文章编号：1004-0609(2008)12-2253-06

Ag/CuO 复合材料界面稳定性的第一性原理计算

周晓龙[1,2]，冯 晶[1,2]，曹建春[3]，陈敬超[1,2]，孙加林[4]，杜晔平[1,2]，
于 杰[3]，杜 焰[1,2]，杨 宁[1,2]

(1. 昆明理工大学 云南省新材料制备与加工重点实验室，昆明 650093；
(2. 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，昆明 650093；
(3. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院，昆明 650093；
(4. 中国有色矿业集团有限公司，北京 100055)

摘 要：通过对银氧化铜复合材料界面第一性原理计算与界面高分辨透射电镜的分析，研究银氧化铜复合材料界面的稳定性。通过对低指数面的银与氧化铜界面的总态密度和界面结合能计算，考察银氧化铜反应合成后最稳定的结合界面，通过高分辨透射电镜分析并对计算结果进行验证。结果表明：银的(110)面与氧化铜的(100)面的结合能最大，容易形成稳定的结合界面，从界面态密度和电子云分布进一步证实此结果；通过高分辨透射电镜分析发现反应合成后银的(101)与氧化铜的(002)面属于稳定结合面，而(101)与(110)面，(002)与(100)面分别属于同一个晶面簇，其界面结合稳定性相近，这说明第一性原理模拟计算结果与实验结果能够很好地吻合。
关键词：Ag/CuO 复合材料；界面；稳定性；第一性原理
中图分类号：TM 201.4; TB 333 **文献标识码**： A

First principle calculation of stabilities of Ag/CuO composites interfaces and

ZHOU Xiao-long[1,2], FENG Jing[1,2], CAO Jian-chun[3], CHEN Jing-chao[1,2], SUN Jia-lin[4], DU Ye-ping[1,2],
YU Jie[3], DU Yan[1,2], YANG Ning[1,2]

(1. Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. Key Laboratory of Rare-Precious and Nonferrous Metal Advanced Materials, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
4. China Nonferrous Metal Mining (Group) Co., LTD., Beijing 100055, China)

Abstract: The stability of interfaces was investigated by first-principles calculations calculated of interfaces and high resolution electron microscopy analyses of interfaces. The cohesive energy of interfaces was calculated about lower index faces of silver and copper oxide. The results show that the density of states and cohesive energy of $A_{g(110)}$ and $CuO_{(100)}$ interfaces are the highest ones. The result of high resolution electron microscopy also shows a stable interface of $Ag_{(101)}$ and $CuO_{(002)}$. The stabilities of interfaces of $Ag_{(110)}$ $CuO_{(100)}$ and $Ag_{(101)}$ $CuO_{(002)}$ are approximate, because

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(2008CB617609)；国家自然科学基金资助项目(10462002, 50361003)；云南省自然科学基金资助项目(2006E003Z)
收稿日期：2008-04-08；**修订日期**：2008-09-20
通讯作者：周晓龙，副教授；电话：0871-5334185；E-mail: kmzxlong@163.com

the indices of crystallographic planes of (101) and (110), (002) and (100) below to (110) and (100) clusters of crystallographic planes, respectively. So, the results of first-principle calculation can be better suitable with those of experiments.

Key words: Ag/CuO composites; interfaces; stability; first-principle

材料的界面直接影响着复合材料的使用性能，特别是金属与金属氧化物陶瓷材料的界面结合状态的第一性原理模拟计算更是复合材料研究者所关注的焦点问题。目前，这方面的研究主要有Cu/Al_2O_3复合材料界面[1−5]、金属与氧化锆的界面[6]、铁基、铝基与硅化物的界面[7−8]、银氧化铝界面[4]等。

银氧化铜复合材料做为一种重要的电接触[9−11]和催化功能[12]复合材料，其界面结合状态直接影响着该复合材料功能性质及后续加工性能[13]，因此，建立一种能够对银氧化铜复合材料界面结合状态进行预测的计算模拟方法，无疑对提高该材料性能和降低生产成本具有重要意义。

本文作者采用第一性原理模拟计算方法，通过界面模型建立与优化，计算出银氧化铜 9 组低指数面的态密度与结合能，力求通过第一性原理模拟计算方法预测银氧化铜反应合成后最稳定的结合界面，并通过高分辨投射电镜加以证实。

