

文章编号: 1004-0609(2006)11-1945-05

银氧化锡电子结构的第一性原理^①

潘 勇, 陈敬超, 张志伟

(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)

摘 要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 在一般梯度近似下计算 $\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{O}_4$ 晶体的布居和键长, 分析其分波态密度以及电荷等密度分布, 研究 $\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{O}_4$ 晶体的电子结构和成键特性。结果表明: 在发生原位反应之后, 生成的 $\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{O}_4$ 晶体中主要是 O 原子的 2p 电子轨道与 Sn 原子的 5s、5p 电子轨道中的电子成键结合, 其中 O 原子和 Sn 原子之间的成键能力要强于 O 原子和 Ag 原子之间的成键能力, 锡氧结合生成 SnO_2 颗粒镶嵌在银的基体中, 与实验结果比较吻合。

关键词: $\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{O}_4$ 晶体; 密度泛函理论; 成键特性; 电子结构

中图分类号: TG 146.3

文献标识码: A

First-principles study on electronic structure of $\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{O}_4$

PAN Yong, CHEN Jing-chao, ZHANG Zhi-wei

(Key Laboratory of Advanced Materials of Precious-Nonferrous Metals,
Ministry of Education, Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Using a first-principles plane-wave pseudopotential method, the charge population and bond lengths, partial electron density of states and contour of charge density of $\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{O}_4$ were studied by generalized-gradient approximation (GGA). The electron structure, bonds characteristic of $\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{O}_4$ were investigated. It is found that 2p electronics orbit of O atoms bonding combines with 5s, 5p electronic orbits of Sn atoms and the chemical bond between O and Sn atom is stronger than that between O and Ag in $\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{O}_4$ crystal after the reactive synthesis. The O atoms will combine with Sn atom to form the grain of SnO_2 and inset in the body of silver.

Key words: $\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{O}_4$ crystal; density-functional theory; bonds characteristic; electron structure

银基金属氧化物 (AgMeO) 材料由于具有优良的抗熔蚀性、良好的焊接性、高导电率、高导热率以及耐电磨损性, 使其在通用继电器上的应用越来越普遍^[1]。其中 AgSnO_2 材料因为又具备有耐磨性好、抗熔焊性强、寿命长等优点, 是目前研究最多且最有希望的电接触新材料。到目前为止, 对银氧化锡复合材料的制备工艺与方法进行了大量的实验研究工作^[2~4], 一般常用的生产方法主要分为两大类: 粉末冶金法和内氧化法^[5~6]。

最近, 陈敬超等发明了一种制备银氧化锡材料的原位反应合成技术, 通过这种方法可以获得尺寸细小、界面清洁无杂质、润湿性好的银基复合材料。但是在这种方法中, 对原位合成 AgSnO_2 复合材料微观机理的理论报道不多, 其具体的反应过程目前还不是很清楚。因此本文作者采用基于密度泛函理论的第一性原理对 $\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{O}_4$ 晶体的电子结构和成键特性进行了研究, 探讨了各元素之间键结合的关系。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50361003)

收稿日期: 2006-05-12; 修订日期: 2006-09-11

通讯作者: 陈敬超, 教授; 电话: 0871-5189490; E-mail: chenjingchao@kmust.edu.cn

1 计算方法及理论模型

1.1 计算方法

本文计算采用的是基于密度泛函理论(DFT)^[7]的第一性原理平面波赝势方法,所有的计算都在CASTEP^[8]软件中完成。在DFT理论下,采用GGA^[9]下的PW91函数进行交换相关势修正,对Ag₆Sn₂O₄的晶体结构进行优化。其动能截止能量取为380 eV, K点取4×4×4,结构优化时采用的是基于Pulay^[10]的密度混合方案,SCF误差为2.0×10⁻⁶ eV。

1.2 理论模型

Lorrain等^[11]通过对Ag₂O和Ag₃Sn粉末进行球磨反应,从实验上分析了Ag/SnO₂的动力学以及形成机制,其反应方程如下:



