

文章编号: 1000-324X(2007)01-0119-04

Ag/Al₂O₃ 界面结构与 O₂ 分压关系的原子级热力学模拟

冯纪伟^{1,2}, 张文清¹, 江 莞¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 采用第一原理方法研究了 Al 终断 (Al-terminated), O 终断 (O-terminated), Al₂ 终断 (Al₂-terminated) 的 Ag/ α -Al₂O₃ 界面. 基于原子级热力学模拟, 建立了 Ag/Al₂O₃ 界面结构与 O₂ 分压关系. 分别采用了参考 Al 化学势和参考 O 化学势作为环境变量的两种近似处理方法, 发现它们预测的从 Al 终断向 O 终断转变的氧分压点相差约 4 个数量级. 通过对界面热容的估算, 判断出更准确的结果应在两个近似之间, 而且用 Al 化学势作参照的结果应与实验结果更接近. Ag/Al₂O₃ 界面结构与 O₂ 分压的关系与文献报道的相应润湿性 (wetting) 实验具有同样的趋势. 理论预测的结构转变点与实验结果的误差在合理的范围内.

关 键 词: Al₂O₃ 界面; 第一原理; 原子级热力学模拟

中图分类号: O482, TN305 **文献标识码:** A

Atomistic Thermodynamic Simulation of Ag/Al₂O₃ Interfaces under O₂ Pressure

FENG Ji-Wei^{1,2}, ZHANG Wen-Qing¹, JIANG Wan¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate School Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Ag/ α -Al₂O₃ interfaces of O-, Al-, and Al₂-termination were calculated by an ab initio method. The dependence of the stability of the interfaces on O₂ partial pressure at 1300K was built through the so-called ab initio thermodynamics. Two approaches were performed to bridge the gap between ab initio calculation and real experimental condition, corresponding to analyzing data based on either Al chemical potential or O chemical potential respectively. The approaches caused a 4 order of magnitude difference of the O₂ partial pressure at which interfacial structure transits from Al-termination to O-termination. Further analysis shows that the real transitional point should fall in between the results from the two approaches, and the result based directly on Al chemical potential is closer to the real point. Our results show the same trend of interfacial stability in comparison with the reported wetting experiments, and the predicted transitional points for different terminations are also close to experimental one.

Key words metal/Alumina interface; first-principles calculation; ab initio thermodynamics

1 引言

原子级热力学模拟是将化学势和热力学引入第一原理计算来研究结构稳定性与环境依赖关系的一套方法. 第一原理计算在不引入任何经验参数的

条件下可以准确地模拟出原子和电子结构, 不过第一原理的结果是绝对零度下的结果, 在有温度、压力和其他热力学因素影响的更接近实际的条件, 其结果要结合原子级热力学的方法来分析. 这

收稿日期: 2006-02-14, 收到修改稿日期: 2006-05-15

基金项目: 国家自然科学基金 (50625414; 10474106)

作者简介: 冯纪伟 (1976-), 男, 博士研究生. E-mail: jwfeng@mail.sic.ac.cn.

通讯联系人: 张文清. E-mail: wqzhang@mail.sic.ac.cn.

套方法是近年来逐渐发展起来的,已经应用在表面结构、缺陷稳定性、半导体掺杂、金属与氧化物界面等问题的研究中^[1],其中(Cu、Ni)/Al₂O₃的界面的原子级热力学模拟与实验研究的结果吻合很好^[2].

Ag/ α -Al₂O₃的界面结构与结合性能在微电子、金属催化领域是一个关键问题,其界面的润湿性和分离功可以通过测定润湿角来得到,其本质可以通过界面的电子结构计算来揭示. Chatain 等人测定了在不同氧气分压条件下 Ag 与 α -Al₂O₃ 的润湿性关系^[3], Zhukovskii 等人采用 Hartree-Fock 方法对 Ag 薄层与 Al₂O₃ 的界面系统的电子结构做了计算,但没有给出界面结构与热力学变量的关系^[4];本文采用平面波超软赝势计算了 Ag/ α -Al₂O₃ 界面的电子结构,结合原子级热力学方法研究出界面能稳定性与氧分压的关系.

