

内氧化 Cu/Al₂O₃ 界面热力学与杂质效应

江 勇^{1,2}, 蓝国强¹, 王怡人¹, 周松松¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 有色金属材料教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 基于第一性原理方法, 研究温度、原子化学配比、Al 活度、O 活度和杂质偏聚对内氧化 Cu/Al₂O₃ 界面的影响作用。计算得到的界面相图及相应能量学结果表明: 界面平衡相结构随制备气氛的变化而变化; 富 O 相界面的结合强度最高, 富 Al 相界面的结合强度其次, 它们均约 3 倍于理想化学配比相界面的结合强度; 杂质 S 对界面的危害性明显, 对富 Al 相和理想配比相界面具有强烈的偏聚能力, 且严重削弱界面强度(约可达 65%), 并降低氧化铝颗粒尺寸的稳定性, 但 S 不能向富 O 相界面偏聚; 相较于 S, 另一种杂质 P 向富 Al 相和理想配比相界面的偏聚能力不强, 偏聚后对界面的危害性也较 S 弱。但 P 能向富 O 相界面偏聚, 使界面强度严重降低。

关键词: Cu/Al₂O₃ 界面; 内氧化; 结合强度; 杂质偏聚; 第一性原理

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

Interfacial thermodynamics and impurity effects on internally oxidized Cu/Al₂O₃ interface

JIANG Yong^{1,2}, LAN Guo-qiang¹, WANG Yi-ren¹, ZHOU Song-song¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Based on the first-principles study, the effects of temperature, interfacial stoichiometry, Al activity, O activity and impurity segregation on the internally oxidized Cu/Al₂O₃ interface were studied. The calculated interfacial phase diagrams and corresponding energetics suggest that, the equilibrium interface structure varies with the ambient; the O-rich type interface, followed by the Al-rich type, has significantly stronger adhesion than its stoichiometric counterpart. Impurity S strongly segregates to Al-rich and stoichiometric type interfaces, degrades the adhesion (up to about 65%) and also reduces the size stability of alumina particles in Cu, while the O-rich interface is immunized from S segregation. P, as another common impurity in Cu, has a limited capability to segregate to the Al-rich and the stoichiometric interfaces, but it can segregate to the O-rich interface and reduce the adhesion seriously.

Key words: Cu/Al₂O₃ interface; internal oxidation; adhesion strength; impurity segregation; first principles

从宏观尺度的结构复合材料到功能薄膜和涂层材料, 再到纳米尺度的电子器件, 许多材料系统的结构完整性和整体性能都取决于界面的结合质量。S 和 P 作为常见的两种主要工业杂质, 具有偏析到各种材料界面(包括晶界和相界等)的强烈趋势, 并降低界面的

结合强度。例如, 有研究发现, S 在纯 Fe 和纯 Ni 的晶界处偏聚, 可严重减弱晶粒间的结合和变形协调性, 导致材料易发生脆化^[1-3]; 在镍基和铁基高温合金中, S 能够在其热生成氧化物层界面上发生偏聚, 减弱界面结合力, 引发热障保护层的完全剥落^[4-6]。这些现

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51171211); 广东省教育部产学研结合重点项目(2011B090400 552); 国家教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-10-0837)

收稿日期: 2012-07-20; **修订日期:** 2013-08-20

通信作者: 江 勇, 教授, 博士; 电话: 0731-88830263; E-mail: yjiang@csu.edu.cn

象在材料学界被专门称为“界面硫效应”^[7-8]。界面杂质效应直接影响到材料服役过程中的可靠性和使用寿命, 因而, 成为薄膜与涂层界面领域长期以来的研究热点。为减轻或消除有害的界面杂质效应, 一些专门的制备新技术在近 20 多年来得到发展和成功应用^[7-10], 其中包括引入多级超纯净脱硫精炼工序, 这可大幅度降低 S 含量到几十个甚至十几个 10^{-6} 数量级; 通过合金化加入一些活性元素(Hf、Y、Zr、Ce), 有可能将 S 钉扎于基体中, 从而抑制 S 的界面偏析能力。

实验证实, 杂质 S 对 Cu 的自由表面也有很强的偏聚能力。即便在相对低的温度($T \approx 800$ K), S 在 Cu 表面可成 1 000~10 000 倍地富集^[11], 偏聚能力与 S 在 Fe、Ni 表面相当^[12]。据此推断, 虽然还没有直接的实验报道, S 极有可能具备强烈偏聚到 Cu/氧化物界面的潜在能力。

Cu/氧化物界面广泛存在于氧化物弥散强化铜(ODSC)中。氧化物弥散强化铜(Oxide dispersion-strengthened copper, ODSC)具有许多特殊的优点^[13-16], 包括抗高温软化性能、兼具优异的高温强度、高温导电性和抗蠕变性能以及应用于电阻点焊电极材料的抗粘接性能。Al₂O₃ 因其高强、高韧、在铜基体中的热稳定性高以及低成本等优点, 成为这类材料中最常用的氧化物强化相。由此形成的氧化铝弥散强化铜(Alumina dispersion-strengthened copper, ADSC)广泛应用于电子元器件用塑封三极管、高速电气化铁路架空线、高速列车牵引电机、工业点焊电极、大推力火箭发动机内衬、导电弹簧、电气接插件、半导体引线框架、微波元器件以及热核堆体结构材料等用途。ADSC 这一类金属基复合材料, 其整体力学性能主要取决于铜基体与氧化铝弥散相的界面微观结构和性能, 而界面结构与性能在很大程度上受制备过程热力学条件以及服役过程中杂质行为的重要影响, 人们对决定其中相互作用和关系的基本原理尚缺乏深刻认识。

随着界面科学的不断发展, 已经诞生了许多新的专门用于界面分析的实验研究和测试方法, 包括聚焦离子束切割与高分辨电镜分析技术的结合、离子束轰击与俄歇电子能谱和 X 射线光电子能谱的结合等。但单纯依赖这些实验方法和检测技术仍然不足以系统而全面地认识界面微观结构及其宏观性能的内在联系和发展变化。第一性原理计算研究方法, 近年来已成为研究材料界面不可或缺的工具, 相关能量学计算研究与实验测试研究方法的结合, 能够对界面的精细原子结构进行非常深入细致的研究^[17-18]。本文作者选择内

氧化型铜合金中广泛存在的 Cu/Al₂O₃ 界面为例, 基于高分辨电镜分析测定所获得的初步界面位向关系, 通过构建界面原子结构模型, 结合第一性原理热力学计算研究, 从理论上深入探究界面微观结构及其宏观性能的内在联系, 以及杂质元素的影响作用。

计算研究内容具体包括纯净内氧化界面的精细原子结构与理论结合强度, 基体合金成分和制备条件对界面微观结构乃至性能的热力学影响; 杂质元素在界面的偏析行为以及杂质偏聚对界面强度的影响等。

1 理论方法

第一性原理计算研究方法的最大特点是从最基本的热力学原理出发, 以计算量子力学为手段, 对体系能量(焓、熵、自由能)、晶体结构和电子结构等进行无参数的精确计算, 结合合理的物理和热力学模型, 可对材料的宏观物理性能、化学性能和力学性能等展开直接的理论预测。其计算过程由于不需要引入任何经验性参数或实验数据, 计算结果依靠能量准则(或原子间力准则)自我收敛, 故可排除一切人为因数的影响, 研究结论可以做到自我支持。近 20 年来, 随着并行计算科学和技术的飞速发展, 基于第一性原理的计算研究方法, 已成为当今材料交叉、前沿学科日渐受到重视的一个主要的、可靠的理论研究手段。

