LI, 2010). Isso reflete sua susceptibilidade a relaxações estruturais, associada a ligações metálicas menos rígidas, menor dureza e maior ductilidade. Em interfaces Al-D, a adesão decorre de ligações covalentes Al-C fortes, o que acaba por diminuir a energia potencial do alumínio na interface. Por outro lado, quando a superfície do diamante é terminada completamente em hidrogênio (Figuras 5(g)-(i)), não ocorrem ligações Al-H (menor estabilidade energética nas interface, Figura 6(c)) e o trabalho de separação interfacial é mínimo, com eventuais fraturas ocorrendo na própria interface (QI; HECTOR JUNIOR, 2004).

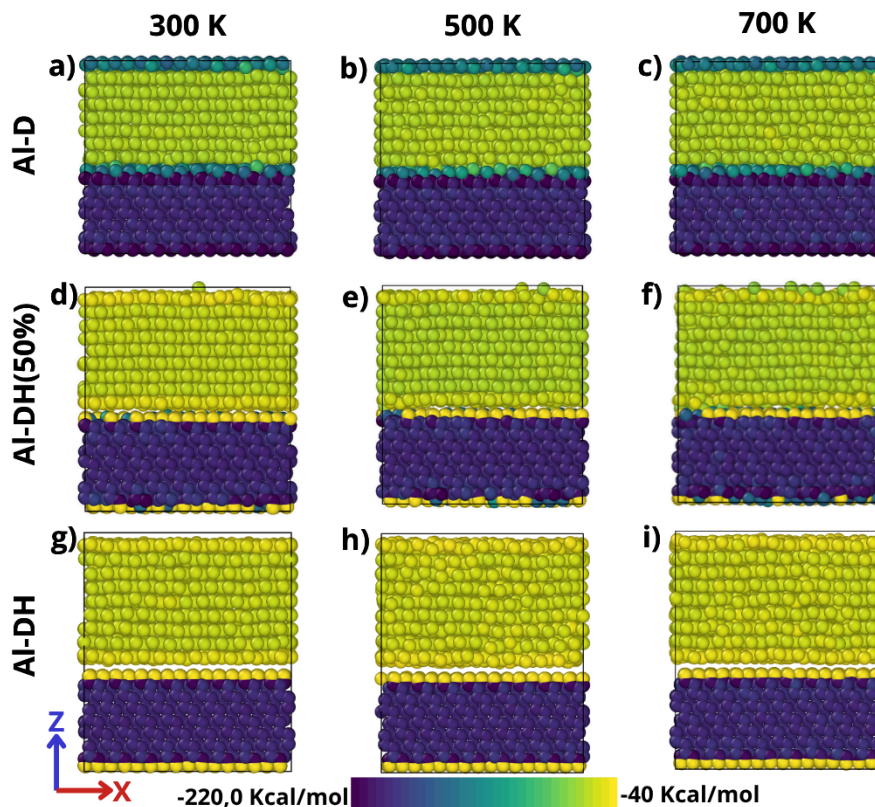


Figura 5. Energia potencial média em cada átomo em função da temperatura nos casos estudados.

Em síntese, nessas heteroestruturas, o alumínio é a parte mais suscetível a mudanças mecânicas e a formação de novas ligações, enquanto o hidrogênio exerce papel mitigador dessas condições. Ao longo das concentrações, o modelo sem H apresenta o máximo de ligações Al-C; no caso com 50% de H, a interação é consideravelmente reduzida; e com 100% de H não se observa modificação mecânica relevante nas interfaces, embora o alumínio, como um todo, permaneça a região energeticamente mais elevada (QI; HECTOR JUNIOR, 2004). Esse quadro está alinhado com o entendimento de que a terminação por hidrogênio diminui a ancoragem química do metal à superfície de diamante e reduz a adesão (GUO; QI; LI, 2010).

Considerando o papel passivador do hidrogênio, em condições intermediárias de cobertura (50%), coexistem regiões passivadas e ativas, e a distribuição espacial do H governa onde e em que intensidade as ligações Al-C ainda ocorrem, por isso, as

duas interfaces podem apresentar comportamentos energéticos distintos no mesmo sistema, com a interface mais ligada exibindo menor energia potencial (maior estabilidade relativa) e a menos ligada mostrando maior energia potencial (Figura 6(b)) (ALHASANI et al., 2022; JAMES et al., 2018).

