

反应合成Ag(111)/SnO₂(200)复合材料 界面结构的DFT研究

冯晶^①, 陈敬超^{①*}, 肖冰^②, 于杰^①

① 昆明理工大学稀贵及有色金属先进材料教育部重点实验室, 云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明 650093;

② 西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049

* E-mail: cjingchao@hotmail.com

收稿日期: 2008-03-07; 接受日期: 2008-06-16

国家自然科学基金(批准号: 2008CB617609)、云南省自然科学基金重点项目(批准号: 2006E003Z)和昆明理工大学创新基金资助

摘要 根据 HTEM 原位观察的 Ag/SnO₂ 电接触材料的两相界面结构, 建立了 Ag(111)/SnO₂(200) 界面结构模型. 原子弛豫位移的计算结果显示, 弛豫引起界面原子严重错排, 破坏了点阵周期性排列. 界面区的 O 与 Ag 原子为达到稳定结构而彼此有靠近的趋势, 界面的结构弛豫是材料系统降低能量的一种方式. 界面附近态密度表明界面对材料的导电性有很大影响, 界面 O 原子的存在引起了材料导电性下降. 界面区域电子云和布居分析表明, 在 Ag/SnO₂ 界面结构中未形成 Ag_xO_y 化合物, 且界面会导致电荷分布不均匀, 在整个材料系统内形成微电场, 影响电子传输和材料的导电性. 计算显示 Ag(111)/SnO₂(200) 界面结合较强, 界面结合能约为 -3.50 J/m².

关键词

电接触材料
反应合成
界面能
结构弛豫
电子结构
第一原理计算

金属/陶瓷复合材料中界面扮演极其重要的角色, 是化学成分显著变化的区域, 在这个区域中形成了基体与增强体间的结合, 且在复合材料结构的组元之间传递载荷, 在高温结构材料, 航空航天材料, 电子材料及电接触材料中有广泛的研究与应用^[1,2]. Ag/金属氧化物电接触材料由于综合性能优越, 成本较低已成为目前电器开关、仪器仪表等的主要接触元件, 承担接通断开电路及负载电流的作用, 是影响电器系统工作可靠性的关键因素. 目前关于金属/陶瓷复合电接触材料的研究主要集中在以下几个方面: Ag/SnO₂, Ag/ZnO, Ag/CuO, Ag/Y₂O₃, Ag/CeO₂^[3-5], 其中以 Ag/SnO₂ 复合材料研究最为广泛和深入.

介于界面对材料有极为重要的影响^[6], 国内外相关研究重点集中在应用最为广泛的 NiAl 系统^[7-9]和高

强高导 Cu/Al₂O₃ 复合材料系统等^[10,11], 而 Sergey 等人^[12]对 Cu/Al₂O₃ 界面作了第一原理与分子动力学的详细计算. 由于不同元素形成的材料性能性质差别较大, 如 Ag/MgO 的研究显示 Ag 基复合材料与 Cu, Al, Pb, Mo 有较大差别^[13-16]. 然而截至目前为止, Ag/SnO₂ 作为金属基复合材料中重要的一类分支, 界面结构第一原理研究的相关文献还很少. 本文选用反应合成技术制备复合材料, 界面结构由内部原子扩散原位形成, 可以较好地避开影响界面的许多复杂因素, 用场发射高分辨扫描透射电子显微镜 (HTEM) 分析界面结构, 建立了相应的界面模型, 分析了界面的原子弛豫位移, 界面附近的电子结构, 以及计算得到了 Ag(111)/SnO₂(200) 的界面结合能等, 为新型电接触材料提供理论基础研究.