针对拟研究的目标, 所展开的计算项目主要包括: 1) 计算 Cu/Al₂O₃ 纯净的界面相结构; 2) 通过第一性原理热力学计算, 确定不同氧分压条件下热力学稳定的界面相结构; 3) 计算 S 和 P 的界面偏析能, 并确定可能的偏析路径; 4) 计算和比较理想纯净界面和 S 偏析界面的界面脱粘功(Work of separation, W_{sep}), 评估界面偏析对结合强度的影响。

本文作者所有计算采用半商业化的 VASP(Vienna ab-initio simulation package)软件包^[19-20]进行。计算采用赝势和平面波基组, 交换关联能采用广义梯度近似(GGA)^[21], 电子与离子核之间的相互作用采用投影扩充波(PAW)方法描述^[22], 平面波展开采用较高的能量截断(550 eV)。其中 Al 化学活度的有关计算, 采用包含单个 Al 原子的 $2 \times 2 \times 2$ 面心 Cu 超点阵, 布里渊内的能量积分在 $3 \times 3 \times 3$ Monkhorst-Pack(M-P)K 点网格中进行, 温度对能量的贡献通过直接超胞法的声子计算和准简谐近似估算^[23]; 界面的有关计算, 采用三明治型的共格 Cu/Al₂O₃/Cu 界面模型, 整个超胞包含 8 层 Ni 原子、8 层 Al 原子、4 层 O 原子和至少 12 Å 的真空层, 布里渊内的积分采用 $3 \times 3 \times 1$ M-P K 点网格。

所有的结构弛豫计算采用 Hellmann-Feymann 原子净力收敛判据 $20 \text{ meV}/\text{\AA}$ ($1 \text{ eV}/\text{\AA}=1.6 \text{ nN}$)。相关的收敛计算结果表明, 对于本文作者所研究的体系, 上述参数设置足以确保计算效率和计算精度。

2 结果与讨论

2.1 界面结构

$\text{Cu}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面的基本取向关系已被相关实验报导^[24-28]。根据实验测定结果, 在此, 采用的基本界面取向关系为 $(111)_{\text{Cu}}\langle 110 \rangle_{\text{Cu}}// (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}\langle 1010 \rangle_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 。然而, 这样的基本取向关系不足以反映界面的精细结构信息, 比如共格应变变量(Commensuration strain)、原子化学配比(Stoichiometry)以及界面原子的相对配位(Coordination)。这些细节信息将在本计算模型中充分考虑到, 因为它们决定着界面的精细原子结构及其自由能。

一个实际界面在形成过程中, 由于两侧晶格常数存在差异, 会导致在界面附近不可避免出现有失配位错^[29]。考虑到在界面模拟中, 构建一个足够大的异型界面超胞将这类失配位错“自然”包含在内, 会导致极大的计算量, 在此采用的折衷方案是, 依据实验确定的基本取向关系, 在 $\text{Cu}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面附近晶格中引入相应合理的尽可能小的变形量, 即通过将 $\text{Cu}(111)$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 面的晶格以相同应变变量 3.8% 分别拉伸和压缩后, 形成理想共格界面原子结构模型。考虑到由此引入的应变能可能会影响界面强度 (即分离功 W_{sep}) 的计算评价, 但通过界面和两个脱粘表面之间的体能量相消, 可以最大程度地消除应变对界面强度的干

扰^[17, 30]。文献[30]中图 7 显示的结果充分说明相对于界面附近的原子化学配比(即参与界面化学反应的各元素原子的相对含量), 共格应变的方式对界面强度的最终计算值影响并不大。

原子化学配比由实际制备过程的条件(如温度和化学反应气氛)决定。参考表面终端(Termination)的概念, 针对该界面可构建出 3 种原子化学配比(或界面终端)类型, 即理想化学配比(Stoichiometric), 富铝型(Al-rich), 富氧型(O-rich)。针对每种界面终端类型, $\text{Cu}(111)$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 的原子配位关系又分为 3 种(见图 1), 分别为 Cu 原子位于 Al 原子正上方(Al-top)、O 原子正上方(O-top)和 3 个 O 原子构成的空隙位上方(hollow-top)。为了方便观察, 图中只显示了最靠近界面的一层铜原子和两层 Al_2O_3 原子。其中 Cu、O 和 Al 原子分别以蓝球、红球和绿球表示。对上述一共 9 种结构模型进行充分的结构弛豫计算, 同时设定总能和原子受力的迭代收敛判据, 可以分别确定热力学最稳定的界面原子结构。

图 2 所示为计算确定的 3 种原子化学配比类型所

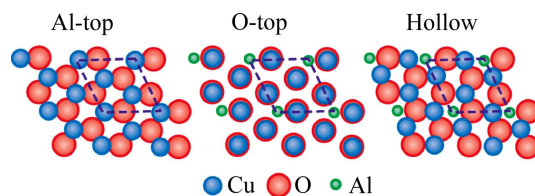


图 1 $\text{Cu}(111)\langle 110 \rangle//\text{Al}_2\text{O}_3(0001)\langle 1010 \rangle$ 界面基本位向关系所对应的 3 种配位关系

Fig. 1 Top views of stoichiometric interface $\text{Cu}(111)\langle 110 \rangle//\text{Al}_2\text{O}_3(0001)\langle 1010 \rangle$ with three coordination types (Al-top, O-top and hollow)

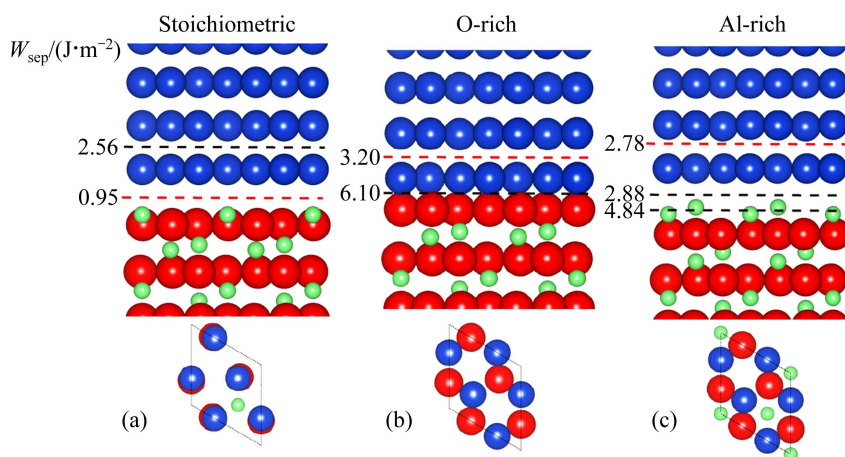


图 2 弛豫后获得的 $\text{Cu}(111)\langle 110 \rangle//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)\langle 1010 \rangle$ 稳定界面侧视图和顶视图

Fig. 2 Side views and top views of stable interface structures of $\text{Cu}(111)\langle 110 \rangle//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)\langle 1010 \rangle$ after full relaxations: (a) Stoichiometric termination with O-top coordination; (b) O-termination with hollow coordination; (c) Al_2 -termination with hollow coordination (Calculated work of separations, W_{sep} , between interfacial layers are marked on side)