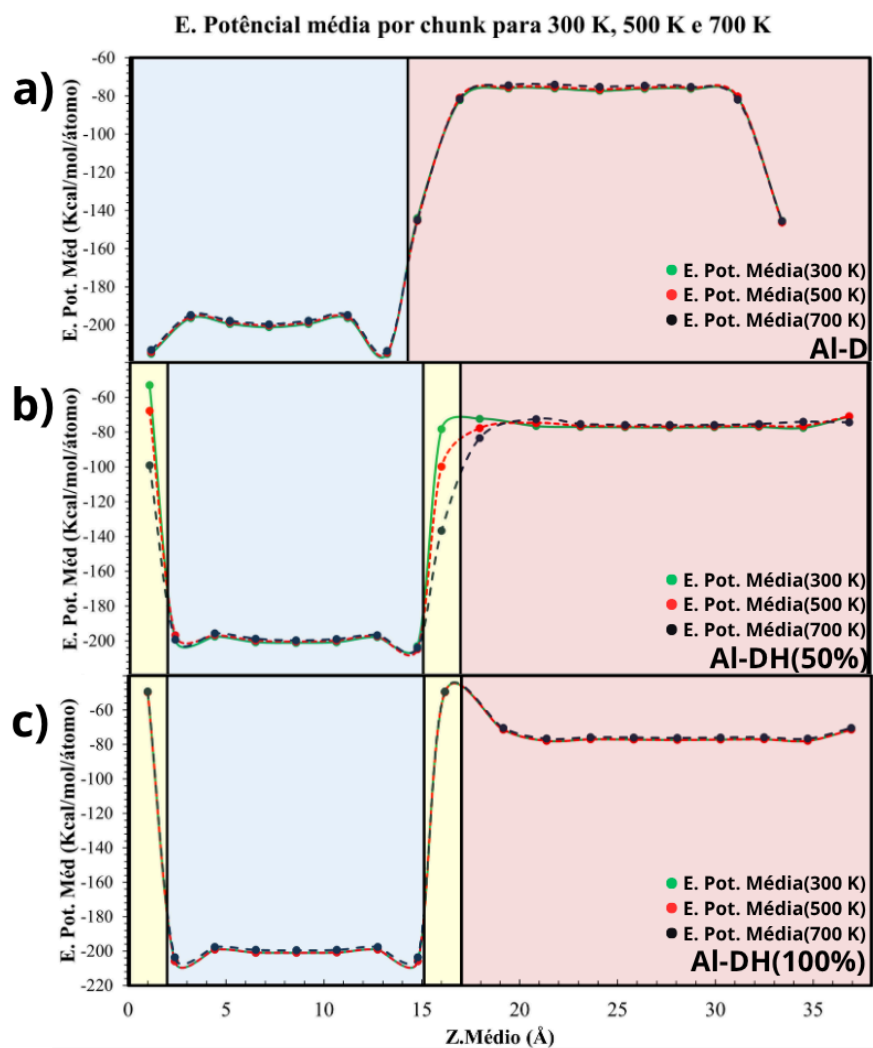


Figura 6. Gráficos da energia potencial por *chunks* nos modelos Al-D, Al-DH(50%) e Al-DH(100%) à 300 K, 500 K e 700 K.

Assim como o *bulk* de alumínio, o diamante tende a apresentar comportamento regular e estável em diferentes temperaturas e concentrações, graças às suas propriedades intrínsecas de elevada estabilidade mecânica e química. Contudo, o perfil energético das interfaces é significativamente alterado conforme ocorre interação com o alumínio. No caso Al-D, observa-se valores de energia potencial menores nas duas