1 计算方法

本文结构和电子性质的计算采用密度泛函理论(density functional theory, 简称DFT理论), 界面结构弛豫采用CASTEP(cambridge serial total energy package)动力学模型. 设计基于实验得到的晶格参数, Ag: $a=b=c=0.40857$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; SnO₂: $a=b=0.47373$ nm, $c=0.31864$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. 在广义梯度近似(GGA)框架下, 用PBE泛函形式确定交换和相关势, 自洽求解了Kohn-Sham方程. 采用超软赝势描述价电子与离子实之间相互作用, 倒易空间中平面波计算的最大截止能量为380.0 eV, 计算收敛精度 1.0×10^{-6} eV/atom, BZ区 \mathbf{K} 矢量的选取为 $6 \times 6 \times 4$, 自洽迭代次数为300次, Fermi能量的收敛精度为 0.7895×10^{-8} eV, 电子能量本征值收敛精度为 0.7895×10^{-7} eV, 原子平均受力不大于0.1 eV/nm, 电子总能自洽用Pulay密度混合算法^[16]. 结构弛豫选取Ag(111)/SnO₂(200)界面模型厚度约10 nm, 进行弛豫的界面原子层厚度为16层, 包含6层Ag原子和10层SnO₂(Sn与O层之和), 其他原子近似认为与体相结构相同而保持固定, 或者认为作整体位移, 而不进行单个原子的弛豫. 在系统能量相对原子位置的变化和满足热力学条件下进行静态弛豫, 求解系统势能最小值. 弛豫计算采用最陡梯度法, 即从初始分布开始, 每个原子沿着作用力方向移动一段正比于该力的距离, 该力作用在任何原子方向的总力为零, 且在整个原子集团上静压力为零. 当原子集团满足平衡条件时就认为达到一种亚稳态, 计算不同位置及结构的亚稳态, 选取能量最低的形态作为弛豫的最后结果^[17].

2 结果与讨论

2.1 界面结构弛豫分析

图1为采用原位合成法制备的AgSnO₂金属/陶瓷复合材料HTEM观察结果, 依据冶金动力学和热力学理论, SnO₂颗粒在烧结过程中反应合成, 界面新鲜, 与Ag基体结合牢固, SnO₂颗粒微小, 实验观察发现存在Ag(111)/SnO₂(200)位向关系的两相界面, 对界面部分区域局部放大分析, 可以清晰看出Ag与SnO₂成非共格界面, 界面处原子排列较理想晶体发生了严重错排, 原有的晶格被严重扭曲, 周期性排列的空间点阵被完全破坏, 部分原子的运动使界面处原子结构发生再构, 弛豫一方面可以降低系统总能量, 而另一方面会在几个原子层内产生相当大的应变, 进一步使界面处晶格发生畸变, 对材料产生较大的增强效应. 界面是复合材料极其重要的组成部分, 是连接2种不同物理化学性质材料的桥梁, 具有传递、阻挡、吸收和散射等效应, 在复合材料性能中起决定性作用. 金属/陶瓷复合材料中, 界面厚度通常在几个至几十个原子范围^[1,2], 即使现代分析技术手段也不太容易表征其结构的性质, 本文根据HTEM的实验观察结果构造了Ag(111)/SnO₂(200)界面结构, 用计算机模拟获得了界面结构的弛豫变化, 拟定性说明两相界面的结合情况.

图2(a)为建立的Ag/SnO₂界面初始结构, 在考虑计算机能力的前提下, 设计的界面层厚度约10 nm, 根据HTEM的结果认为设计的界面模型厚度已经满足实际界面的厚度要求(如图1), 分析界面处的HTEM像, 近似认为界面原子紊乱约20层原子(实际情况相比

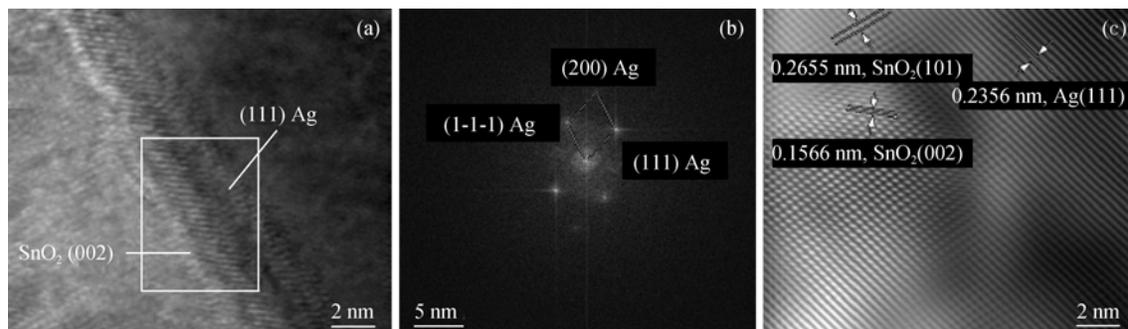


图1

- (a) 反应合成 SnO₂ 与 Ag 基体形成界面的显微结构 HTEM 图像;
(b) Ag/SnO₂ 界面结构的电子衍射花样; (c) Ag/SnO₂ 界面的晶格条纹尺度