对应的热力学稳定结构。各原子层间所对应的分离功 (W_{sep}) 也相应标注在图侧。计算结果显示, 对于 Al 终端 (Stoichiometric, $N_{\text{Al}}=(2/3)N_{\text{O}}$) 界面, O-top 型比 Al-top 和 hollow-top 型的总量低很多, 表明尽管在 Al₂O₃(0001) 面上的 O 原子可以获得单层 Al 原子的部分饱和, 但仍会倾向于与界面上的 Cu 原子结合。文献[31]中的态密度分析也表明, 此界面的键合主要源于界面 Cu 原子在 O-top 位置的 d 轨道极化。由此形成的 O-top 型 Al 终端界面, 其界面强度是 3 种终端类型中最低的 ($W_{\text{sep}}=0.95 \text{ J/m}^2$)。

对于 O 终端 (O-rich, $N_{\text{Al}} < (2/3)N_{\text{O}}$) 界面, hollow-top 型总能最低, 但与 Al-top 型的总能差值不大。在界面附近的几层原子中, 最弱的层间结合并不是发生在界面处, 而是在 Cu 侧的第一层和第二层之间, 且对应的分离功很高, $W_{\text{sep}}=3.20 \text{ J/m}^2$ 。

对于 Al₂ 终端 (Al-rich, $N_{\text{Al}} > (2/3)N_{\text{O}}$) 界面, O-top 型和 hollow-top 型的总能相差非常小。界面键合具有明显的金属键特性。类似 O 终端界面, 其最弱的层间结合并不是发生在界面处, 而是在 Cu 侧的第一层和第二层之间, 分离功为 2.78 J/m^2 , 与界面处的分离功 ($W_{\text{sep}}=2.88 \text{ J/m}^2$) 相差不大。

2.2 内氧化热力学计算

2.2.1 界面能的计算

根据界面能的定义, 可以推导出热力学平衡条件下 Cu/Al₂O₃ 界面能 (γ_1) 的表达式^[14]:

$$\gamma_1 = \frac{1}{2A} (G_0 - N_{\text{O}}\mu_{\text{O}} - N_{\text{Cu}}\mu_{\text{Cu}} - N_{\text{Al}}\mu_{\text{Al}}) = \frac{1}{2A} \left[G_0 - \frac{1}{3} N_{\text{O}}\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - N_{\text{Cu}}\mu_{\text{Cu}}^0 - (N_{\text{Al}} - \frac{2}{3} N_{\text{O}})(\mu_{\text{Al}}^0 + kT \ln a_{\text{Al}}) \right] \quad (1)$$

式中: A 是界面模型的横截面积; G_0 是整个界面超胞的 Helmholtz 自由总能; N_i 和 μ_i 分别是各组元元素 i 的原子个数和化学势 (或单位自由能); a_{Al} 为 Al 活度; k 为玻尔兹曼常数。上标“0”表示各组元的纯净态。由于前 4 项中, 温度对自由能的影响在较大程度上相互抵消, 故总体来说, 温度对界面能的影响主要体现在最后一项, 即 $kT \ln a_{\text{Al}}$ ^[30]。因此, 在后续计算中, G_0 和各项化学势将采用 0 K 时的计算值近似。

图 3 所示为计算得到的界面能随 Al 活度的变化关系。从图 3 可以看出, 随着 Al 活度的减少, 界面能先线性增大到一个最高值, 而后保持常值, 再逐渐变小。热力学平衡条件下, 氧分压和 Al 活度存在以下换算关系: $p_{\text{O}_2} = (a_{\text{Al}})^{-4/3} \exp[2\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 / (3RT)]$ 。换算的氧

分压也标示在图 3 中。从图 3 可以推断, 为了避免生成结合强度最弱的理想化学配比 (Stoichiometric) 界面, 氧分压应控制在 $p_{\text{O}_2} < 1 \times 10^{-22.0} \text{ Pa}$ 或 $p_{\text{O}_2} < 1 \times 10^{-6.7} \text{ Pa}$, 即 $a_{\text{Al}} > 1 \times 10^{-7.2}$ 或 $a_{\text{Al}} < 1 \times 10^{-18.7}$, 以期得到强度较高的富铝型 (Al-rich) 或富氧型 (O-rich) 界面。

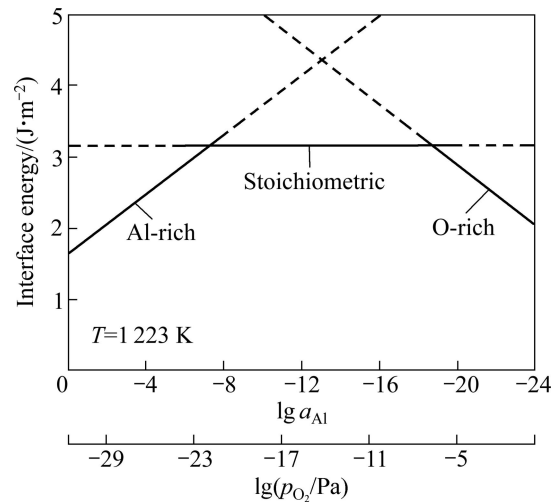


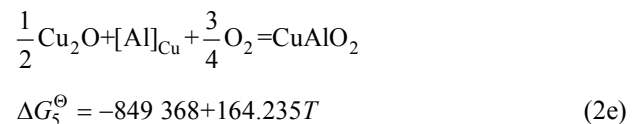
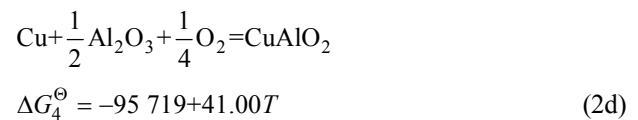
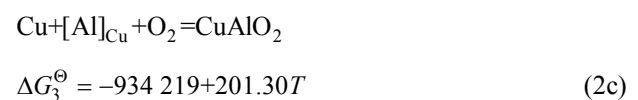
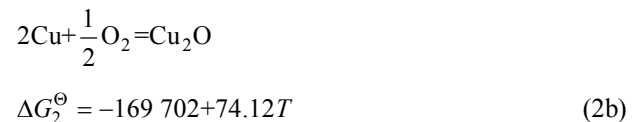
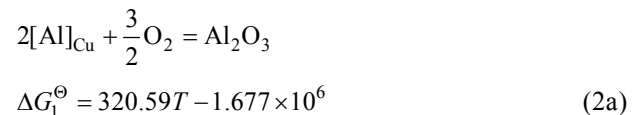
图 3 1 223 K 时计算得到的下界面能与 Al 活度 a_{Al} 和氧分压 p_{O_2} 的关系

Fig. 3 Relationships among calculated interface energies and Al activity (a_{Al}) and oxygen partial pressure (p_{O_2}) at 1 223 K

2.2.2 Al₂O₃ 形成的活度范围

在不同的氧分压、Al 活度和温度条件下, Cu-Al-O 体系中不仅仅会形成 Al₂O₃, 还有可能形成 CuAlO₂ 和 CuO₂ 等其他氧化物相。

Cu-Al 合金内氧化时, 可能发生的化学反应式和对应的标准形成吉布斯自由能为^[32-34]



当上述反应都达到各自的热力学平衡时,依次对应有

$$p_{O_{2,1}} = p^0 (a_{Al})^{-4/3} \exp\left(\frac{2\Delta G_1^\ominus}{3RT}\right) \quad (3a)$$

$$p_{O_{2,2}} = p^0 a_{Cu}^{-4} \exp\left(\frac{2\Delta G_2^\ominus}{RT}\right) \quad (3b)$$

$$p_{O_{2,3}} = p^0 a_{Al}^{-1} a_{Cu}^{-1} \exp\left(\frac{\Delta G_3^\ominus}{RT}\right) \quad (3c)$$

$$p_{O_{2,4}} = p^0 a_{Cu}^{-4} \exp\left(\frac{4\Delta G_4^\ominus}{RT}\right) \quad (3d)$$

$$p_{O_{2,5}} = p^0 a_{Al}^{-4/3} \exp\left(\frac{4\Delta G_5^\ominus}{3RT}\right) \quad (3e)$$