superfícies em relação ao seu interior (Figura 6(a)). É interessante notar que a região interior do diamante e do alumínio ficam praticamente constantes, representando a energia do *bulk*, isto indica que o tamanho dos *slabs* utilizados em nossas simulações representam satisfatoriamente o comportamento esperado para *slabs* espessos, ou seja, ocorrem variações de energia somente na superfície devido às ligações faltantes. As ligações Al-C formadas na interface aumentam a estabilidade das superfícies Al. O sistema Al-D se mostra estável em altas temperaturas, uma vez que não se observa alterações do comportamento da curva de energia potencial média por átomo na Figura 6(a). À medida que aumentamos a concentração de H, a diferença de energia entre o *bulk* e a superfície do diamante diminui, sugerindo que a passivação tende a aproximar o comportamento das superfícies ao do *bulk*. Com 50% de H (Figura 7(b)), nota-se que as camadas superficiais do Al tendem a apresentar uma energia potencial levemente maior que o *bulk* em 300K. Contudo, aumentando a temperatura, é possível ver uma diminuição da energia potencial média em relação ao *bulk*, refletindo o aumento de ocorrência de ligações Al-C, que tendem a estabilizar a interface. Quando temos o diamante com superfícies completamente passivadas (ou seja, com 100% de H, apresentado na Figura 7(c)) as camadas superficiais do Al apresentam uma energia potencial levemente maior que o *bulk*, independente da temperatura, não observa-se mudanças na curva da energia potencial média em relação a temperatura, sugerindo uma estabilidade estrutural e interfacial na heteroestrutura. Tal fato é coerente com a queda acentuada da adesão ao se passar de superfície limpa para H-terminada (QI; HECTOR JUNIOR, 2004; GUO; QI; LI, 2010; ALHASANI et al., 2022; JAMES et al., 2018).

4.3 Comportamento eletrostático

A análise da distribuição de carga por fatia em simulações de dinâmica molecular reativa é particularmente interessante porque permite observar a evolução temporal e térmica da polarização interfacial. O potencial ReaxFF incorpora equilíbrios de carga (QEq), o que possibilita acompanhar a interação eletrostática entre as espécies e a formação de dipolos locais em condições termodinâmicas mais próximas às reais. Dessa forma, é possível correlacionar as variações na distribuição

de carga com propriedades macroscópicas, como potencial de contato e estabilidade interfacial. Essa correlação é consistente com estudos de metal/diamante que reportam dipolos de superfície, eletroafinidade negativa e variações de ligação conforme a terminação, reforçando a leitura de efeitos de polarização interfacial que influenciam contato e estabilidade (JAMES et al., 2018; ZHAO et al., 2022).

Diante disso, a partir das simulações foram constatados fenômenos de interesse para análise. Nas diferentes concentrações observaram-se interações diferentes devido a presença do hidrogênio. Na Figura 7, apresentamos a distribuição geral de cargas elétricas médias nos átomos ao longo das heteroestruturas Al-D, Al-DH(50%) e Al-DH(100%) para as temperaturas avaliadas, coloridas pela escala BWR. Na Figura 7, as regiões em vermelho representam valores de carga elétrica positivas, enquanto que as regiões em azuis, negativas. Na Figura 8, apresentamos a carga elétrica média por átomo em função da posição da fatia em z para as três temperaturas simuladas. As Figuras 7 e 8 são complementares, onde a Figura 7 traz uma perspectiva geral e local e a Figura 8 uma análise média do comportamento das cargas por fatias.

