

Au-Sn 金属间化合物的第一性原理研究*

胡洁琼[†] 谢明 张吉明 刘满门 杨有才 陈永泰

(昆明贵金属研究所, 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

(2013年8月21日收到; 2013年9月15日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势法, 计算研究了 Au-Sn 二元系金属间化合物的生成焓、结合能、电子结构、弹性性质和结构稳定性. 计算结果表明: Au₅Sn 合金的生成焓最小, 说明 Au₅Sn 较容易生成, 但 Au₅Sn 在热力学和力学上是不稳定的; AuSn₂ 和 AuSn₄ 的键合作用较强, 弹性模量、剪切模量均大于 AuSn 和 Au₅Sn; 从电子结构的角度, AuSn₂ 和 AuSn₄ 的成键主要来自于 Au 原子 d 轨道与 Sn 原子 p 轨道的杂化; 而 AuSn 以 Sn—Sn 键的相互作用为主, Au₅Sn 相中 Au 的占比较大, 导致 Au—Au 共价键发挥作用, 抑制了 Sn 导带 p 电子的成键.

关键词: 电子结构, 弹性性质, 第一性原理, Au-Sn 金属间化合物

PACS: 71.15.Mb, 71.15.-m, 71.15.Nc, 71.20.-b **DOI:** 10.7498/aps.62.247102

1 引言

金作为一种贵金属, 在地壳中的含量仅是一百亿分之五, 相对比较珍稀, 价格较贵. 室温下其晶体结构为 FCC 型, 有很好的延展性^[1]. 金的化学性质不活泼, 通常条件下不与酸和碱反应; 抗氧化性能较强, 一般情况下很难与氧气发生反应; 电能力优良, 在自然界仅次于银; 同时金对很多焊料的润湿性很好, 因而大量应用于电子行业中, 作为焊盘的扩散阻挡层和抗氧化层, 保证焊接接头的质量^[2,3]. 纯锡是银白色金属, 通常锡锭表面因生成氧化物薄膜而成珍珠色. 锡相对较软, 具有良好的展性, 但延性很差. 锡有三个同素异形体, 在 13.2 °C 以下的锡称为灰锡 (α -Sn), 等轴晶系; 在 13.2—160 °C 时的锡称为白锡 (β -Sn), 正方晶系, 具有很好的展性; 锡在 160 °C 会发生相变生成脆锡 (γ -Sn), 斜方晶系. 锡在金属表面很容易润湿, 所以常作为焊料的组成部分或者直接制成锡丝、锡片的纯锡焊料, 也可以与其他金属形成焊料^[4].

Au-Sn 共晶合金具有导电和导热性高、浸润性好、焊接强度高和抗疲劳性能及耐蚀性能好等

优点, 广泛应用于高可靠微电子器件和光电子器件封装的钎焊材料^[5]. 该合金钎料系的二元共晶成分为 80Au/20Sn, 熔点为 280 °C, 是目前熔点在 280—360 °C 内惟一可以替代高熔点铅基合金的钎料. 然而, 由于 Au-Sn 共晶合金由两种脆性金属间化合物相组成, 合金脆性大, 要制备满足封装使用要求的箔带材和预成型片非常困难. 一般来说, 合金的初始凝固组织在很大程度上影响合金的后续加工成形性能, 根据 Au-Sn 二元合金平衡相图^[6], Au-20Sn 合金在平衡凝固条件下的凝固组织应该是 ζ -Au₅Sn + δ -AuSn 共晶组织. 但在通常凝固条件下合金往往以非平衡的方式凝固, 凝固组织中存在粗大的树枝状初生 ζ -Au₅Sn 相, 将严重影响合金的后续加工性能^[7-9]. 特别值得注意的是, AuSn 相为 NiAs 结构, 该结构的主要特点为^[10]: Au 原子在 AuSn 晶格上产生大量的缺陷 (空位或间隙原子), 而且 Au 的含量可以在一定的范围内变化; 更重要的是, 这利于 AuSn 进一步发生相变, 变为其他相 (如 AuSn₂, AuSn₄). 目前, 制备 Au-Sn 合金还存在不少问题, 有待深入研究. 要改善 Au-Sn 合金的综合性能, 首先需要对 Au-Sn 合金的相结构及稳定性