式中: Al_2O_3 、 Cu_2O 和 $CuAlO_2$ 作为纯净物, $a_{Al_2O_3} = a_{Cu_2O} = a_{CuAlO_2} = 1$, p^0 代表一个标准大气压,即 101 325 Pa。

同时, Al 浓度很低时, $a_{Cu} \approx 1$ 。Al 在 Cu(Al)合金中的活度(a_{Al})由温度和 Al 浓度直接决定:

$$a_{Al}(x_{Al}, T) = x_{Al} \gamma_{Al}(x_{Al}, T) \quad (4)$$

式中: γ_{Al} 为对应的 Al 活度因子。可以推导 Al 活度因子随温度的变化关系如下^[20]:

$$\gamma_{Al}(x_{Al}, T) = \frac{a_{Al}}{x_{Al}} = \exp[\Delta H^T - T\Delta S_{n-c}^T / (kT)] \quad (5)$$

式中: ΔH 和 ΔS_{n-c} 分别为 Al 固溶到 Cu 中形成 Cu(Al)合金所对应的焓变和非型熵变(主要包含电子熵和振动熵)。在较低的浓度范围内($x_{Al} < 10\%$), 一般可以近似 $\gamma_{Al}(x_{Al}, T) \approx \gamma_{Al}(T)$ 。

图 4 所示为计算得到的 γ_{Al} 随温度的变化规律。 $T=1\ 223\ K$ 时, $\gamma_{Al} \approx 3.25 \times 10^{-4}$ 。由式(4)可进一步推算 x_{Al} 为 0.1%~10% 所对应的 Al 活度范围。同时, 由式(3a)也可计算各温度下生成氧化铝的下限氧分压。 $T=1\ 223\ K$ 时, 生成氧化铝的下限氧分压也只有 $1 \times 10^{-23}\ Pa$ 。根据图 3, 如果按照该下限氧分压进行内氧化, 只要时间充分, 所获得的氧化铝颗粒应为结合强度较高的富 Al 相。

由富 Al 相向理想化学配比相界面, 或理想化学配比相界面向富 O 相界面发生转变, 对应的临界 Al 活度分别为

$$a_{Al-rich_stoi} = \exp\left[\frac{(G_{Al-rich}^\ominus - G_{Stoi}^\ominus - 2\mu_{Al}^\ominus)}{2kT}\right] \quad (6a)$$

$$a_{O-rich_stoi} = \exp\left[\frac{(G_{Stoi}^\ominus - G_{O-rich}^\ominus - 2\mu_{Al}^\ominus)}{2kT}\right] \quad (6b)$$

式中: $G_{Al-rich}^\ominus$ 、 $G_{Stoi}^\ominus$ 和 $G_{O-rich}^\ominus$ 分别是富 Al 相, 理想

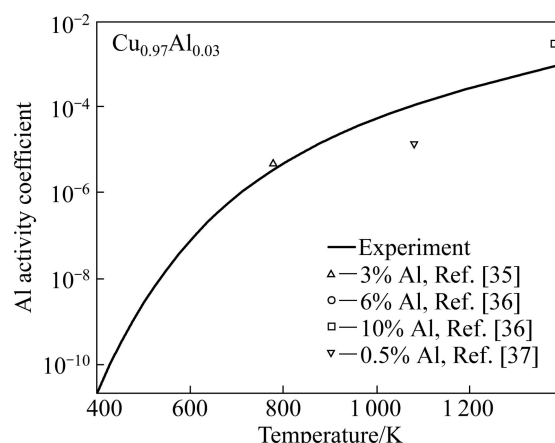


图 4 计算得到的 Al 在 Cu(Al)合金中的活度系数随温度的变化规律

Fig. 4 Calculated activity coefficient compared with experiments of dilute Al in Cu(Al) as function of temperature

化学配比相和富 O 相界面模型的总 Helmholtz 自由能, μ_{Al}^0 指纯铝原子的化学势。

由式(3)和式(6)确定的热力学关系, 可计算得到内氧化 Cu-Al-O 体系的优势区位图(见图 5)。该体系中还可能形成 CuO 和 $CuAl_2O_4$ 相, 但所需氧分压过高, 故在优势区位图中暂时不予考虑。图 5 中的灰色柱表示给定温度下初始 Al 浓度 0.1%~10% 所对应的 Al 活度范围。其中, 灰色柱标示 Al 浓度 x_{Al} 为 0.1%~10% 所对应的 Al 活度大致范围。由图 5 可以确定形成 Al_2O_3 的下限氧分压(e 点区域), 并可同时预测生成 $CuAlO_2$ 所需的氧分压, 也就是形成 Al_2O_3 的上限氧分压(b 点), 从而有助于在给定温度条件下, 确定内氧化的热力学条件。高于 a 点对应的氧分压, 内氧化会优先获得 Cu_2O 颗粒。只有将氧分压降低到 b 点以下, 才有可能获得 Al_2O_3 颗粒, 且随氧分压的逐渐降低, 将依次优先获得富 O 相、理想化学配比相和富 Al 相的 Al_2O_3 颗粒。其中 c 和 d 点对应的氧分压分别表示所获得的 Al_2O_3 颗粒界面结构, 由富 Al 相向理想化学配比相, 或理想化学配比相向富 O 相发生转变的临界氧分压。低于形成 Al_2O_3 的下限氧分压, 即 e 对应的氧分压(具体位置由合金中的初始 Al 浓度决定), 任何氧化反应都无法进行。

进一步地, 将温度作为一个变量, 考察各化学反应的平衡氧分压(即图 5 中的各标志氧分压, 点 $a \sim e$)随温度的变化关系, 可以得到对应的内氧化加工工艺曲线, 结果如图 6 所示。图 6 可用来预测不同内氧化工艺条件(p_{O_2} 和 T)下获得的不同界面相结构。为保证材料获得较优的整体力学性能和电导率, 应尽量避免

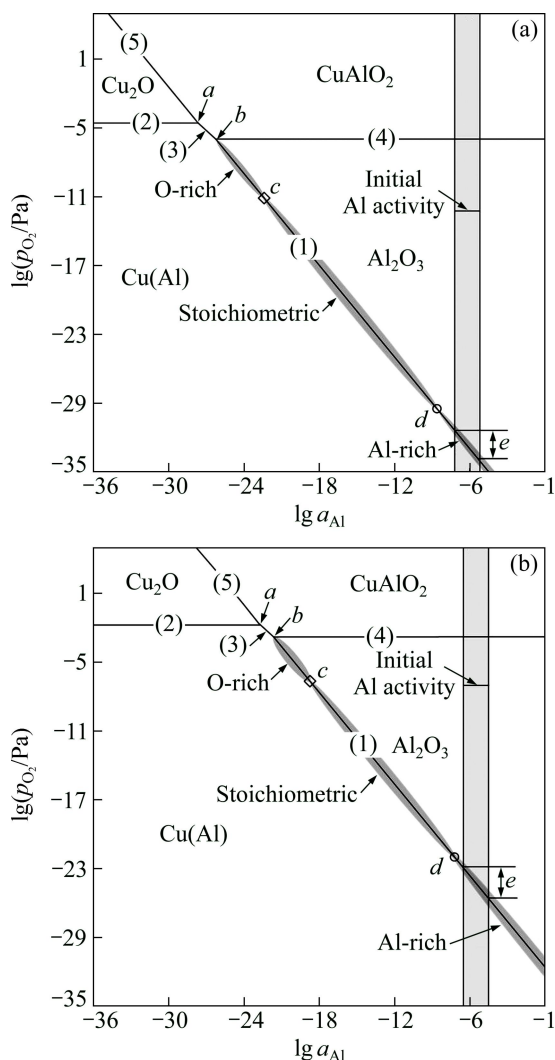


图 5 计算预测的 1023 和 1223 K 下 Cu(Al) 内氧化合金相组成的热力学优势区位图

Fig. 5 Calculated stability diagrams of precipitates in internally-oxidized Cu(Al) alloy as function of oxygen pressure (p_{O_2}) and Al activity at 1023 (a) and 1223 K (b) (Grey bar indicates predicted Al activity range for initial concentration range of x_{Al} from 0.1% to 10%)