1 模拟计算与实验

1.1 计算方法

材料结构和电子性质的计算采用 DFT 理论，界面结构计算采用 CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package)软件。设计基于实验得到的晶格参数，Ag：$a=b=c$=0.408 57 nm，$\alpha=\beta=\gamma=90°$，CuO：a=0.465 3 nm, b=0.341 0 nm, c=0.510 8 nm，$\alpha=\gamma=90°$, β=99.5°。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 ***K*** 矢量的选取为 4×6×4，自洽迭代次数：300 次，Fermi 能量的收敛精度为 $0.789\ 5\times10^{-8}$ eV，电子能量本征值收敛精度为 $0.789\ 5\times10^{-7}$ 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[14]。

模型的建立采取以 O 为终端的 CuO 表面(以 Cu 为终端的 CuO 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 CuO 表面比较符合实际情况)，界面结构建立的错配度小于 5%；利用软件建立银与氧化铜低指数面界面模型有：$Ag_{(111)}/CuO_{(111)}$，$Ag_{(111)}/CuO_{(110)}$，$Ag_{(111)}/CuO_{(100)}$，$Ag_{(110)}/CuO_{(111)}$，$Ag_{(110)}/CuO_{(110)}$，$Ag_{(110)}/CuO_{(100)}$，$Ag_{(100)}/CuO_{(111)}$，$Ag_{(100)}/CuO_{(110)}$，$Ag_{(100)}/CuO_{(100)}$。图 1 所示为模拟计算所建立的 $Ag_{(110)}/CuO_{(100)}$界面模型，其它界面模型与此类似；并以此 9 组界面模型为基础，设置相同的计算参数；经过几何优化后，计算出每一组界面的态密度及界面结合能，预测反应合成后最稳定的结合界面。

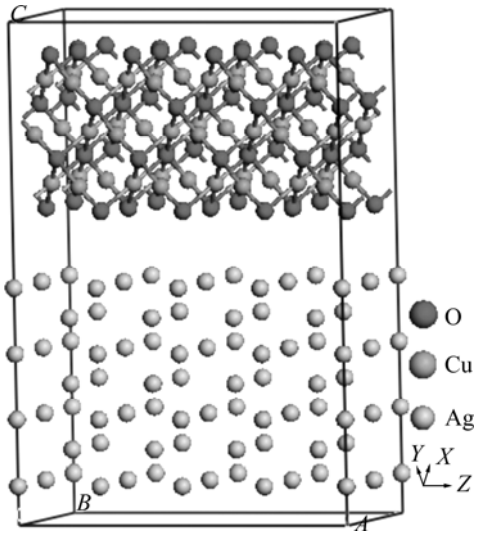

图 1 $Ag_{(110)}/CuO_{(100)}$界面模型

Fig.1 Interface model of $Ag_{(110)}/CuO_{(100)}$

1.2 银氧化铜复合材料的反应合成

1.2.1 原料及配比

Ag、Ag-Cu 合金粉，粒度为 35~45 μm；氧化剂粉末，粒度为为 25~35 μm。原料配比 Ag、Ag-Cu 合金粉、氧化剂的质量比为 1 : 2 : 2。

1.2.2 冷等静压成形

将原料粉经过充分混合，装入 d60 mm 的塑胶模具密封后，在型号为 LDJ−420/1600−250YS 冷等静压中，采用压制压力为 200 MPa，保压时间为 6 min 的工艺压制成形。

1.2.3　反应合成烧结

将压制成形的定坯装入型号为 YSL−65−1350 的真空反应合成烧结炉，采用如下烧结工艺进行反应烧结(惰性气氛保护)：室温→180 ℃，保温 120 min→350 ℃，保温 12 min→600 ℃，保温 20 min→随炉降至室温。

1.2.4　分析测试

对反应合成法制备的 Ag/CuO 复合材料采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪和 TECNAI G2 F20 高分辨率透射电镜来分析其物相组成与显微组织。

2　结果与讨论

2.1　Ag/CuO 复合材料的物相分析

图 2 所示为反应合成 Ag/CuO 复合材料的 XRD 谱。由图 2 可知，采用反应合成制备技术所获得的 Ag/CuO 复合材料烧结后相组成为 Ag 和 CuO。这说明反应合成制备技术能够成功制备 Ag/CuO 复合材料。