* 国家自然科学基金 (批准号: u0837601)、云南省应用基础研究重点项目 (批准号: 2011FA026) 和云南省创新团队 (批准号: 2012HC027) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: joanr8210@163.com

进行研究,但受具体实验条件的限制,对金属间化合物的相结构及稳定性进行精密测定尚比较困难.而第一性原理计算方法不但能够从电子层次研究化合物的相结构稳定性,而且还可以计算合金的平衡晶格常数和弹性性质等,并对大量纯金属和 Au 基、Sn 基等合金体系的稳定性进行计算研究,取得了许多重要进展^[11-15].但对 Au-Sn 合金这一被广泛应用的合金体系则很少涉及.为此,本文采用第一性原理计算方法,从 Au-Sn 合金金属间化合物的电子结构以及弹性性质等不同层面,探索合金相结构及稳定性,为改善 Au-Sn 脆性共晶合金焊料加工性能提供新途径.

2 计算方法与模型

AuSn 的晶体结构属于六方晶系,具有 NiAs 型结构,空间群为 $P63/mmc$,晶胞参数 $a = b = 4.3218 \text{ \AA}$, $c = 5.5230 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$,晶胞中含有 4 个原子,其中 2 个 Au 原子的分数坐标为 $(0, 0, 0)$, 2 个 Sn 原子的分数坐标为 $(0.3333, 0.6667, 0.25)$ ^[16]; AuSn₂ 的晶体结构属于正交晶系,空间群为 $PBCA$,晶胞参数 $a = 6.898 \text{ \AA}$, $b = 7.011 \text{ \AA}$, $c = 11.773 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,晶胞中含有 24 个原子,其中 8 个 Au 原子的分数坐标为 $(0.0118, 0.8919, 0.1165)$, 16 个 Sn 原子的分数坐标分别为 $(0.8526, 0.2512, 0.0894)$, $(0.1291, 0.5278, 0.1723)$ ^[17]; AuSn₄ 的晶体结构也属于正交晶系,具有 PtSn₄ 型结构,空间群为 $ABA2$,晶胞参数 $a = 6.512 \text{ \AA}$, $b = 6.516 \text{ \AA}$, $c = 11.707 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,晶胞中含有 20 个原子,其中 4 个 Au 原子的分数坐标为 $(0, 0, 0)$, 16 个 Sn 原子的分数坐标分别为 $(0.1639, 0.3395, 0.1208)$, $(0.3312, 0.1642, 0.8591)$ ^[18]; Au₅Sn 的晶体结构都属于三方晶系,空间群为 $R3H$,晶胞参数 $a = b = 5.092 \text{ \AA}$, $c = 14.333 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$,晶胞中含有 18 个原子,其中 3 个 Sn 原子的分数坐标为 $(0, 0, 0)$, 15 个 Au 原子的分数坐标分别为 $(0, 0, 0.3307)$, $(0, 0, 0.6693)$, $(0.3333, 0.3403, 0.1667)$ ^[19]. 它们的晶胞模型如图 1 所示. 在计算上述晶胞模型的电子结构和弹性常数时,采用密度泛函理论的第一性原理方法,利用 Materials Studio 软件中的量子力学模块 CASTEP (Cambridge serial total energy package)^[20] 程序包展开. 基于密度泛函理论的第一性原理是一种在电子层次上进行材料模拟计算的研究方法,它的局域密度近似法 (LDA)

或广义梯度近似法 (GGA) 已被广泛地应用于材料理论计算^[21], 第一性原理计算又称为从头算法 (*ab-initio*), 是目前较为准确的计算材料电子结构的理论方法^[22].

在本文的计算中,采用第一原理的 GGA 中的 PW91 方案^[23] 对 AuSn, AuSn₂, AuSn₄ 和 Au₅Sn 的电子结构与弹性性质进行计算. 取平面波截断能量 $E_{\text{cut}} = 350 \text{ eV}$, 迭代过程中的收敛精度为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV}$. 在模型的结构优化中,采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 算法, Brillouin 区积分采用 Monkhorst-Park 的 $7 \times 7 \times 6$ 进行分格. 为了得到稳定精确的计算结果,首先优化了晶胞的几何结构,进行几何优化采用的晶格常数和内部原子坐标均为实验值,从而得到优化后理论的晶胞参数和内部原子坐标;再对优化后的理论模型进行能量和弹性常数的计算.