生成界面强度最弱的化学计量比相。从图 6 可以看出, 为有利于生成界面强度较高的富氧相 Al_2O_3 颗粒(IV 区), 可采用的两种工艺选择路线: 降低温度($A \rightarrow B$)或提高氧分压($A \rightarrow C$)。实际应用中, 应该尽可能选择提高内氧化时的环境氧分压, 并保持相对较高的温度。较高的温度和环境氧分压($A \rightarrow C$)有助于提高 O 原子在合金基体中的扩散速率, Al_2O_3 颗粒也容易弥散分布。如果温度较低($A \rightarrow B$), O 原子扩散速率低, 不利于内氧化的制备效率, 同时对应的内氧化上限氧分压偏低(b 曲线), 给实际制备过程中氧分压的准确控制带来困难。

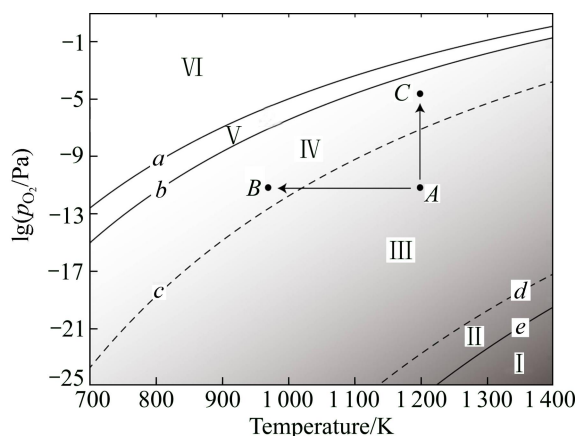


图 6 计算预测的 Cu(3%Al)内氧化合金相组成的加工工艺图

Fig. 6 Calculated processing diagram for internal oxidized Cu-3%Al, (Zone I: Cu(Al); Zone II: Cu(Al)+ Al_2O_3 [Al-rich]; Zone III: Cu(Al)+ Al_2O_3 [Stoic]; Zone IV: Cu(Al)+ Al_2O_3 [O-rich]; Zone V: Cu(Al)+ Al_2O_3 [O-rich]+CuAlO₂; Zone VI: Cu₂O+ Al_2O_3 [O-rich]+CuAlO₂)

类似地, 如果保持温度不变, 选择降低环境氧分压(II 区), 或许有助于形成富 Al 相 Al_2O_3 颗粒, 其界面结合强度也比较高, 但由于过于靠近内氧化的下限氧分压(e 曲线), 实际制备过程难以保证氧化反应的充分进行。

2.3 杂质效应

2.3.1 杂质偏析能和偏析路径的关系

如前所述, 对于同样的基体, 在不同生长条件下(温度和气氛), 得到的界面平衡相可能不同, 因此, 活性元素和杂质的界面偏析能力也会相应不同, 从而直接影响到它们对界面的影响和作用。界面偏析能力可以用界面偏析能(ΔG_{sep})来计量。首先计算 3 种纯净界面对应的总能量, 然后从基体中引入杂质到纯净界面的不同位置, 计算前后总能的变化, 即可得该元素针对某类界面某个特定位置的界面偏析能。在此, 定义正值的界面偏析能代表从基体向界面的偏析趋势(反之亦然)。比较同一元素在界面不同位置上的界面偏析能, 可以确定该元素的偏析路径。比较界面上同一位置不同元素的界面偏析能, 可以确定元素之间的偏析优先权。

图 7 所示为计算得到的界面偏析趋势。此处的界面偏析度以 Cu(111)层上每个 Cu 原子为单位。括号中的数字代表各偏析进程对应的界面偏析能(eV/atom)。元素符号 S、P 的下标表示偏析的位置, 下标“1”表

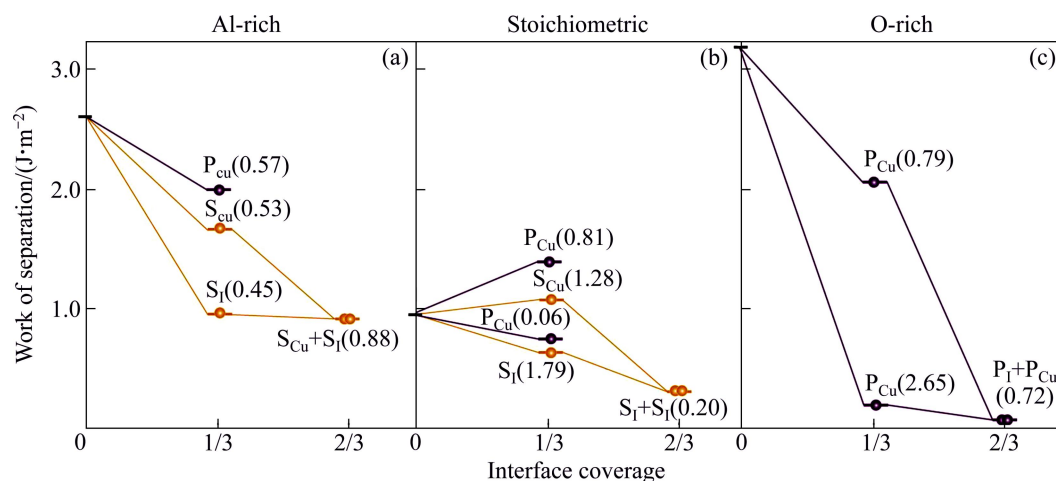


图 7 计算得到的富 Al 相、理想化学配比相和富 O 相界面的界面脱粘功(W_{sep})随界面偏析度的变化

Fig. 7 Calculated work of separation (W_{sep}) as function of interfacial coverage for Al-rich (a), stoichiometric (b) and O-rich interfaces (c)

示界面填隙位，下标“Cu”表示界面上的 Cu 原子被取代。

对于富 Al 相界面，S 可以偏析到间隙位(S_I)或 Cu 取代位(S_{Cu})，对应的界面偏析能(ΔG_{sep})分别为 0.45 或 0.53 eV/atom；P 只能偏析到 Cu 取代位(P_{Cu})，界面偏析能为 0.57 eV/atom。对于理想化学配比相界面，S 偏析到间隙位(S_I)或 Cu 取代位(S_{Cu})的能力很强，界面偏析能高达 1.79 或 1.28 eV/atom；P 也可以偏析到界面的 Cu 取代位(P_{Cu})，对应的界面偏析能为 0.81 eV/atom，但基本不能偏析到间隙位(P_I)，界面偏析能只有 0.06 eV/atom。对于富 O 相界面，S 的偏析能为负，即 S 不能偏析到该界面。相反地，P 偏析到界面间隙位(P_I)的能力很强($\Delta G_{sep}=2.65$ eV/atom)。