2 电子结构计算方法和原子级热力学模拟

2.1 电子结构计算方法

界面结构采用超元胞近似. 我们计算的 Ag/ α -Al₂O₃ 界面超元胞是反演对称的一个三明治结构.

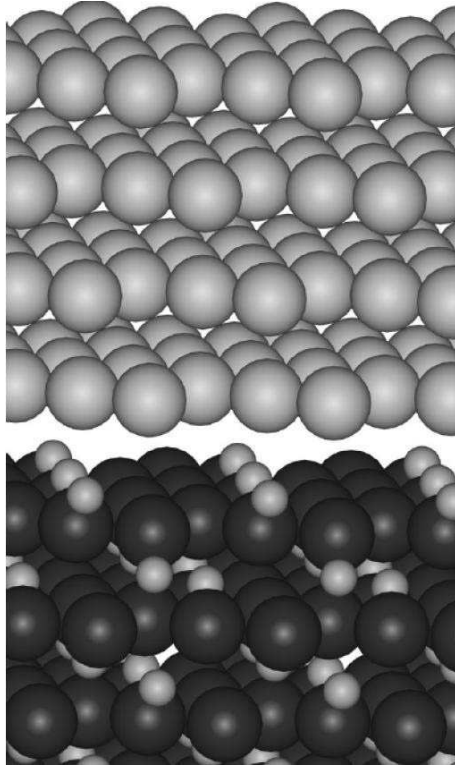


图1 对称的 Ag/ α -Al₂O₃ 界面超元胞的上半部分
Fig. 1 Upper half of the symmetric Ag/ α -Al₂O₃ interfacial supercell

如图1, 大的黑色球代表氧原子, 小的灰色球代表铝原子, 大的灰色球代表银原子. 界面由 $(\sqrt{3} \times$

$\sqrt{3})R30^\circ$ Ag(111) 面同 (1×1) Al₂O₃(0001) 面匹配形成, Al₂O₃ 的晶格常数取实验结果 4.7628 Å^[6]. 超元胞中间是有 6 层 O、12 层 Al 的 Al₂O₃, 两边各有 4 层 Ag 和 >4 Å 的真空层. 图中是 Al 终断界面, 界面处 Al 和 O 的原子数符合 Al₂O₃ 的化学计量比. 如果在 Al₂O₃ 层上增加或减少一层 Al 原子, 就会分别得到 Al₂ 终断界面和 O 终断界面, 这两种界面都不符合化学计量比. 电子结构计算是用 VASP 软件包完成的^[7,8], 它是基于密度泛函理论框架下的平面波赝势方法, 目前广泛应用于材料模拟中. 赝势采用优化的超软赝势^[9,10], 交换关联能采用广泛梯度近似 (GGA)^[11], 平面波展开的能量截断为 400 eV, 能量和电子密度计算需要的布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack K 点^[12]. 界面结构优化的结果要求作用在所有原子上的 Hellmann-Feynman 力 < 0.01 eV/Å.

2.2 原子级热力学模拟

根据热力学, 超元胞中 Ag/ α -Al₂O₃ 界面自由能可以写成:

$$G_I = G_0 - N_{Al}\mu_{Al} - N_O\mu_O - N_{Ag}\mu_{Ag} \quad (1)$$

式中 G_I 代表界面自由能 (超元胞中的两个表面能量预先扣除); G_0 为超元胞的总能量 (超元胞中的两个表面能量预先扣除); N_{Al} 、 N_O 、 N_{Ag} 分别为超元胞中 Al、O、Ag 元素的原子数, 考虑到超元胞含有两个等价界面, G_0 、 N_{Al} 、 N_O 、 N_{Ag} 都只取一半数值, μ_{Al} 、 μ_O 、 μ_{Ag} 分别为 Al、O、Ag 元素的化学势. 在温度 T , 界面系统与相应的 Ag 和 Al₂O₃ 体材料系统达到热力学平衡时, 有下面的关系式^[1,2]:

$$\mu_{Ag}(T) = \mu_{Ag}^\circ(T) \quad (2)$$

$$\mu_{Al_2O_3}^\circ(T) = 3\mu_O(T) + 2\mu_{Al}(T) \quad (3)$$

μ_{Ag}° 和 $\mu_{Al_2O_3}^\circ$ 分别为纯 Ag 和 Al₂O₃ 的化学势

将 (2) 和 (3) 式带入 (1) 式可得到:

$$G_I(T) = G_0(T) - \frac{1}{3}N_O\mu_{Al_2O_3}^\circ(T) - (N_{Al} - \frac{2}{3}N_O)\mu_{Al}(T) - N_{Ag}\mu_{Ag}^\circ(T) \quad (4a)$$

或

$$G_I(T) = G_0(T) - \frac{1}{2}N_{Al}\mu_{Al_2O_3}^\circ(T) + (\frac{3}{2}N_{Al} - N_O)\mu_O(T) - N_{Ag}\mu_{Ag}^\circ(T) \quad (4b)$$

下面定义:

$$\Delta\mu_{Al} = \mu_{Al} - \mu_{Al}^\circ(0K) \quad (5a)$$

$$\Delta\mu_O = \mu_O - \frac{1}{2}\mu_{O_2}^\circ(0K, \text{isolated}) \quad (5b)$$

μ_{Al} 为 $\mu_{\text{Al}}(T)$ 的缩写, μ_{O} 为 $\mu_{\text{O}}(T)$ 的缩写, $\mu_{\text{Al}}^{\circ}(0\text{K})$ 为纯 Al 在绝对零度的化学势, $\mu_{\text{O}_2}^{\circ}(0\text{K}, \text{isolated})$ 为孤立氧分子在绝对温度下的化学势. 界面处 Al 和 O 的比例不一定满足 2:3 的关系, 如果是在这种情况下, 将 (5a) 代入 (4a) 可以得到:

$$G_{\text{I}}(T) = G_0(0\text{K}) - \frac{1}{3}N_{\text{O}}\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(0\text{K}) - N_{\text{Ag}}\mu_{\text{Ag}}^{\circ}(0\text{K}) \\ - (N_{\text{Al}} - \frac{2}{3}N_{\text{O}})[\Delta\mu_{\text{Al}} + \mu_{\text{Al}}^{\circ}(0\text{K})] + [(G_0(T) \\ - G_0(0\text{K}) - \frac{1}{3}N_{\text{O}}\Delta_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(T) - N_{\text{Ag}}\Delta_{\text{Ag}}^{\circ}(T))] \quad (6a)$$

其中 $G_0(0\text{K})$ 为第一原理计算出的 0K 下的超元胞总能量, $\Delta_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(T)$ 和 $\Delta_{\text{Ag}}^{\circ}(T)$ 由 $\Delta_i^{\circ}(T) = [H_i^{\circ}(T) - H_i^{\circ}(0\text{K})] - TS_i^{\circ}(T)$ [1] 给出. 式中 $H_i^{\circ}(T)$ 和 $S_i^{\circ}(T)$ 分别为纯物质 i (可以代表 O、Al、Ag 和 Al₂O₃) 在温度 T 的焓和熵, 通过查 JANAF 表 [13] 可以得到. 这样 $G_{\text{I}}(T)$ 被表示成 $\Delta\mu_{\text{Al}}$ 与温度的函数.

同样由将 (5b) 代入 (4b) 可以得到:

$$G_{\text{I}}(T) = G_0(0\text{K}) - \frac{1}{2}N_{\text{Al}}\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(0\text{K}) - N_{\text{Ag}}\mu_{\text{Ag}}^{\circ}(0\text{K}) \\ + (\frac{3}{2}N_{\text{Al}} - N_{\text{O}})[\Delta\mu_{\text{O}} + \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^{\circ}(0\text{K}, \text{isolated})] + [G_0(T) \\ - G_0(0\text{K}) - \frac{1}{2}N_{\text{Al}}\Delta_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(T) - N_{\text{Ag}}\Delta_{\text{Ag}}^{\circ}(T)] \quad (6b)$$

这样 $G_{\text{I}}(T)$ 被表示成 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 与温度的函数.