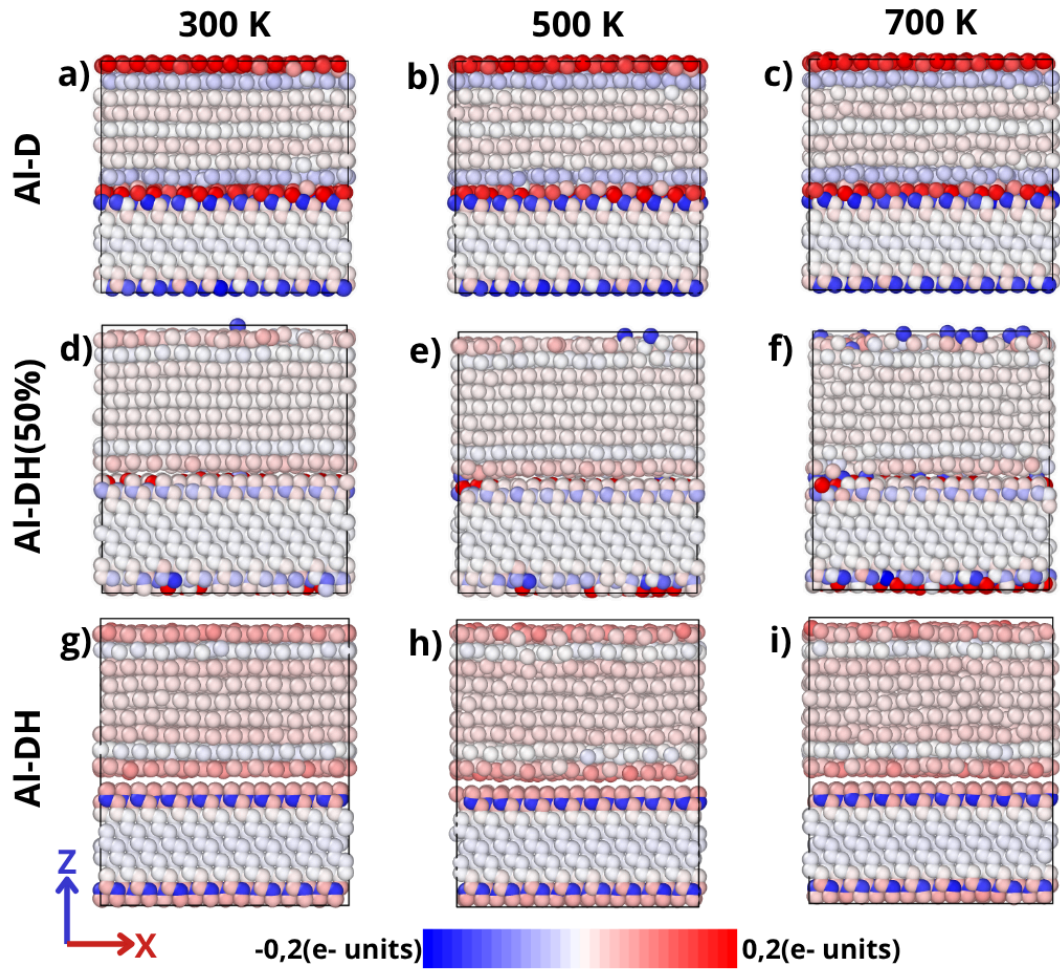


Figura 7. Visão geral das cargas em função da temperatura nos casos estudados.

Para o Al-D existe a formação de um dipolo elétrico na interface orientado para o alumínio, por volta do $Z=14$ Å (Figura 8(a)). Pela Figura 7(a) é possível notar este dipolo, uma vez que a superfície do alumínio está com coloração vermelha e a superfície do diamante, azul. Esta região é formada por ligações entre o Al e C, de forma que as camadas adjacentes às superfícies do alumínio polarizam com cargas negativas (ao redor de $-0,05$ e- units/átomo, veja a Figura 8(a), região vermelha), no caso das camadas adjacentes à superfície do diamante, observa-se a concentração de cargas que as deixam levemente positivas ($\sim 0,02$ e/átomo, veja a Figura 8(a), região azul). Enquanto as interfaces, se polarizam fortemente como o alumínio positivo ($\sim 0,4$ e/átomo, veja a Figura 8(a) na região vermelha) e o diamante negativo ($\sim -0,18$ e/átomo, veja a Figura 8(a), na região azul). A região central do alumínio e do diamante tendem a ter uma carga média líquida nula, reproduzindo o comportamento

esperado para o *bulk*. A diferença de carga elétrica na interface do Al-D pode indicar uma possível transferência de cargas do Al para o D devido a diferença de eletronegatividade entre seus elementos, sendo a do Al (1,61) menor do que a do C (2,55). Este fato permite a formação de uma ligação covalente com caráter polar entre o Al-D, reforçando as interações previamente discutidas nas seções anteriores. Para a interação entre superfícies (111)/(111) do Al e D, foi reportado um trabalho de separação (W_{sep}) elevado na interface não passivada, com forte caráter covalente Al-C e transferência adesiva de camadas de Al, o que concorda com a presença de dipolo interfacial e a redistribuição de cargas nas primeiras camadas metálicas observadas nas fatias (QI; HECTOR JR., 2004). Se compararmos o comportamento das cargas elétricas médias em função da temperatura, nenhuma diferença significativa é verificada em ambas as Figuras 7(a) e 8(a), sugerindo que a distribuição de cargas é estável em baixas e altas temperaturas.