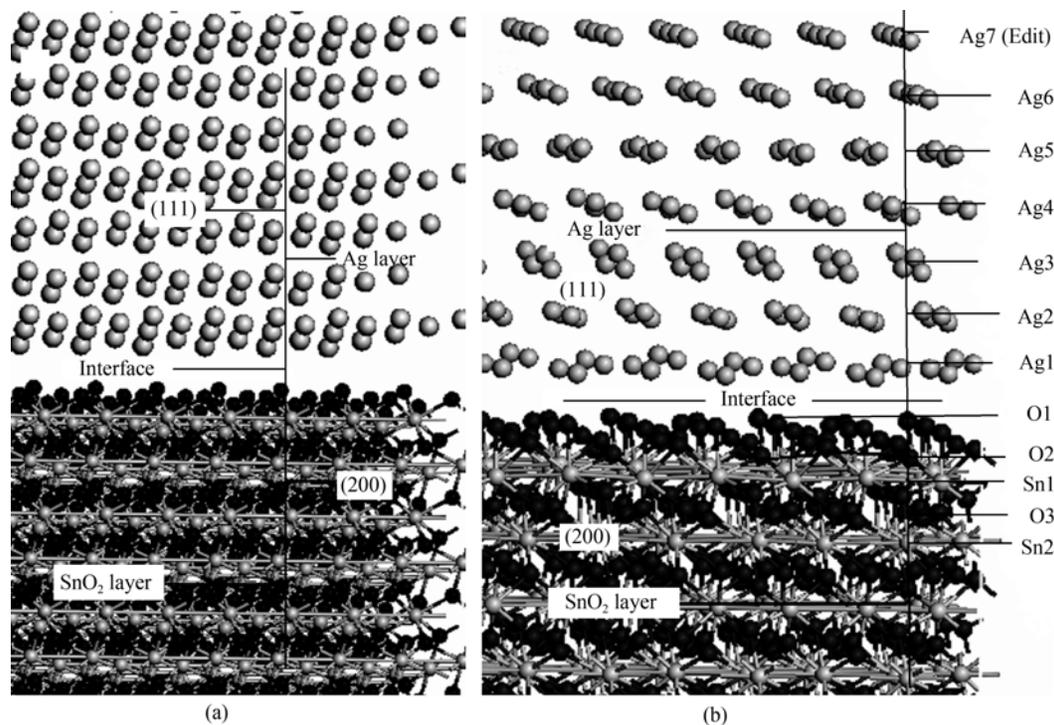


图 2 (111)Ag/(200)SnO₂ 界面结构模型

(a) 设计的(111)Ag/(200)SnO₂ 界面结构模型(未弛豫); (b) 优化后的(111)Ag/(200)SnO₂ 界面结构模型(弛豫后)

会更大些, 界面造成的弛豫影响距离会更远). 模型的建立采取以 O 为终端的 SnO₂ 表面(以 Sn 为终端的 SnO₂ 表面能小, 形成的界面较 O 为终端的稳定性差, 且反应合成工艺中 O 浓度很高, 新相的形成是由于 O 扩散所致, 选取以 O 为终端的 SnO₂ 表面比较符合实际情况), 界面结构建立的错配度约为 3.2% (<5%), 计算发现在界面 16 层以外的原子弛豫位移极小, 说明界面弛豫的影响对材料已经较为微弱, 为了便于分析, 如图 2 所示, 分别选取界面附近 16 层原子作为研究对象, 其余原子作紧固处理, 近似认为与体相材料性质相同.