研究表明,银锡合金中的锡氧化是一个自发的过程,氧化银不稳定在较低的温度下就发生分解,生成游离态的氧,氧自由扩散进入银锡合金基体内与锡发生反应生成SnO₂颗粒。由于氧原子位于银锡合金的八面体间隙位置,考虑其电荷配比关系,建立了Ag₆Sn₂O₄的结构模型,如图1所示。其中Ag₃Sn属于斜方晶系P_{mmn}(59)空间群,晶胞参数为: a = 0.596 8 nm, b = 0.478 0 nm, c =

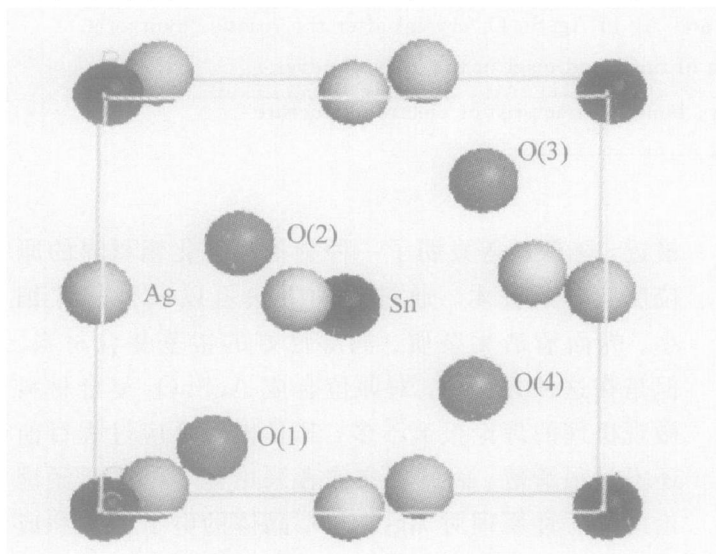


图1 Ag₆Sn₂O₄晶体的结构模型

Fig. 1 Model of O atoms in structure of Ag₃Sn for CASTEP calculation

(Grey spheres represent O atoms, black spheres and white spheres represent Sn and Ag atoms, respectively)

0.518 4 nm^[12, 13]。由于晶体中氧原子有4个不同的位置,为区别起见,在图中分别标记为O(1)、O(2)、O(3)、O(4)。

2 结果与讨论

2.1 Ag₆Sn₂O₄的键长与布居

表1所列为通过GGA近似计算得到的Ag₆Sn₂O₄晶体中各原子轨道上的电子占据数。从表1可以看出,虽然各原子的外层轨道电荷发生变化,但外层轨道的电荷总数基本上保持不变,表明原子外层轨道上的电子发生了杂化。通过比较Ag、Sn、O各原子的电子得失可知,锡原子所失去的电子远远比银原子所失去的电子要多,可见电子的得失主要是发生在锡氧之间,由此可见氧主要是与银锡合金中的锡结合。

表2所列为计算所得的Ag₆Sn₂O₄晶体中各原子之间的单位键长以及电荷布居数。从表2的数据可知,经过几何优化之后,Sn—O之间的键长在0.199 5~0.209 7 nm之间(实验所测得的Sn—O之间的键长为0.205 4 nm^[14]),Ag—O之间的键长在0.224 7~0.275 7 nm之间(实验所测得的Ag—O之间的键长为0.205 nm^[15]),均与实验值比较吻合。通过比较可知:Sn—O之间的单位键长小于Ag—O之间的单位键长,而Sn—O之间的电荷布居数大于Ag—O之间的电荷布居数。由此可见,在发生原位反应之后,Sn—O键的键强要强于