对于富 O 相界面，在首个 P 偏析后，后续的 P 能继续偏析到 Cu 取代位(P_{Cu})， $\Delta G_{sep}=0.72$ eV/atom。对于富 Al 相界面，若首个 S 偏析到 Cu 取代位(P_{Cu})，后续的 S 偏析到间隙位(S_I)能继续降低体系能量， $\Delta G_{sep}=0.88$ eV/atom。对于理想化学配比相界面，当间隙位(S_I)被占据后，后续的 S 还能偏析到另一个间隙位(S_I)， $\Delta G_{sep}=0.20$ eV/atom。而 P 在上述两种界面中均不能继续偏析。

2.3.2 杂质偏析对界面强度的影响

针对每一种可能的偏析路径，可以通过一系列总能的计算，在对应的界面结构中寻找结合强度最弱的原子层，计算从该处分离界面所需的能量，即界面脱粘功(W_{sep})，并以此作为该界面结合强度的度量。显然，比较偏析前后界面结构的变化，计算相应所需的界面脱粘功，可以定量预测该元素偏析对界面结合强度的

影响。

有关界面脱粘功的计算结果如图 7 和 8 所示。其中图 8 中每个分图的下方为相应的界面俯视图，以显示界面共格关系以及偏析元素在界面上的原子位置。对于感兴趣的界面，可进一步绘制出相应的基态价电子的密度分布云图(见图 9)，结合计算得到的界面脱粘功，从而能够定性分析界面附近电子成键的特点，以及杂质偏析对界面化学成键的不同影响。

富 O 相和富 Al 相的纯净界面都具有较高的界面结合强度，分别为 3.20 和 2.78 J/m²，约 3 倍于理想化学配比相界面的界面结合强度。对比图 9(a)、(b)和(c)可知，这是因为富氧相界面上形成很强的 Cu—O 共价键(见图 9(a))，富 Al 相界面上也形成较强的 Cu—Al 金属键(见图 9(b))，远强于理想化学配比相界面上的 Cu—O 键(O 同时和 Cu 和 Al 成键，使 Cu—O 键减弱，见图 9(c))。

对于理想化学配比相界面，S 具有很强的偏析作用：S 会优先偏析到间隙位，把界面脱粘功从 0.95 降低到 0.71 J/m²，这是由于 Cu—O 键被更弱的 S—Al 离子键和 S—O 共价键取代(见图 9(d))。除此之外，S 也可能偏析到 Cu 取代位，但界面脱粘功变化不大，从 0.95 增加到 1.19 J/m²。此时 S 和 O 之间的价电子密度(见图 9(e))和图 9(c)中 Cu 和 O 间的价电子密度基本相同。当 S 偏析的覆盖率达到 2/3 ML(Monolayer)时，S 倾向于占据两个间隙位(S_I+S_I)，可降低总能 1.99 eV，并使脱粘功降到 0.38 J/m²(界面强度下降 65%左右)。另外，P 也可偏析到 Cu 取代位，使界面脱粘功从 0.95 增加到 1.39 J/m²。从图 9(f)可看出，P—O 间的价电子

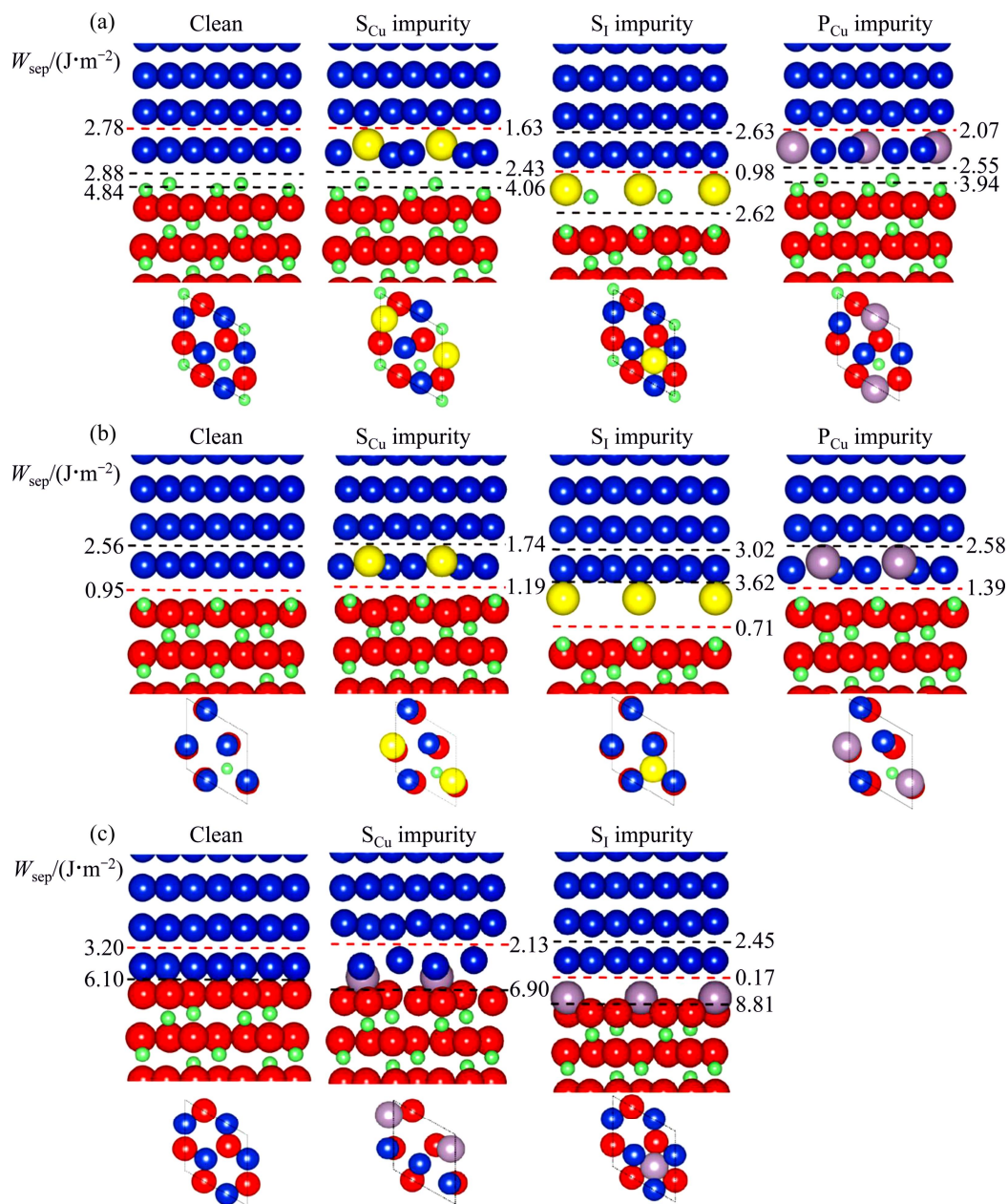


图 8 计算预测的界面覆盖率为 1/3ML 的杂质偏析对富 Al 相、理想化学配比相和富 O 相界面结构及其结合强度的影响

Fig. 8 Predicted atomic structures and W_{sep} for Al-rich (a), stoichiometric (b) and O-rich interfaces (c) under 1/3 monolayer (ML) coverage of segregated impurities (Here, Cu, O, Al, S and P atoms are represented in blue, red, green, yellow and purple, respectively)