以 Ag(111)/SnO₂(200) 界面结构模型为研究对象, 从图 2(a) 可以看出, 设计的界面模型按照与界面的距离分为 16 层, 16 层以外的原子近似认为性质与体相同, 在初始未弛豫的结构中, Ag 晶格和 SnO₂ 晶格都规则排列, 类似于理想体相结构; 而在图 2(b) 中, 经过弛豫优化后, 形成了界面处原子混排, SnO₂ 的界面侧原子由于在界面侧没有最近邻原子而出现悬键, 这使得弛豫后导致界面和界面附近原子达到新的平

衡位置. 研究发现弛豫后的 SnO₂ 结构中悬键 O1 原子与初始顶端 O 原子位移发生了较强烈的变化, 初始倾斜的悬键 O1 都竖起来, 以进一步靠近 Ag 原子而捕获电子达到更为稳定的结构, 界面处初始扁平的桥式 O2 有向外偏移的趋势, 这同样是受界面 Ag 原子影响的缘故. 悬键 O1 与第 2 层原子面的间距大于晶体内相应的晶面间距, 这种沿界面法线方向的弛豫已经延续到体相几层原子面. 比较弛豫后界面原子距离可以发现, 界面处 O 与 Ag 原子有彼此靠近的趋势, 初始 Ag 与 O 的最远距离为 5.328 Å, 弛豫后变为 4.224 Å, 同样的影响还波及到界面附近的其他 O 原子, 与初始状态相比都不同程度发生了变化. 与 O 原子相比, SnO₂ 中的 Sn 原子显得较为平静, 仅在界面附近的 Sn 原子有些微小位移, 出现这种情况的原因一方面是界面原子的错配, 另一方面是悬键 O 的移动使得 Sn-O 键拉长, 从初始状态的 1.801 Å 变化到 1.989 Å, 而桥式的 O-Sn 键则从 1.684 Å 变化到 2.021 Å (界面) 和 1.884 Å (界面第一近邻层), 这在一定程度使得界面处 SnO₂ 晶格常数发生了变化, 而界面附近的其他

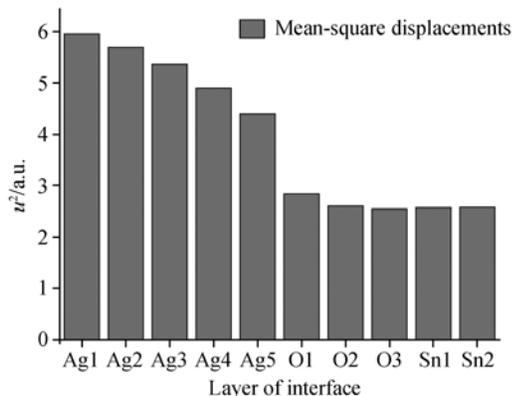


图3 界面原子层弛豫的最大均方位移

原子弛豫位移随偏离体内晶面间距的幅度越来越小。

分析弛豫前后界面附近各层 Ag 原子的变化情况, 可以发现在界面附近 Ag 原子的重构最严重, 已经完全破坏了初始状态 Ag 晶格周期性, 每层 Ag 原子都尽可能发生最大位移且向界面移动, 以达到和 O 原子相结合而形成稳定结构. 如图2(b), 从第1层 Ag 原子到第6层 Ag 原子都发生了明显的位移变化, 都有向界面移动的趋势, 说明形成界面是降低体系总能量的一种方式, 而离界面越远弛豫位移越小, 原子排列越趋近于体相的晶格周期排列, 对比第6层与第7层(弛豫紧固的体相层)的原子位置, 可以看到该突变很小, 从而证明了本文选取的模型较为接近实际情况, 弛豫后的结构实质上是 Ag 和 SnO₂ 两相的一种过渡区, 即没有发生过渡区与体相原子的结构突变, 证明了本文界面结构设计较为合理. 图2(b)还可以看出, 在 Ag 原子层的弛豫过程中, 保留了平行于界面的原子排列对称性, 但弛豫改变了垂直于界面方向上的原子间距, 在该方向上造成了界面原子的紊乱分布. 当界面处原子严重错排导致周期性晶格完全失配时, 界面晶格的巨大畸变会导致界面原子发生强烈紊乱, 从而影响材料的宏观性质. 图3为界面处各层原子的最大弛豫均方位移, 分析发现与前述一致, 即在界面附近的原子位移变化最大, 而离界面越远位移越小, 性质也越接近体相. 不同的是各层 Ag 原子的弛豫位移变化非常明显, 悬键 O 原子变化仅略微大于桥式 O, 而 SnO₂ 中的 Sn 原子的位移却很小, 第1层和第2层差别不大, 接近于体相结构, 界面附近原子的均方位移也说明界面作为一种两相结合的过渡区其内部原

子位置变化的特征.