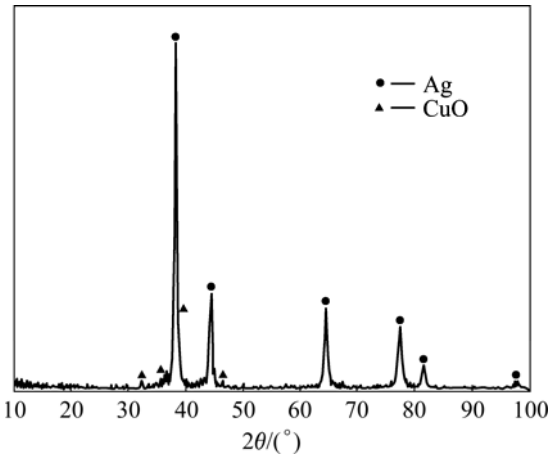

图 2　Ag/CuO 复合材料的 XRD 谱

Fig.2　XRD pattern of Ag/CuO composites

2.2　第一性原理计算

几何优化后，计算的各界面的态密度如图 3 所示。由态密度图看出，CuO 的(100)面与 Ag 的(111)、(110)和(100)面的态密度较高，且在费米面附近 $Ag_{(110)}/CuO_{(100)}$、$Ag_{(100)}/CuO_{(100)}$、$Ag_{(110)}/CuO_{(111)}$、$Ag_{(100)}/CuO_{(111)}$中态密度峰部分跨过费米面(暨由价带进入导带)，说明这种界面的导电性较好。图 4 所示为计算得到的 $Ag_{(111)}/CuO_{(111)}$界面区电子云分布。由图 4 可见，在同一平面内 O 原子周围分布的电子云定域性明显，显示出较强的离子键，Ag 原子周围的电子云分布较淡，且由于受界面的影响，Ag 原子提供了部分电子到 O 原子，故 O 原子的电子云较体相密，造成界面附近电荷的不均匀分布。这种电荷密度在界面处的不均匀分布反映了 Ag/CuO 复合材料的界面呈离子键(含有一定共价键成分)结合，界面的结合强度较高，稳定性较好。再由界面态密度高低，即界面上电子统计分布数量的多少得知，态密度越高，界面上电子统计分布数量越多，则界面处束缚的电子数量就越多，界面结合相对越稳定。由此初步判断 $Ag_{(110)}/CuO_{(100)}$和 $Ag_{(100)}/CuO_{(100)}$界面的稳定性比其他界面好。当然界面稳定性的大小还决定于界面的结合能。

界面结合能 E'_{coh} 根据式(1)来计算

$$E'_{coh}=\frac{E^{cal}_{Ag(hkl)/CuO(hkl)}-(xE_{Ag}+yE_{Cu}+zE_{O})}{x+y+z} \quad (1)$$

并且，由于各结合面面积不同，考察其界面结合能时常采用单位面积上的结合能。根据式(1)，单位面积结合能 E_{coh} 为：

$$E_{coh}=\frac{E'_{coh}}{S} \quad (2)$$

式(1)和(2)中，$E^{cal}_{Ag(hkl)/CuO(hkl)}$ 表示模拟计算的 Ag 的(*hkl*)面与 CuO 的(*hkl*)面所组建界面的界面能；E_{Ag}、E_{Cu}、E_O 分别表示 $Ag_{(hkl)}/CuO_{(hkl)}$界面中 Ag、Cu、O 原子的能量：E_{Ag}=−1 028.145 eV；E_{Cu}=−1 348.599 eV；E_O=−430.940 eV。x、y、z 分别表示银、铜、氧原子的个数；S 表示模拟计算时 Ag 的(*hkl*)面与 CuO 的(*hkl*)面所组建界面的面积。

由式(2)计算 Ag/CuO 的 9 组界面的单位面积上界面结合能见表 1。

由表 1 可知，9 组界面中界面结合能均为负值且相差不大，尤其是 $Ag_{(110)}/CuO_{(100)}$、$Ag_{(111)}/CuO_{(111)}$、$Ag_{(111)}/CuO_{(100)}$、$Ag_{(100)}/CuO_{(111)}$几个面的结合能绝对值相对较大，且 $Ag_{(110)}/CuO_{(100)}$界面结合能绝对值最大，说明该面的界面稳定性最好，再结合前面态密度分析，可判断反应合成后 $Ag_{(110)}/CuO_{(100)}$界面为最稳定界面。