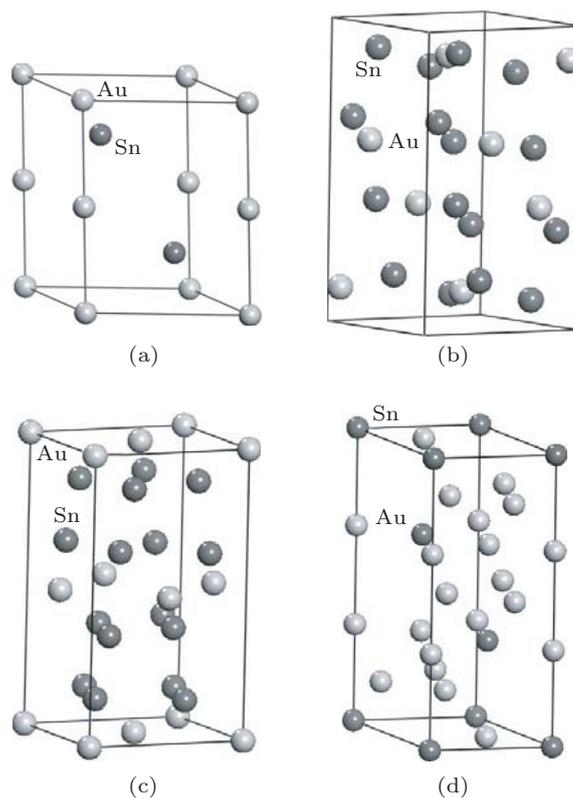


图 1 晶体结构模型示意图 (a) AuSn; (b) AuSn₂; (c) AuSn₄; (d) Au₅Sn

3 计算结果与讨论

3.1 合金生成焓与结合能

经过优化计算,获得了 AuSn, AuSn₂, AuSn₄ 和 Au₅Sn 的基态晶格结构,计算得到的优化晶格参数

见表 1. 通过表 1 可以看出, GGA 的理论计算值与实验值均能很好地符合, 说明计算结果是可信的.

由热力学理论可知, 对于金属间化合物 AuSn, 0 K 时的生成焓 H_0 的计算公式为 [24]

$$H_0(\text{AuSn}) = E_{\text{tot}}(\text{AuSn}) - E_{\text{solid}}(\text{Au}) - E_{\text{solid}}(\text{Sn}). \quad (1)$$

由晶体生成定义可知, AuSn 化合物的结合能 E_{coh} 的计算公式为 [24,25]

$$E_{\text{coh}}(\text{AuSn}) = -E_{\text{tot}}(\text{AuSn}) + E_{\text{atom}}(\text{Au}) + E_{\text{atom}}(\text{Sn}), \quad (2)$$

式中, $E_{\text{tot}}(\text{AuSn})$ 为 AuSn 金属间化合物在平衡晶格常量下每个原子的平均总能量; $E_{\text{solid}}(\text{Au})$ 和

$E_{\text{atom}}(\text{Au})$ 分别为 Au 在基态和自由状态 (游离态) 下平均每个原子的总能量; $E_{\text{solid}}(\text{Sn})$ 和 $E_{\text{atom}}(\text{Sn})$ 分别为 Sn 在基态和自由状态 (游离态) 下平均每个原子的总能量. 同理, 也可以得到 AuSn₂, AuSn₄ 和 Au₅Sn 生成焓和结合能的计算公式. 计算得到 Au-Sn 金属间化合物的生成焓和结合能列于表 1. 生成焓可以判断反应进行的可行性, 当生成焓的值小于零并且值越小说明该类反应越容易发生. 而结合能是判断相结构稳定性的重要指标, 根据能量最低原理, 结合能越低其晶体结构也就越稳定. 由表 1 可以看出 Au₅Sn 合金的生成焓最小, 说明 Au₅Sn 较容易生成. 但 Au₅Sn 的结合能最大, 说明生成的 Au₅Sn 最不稳定.