2.2 界面区态密度与电子云分布

图4为计算得到的界面区电子云分布, 可以看出三配位的 O 离子电子云呈3个方向伸展, 在同一平面内 O 离子周围分布的电子云定域性明显, 显示较强的离子键, Sn 原子周围的电子云分布较淡, 总体来看反映了金属/陶瓷界面的特征. 由于受界面的影响, Ag 原子提供了部分电子到 O 原子, 故 O 离子的电子云较体相密. 图4中还可以清晰看到界面附近的 Ag 离子较次近邻 Ag 离子失电荷较多, 电子云呈 O 原子方向伸展的程度相对较大, 进一步说明 O 离子对 Ag 有吸引作用, 界面区 Ag 离子有向 O 离子移动的趋势. 电子云的不均匀分布同样会影响材料的力学性能和电学性能, 界面附近原子的电荷转移情况可由 Mulliken 布居分布定性获得, 表1为界面处原子的轨道电荷转移计算结果, 可以看出 O 随着偏离界面的距离不同而得到电子数有别, 同样 Ag 原子中自由度相对最大的 5s 轨道电子也随着离开界面距离越远而失去的电荷越少. 研究发现由于界面的存在, 部分 Ag 离子竟然得到少许电子而带负电荷, 这被认为是界面对基体影响的结果, 即由于界面附近电荷积累, 体相 Ag 原子的部分电荷转移至界面附近. 界面附近原子与理想晶体相比, 都有不同程度的电荷转移, 计算表明界面对 Sn-O 的键长有一定影响, O 离子虽然与 Ag 离子有一定作用, 但没有形成键合, 即由于界面附近 Ag 与 O 原子的距离较大(距离大于 4 Å, 较 Ag-O 形成化合物的最长键距还要大, 认为超出了正常化学键的力程范围), 反应合成的 Ag/SnO₂ 界面处存在 Ag_xO_y 化合物的可能性不大. 图5为界面附近原子的态密度, 从总的界面态密度(TDOS)来看, 界面对电子传输影响很大, 表现为 Fermi 面附近态密度峰较体相材料减弱, Ag 的 5s 电子本来起主要导电作用, 但由于界面 O 原子的存在, Ag 原子的部分电荷转移到 O 原子(由 O 的 PDOS 知), 从而降低了材料的导电性. 从 Sn 的分态密度(PDOS)来看, 由于 Ag 离子为 O 离子提供了电荷, 界面附近 Sn 原子的电子束缚被减少, 表现为 5p 轨道较体相活跃, 是导带电子的重要组成部分. Ag 的 4d 轨道在 PDOS 上峰值很强, 但主要集中在价带, 这也证明了界面对电子传输的散射作用,



图 4 Ag(111)/SnO₂(200)界面电子云分布

表 1 界面原子的电荷转移

	s	p	d	总电荷/e	电荷改变量/e
Ag1	0.74	0.64	9.80	11.18	-0.18
Ag2	0.79	0.35	9.84	10.98	0.02
Ag3	0.67	0.59	9.78	11.04	-0.04
Ag4	0.65	0.54	9.77	10.96	0.04
O1	1.90	4.97	0.00	6.87	-0.87
O2	1.87	4.95	0.00	6.83	-0.83
Sn1	1.37	1.57	0	2.94	1.06
Sn2	1.72	1.47	0	3.19	0.81

同时会影响材料的导电性. 由于在垂直界面方向上, 三维平移对称性被破坏, 界面附近电子波函数发生变化, 形成不同于晶体内部的电子态, 电荷的不均匀分布会进一步影响界面附近原子周期性排列, 原子的不规则排列则又影响电子波函数, 这种相互影响导致在界面区建立起与晶体内不同的自洽势. 由于整个材料是电中性的, 界面处的电子必然会在材料内部形成许多微小的或正或负的电势场, 这种电势场会影响电子的运动, 对材料的导电性有重要影响.