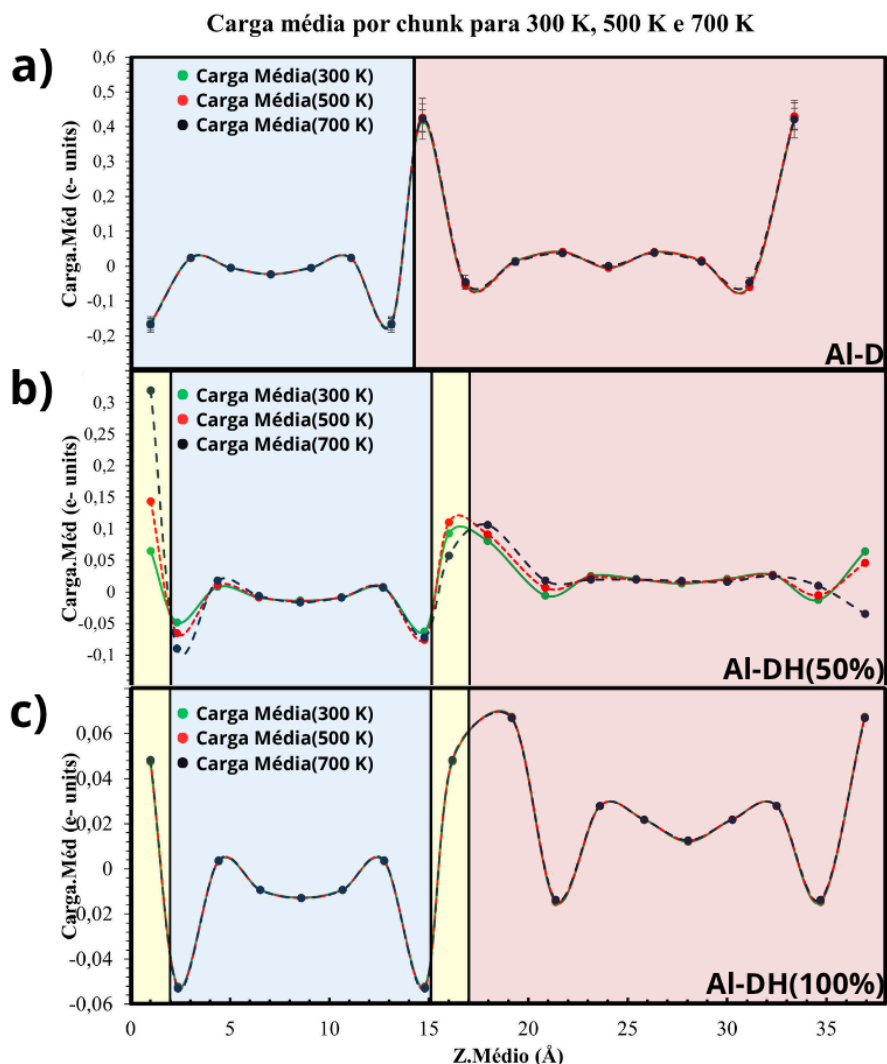


Figura 8. Cargas elétricas médias por fatia no (a) Al-D, (b) Al-DH(50%) e (c) Al-DH(100%) à 300 K, 500 K e 700 K. As regiões destacadas em amarelo indicam a posição da camada de hidrogênio na superfície do diamante.