密度比图 9(c) 的价电子密度略大。但 P 无法达到 2/3ML 的覆盖率。

对于富 Al 相界面, 若 S 偏析到 Cu 取代位时, 界面脱粘功从 2.78 J/m² 降低到 1.63 J/m²; 若 S 偏析到间隙位, 界面脱粘功从 2.78 J/m² 降低到 0.98 J/m²。当 S 的界面覆盖率为 2/3ML 时, S 倾向于占据一个取代位和一个间隙位(S_{Cu}+S_I), 最终降低总能量 1.41 eV, 界面脱粘功下降到 0.89 J/m²(同样也是 65%左右的降低)。

而 P 只可偏析到 Cu 取代位, 使界面脱粘功从 2.78 J/m² 下降到 1.39 J/m²。此情况下, P 也无法达到 2/3 的偏析覆盖率。

对于富 O 相面, S 无法偏析到界面。但 P 却有较强的偏析趋势, 并且严重降低界面强度。P 偏析到 Cu 取代位或间隙位时, 界面脱粘功从 3.20 J/m² 分别降低到 2.13 和 0.17 J/m²。当 P 的界面覆盖率达到 2/3ML 时, 界面脱粘功几乎下降为 0。从价电子密度(见图 9(g))

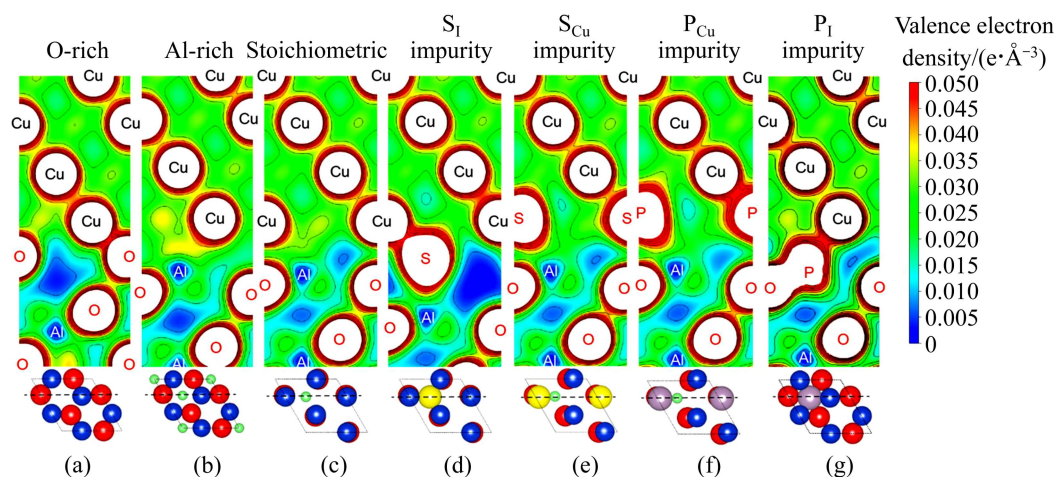


图9 界面基态电子密度云图

Fig. 9 Valence electron density contours: (a) Clean O-rich interface; (b) Clean Al-rich interface; (c) Clean stoichiometric interface; (d) Stoichiometric interface containing segregated S (S_I) at 1/3 ML coverage; (e) Stoichiometric interface containing segregated S (S_{Cu}) at 1/3 ML coverage; (f) Stoichiometric interface containing segregated P (P_{Cu}) at 1/3 ML coverage; (g) O-rich interface containing segregated P (P_I) at 1/3 ML coverage

可看出, P 和 Al_2O_3 表面的 O 原子结合相当紧密, 形成很强的 P—O 键, 使 Cu 原子和 O 原子的结合完全隔断, 而 P 和 Cu 间的键却比较弱, 导致界面强度降低。

2.3.3 杂质偏析对氧化铝颗粒尺寸稳定性的影响

除了与基体之间的界面结合强度, 影响第二相强化性能的关键因素还包括第二相颗粒的尺寸稳定性。对于一个成分确定的 Cu-Al 二元合金, 当内氧化反应充分完成以后, Al_2O_3 颗粒在基体内所占的体积比随之确定, 颗粒尺寸将决定颗粒间距的大小, 从而对合金中位错与颗粒间的相互作用, 以及再结晶行为发挥重要影响。理想的氧化铝弥散强化铜合金, 要求 Al_2O_3 颗粒细小且弥散分布, 并在较高使用温度下, 具有尽可能小的团聚趋势, 以保持适当尺寸。

第二相颗粒的尺寸稳定性和界面能具有密切关系。假设基体中的颗粒均为球形, 且平均半径为 r , 则颗粒团聚的吉布斯自由能变可表示为

$$\Delta G_{agg} = \gamma_{MP} \Delta S = \gamma_{MP} \cdot 4\pi(r_{agg}^2 - n\bar{r}^2) \quad (12)$$

式中: γ_{MP} 表示基体/颗粒的界面能, r_{agg} 表示团聚后颗粒尺寸, n 表示参与团聚的颗粒数。当团聚前颗粒总体积和团聚后颗粒的体积相等时, 即 $r_{agg}^3 = n\bar{r}^3$, 可得

$$\Delta G_{agg} = 4\pi(n^{2/3} - n)\bar{r}^2\gamma_{MP} < 0 \quad (13)$$

从式(13)可知, ΔG_{agg} 始终是负值, 提供第二相颗

粒团聚的热力学驱动力。且该驱动力的绝对值大小随着界面能和颗粒平均粒径增大而进一步增大。显然, 除了确保颗粒细小弥散, 设法降低界面能, 同样, 有利于减少团聚趋势, 保证第二相颗粒的尺寸稳定性和分布均匀性。

综上所述, Cu/ Al_2O_3 的界面能并非恒定不变, 取决于给定温度下的界面平衡相结构, 同时受杂质偏析的强烈影响。界面能越低, 对应的界面结合越强。对于氧化铝弥散强化铜合金, 富 O 或富 Al 相界面比理想化学配比相界面的界面能更低, 因此, 富 O 或富 Al 相界面的氧化铝颗粒的团聚趋势较小。若杂质 S 或 P 偏析到界面, 并降低界面的结合强度, 将使铜基体内的氧化铝颗粒的尺寸稳定性降低, 颗粒易于合并长大, 不利于最终合金制品保持组织和性能的均匀性。

3 结论

1) Cu/ Al_2O_3 界面相和对应界面能随制备气氛变化而变化。在保证形成氧化铝的热力学条件下, 随着氧活度增加或 Al 活度减小, 热力学平衡界面相经历自富 Al 相, 依次向理想化学配比相和富氧相的转变。

2) 富氧终端界面的结合强度最高(3.20 J/m²), 富 Al 终端界面强度次之(2.78 J/m²), 约为理想化学计量的 Al 终端界面强度(0.95 J/m²)的 3 倍。

3) 从计算得到的加工工艺图可知, 内氧化制备

Al₂O₃ 弥散强化铜合金时,温度和氧分压的调节必须同步。为了使反应迅速,并获得结合强度最高的富 O 相界面,应尽量在较高温度和较高氧分压的条件下进行制备。

4) 杂质 S 偏析到理想化学配比相的能力最强,富 Al 相界面次之,但无法向富 O 相界面偏析;杂质 P 偏析到富 O 相界面的能力最强,理想化学配比相和富 Al 相界面的能力次之。

5) 偏析到理想化学配比相和富 Al 相界面后,杂质 S 严重降低界面结合强度(最高可达 65%);杂质 P 效应对界面相更加敏感,可极大地弱化富 O 相界面,导致其完全脱粘,或降低富 Al 相界面结合强度达 25%,但杂质 P 对理想化学配比相界面表现出一定的强化作用,结合强度可提升约 30%。