对于 Al 终断界面 $N_{\text{Al}} = \frac{2}{3}N_{\text{O}}$, 应用 (6a) 或者 (6b) 都有

$$G_{\text{I}}^{\text{Al-term}}(T) = G_0^{\text{Al-term}}(0\text{K}) - \frac{1}{2}N_{\text{Al}}\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(0\text{K}) \\ - N_{\text{Ag}}\mu_{\text{Ag}}^{\circ}(0\text{K}) + [G_0^{\text{Al-term}}(T) - G_0^{\text{Al-term}}(0\text{K}) \\ - \frac{1}{2}N_{\text{Al}}\Delta_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(T) - N_{\text{Ag}}\Delta_{\text{Ag}}^{\circ}(T)] \quad (7)$$

$G_0(T)$ 可以采用文献 [2] 在处理 Cu(Ni)/Al₂O₃ 界面问题时的方法进行估算, 但通常例如文献 [14,15] 是将式 (6a)、(6b)、(7) 等式右边最后一个方括号中的项都省去的, 这也是目前大多数此类研究采用的近似. 对于 Al 终断界面有:

$$G_{\text{I}}^{\text{Al-term}}(T) \approx G_0^{\text{Al-term}}(0\text{K}) - \frac{1}{2}N_{\text{Al}}\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(0\text{K}) \\ - N_{\text{Ag}}\mu_{\text{Ag}}^{\circ}(0\text{K}) = G_{\text{I}}^{\text{Al-term}}(0\text{K}) \quad (8)$$

对于 O 终断或 Al₂ 终断偏离化学计量比的界面, 由于 $N_{\text{Al}} \neq \frac{2}{3}N_{\text{O}}$, 基于 $\Delta\mu_{\text{Al}}$ 的 6(a) 式和基于 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 的 6(b) 会因为省去的值不同而引起界面能结果相差 $\frac{1}{2}\Delta_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(T)$, 这一误差对估计有限温度下界

面能以及发生界面结构转变的氧分压点时有显著影响.

对 O 终断界面能根据 Al 终端界面能可以准确的表示为

$$G_{\text{I}}^{\text{O-term}}(T) = G_{\text{I}}^{\text{Al-term}}(T) - [G_0^{\text{Al-term}}(T) \\ - G_0^{\text{O-term}}(T)] + \mu_{\text{Al}}^{\circ}(0\text{K}) + \Delta\mu_{\text{Al}} \quad (9)$$

式中考虑到 O 终断比 Al 终断界面少 1 个 Al 原子.

对 (9) 式采用与 (6a) 相同的近似后, 会有:

$$G_{\text{I}}^{\text{O-term}}(T) \approx G_{\text{I}}^{\text{Al-term}}(0\text{K}) - [G_0^{\text{Al-term}}(0\text{K}) \\ - G_0^{\text{O-term}}(0\text{K})] + \mu_{\text{Al}}^{\circ}(0\text{K}) + \Delta\mu_{\text{Al}} \quad (10a)$$

结合关系式 (3) 和 (5) 可以将界面能与 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 的关系式 6(b) 转换成界面能与 $\Delta\mu_{\text{Al}}$ 的关系式, 对 (9) 式采用与 (6b) 相同的近似后, 会有:

$$G_{\text{I}}^{\text{O-term}}(T) \approx G_{\text{I}}^{\text{Al-term}}(0\text{K}) - [G_0^{\text{Al-term}}(0\text{K}) \\ - G_0^{\text{O-term}}(0\text{K})] + \mu_{\text{Al}}^{\circ}(0\text{K}) + \Delta\mu_{\text{Al}} - \frac{1}{2}\Delta_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(T) \quad (10b)$$