传统认为金属/陶瓷界面会阻挡电子通过, 或对电子运动产生散射而影响材料的导电性, 研究认为, 提高金属/陶瓷复合材料导电性还需考虑界面处的电荷分

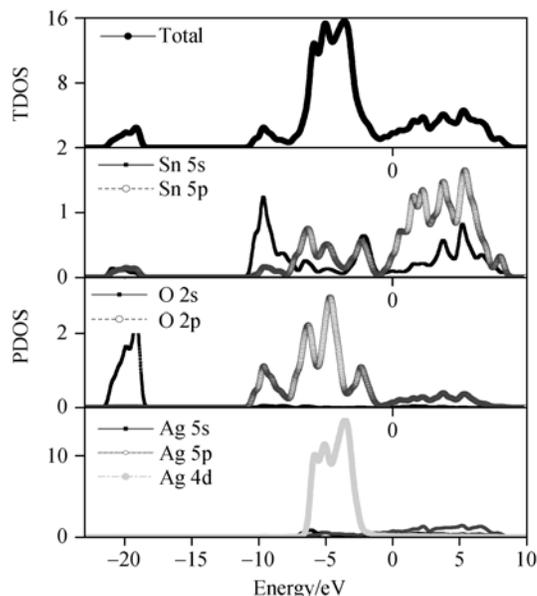


图 5 Ag(111)/SnO₂(200)界面电子态密度

布, 以及材料种类和结合状态对材料界面电荷的影响, 而不仅仅是增强相的尺寸和含量等.

界面结合强度、界面脆性相以及界面区的微结构对材料的宏观性能起着重要的作用. 界面结合能是体系前后的能量差, 反映了自由表面结合形成界面过程中能量的吸收或释放(负数代表能量释放), 能量代数值越小越稳定, 即界面结合能数值越小则形成界面过程中释放的能量越大, 结合就越稳定. 通过计算 Ag(111)/SnO₂(200) 的界面结合能, 可以定性判断界面结合的稳定性. 界面结合能的计算式^[10]为 $E_{\text{interface}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{Ag}(h\ k\ l)} + E_{\text{SnO}_2(h\ k\ l)})$, 计算得到 Ag(111)/SnO₂(200) 位向关系的两相界面的结合能约为 -3.50 J/m^2 , 与金属/陶瓷复合材料的相关文献^[8, 11]对比, 本文计算的界面结合能略微偏大, 与其他金属/金属复合界面相比同样较高, 这可能与本文选取体系特殊的电子结构和体系内原子电荷转移有关. 一般来说, 电荷密度在界面的不均匀分布说明界面结合呈明显的方向性, 反映了 Ag/SnO₂ 复合材料的界面呈共价键结合状态, 较大的界面结合能说明该金属/陶瓷复合材料具有良好的两相结合能力; 但由于界面附近键(计算证明界面附近电子云伸展有明显方向性)的可动性较差, 即在材料受力时界面原子附近较难发生滑动而使材料的抵抗变形能力提高, 而变形能力较差通常导致金属/陶瓷界面容易发生脆性断裂, 这也进一步从电子结构的角度解释了该陶瓷增强金属基复合材料力学

性能提升而加工性能变差的原因.

3 结论

(1) 根据 HTEM 的分析结果构造了 Ag(111)/SnO₂(200) 界面结构, 计算机模拟获得了界面结构的弛豫变化, 发现弛豫会引起界面原子严重错排, 破坏了界面原子周期性排列, 与实验观察结果一致; 界面区 O 与 Ag 原子为达到稳定结构而有彼此靠近的趋势, 界面是材料系统降低能量的一种方式, 弛豫得到的界面结构是一种两相结合过渡区.

(2) 界面附近原子的态密度表明, Ag 原子的部分电荷转移到 O 原子, 界面影响了其附近 Ag 基体的电荷分布, 对材料导电性影响较大, 分态密度的计算也证实了金属/陶瓷复合材料的界面对电子传输具有较强的散射作用, 使得复合材料导电性与基体材料相比较差.

(3) 界面区域电子云与布居分析表明, 在 Ag(111)/SnO₂(200) 界面结构中界面对 Sn-O 的键长有一定影响, O 原子虽然与 Ag 原子有一定作用, 但没有形成键合, 即由于界面附近 Ag 与 O 原子的距离较大, 反应合成的 Ag/SnO₂ 界面处存在 Ag_xO_y 化合物的可能性不大; 界面会导致电荷分布不均匀, 在整个材料系统内形成微电场, 会影响电子输运和材料的导电性.