表1 Ag₆Sn₂O₄晶体中各原子轨道上电荷占据数

Table 1 Calculated GGA charge population in atomic orbital of Ag₆Sn₂O₄

Atom	Position	s	p	d	Total	Charge/ e
O	1, 2	1.89	4.85	0	6.74	-0.74
O	3, 4	1.88	4.89	0	6.77	-0.77
Ag	1	0.59	0.45	9.81	10.85	0.15
Ag	2	0.58	0.44	9.81	10.83	0.17
Ag	3	0.67	0.82	9.76	11.26	-0.26
Ag	4	0.67	0.84	9.77	11.28	-0.28
Ag	5	0.62	0.52	9.81	10.95	0.05
Ag	6	0.63	0.53	9.81	10.97	0.03
Sn	1	0.74	1.68	0	2.42	1.58
Sn	2	0.75	1.68	0	2.43	1.57

表 2 Ag₆Sn₂O₄ 晶体中原子间单位键长以及电荷布居数

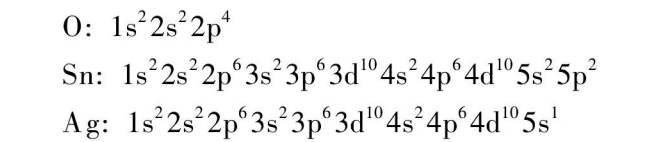
Table 2 Bond length and charge population between two atoms in Ag₆Sn₂O₄ by GGA

Bond	Population	Bond length/ nm	Experimental/ nm
O(2) —Sn(2)	0.58	0.199 496	0.205 4 ^[14]
O(1) —Sn(1)	0.55	0.199 506	
O(4) —Sn(2)	0.46	0.202 543	
O(3) —Sn(1)	0.45	0.203 421	
O(4) —Sn(1)	0.33	0.209 725	0.201 9 ^[15]
O(3) —Ag(6)	0.23	0.224 715	
O(4) —Ag(5)	0.21	0.226 708	
O(3) —Ag(1)	0.17	0.228 188	
O(1) —Ag(3)	0.22	0.229 300	
O(4) —Ag(2)	0.16	0.229 635	
O(2) —Ag(4)	0.21	0.232 406	
O(2) —Ag(2)	0.08	0.237 751	
O(1) —Ag(1)	0.05	0.240 036	
O(3) —Ag(2)	0	0.268 344	
O(3) —Ag(5)	− 0.05	0.270 374	
O(1) —Ag(2)	0.01	0.272 768	
O(2) —Ag(1)	0.02	0.274 570	
O(4) —Ag(1)	− 0.02	0.275 700	

Ag—O 键的键强, 生成的锡氧化物比银氧化物要稳定。

2.2 Ag₆Sn₂O₄ 晶体的态密度

图 2 所示为优化后的 Ag₆Sn₂O₄ 晶体总的电子态密度(TDOS)以及 O、Sn、Ag 各原子的分波态密度(PDOS)。图中位于能量点为零处的虚线即 Fermi 能级, 整个的态密度图用于理解 Ag₆Sn₂O₄ 的电子结构。在 Ag₆Sn₂O₄ 晶体模型中各原子的电子组态分别为



而各原子参与反应的价电子主要为: O 2p², Sn 5s²5p², Ag 4d¹⁰5s¹。因此只需要考虑其价电子的得失情况, 从图中可以看出, 在图 2(a)中位于

Fermi 能级以下的峰 1(− 17.5~ − 20 eV)是由 O 原子的 2s(图 2(b)、2(c)、2(d)、2(e))和 Sn 原子的 5s、5p(图 2(f))电子轨道贡献, 图 2(a)中的峰 2(Fermi 能级以下 − 7.5~ − 10 eV)则由 O 原子的 2p 和 Sn 原子的 5s 电子轨道贡献, 而图 2(a)中的峰 3(Fermi 能级以下 − 0.7~ − 7.5 eV)是由 Ag 原子的 4d(图 2(g))和 O 原子的 2s、2p 以及部分 Sn 原子的 5p 电子轨道贡献, 峰 4(位于 Fermi 以上的(2.5~ 7.5 eV)则由 Sn 原子的 5p 电子轨道贡献。