基于 $\Delta\mu_{\text{Al}}$ 和基于 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 所采取的近似的不同造成了 (10a) 式和 (10b) 式计算的 O 终断界面能相差 $\frac{1}{2}\Delta_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(T)$. 如果只从 (9) 式出发, 考虑到 O 终断界面比 Al 终断界面少 1 个 Al 原子, 根据杜隆-珀替定律 (Dulong-Petit law) 近似在有限温度化合物中下所有的原子的恒温热容 C_V 相同, 这样缺少的 1 个 Al 原子大约等于 1/5 个 Al₂O₃ 分子的 C_V , 再假设界面的原子热容与体内的原子热容差别不大, 而且 C_V 与恒压热容 C_P 接近 [2], 我们会得到下面的关系:

$$G_{\text{I}}^{\text{O-term}}(T) = G_{\text{I}}^{\text{Al-term}}(0\text{K}) - [G_0^{\text{Al-term}}(0\text{K}) \\ - G_0^{\text{O-term}}(0\text{K})] + \int_0^T (C_{\text{P}}^{\text{O-term}} - C_{\text{P}}^{\text{Al-term}})dT \\ - T \int_0^T (C_{\text{P}}^{\text{O-term}}/T - C_{\text{P}}^{\text{Al-term}}/T)dT + \mu_{\text{Al}} \\ = G_{\text{I}}^{\text{Al-term}}(0\text{K}) - [G_0^{\text{Al-term}}(0\text{K}) - G_0^{\text{O-term}}(0\text{K})] \\ - [\int_0^T \frac{1}{5}C_{\text{P}}^{\text{Al}_2\text{O}_3}dT - T \int_0^T \frac{1}{5}C_{\text{P}}^{\text{Al}_2\text{O}_3}/TdT] + \mu_{\text{Al}} \\ = G_{\text{I}}^{\text{Al-term}}(0\text{K}) - [G_0^{\text{Al-term}}(0\text{K}) - G_0^{\text{O-term}}(0\text{K})] \\ + \mu_{\text{Al}}(0\text{K}) + \Delta\mu_{\text{Al}} - \frac{1}{5}\Delta_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(T) \quad (10c)$$

式中 $C_{\text{P}}^{\text{O-term}}$ 和 $C_{\text{P}}^{\text{Al-term}}$ 分别代表 O 终断和 Al 终断界面元胞的总恒压热容, 而代表每个 Al₂O₃ 分子的恒压热容. 可见, 更为可靠的界面能结果一定在前面两种近似的范围以内, 而且更靠近基于 $\Delta\mu_{\text{Al}}$ 的界面能近似结果. 对于 Al₂ 终端界面有着相似的

情况这里不再叙述. 界面能和氧分压的关系可以进一步通过结合下式算出:

$$\Delta\mu_{\text{Al}} = kT \ln a_{\text{Al}} + \Delta_{\text{Al}}^{\circ}(T) \quad (11)$$

和

$$\ln P_{\text{O}_2} = \frac{2}{3} \left[\frac{1}{kT} \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(T) - 2 \ln a_{\text{Al}} \right] \quad (12)$$

$\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(T)$, 是 Al_2O_3 的吉布斯生成自由能, 相关的参数计算请参阅文献 [1,2].

3 结果和讨论

图 2 是 1300K 时通过原子级热力学模拟导出的界面能与 $\Delta\mu_{\text{Al}}$ 和 O_2 分压的关系. 随着 O_2 分压的减小, 依次出现稳定的 O 终端、Al 终端和 Al_2 终端界面. Al 终端的界面能不依赖于 O_2 分压的改变, 而 O 终端和 Al_2 终端随着 O_2 偏压线性变化. 图中 Al 终端界面能近似不受温度影响, 在这样的前提下采用公式 (10a)、(10b)、(10c) 的近似处理分别对应图中的 a、b、c 线. 可以看见从 O 终端过渡到 Al 终端的氧分压点受到近似处理的影响, 公式 (10a) 同 (10b) 的计算的引起界面结构转变的 O_2 分压点相差 4 个数量级, 公式 (10c) 的结果相对靠近 (10a) 的结果. 本图与 Chatain 等人的润湿性实验结果基本符合, 其中按公式 (10a) 计算的 O_2 关键点结果与它最接近, 按公式 (10c) 计算的结果理论上应该更准确, 但考虑到在计算界面能和氧分压的关系时用到 (12) 式, 其中用于 $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(T)$ 计算的数据具有不同的实验测量结果, $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ}(T)$ 的微小差别对 O_2 的计算结果也会有较大的影响, 所以这样的结果也是合理的. 实验中 Chatain 的结