Para o Al-DH(100%), observa-se uma mudança distinta em relação ao Al-D. Com a passivação total de hidrogênios, um dipolo elétrico intenso é formado entre as ligações D-H, apontando para o hidrogênio (ao redor de $z=15,5$ Å na Figura 8(c)). Nessa configuração a interface fica com carga líquida positiva, pois ambas superfícies do DH e do Al apresentam carga elétrica média positiva. Na Figura 7(c), podemos notar que tanto os átomos de hidrogênio, quanto a superfície do alumínio estão ambos com carga elétrica positivas (coloração avermelhada) Similarmente ao verificado no

Al-D, nota-se que as camadas adjacentes às superfícies do Al e do DH polarizam com cargas opostas (negativas), mantendo o *bulk* com uma carga líquida praticamente nula. Como o átomo de C (2,55) é mais eletronegativo do que o H (2,2), este último tende a ficar com uma carga líquida positiva. Em contraste com o caso puro, uma interface com carga líquida positiva sugere a supressão de uma possível transferência de cargas do alumínio para o diamante. De acordo com a literatura, a terminação C-H permite o surgimento de uma afinidade eletrônica negativa ($\sim -1,3$ eV) e uma nuvem bidimensional de buracos com densidade típica $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, pois o dipolo C-H deixa H positivo na superfície e atrai adsorbatos negativos, esse cenário reduz a possibilidade de ligação Al-C direta e é compatível com a possível supressão de transferência de carga na interface (ALHASANI et al., 2022). Para superfícies (111) hidrogenadas, cálculos de primeiros-princípios mostram um trabalho de separação $W_{\text{sep}} \approx 0,02 \text{ J/m}^2$ e ausência de ligação Al-H, o que reforça o acoplamento fraco da interface (QI; HECTOR JR., 2004). Aqui também notamos que a variação da temperatura não causa modificações na distribuição de cargas elétricas na heteroestrutura, o mesmo verificado para a energia potencial na seção anterior.

Quanto ao caso Al-DH(50%), os fenômenos observados são similares ao caso Al-DH(100%). Na Figura 8(b), o dipolo formado entre o C e H nas superfícies do diamante ainda estão presentes, mas conforme a temperatura e o número de ligações formadas na superfície com os átomos de Al aumentam, a carga líquida positiva da região hidrogenada começa a diminuir. Na interface 1 (central da heteroestrutura), esta diminuição da carga elétrica líquida positiva é menos pronunciada em relação a interface 2 (formada pelo topo e base da heteroestrutura), uma vez que ela apresenta mais ligações C-Al e que variam menos com o aumento da temperatura. Na interface 2, como o número de ligações Al-C formadas é consideravelmente menor do que na interface 1, e a região hidrogenada fica mais positiva. Esse comportamento é esperado para passivação parcial, onde os domínios C-H preservam o dipolo com H positivo, enquanto “ilhas” de C exposto permite a formação de ligações Al-C, gerando uma redistribuição de carga elétrica local, justificando a assimetria entre as duas interfaces (GUO; QI; LI, 2010; QI; HECTOR JR., 2004).

5. Considerações Finais

Neste trabalho foram estudadas, por meio de dinâmica molecular reativa com o potencial ReaxFF, heteroestruturas formadas por alumínio e diamante com diferentes graus de hidrogenação superficial (0%, 50% e 100%), submetidas a temperaturas entre 300 K e 700 K. A partir das análises estruturais, energéticas e eletrostáticas, foi possível compreender como a presença de hidrogênio modifica a aderência, a polarização interfacial e a estabilidade das interfaces Al/D, fornecendo subsídios microscópicos relevantes para o projeto de dispositivos e compósitos baseados em diamante.

Do ponto de vista estrutural e mecânico, observou-se que a ausência de hidrogênio (caso Al-D) favorece a formação de ligações Al-C na interface, suprimindo o espaçamento interfacial e levando à difusão de átomos de alumínio para a superfície do diamante. Esse comportamento está associado a uma adesão elevada e a um trabalho de separação alto, em concordância com resultados de primeiros-princípios para superfícies (111)/(111) não passivadas. Já para o diamante totalmente hidrogenado (Al-DH(100%)), a passivação impede a formação de ligações Al-C e suprime a difusão de Al, de modo que a separação interfacial se mantém finita mesmo em altas temperaturas. O caso intermediário, Al-DH(50%), revela um cenário misto, no qual domínios passivados por C-H coexistem com regiões de C exposto, permitindo a formação localizada de ligações Al-C e gerando assimetria entre as duas interfaces analisadas. Esses resultados evidenciam que a fração de hidrogenação é um parâmetro eficiente de engenharia para ajustar simultaneamente adesão, rugosidade interfacial e densidade de ligações químicas entre metal e diamante.