表 1 AuSn, AuSn₂, AuSn₄ 和 Au₅Sn 的晶格参数、结合能与生成焓

合金	计算方法	空间群	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	E_c/eV	$\Delta H_f/\text{eV}$
AuSn	GGA	$P63/mmc$	4.3972	4.3972	5.7575	-4.143	-1.811
	Exp.[11]		4.3218	4.3972	5.5230		
AuSn ₂	GGA	$PBCA$	7.128	7.250	11.788	-4.129	-1.786
	Exp.[12]		6.898	7.011	11.773		
AuSn ₄	GGA	$ABA2$	6.664	6.534	11.917	-4.057	-1.826
	Exp.[13]		6.512	6.516	11.707		
Au ₅ Sn	GGA	$R3H$	5.465	5.465	13.669	-3.9563	-2.078
	Exp.[14]		5.092	5.092	14.333		

3.2 电子结构

在几何结构优化后, AuSn, AuSn₂, AuSn₄ 和 Au₅Sn 沿 Brillouin 区高对称点方向的能带结构计算结果见图 2, AuSn, AuSn₂, AuSn₄ 和 Au₅Sn 合金的总态密度以及分波态密度见图 3, 其中能量值在 0 eV 位置处的垂直虚线表示费米能的位置. 由图 2 可以看出, AuSn, AuSn₂, AuSn₄ 和 Au₅Sn 合金具有一定的导电性, 图中无明显的带隙, 电子很容易获得能量而跳跃至导带而导电. 能带结构图表明, AuSn 的价带位于 -10.5—0 eV, 导带位于 0—13 eV (见图 2(a)); AuSn₂ 的价带位于 -11—0 eV, 导带位于 0—3 eV (见图 2(b)); AuSn₄ 的价带与导带位置与 AuSn₂ 的基本一致 (见图 2(c)); Au₅Sn 的价带位于 -10—0 eV, 导带位于 0—5.5 eV (见图 2(d)). 从图 2 还可更直观地看到各相能带的幅度变化和能级穿越情况. AuSn 的能带较宽, 也即在能带图中的起伏越大, 说明处于这个带中的电子有效质量较小, 非局域的程度较大, 组成这条能带的原子轨道扩展性较强. 而 AuSn₄ 的能带较窄, 表明对应于这条能

带的本征态主要是由局域于某个格点的原子轨道组成, 这条带上的电子局域性非常强, 有效质量相对较大. AuSn₂ 和 Au₅Sn 相邻轨道之间的重叠较大, 且 Au₅Sn 相邻轨道之间的重叠最大, 表明 Au₅Sn 成键程度较强. 由于金属间化合物的熔点、硬度与成键类型和强弱有正向关系 [26], 因此其弹性模量逐步降低, 而脆性则必然会逐步增大, 即 Au₅Sn 脆性较大.

由 AuSn 合金的态密度分布图可以看出, 位于 -8 eV 处宽为 3 eV 的价带区主要由 Sn 的 s 轨道贡献, 而 -6—-3 eV 的价带区主要由 Au 的 d 轨道贡献, 导带区主要由 Sn 的 p 轨道贡献 (见图 3(a)). 由 AuSn₂ 合金的态密度分布图可以看出, 位于 -8 eV 处宽为 4 eV 的价带区主要由 Sn 的 s 轨道贡献, 而 -6—-4 eV 的价带区主要由 Au 的 d 轨道贡献, 导带区主要由 Sn 的 p 轨道贡献 (见图 3(b)). AuSn₄ 合金的态密度分布图与 AuSn₂ 类似 (见图 3(c)). 由 Au₅Sn 合金的态密度分布图可以看出, -10—-8 eV 的价带区主要由 Sn 的 s 轨道贡献, 而 -6—0 eV 的