依据分子轨道法理论, 原子在形成分子后, 电子不再属于电子轨道, 而是在一定的分子轨道中运动, 其电子具有成键态和反键态两类, 成键电子使分子稳定, 而反键电子则有使分子离解的趋向。由图 2 中的峰 1~ 3 可见, 与 O 原子的 2s 电子轨道成键的主要是由 Sn 原子中的 5s、5p 电子轨道贡献的, 而与 O 原子的 2p 电子轨道成键的是由 Sn 原子中的 5s 电子轨道和 Ag 原子中的 4d 电子轨道贡献的, 分析可知锡氧电子轨道的重叠程度要远远优于银氧电子轨道的重叠程度, Sn—O 键的键强要强于 Ag—O 键的键强。

图 2 中 O 原子的 2p 电子轨道与 Ag 原子中的 4d 电子轨道发生重叠。说明氧在自由扩散进入银锡合金中后, 引起晶格畸变, 使得体系的能量升高。根据能量最低原理以及洪德(Hund)定则, 为了获得比较稳定的体系, 原子轨道发生了重叠杂化, 如图 2(b)~ 2(e)、2(g)所示。因此从态密度图分析可知: 在 Ag₃Sn 合金发生原位反应时, 主要是其中的锡氧结合生成 SnO₂ 颗粒, 与上述键强结合能力的强弱分析是一致的。

从化学热力学角度考虑, 所有金属元素的氧化反应都是自发的进行, 其氧化能力取决于金属元素最外层和次外层的电子结构以及生成氧化物的特性。在原位反应生成 Ag/SnO₂ 的过程中, 为使氧化反应得以进行, 氧将渗入到银锡合金的间隙中(见图 1)。由于锡比银活泼, 所以在反应过程中首先是锡原子与通过自由扩散进入银锡合金中的氧原子结合, 生成氧化锡颗粒。图 3 所示为 Ag₆Sn₂O₄ 晶体中包含银、锡和氧各原子平面的电荷等密度分布。可以看出, 氧的电荷密度分布与锡的电荷密度分布有明显的重叠, 而与银的电荷密度分布没有重叠的趋向, 表明锡氧之间具有明显的共价作用和较强的成键能力, 而银氧之间的成键能力则较弱。