As análises de energia potencial por fatia mostraram que o *bulk* de alumínio e de diamante permanece energeticamente estável em todas as temperaturas e hidrogenações consideradas, enquanto as principais variações se concentram nas camadas superficiais e interfaciais. No caso Al-D, a formação de ligações Al-C reduz a energia potencial nas regiões próximas à interface e estabiliza as superfícies em relação às estruturas isoladas, sem indicar degradação significativa do sistema até 700 K. Com 50% de hidrogênio, as camadas superficiais de Al apresentam inicialmente

energia potencial levemente maior que o *bulk*, mas a elevação da temperatura favorece a formação adicional de ligações Al–C nas regiões expostas, reduzindo a energia potencial média e estabilizando a interface. Por fim, no Al-DH(100%), a energia potencial das camadas superficiais de Al permanece pouco alterada com a temperatura, sugerindo uma interface estruturalmente estável, porém fracamente acoplada, coerente com a queda acentuada da adesão quando se passa de superfície limpa para H-terminada.

No âmbito eletrostático, a distribuição de cargas obtida via esquema de equilíbrio de carga (QEq) mostrou que cada condição de hidrogenação leva à formação de padrões distintos de polarização interfacial. Para o Al-D, observou-se uma região interfacial em que os átomos de carbono próximos ao alumínio tendem a adquirir carga negativa, enquanto os átomos de alumínio na vizinhança da interface se tornam, em média, mais positivos em relação ao *bulk*, evidenciando a presença de um dipolo interfacial associado às ligações Al–C. No caso Al-DH(100%), por outro lado, a carga positiva concentra-se principalmente nos átomos de hidrogênio ligados ao carbono, com uma redução da participação do Al na redistribuição de carga, o que é compatível com uma interface quimicamente mais passivada e menos reativa. Já na heteroestrutura Al-DH(50%), a coexistência de regiões com e sem hidrogênio na superfície do diamante leva a perfis de carga assimétricos entre as duas interfaces analisadas, sensíveis tanto à temperatura quanto ao número local de ligações Al–C. Esses resultados indicam que a terminação superficial controla, de forma direta, a intensidade e a localização da polarização interfacial observada nas simulações.

Ao relacionar esses resultados com o que é reportado na literatura para dispositivos baseados em diamante hidrogenado, é possível, de forma qualitativa, sugerir algumas conexões. Estudos experimentais e de primeiros princípios indicam que superfícies C–H apresentam afinidade eletrônica negativa e podem sustentar camadas de portadores próximos à interface; já superfícies não passivadas tendem a ser mais reativas e estruturalmente mais acopladas ao metal. Nesse sentido, os cenários obtidos aqui, maior proximidade e maior número de ligações Al–C no caso Al-D, difusão de Al para o diamante em superfícies não passivadas, supressão de ligações Al–C e aumento do afastamento interfacial no Al-DH(100%), e

comportamento intermediário no Al-DH(50%), podem ser vistos como consistentes, em tendência, com esses quadros descritos na literatura. Ressalta-se, porém, que tais associações constituem extrapolações qualitativas: as simulações realizadas neste trabalho não calculam diretamente afinidade eletrônica, transporte de carga ou propriedades elétricas de dispositivos, mas fornecem um panorama atomístico que pode auxiliar na interpretação desses fenômenos em estudos futuros.

Por fim, é importante destacar que as simulações aqui realizadas consideram geometrias ideais, tempos de simulação limitados e um campo de força específico, o que impõe restrições à extrapolação quantitativa dos resultados para sistemas experimentais. Ainda assim, os comportamentos qualitativos observados, difusão de Al em superfícies não passivadas, supressão de ligações Al-C em superfícies totalmente hidrogenadas, formação de dipolos interfaciais dependentes da terminação e relativa estabilidade das distribuições de carga com a temperatura, são compatíveis com tendências reportadas em trabalhos experimentais e teóricos sobre interfaces metal/diamante e podem servir como ponto de partida para estudos mais detalhados.