2.3　高分辨电镜分析

对反应合成制备的 Ag/CuO 复合材料进行高分辨电镜分析后发现(如图 5 所示)，复合材料中银(101)与氧化铜(002)面属于稳定结合面，而(101)与(110)、(002)与(100)分别属于同一个晶面簇，其界

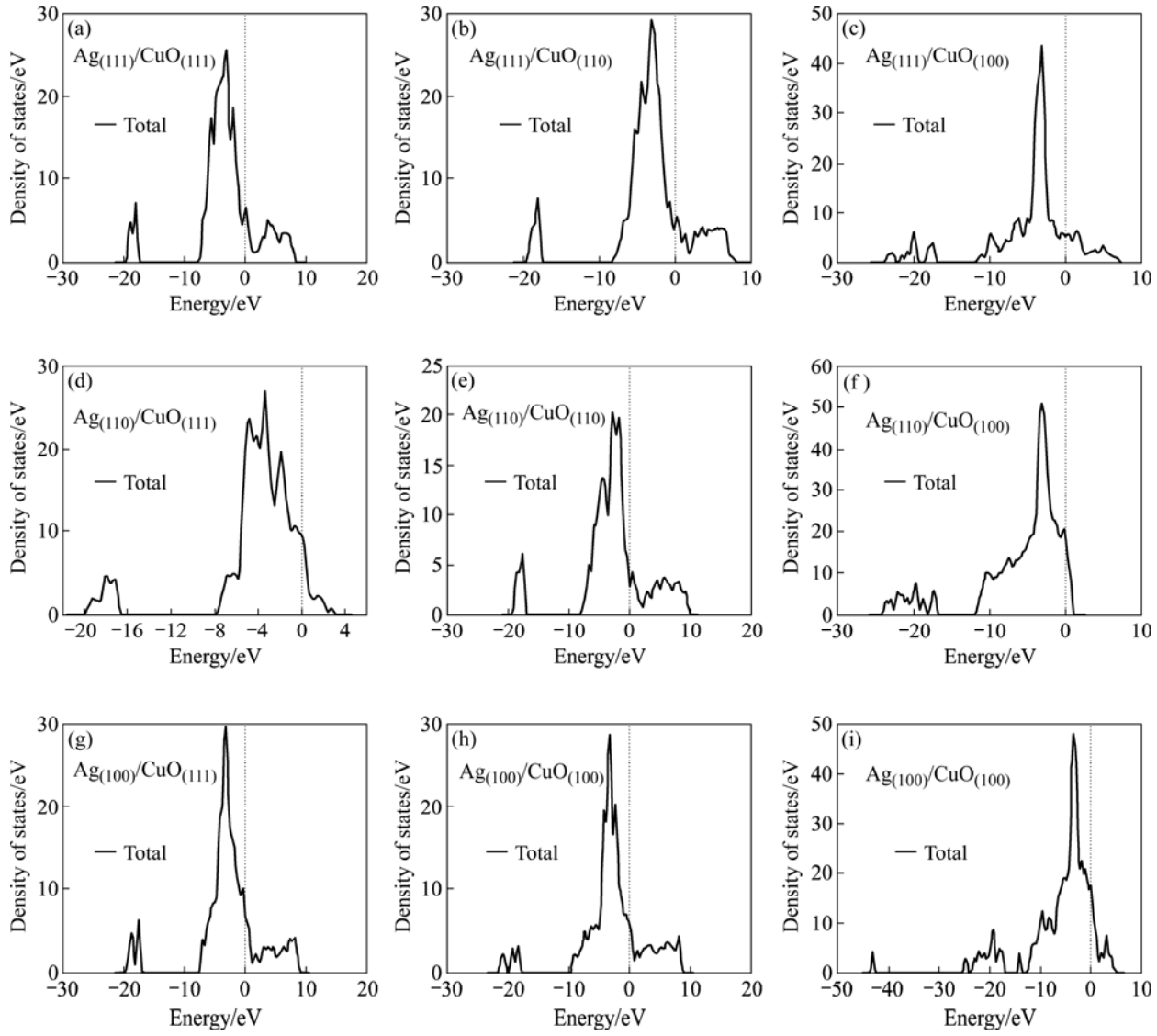

图 3 Ag/CuO 9 组界面总态密度

Fig.3 Densities of states of Ag/CuO interface: (a) $Ag_{(111)}/CuO_{(111)}$; (b) $Ag_{(111)}/CuO_{(110)}$; (c) $Ag_{(111)}/CuO_{(100)}$; (d) $Ag_{(110)}/CuO_{(111)}$; (e) $Ag_{(110)}/CuO_{(110)}$; (f) $Ag_{(110)}/CuO_{(100)}$; (g) $Ag_{(100)}/CuO_{(111)}$; (h) $Ag_{(100)}/CuO_{(100)}$; (i) $Ag_{(100)}/CuO_{(100)}$

表 1 Ag 与 CuO 9 组界面的单位面积上界面结合能

Table 1 Cohesive energy of silver and copper oxide interfaces at unit area

Interface model	$E^{cal}_{Ag\,(hkl)/CuO\,(hkl)}$ /eV	x	y	z	$S/(10^{-2}nm^2)$	$E_{coh}/(eV\cdot nm^{-2})$	$E_{coh}/(J\cdot m^{-2})$
$Ag_{(111)}/CuO_{(111)-m}$	−11 281.518	4	4	4	12.146	−34.841	−5.582
$Ag_{(111)}/CuO_{(110)-m}$	−11 282.648	4	4	4	16.793	−25.761	−4.127