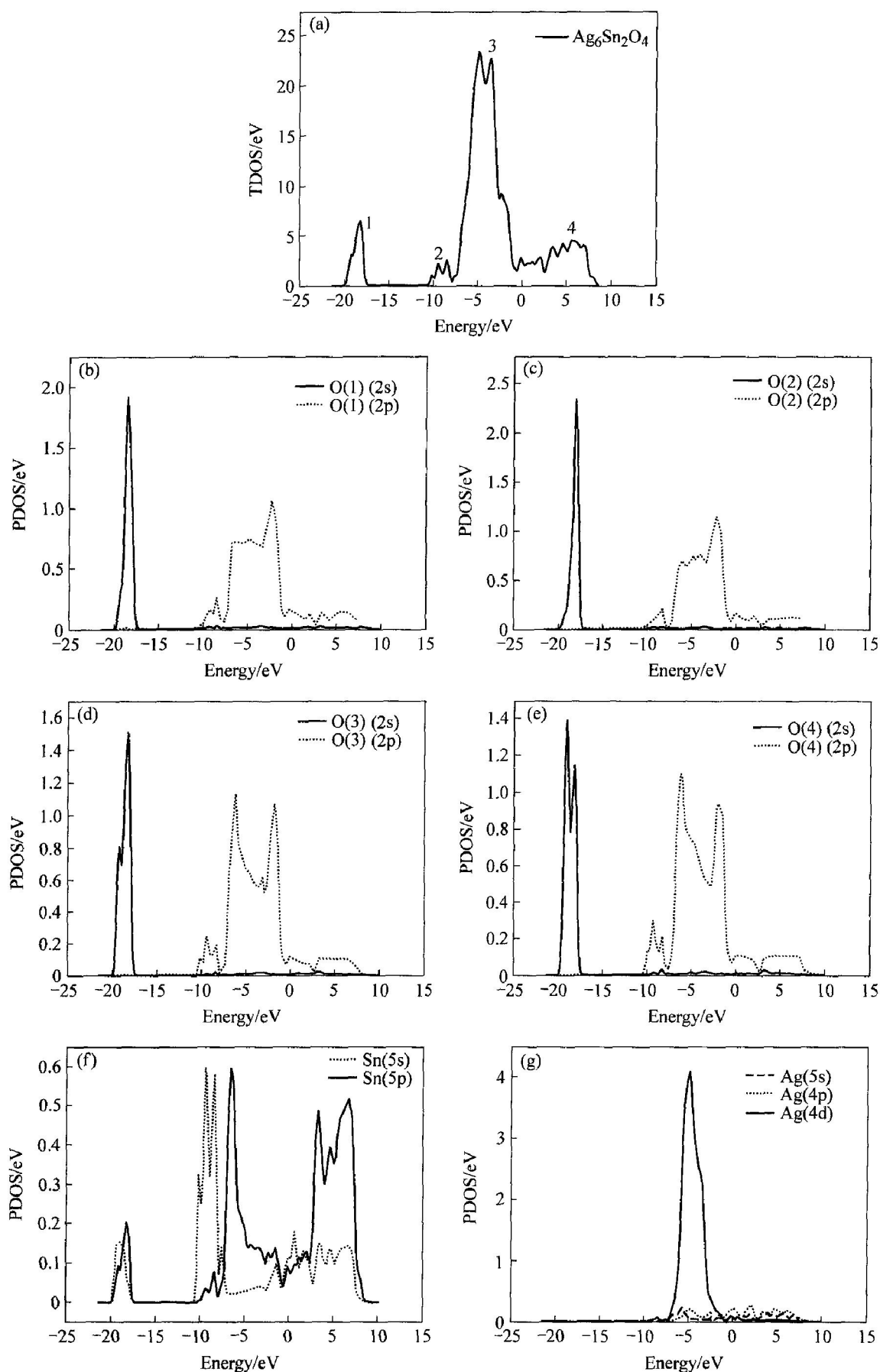


图 2 $\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{O}_4$ 晶体的总态密度(TDOS)和分波态密度(PDOS)

Fig. 2 Total and partial electron density of states vs energies

(a) —Total electron density of states (TDOS) of $\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{O}_4$;

(b) —O(1); (c) —O(2); (d) —O(3); (e) —O(4); (f) —Sn; (g) —Ag

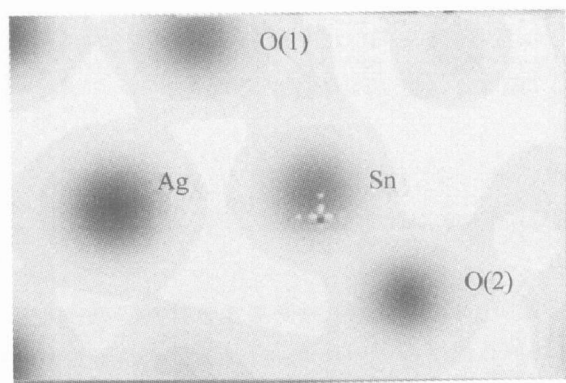


图 3 $\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{O}_4$ 晶体的电荷等密度分布

Fig. 3 Contour of charge density for $\text{Ag}_6\text{Sn}_2\text{O}_4$

3 结论

与实验方法相比较, 采用了基于第一性原理的密度泛函理论在较高的理论水平下对银氧化锡晶体中各原子的电子结构以及原子间的成键能力进行理论计算与分析。结果表明, 在发生原位反应之后, 通过对各原子之间的单位键长、布居数大小进行比较, 以及对分波态密度图和电子等密度分布图分析后可以得出: 在反应过程中, 主要是 Sn 原子的 5s 和 5p 电子轨道与 O 原子的 2p 电子轨道中的电子配对成键, Sn—O 之间的键强要强于 Ag—O 之间的键强。因此, 在反应之后, 生成 SnO_2 颗粒镶嵌在银基体中, 与实验结果比较吻合。