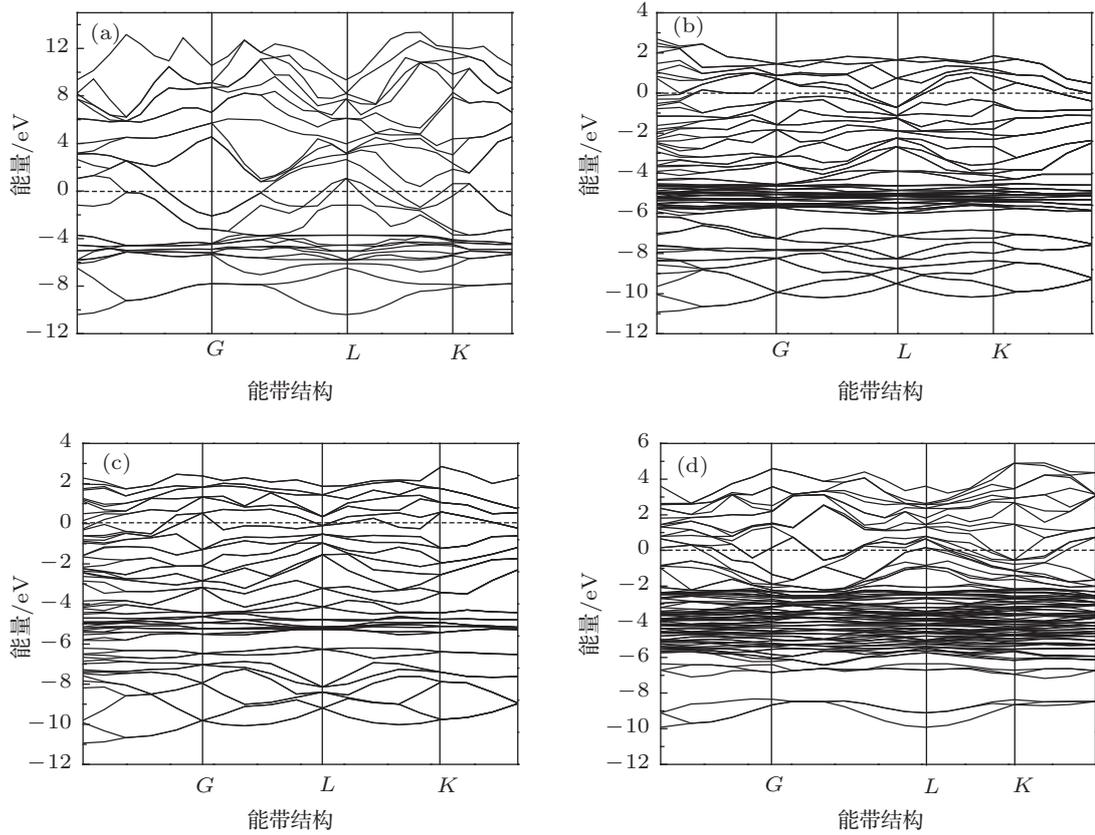


图2 Au-Sn 金属间化合物的能带结构 (a) AuSn; (b) AuSn₂; (c) AuSn₄; (d) Au₅Sn

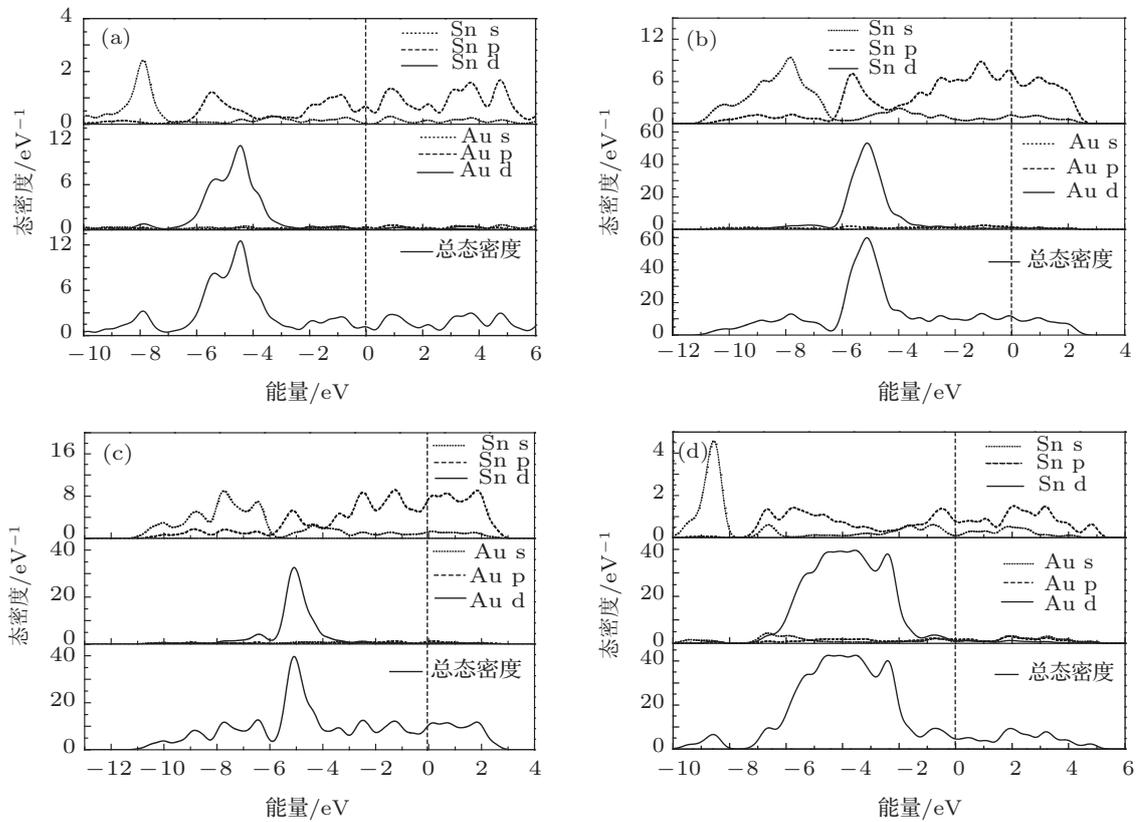


图3 Au-Sn 金属间化合物的总态密度以及分波态密度 (a) AuSn; (b) AuSn₂; (c) AuSn₄; (d) Au₅Sn

价带区主要由 Au 的 d 轨道贡献, 导带区主要由 Sn 的 s 轨道和 p 轨道贡献 (见图 3(d)). 从图 3 的态密度图不难看出, Au₅Sn 在费米能级附近与其他金属间化合物存在显著差异, 其费米能级左侧的波峰形很宽 (-4 eV 左右), 结合图 3(d) 的分波态密度结果可知, 该连体峰主要由 Au 的 d 轨道贡献. 根据图 3 (d) 中 Au₅Sn 的态密度图, 可认为是由于 Au 在 Au₅Sn 相中占比较大, 导致 Au—Au 共价键发挥作用, 抑制了 Sn 导带 p 电子的成键. 此外, 从图 3 还可以看出, AuSn 的费米能级右侧以 Sn—Sn 键的相互作用为主, 而 AuSn₂ 和 AuSn₄ 的费米能级左侧存在明显的 Au 原子 d 轨道与 Sn 原子 p 轨道的杂化.

进一步分析图 3 可以看出, 费米能级 E_F 处的态密度贡献主要来自 Au 和 Sn 的 p 轨道, 具体而言, AuSn 的峰值为 12.6 eV, AuSn₂ 的峰值为 10.5 eV, AuSn₄ 的峰值为 11.4 eV, Au₅Sn 的峰值为 43 eV. 一般来说, 费米能级的位置和费米能级处态密度的数值 $N(E_F)$ 决定着材料的稳定性, 费米能级处态密度的数值 $N(E_F)$ 越低, 材料结构越稳定. 由于 Au₅Sn 金属间化合物态密度图中的费米能级处态密度 $N(E_F)$ 值相对较高, 这也说明了 Au₅Sn 的稳定性相对较低.

3.3 弹性性质

采用与电子结构同样的计算方法进行计算, 平面波截断能取 350 eV, Brillouin 区的 K 点取为 $7 \times 7 \times 6$, 自洽循环计算的能量收敛值为 1×10^{-6} eV, 各原子间相互作用力低于 0.01 eV/nm. 首先对 AuSn, AuSn₂, AuSn₄ 和 Au₅Sn 晶胞进行晶格常数和原子位置优化, 采用优化后的晶胞计算其弹性常数. 由于对称性的关系, 六方晶系有 5 个独立的弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} 和 C_{44} , 正交晶系有 9 个独立的弹性常数 C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} 和 C_{66} , 三方晶系有 6—8 个独立的弹性常数, Au₅Sn 有 7 个独立的弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} , C_{33} 和 C_{44} , 计算结果如表 2 所示. 弹性常数可