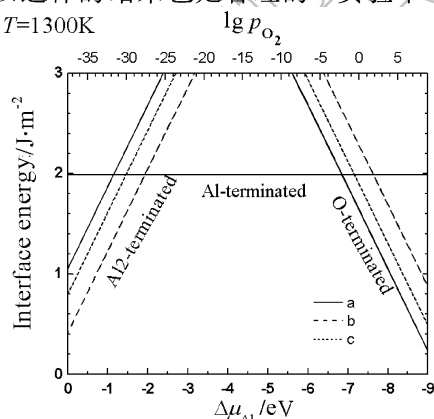


图 2 界面能与 Al 化学势和 O_2 分压的关系

Fig. 2 Relationship between interface energies and $\Delta\mu_{\text{Al}}$ or oxygen partial pressure

果出现两个平台区域对应于本图的 Al 终端结构 [3], 这可能是在 O_2 分压的影响下, 界面发生了重构, 这需要更复杂的模型结构来验证.

4 结论

根据原子级热力学推导出在实验温度附近 (1300K) $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面能与 O_2 分压的关系, 推导过程中分别采用了参考 Al 化学势和参考 O 化学势作为环境变量的两种近似方法. 发现这两种结果对于 O_2 分压引起结构改变的关键点的判定上有 4 个数量级上的差别, 进一步通过对界面热容的简单估算, 判断出更准确的理论预测值应在两个近似的结果之间, 而且其更靠近按 Al 化学势作参照的一侧. 因此在处理类似问题时应该引起注意.

参考文献

- [1] Zhang W, Smith J R, Wang X G. *Phys. Rev. B*, 2004, **70** (2): 024103-1-8.
- [2] Zhang W, Smith J R, Evans A G. *Acta Mater*, 2002, **50** (15): 3803-3816.
- [3] Chatain D, Chabert F, Ghetta V, et al. *J. Am. Ceram Soc*, 1994, **77** (1): 197-201.
- [4] Zhukovskij Yu F, Kotomin E A, Herschend B, et al. *Surf. Sci*, 2002, **513** (2): 343-358.
- [5] Zhang W, Smith J R. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85** (15): 3225-3228.
- [6] Ralph W G. Wyckoff. *Crystal Structures Volume 2*, Second Edition. New York: Interscience, 1964. 7-8.
- [7] Kresse G, Furthmüller J. *Phys. Rev. B*, 1996, **54** (16): 11169-11186.
- [8] Kresse G, Hafner J. *Phys. Rev. B*, 1993, **47** (1): 558-561.
- [9] Kresse G, Hafner J. *J. Phys. Condens. Matter*, 1994, **6** (40): 8245-8257.
- [10] Vanderbilt D. *Phys. Rev. B*, 1990, **41** (11): 7892-7895.
- [11] Perdew J P. *Electronic Structure of Solids '91*, Edited by Ziesche P and Eschrig H. Berlin: Akademie Verlag, 1991. 11-20.
- [12] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys. Rev. B*, 1976, **13** (12): 5188-5892.
- [13] Chase M W, Davies C A, Downey J R, et al. *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd Ed. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1985, 14(Supplement No.1)
- [14] Batyrev Iskander G, Alavi Ali, Finnis M W. *Phys. Rev. B*, 2000, **62** (7): 4698-4706.
- [15] Li W X, Stampfl C, Scheffler M. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90** (25): 256102-1-4.