(4) 计算发现 Ag(111)/SnO₂(200) 界面结合能约为 -3.50 J/m^2 , 界面结合较稳定. 并从电子结构的角度解释了 Ag/SnO₂ 金属/陶瓷复合材料力学性能提升而加工性能变差的原因.

参考文献

- 1 Finnis M W, Kruse C, Schiiberger U. Ab initio calculations of metal/ceramic interfaces: What have we learned, what can we learn. *Nanostruct Mater*, 1995, 6(1): 145—155 [\[DOI\]](#)
- 2 Zhukovskii Y F, Kotomin E A, Herschend B, et al. The adhesion properties of the Ag/ α -Al₂O₃ (0001) interface: An ab initio study. *Surf Sci*, 2002, 513(2): 343—351 [\[DOI\]](#)
- 3 Chen J C, Sun J L, Zhou X L. Investigation in properties and microstructure of silver-tin oxide electrical contact materials fabricated by reactive synthesis. *Electr Eng Mater*, 2002, 14(4): 41—48
- 4 Heifetz E, Zhukovskii Y F, Kotomin E A. The adhesion nature of the Ag/MgO (100) interface: An ab initio study. *Chem Phys Lett*, 1998, 283(5-6): 395—401 [\[DOI\]](#)
- 5 冯晶, 陈敬超, 肖冰. 原位合成 Ag/Y₂O₃ 和 Ag/CeO₂ 电接触材料研究. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(1): 174—177
- 6 Finnis M W. The theory of metal-ceramic interfaces. *J Phys Condens Matter*, 1996, 8(32): 5811—5836 [\[DOI\]](#)
- 7 James M H. Comparison of the atomic structure, composition, kinetics and mechanisms of interfacial motion in martensitic, bainitic, massive and precipitation face-centered cubic-hexagonal close-packed phase transformations. *Mater Sci Eng A*, 2006, 438-440(11): 35—42 [\[DOI\]](#)

- 8 Medvedeva N I, Gornostyrev Y N, Kontsevo O Y, et al. Ab-initio study of interfacial strength and misfit dislocations in eutectic composites: NiAl/Mo. *Acta Mater*, 2004, 52(3): 675—682[DOI]
- 9 Shutthanandan V, Saleh A A, Smith R J. Alloy formation at the Ni-Al interface for nickel films deposited on Al (110) surfaces. *Surf Sci*, 2000, 450(3): 204—226[DOI]
- 10 Karin M C, Emily A C. Effects of segregating elements on the adhesive strength and structure of the α -Al₂O₃/ β -NiAl interface. *Acta Mater*, 2007, 55(8): 2791—2803[DOI]
- 11 Takeo S, Katsuyuki M, Hiromichi O, et al. Atomic and electronic structures of Cu/ α -Al₂O₃ interfaces prepared by pulsed-laser deposition. *Sci Technol Adv Mater*, 2003, 4(6): 575—584[DOI]
- 12 Sergey V, Nobuhiro Y, Masanori K, et al. Atomistic structure of the Cu (1 1 1)/ α -Al₂O₃ (0 0 0 1) interface in terms of interatomic potentials fitted to ab initio results. *Acta Mater*, 2004, 52(7): 1959—1970[DOI]
- 13 Chatterjee A, Niwa S, Mizukami F. Structure and property correlation for Ag deposition on Al₂O₃—A first principle study. *J Mol Graphics Modell*, 2005, 23(5): 447—453[DOI]
- 14 Li Y, He P, Feng J C. Interface structure and mechanical properties of the TiAl/42CrMo steel joint vacuum brazed with Ag—Cu/Ti/Ag—Cu filler metal. *Scr Mater*, 2006, 55(2): 171—174[DOI]
- 15 Mogck S, Kooi B J, Finnis M W. Ab initio transmission electron microscopy image simulations of coherent Ag-MgO interfaces. *Phys Rev B*, 2004, 70(1098-0121): 245427-1-9
- 16 Adham H, Christian E, Manfred R. Ab initio study of electronic densities of states at copper-alumina interfaces. *Acta Mater*, 2007, 55(5): 1657—1665[DOI]
- 17 Spencer M J S, Hung A, Snook I K, et al. Density functional theory study of the relaxation and energy of iron surfaces. *Surf Sci*, 2002, 513(2): 389—398[DOI]