$Ag_{(111)}/CuO_{(100)-m}$	−12 149.143	4	4	6	12.164	−33.193 4	−5.317
$Ag_{(110)}/CuO_{(111)-m}$	−11 276.261	4	4	4	15.642	−24.254	−3.885
$Ag_{(110)}/CuO_{(110)-m}$	−9 197.738	2	4	4	10.925	−21.320	−3.415
$Ag_{(110)}/CuO_{(100)-m}$	−11 125.604	3	4	6	12.593	−37.342	−5.982
$Ag_{(100)}/CuO_{(111)-m}$	−10 247.852	3	4	4	12.756	−32.257	−5.167
$Ag_{(100)}/CuO_{(110)-m}$	−9 805.797	3	4	3	11.517	−29.648	−4.750
$Ag_{(100)}/CuO_{(100)-m}$	−24 476.492	3	12	12	19.995	−6.963	−1.115

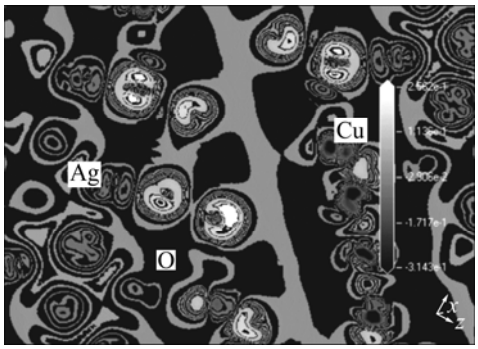

图 4　Ag(111)/CuO(111)界面电子云分布

Fig.4　Spatial distribution of charge density at interface of $Ag_{(111)}/CuO_{(111)}$

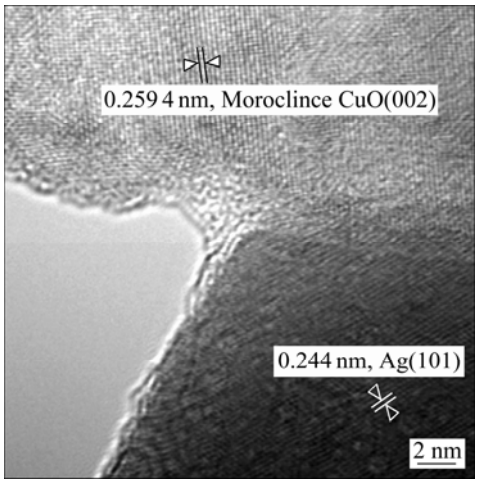

图 5　Ag/CuO 复合材料的 TEM 像

Fig.5　TEM image of Ag/CuO composites

面稳定性相近，故可以认为第一原理所计算的低指数面中 $Ag_{(110)}/CuO_{(100)}$界面为最稳定面是可信的。也进一步说明采用第一性原理所模拟的结果与实际结果能够很好的吻合。