Como perspectivas, propõe-se combinar configurações extraídas da dinâmica molecular reativa com cálculos *ab initio* de alinhamento de bandas e barreiras de Schottky, bem como incluir em simulações futuras efeitos adicionais, como camadas de óxido, dopagem no diamante, campos elétricos externos e solicitações mecânicas. Dessa forma, os resultados deste TCC se inserem como um passo inicial na construção de uma descrição atomística de interfaces Al/diamante sob diferentes condições de hidrogenação, que poderá ser refinada e estendida em trabalhos subsequentes.

Referências Bibliográficas

- [1] ZHOU, C. J.; *et al.* Radiofrequency performance of hydrogenated diamond MOSFETs with alumina, Appl. Phys. Lett. **2019**, 114, 063501. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5066052>.
- [2] PHAM, T. T.; *et al.* Deep depletion concept for diamond MOSFET, Appl. Phys. Lett. **2017**, 111, 173503. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4997975>.
- [3] KOIZUMI, S.; PERNOT, J.; UMEZAWA, H.; SUZUKI, M. Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors, 1a ed., Woodhead Publishing, **2018**.
- [4] PIERSON, H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Processing, Properties and Applications, 1a ed., William Andrew, **1994**.
- [5] YOUNG, H. D.; FREEMAN, R. A. Sears e Zemansky Física IV: Ótica e Física Moderna, 10a ed., Pearson Addison Wesley, **2004**.
- [6] DIMITRIJEV, S. Principles of Semiconductor Devices (The Oxford Series in Electrical and Computer Engineering), 2a ed., Oxford University Press, **2011**.
- [7] ZHU, P.; *et al.* Effect of interface structure on thermal conductivity and stability of diamond/aluminum composites, Compos. Part A Appl. **2022**, 162, 107161. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107161>.
- [8] FRENKEL, D.; SMIT, B. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. ed. 1. Academic Press, San Diego, **2002**
- [9] HAILE, J. M. Molecular dynamics simulation: elementary methods. ed. 2. Wiley, **2001**.

- [10] VAN DUIN, A. C. T.; *et al.* ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons, J. Phys. Chem. A **2001**, 105, 41, 9396–9409. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp004368u>.
- [11] SENFTLE, T. P.; *et al.* The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions, Npj Comput. Mater. **2016**, 2, 15011. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>.
- [12] TAVAZZA, F.; *et al.* Molecular Dynamics Investigation of the Effects of Tip-Substrate Interactions during Nanoindentation J. Phys. Chem. C **2015**, 119 (24), 13580-13589. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01275>.
- [13] HONG, S; VAN DUIN, A. C. T. Atomistic-Scale Analysis of Carbon Coating and Its Effect on the Oxidation of Aluminum Nanoparticles by ReaxFF-Molecular Dynamics Simulations J. Phys. Chem. C, **2016**, 120 (17), 9464-9474. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00786>.
- [14] THOMPSON, A. P. *et al.* LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, Comput. Phys. Commun. **2022**, 271, 108171. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>.
- [15] HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD: visual molecular dynamics. J. Mol. Graph. **1996**, 14, 1, 33-38. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5).
- [16] JAMES, M. C. *et al.* Negative electron affinity from aluminium on the diamond (100) surface. *Journal of Physics: Condensed Matter*, [s. l.], v. 30, 235002, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aac041>.
- [17] R. Alhasani, *et al.* Scientific Reports **12** (2022): 4203. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05180-4>.

- [18] Y. Zhao, et al. Coatings 12 (2022): 619.
<https://doi.org/10.3390/coatings12050619>.
- [19] H. Guo, Y. Qi, X. Li. Journal of Applied Physics 107 (2010): 033722.
<https://doi.org/10.1063/1.3277013>.
- [20] Z. Tong, et al. Aluminum/Diamond Composites and Their Applications in Electronic Packaging. University of Science and Technology, Beijing.
- [21] SCHREYVOGEL, C. et al. Active charge state control of single NV centres in diamond by in-plane Al-Schottky junctions. Scientific Reports, [s.l.], v. 5, p. 12160, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep12160>.
- [22] QI, Y.; HECTOR JUNIOR, L. G. First-principles study of adhesion, decohesion and interface fracture of Al/diamond interfaces. Physical Review B, v. 69, p. 235401, 2004. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.235401.