用来检验金属间化合物的结构稳定性, 对于六方晶体, 其力学性能稳定性的限制条件为 [27,28]

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2. \end{aligned} \quad (3)$$

对于正交晶体, 其力学性能稳定性的限制条件为 [29]

$$\begin{aligned} C_{ii} > 0 \quad (i = 1-6), \\ C_{11} + C_{22} > 2C_{12}, \\ C_{22} + C_{33} > 2C_{23}, \\ C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0. \end{aligned} \quad (4)$$

对于三方晶体, 其力学性能稳定性的限制条件为 [30]

$$\begin{aligned} C_{11} - C_{12} > 0, \\ (C_{11} + C_{22})C_{33} > 2C_{13}^2, \\ (C_{11} - C_{12})C_{44} > 2C_{14}^2. \end{aligned} \quad (5)$$

由表 2 可以看出, $C_{11} = 110.3 > 0$, $C_{11} - C_{12} = 49.7 > 0$, $C_{44} = 24.1 > 0$; $(C_{11} + C_{12})C_{33}/2C_{13}^2 = 3.6 > 1$. AuSn 满足所有的条件, 因此可以说 AuSn 是力学稳定的. 同理根据力学性能稳定性的限制条件, 可以判断 AuSn₂ 和 AuSn₄ 是力学稳定的, 由于 Au₅Sn 的 $(C_{11} + C_{22})C_{33}/2C_{13}^2 = 0.97 < 1$, 说明 Au₅Sn 的结构在力学上是不稳定的.

对于多晶体的弹性模量可以在合理近似的基础上从单晶体的弹性常数推算得到 [31,32]. Voigt 方法基于试样中应力处处相等的应力均匀假设, 推导出用弹性常数 C_{ij} 表示的体积模量

$$B_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{23} + C_{13})}{9} \quad (6)$$

和剪切模量

$$\begin{aligned} G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{23} - C_{13}}{15} \\ + \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{5}, \end{aligned} \quad (7)$$

表 2 AuSn, AuSn₂, AuSn₄ 和 Au₅Sn 合金的弹性常数

合金	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{23}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
AuSn	110.3	60.6	57.2					138.1	24.1		24.1
AuSn ₂	156.8	40.2	23.5			45.8	145.9	139.6	20.3	22.9	58.1
AuSn ₄	147.1	35.5	38.2			37.3	129.4	131.6	47.1	27.6	46.5
Au ₅ Sn	149.8	93.4	120.7	0.13	1.1			188.5	33.1		33.1

而 Reuss 方法基于试样中应变处处相等的应变均匀假设, 推导出用弹性常数 S_{ij} 表示的体积模量

$$B_R = \frac{1}{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{23} + S_{13})} \quad (8)$$

和剪切模量

$$G_R = \left[4(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{23} - S_{13}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \right]^{-1} \times 15. \quad (9)$$

Hill 从理论上证明: Voigt 方法和 Reuss 方法得到的体积模量和剪切模量实际上分别是多晶体的最大值和最小值. Hill 提出: 多晶体的实际值可以用 Voigt 方法和 Reuss 方法得到的弹性模量的算术平

均值表示, 即

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad (10)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R).$$

另外, 杨氏模量 E 和泊松比 ν 可用以下公式进行计算:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (11)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (12)$$

通过弹性常数计算的 AuSn, AuSn₂, AuSn₄ 和 Au₅Sn 合金的平均体模量 B 、弹性模量 E 、切变模量 G 和泊松比 ν 等弹性性质如表 3 所示.

表 3 AuSn, AuSn₂, AuSn₄ 和 Au₅Sn 合金的体模量、剪切模量、弹性模量和泊松比

合金	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	ν
AuSn	78.8	78.1	78.4	26.8	26.1	26.4	71.2	0.3486
AuSn ₂	73.5	73.2	73.3	42.5	34.0	38.2	97.6	0.2780
AuSn ₄	70.0	69.8	69.9	44.0	41.8	42.9	106.8	0.4905
Au ₅ Sn	128.6	121.6	125.1	29.1	28.1	28.6	79.7	0.3938