3　结论

1) 采用反应合成法制备技术制备了 Ag/CuO 复合材料。

2) 由第一性原理计算的 Ag/CuO 低指数面的态密度与结合能确定了 $Ag_{(110)}/CuO_{(100)}$界面为反应合成后最稳定的界面。

3) 高分辨电镜证实了 $Ag_{(101)}/CuO_{(002)}$界面的存在；由于(101)与(110)，(002)与(100)分别属于同一个晶面簇，其界面稳定性相近，故可认为模拟结果与实际结果能够较好的吻合。

REFERENCES

[1] HASHIBON A, ELSASSER C, RUHLE M. Ab initio study of electronic densities of states at copper-alumina interfaces[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 1657−1665.

[2] TAKEO S, KATSUYUKI M, HIROMICHI O, HOSONO H, YAMAMOTO T, IKUHARA Y. Atomic and electronic structures of Cu/α-Al_2O_3 interfaces prepared by pulsed-laser deposition[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2003, 4: 575−584.

[3] SERGEY V, NOBUHIRO Y, YOSHIHISA T, YOSHIHISA Y, YUTAKA K. Plasticity at a Cu/α-Al_2O_3 interface with nanovoids[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 418: 36−44

[4] CHATTERJEE A, NIWA S, MIZUKAMI F. Structure and property correlation for Ag deposition on α-Al_2O_3: A first principle study[J]. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2005, 23: 447−456.

[5] SERGEY V, NOBUHIRO Y, MASANORI K, TANAKA S. Atomistic structure of the Cu (111)/α-Al_2O_3 (0001) interface in terms of interatomic potentials fitted to ab initio results[J]. Acta Materialia, 2004, 52: 1959−1970.

[6] MUNOZ M C, GALLEGO S, BELTRAN J I. Adhesion at metal-ZrO2 interfaces[J]. Surface Science Reports, 2006, 61: 303–344.

[7] JIANG D E, CARTER E A. Prediction of strong adhesion at the $MoSi_2$/Fe interface[J]. Acta Materialia, 2005, 53: 4489−4496.

[8] WANG Y, LIU Z K, CHEN L Q. First-principles calculations of β''-Mg_5Si_6/α-Al interfaces[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 5934−5947.

[9] 闰杏丽, 陈敬超, 周晓龙, 于　杰, 胡建红. 反应合成法制备银氧化铜电触头材料的组织和性能[J]. 贵金属, 2004, 25(4): 22−25.
YAN Xing-li, CHEN Jing-chao, ZHOU Xiao-long, YU Jie, HU Jian-hong. Microstructure and properties of silver-copper oxide electrical contact material fabricated by reactive synthesis[J]. Precious Metals, 2004, 25(4): 22−25

[10] ZHOU Xiao-long, CHEN Jing-chao, CAO Jian-chun, DU Yan, ZHANG Kun-hua, SUN Jia-ling. Inner oxide fabrication and severe plastic deformation microstructure homogenization of silver cerium oxide composites[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24: 21−24

[11] WANG Long-shuo, DENG Jian-cheng, YANG Fan. Preparation and catalytic properties of Ag/CuO nano-composites via a new method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 108:

165−169.

[12] 周晓龙, 陈敬超, 孙加林, 张昆华, 杜 焰. $AgSnO_2$触头材料的反应合成制备与大塑性变形加工[J]. 中国有色金属学报. 2006, 16(5): 829−834.
ZHOU Xiao-long, CHEN Jing-chao, SUN Jia-ling, ZHANG Kun-hua, DU Yan. Reactive synthesis fabrication and severe plastic deformation of $AgSnO_2$ contact materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 829−834.

[13] 周晓龙, 陈敬超, 曹建春, 孙加林, 张昆华, 杜 焰, 陈义武. 反应合成AgMeO复合材料大塑性变形加工与模拟[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(2): 223−227.
ZHOU Xiao-long, CHEN Jing-chao, CAO Jian-chun, SUN Jia-ling, ZHANG Kun-hua, DU Yan, CHEN Yi-wu. Process and simulation of severe plastic deformation for AgMeO composites by reactive synthesis[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(2): 223−227.

[14] ADHAM H, CHRISTIAN E, MANFRED R. Ab initio study of electronic densities of states at copper-alumina interfaces [J]. Acta Materialia, 2007, 55: 1657−1665.

(编辑 何学锋)