6) 相比于富 Al 或富 O 相界面,具有理想化学配比相界面的氧化铝颗粒更容易团聚长大。对界面有弱化效应的杂质偏析,会进一步降低颗粒尺寸稳定性。

REFERENCES

- [1] LEA C, SAWLE R, SELLARS C M. Hot ductility and sulphur segregation in 1%C-1%Cr steels[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1980, 295(1413): 121.
- [2] WHITE C L, SCHNEIBEL J H, PADGETT R A. High temperature embrittlement of Ni and Ni-Cr alloys by trace elements[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1983, 14: 595-610.
- [3] YAMAGUCHI M, SHIGA M, KABURAKI H. Grain boundary decohesion by impurity segregation in a nickel-sulfur system[J]. Science, 2005, 307: 393-397.
- [4] SMIALEK J L. Effect of sulfur removal on Al₂O₃ scale adhesion[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1991, 22(3): 739-752.
- [5] STOTT F H. The oxidation of alumina-forming alloys[J]. Materials Science Forum, 1997, 251/254: 19-32.
- [6] EVANS A G, HUTCHINSON J W, WEI Y. Interface adhesion: Effects of plasticity and segregation[J]. Acta Materialia, 1999, 47: 4093-4113.
- [7] FUNKENBUSCH A W, SMEGGIL J G, BORNSTEIN N S. Reactive element sulfur interaction and oxide scale adherence[J]. Metallurgical Transactions A, 1985, 16(6): 1164-1166.
- [8] LEES D G. On the reasons for the effects of dispersions of stable oxides and additions of reactive elements on the adhesion and growth-mechanisms of chromia and alumina scales—the “sulfur effect”[J]. Oxidation of Metals, 1987, 27: 75-81.
- [9] HOU P Y. Segregation phenomena at thermally grown Al₂O₃/alloy interfaces[J]. Annual Review of Materials Research, 2008, 38: 275-298.
- [10] JIANG Y, LIU R. Gettering of S in Ni from first principles[J]. Scripta Materialia, 2010, 62: 782-785.
- [11] VILJOEN E C, PLESSIS J D. Auger/LEED linear heating study of Sn and S bulk to surface diffusion in a Cu(111)(Sn, S) single crystal[J]. Surface and Interface Analysis, 1995, 23(2): 110-114.
- [12] BENARD J, BERTHIER Y. Adsorption on metal surfaces: An integrated approach: Studies in surface science and catalysis, (volume 13)[M]. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Science Ltd, 1983.
- [13] STOBRAWA J P, RDZAWSKI Z M. Dispersion-strengthened nanocrystalline copper[J]. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007, 24: 35-42.
- [14] 帅歌旺, 张 萌. 高强度、高导电铜合金及铜基复合材料研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(9): 534-537.
SHUAI Ge-wang, ZHANG Meng. Progress in high-strength and high-conductivity copper alloys and copper Base composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2005, 25(9): 534-537.
- [15] 李美霞, 郭志猛, 赵奇特. 氧化铝弥散强化铜的研究进展及其应用[J]. 粉末冶金工业, 2008, 18(1): 36-40.
LI Mei-xia, GUO Zhi-meng, ZHAO Qi-te. Progress in and applications of copper-base alloys[J]. Powder Metallurgy Industry, 2008, 18(1): 36-40.
- [16] 郭铁明, 季根顺, 马 勤, 周 琦, 贾建刚, 陈辉. 弥散强化型导电铜基复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(7): 27-31, 35.
GUO Tie-ming, JI Gen-shun, MA Qin, ZHOU Qi, JIA Jian-gang, CHEN Hui. New progress in researches on dispersion hardening copper matrix composite materials[J]. Materials Review, 2007, 21(7): 27-31, 35.
- [17] ZHANG W, SMITH J R, WANG X G, EVANS A G. Influence of sulfur on the adhesion of the Ni/Al₂O₃ interface[J]. Physical Review B, 2003, 67: 245414.
- [18] JIANG Y, SMITH J R, EVANS A G. First principles assessment of metal/oxide interface adhesion[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92: 141918.
- [19] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. Physical Review B, 1993, 47: 558-561.
- [20] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54: 11169-11186.
- [21] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. Physical Review B, 1992, 45: 13244-13249.
- [22] KRESSE G, JOUBERT J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1999, 59: 1758-1775.
- [23] JIANG Y, SMITH J R, EVANS A G. Temperature dependence of the activity of Al in dilute Ni(Al) solid solutions[J]. Physical Review B, 2006, 74: 224110.
- [24] DEHM G, SCHEU C, RUHLE M, RAJ R. Growth and structure

- of internal $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ and $\text{Cu/Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ interfaces[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46: 759–772.
- [25] OH S H, SCHEU C, WAGNER T, TCHERNYCHOVA E, RÜHLE M. Epitaxy and bonding of Cu films on oxygen-terminated $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ surfaces[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 2685–2696.
- [26] SASAKI T, MIZOGUCHI T, MATSUNAGA K, TANAKA S. HRTEM and EELS characterization of atomic and electronic structures in $\text{Cu}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ interfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 241: 87–90.
- [27] DEHM G, RÜHLE M, DING G, RAJ R. Growth and structure of copper thin films deposited on (0001) sapphire by molecular beam epitaxy[J]. *Philosophical Magazine Part B*, 1995, 71: 1111–1124.
- [28] DEHM G, SCHEU C, MOBIS G, BRYDSON R, RÜHLE M. Synthesis of analytical and high resolution transmission electron microscopy to determine the interface structure of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Ultramicroscopy*, 1997, 67(1/4): 207–217.
- [29] GUTKUNST G, MAYER J, RÜHLE M. The niobium/sapphire interface: Structural studies by HREM[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 31(8): 1097–1102.
- [30] SMITH J R, JIANG Y, EVANS A G. Adhesion of the $\gamma\text{-Ni(Al)}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ interface: A first-principles assessment[J]. *Philosophical Magazine Part B*, 2007, 98: 1214–1221.
- [31] ZHANG W, SMITH J R, EVANS A G. The connection between ab initio calculations and interface adhesion measurements on metal/oxide systems: $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Cu}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 3803–3816.
- [32] CHASE M W. NIST-JANAF Thermochemical Tables: Monograph 9[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1998.
- [33] JACOB K T, ALCOCK C B. Thermodynamics of CuAlO_2 and CuAl_2O_4 and Phase Equilibria in the System $\text{Cu}_2\text{O-CuO-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1975, 58(5/6): 192–195.
- [34] 申玉田, 崔春翔, 徐艳姬, 武建军, 刘 华. Cu-Al合金内氧化的热力学分析—II 热力学函数的应用[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(7): 692–695.
- SHEN Yu-tian, CUI Chun-xiang, XU Yan-ji, WU Jian-jun, LIU Hua. Thermodynamic analysis of internal oxidation of Cu-Al alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(7): 692–695.
- [35] MIETTINEN J. Thermodynamic description of the Cu-Al-Sn system in the copper-rich corner[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2002, 33: 1639–1648.
- [36] WILDER T C. Extractive metallurgy division—the thermodynamic properties of the liquid aluminum-copper system[J]. *Trans TMS-AIME*, 1965, 233: 1202–1208.
- [37] GUO F, LI L, ZONG Y, CANG D, PAN W, ZHANG J. Effect of electric field on the activity and quenching structure of liquid Cu-Al alloys[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2005, 12(2): 155–159.

(编辑 龙怀中)