REFERENCES

- [1] Schoepf T J, Behrens V, et al. Development of silver zinc oxide for general purpose relays [A]. Proceedings of 20th International Conference on Electrical Contacts [C]. Stockholm Sweden, 2000: 19-23.
- [2] 陈敬超, 孙加林. 反应合成法制备银氧化锡电接触材料[J]. 机电元件, 2001, 21(3): 17-20, 32.
CHEN Jing-chao, SUN Jia-lin. Silver-tin oxide electrical contact materials fabricated by reactive synthesis [J]. Electromechanical Components, 2001, 21(3): 17-20, 32.
- [3] 陈敬超, 孙加林. 反应合成 AgSnO_2 电接触材料的组织与性能研究[J]. 电工材料, 2003(3): 3-11.
CHEN Jing-chao, SUN Jia-lin. Investigation in properties and microstructure of silver-tin oxide electrical contact materials fabricated by reactive synthesis [J]. Electrical Engineering Materials, 2003(3): 3-11.
- [4] 张昆华, 孙加林, 管伟明. 合成反应法制备银-二氧化锡的组织与性能[J]. 有色合金 B, 2002, 54(B07): 30-32.
ZHANG kun-hua, SUN Jia-lin, GUAN Wei-ming. Properties and microstructure of silver-tin oxide fabricates by reactive synthesis [J]. Nonferrous Metals B, 2002, 54(B07): 30-32.
- [5] 吴春萍, 陈敬超, 等. 反应合成 AgSnO_2 电接触材料烧结坯的显微组织分析[J]. 电工材料, 2004(1): 7-13.
WU Chun-ping, CHEN Jing-chao, et al. Microstructure analysis of AgSnO_2 electric contact materials sintered bulk by reactive synthesis [J]. Electrical Engineering Materials, 2004(1): 7-13.
- [6] 黄大鹏, 贾成厂, 曲选辉. 银基氧化物电接触材料的发展与现状[J]. 电工材料, 2003(4): 41-45.
HUANG Da-peng, JIA Cheng-chang, QU Xuan-hui. The development and present state of Ag based oxide contact materials [J]. Electrical Engineering Materials, 2003(4): 41-45.
- [7] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Phys Rev A, 1965, 140(4): 1133-1138.
- [8] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 2717-2743.
- [9] Marlo M, Milman V. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals [J]. Phys Rev B, 1990, 41: 7892-7895.
- [10] Hammer B, Hansen L B, Norkov J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals [J]. Phys Rev B, 1999, 59: 7413-7421.
- [11] Lorrain N, Chaffron L. Kinetics and formation mechanisms of the nanocomposite powder Ag-SnO_2 prepared by reactive milling [J]. Materials Science and Engineering, 2004, 367: 1-8.
- [12] Fairhurst C W, Cohen J B. The crystal structures of two compounds found in dental amalgam: Ag_2Hg_3 and Ag_3Sn [J]. Acta Cryst B, 1972, B28: 371-378.
- [13] Boulet P, Mazzone D. The system Ce-Ag-Sn : phase equilibria and magnetic properties [J]. Intermetallics, 1999, 7: 931-935.
- [14] Henrich V E, Cox P A. The Surface Science of Metal Oxides [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1994: 43.
- [15] Dixon D A, Gole J L. Description of the ground state electronic structures of Cu_2O , Cu_2S , Ag_2O and Ag_2S [J]. Chemical Physics Letters, 1992, 189(4/5): 390-394.

(编辑 陈爱华)