体弹模量是晶体抗体积变化能力的量度, 可以反映材料抵抗断裂的能力^[33]. 从表 3 可以看出 Au₅Sn 有很强的抗体积变化的特性. 剪切模量是晶体抗形状变化能力的量度, 可以反映抵抗塑性变形的能力, 一般来说, 很高的剪切模量值意味着原子间很明显的方向价键特性^[34]. 计算结果表明, AuSn₄ 中的原子价键是最强的. 杨氏模量是表征在弹性限度内物质材料抗拉或抗压的物理量, 它是沿纵向的弹性模量一种最重要、最具特征的力学性质^[34]. 弹性模量可视为衡量材料产生弹性变形难易程度的指标, 其值越大, 使材料发生一定弹性变形的应力也越大, 即材料的强度越大, 亦即在一定应力作用下, 发生弹性变形越小. 从表 3 可以看出 Au-Sn 金属间化合物的强度由大到小的顺序是: AuSn₄ > AuSn₂ > Au₅Sn > AuSn.

4 结论

1) 计算得到的 Au-Sn 二元系金属间化合物的平衡晶格常数与试验值十分吻合, 取得了可信的晶体模型. 通过计算和比较生成焓和结合能, Au₅Sn 合金的生成焓最小, 说明 Au₅Sn 较容易生成. 但 Au₅Sn 的结合能最大, 说明生成的 Au₅Sn 最不稳定.

2) 从电子结构的角度, AuSn 以 Sn—Sn 键的相互作用为主, Au₅Sn 相中 Au 的占比较大, 导致 Au—Au 共价键发挥作用, 抑制了 Sn 导带 p 电子的成键. 而 Au 原子 d 轨道与 Sn 原子 p 轨道的强烈杂化作用是 AuSn₂ 和 AuSn₄ 的成键的主要原因.

3) 通过四种金属间化合物的弹性性质的计算, 可以得出 Au₅Sn 在力学上是不稳定的. AuSn₂ 和 AuSn₄ 的键合作用较强, 弹性模量、剪切模量均大于 AuSn 和 Au₅Sn. Au-Sn 金属间化合物的强度由大到小的顺序是: AuSn₄ > AuSn₂ > Au₅Sn > AuSn.

[1] Huan Y T, Zheng D X 1990 *Electronic Materials and Technology* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press) p33 (in Chinese) [黄运添, 郑德修 1990 电子材料与工艺学 (西安: 西安交通大学出版社) 第 33 页]

[2] Zhang Z X, Li X X, Zhao H 2009 *Vac. Electron.* 4 81 (in Chinese) [张

振霞, 李秀霞, 赵嵩 2009 真空电子技术 4 81]

[3] Cheng D M, Ma F Y, Duan Z Y, Wang L J 2006 *Electron Packag.* 11 12 (in Chinese) [程东明, 马凤英, 段智勇, 王立军 2006 电子与封装 11 12]

- [4] Ming W J, Xuan T P 2009 *Metal. Funct. Mater.* **2** 55 (in Chinese) [闵文锦, 宣天鹏 2009 金属功能材料 **2** 55]
- [5] Oppermann H, Zschech E, Whelan C, Mikolajick T 2005 *Materials for Information Technology* (London: Springer-Verlag) pp377–390
- [6] Ciulik J, Notis M R 1993 *J. Alloys Compd.* **191** 71
- [7] Liu Z G, Chen D Q, Luo X M 2005 *Prec. Met.* **26** 62 (in Chinese) [刘泽光, 陈登权, 罗锡明 2005 贵金属 **26** 62]
- [8] Tsai J Y, Chang C W, Shieh Y C, Hu Y C, Kao C R 2005 *J. Electron Mater.* **34** 182
- [9] Zhang G S, Jing H Y, Xu L Y, Wei J, Han Y D 2009 *J. Alloys Compd.* **476** 138
- [10] Buene L, Falkenberg Arell H, Gjnnes J 1980 *Thin Solid Films* **67** 95
- [11] Su J F, Song H Y, An M R 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 063103 (in Chinese) [苏锦芳, 宋海洋, 安敏荣 2013 物理学报 **62** 063103]
- [12] Wei Y W, Yang Z X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7139 (in Chinese) [魏彦薇, 杨宗献 2008 物理学报 **57** 7139]
- [13] Wang M M, Ning H, Tao X M, Tan M Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047301 (in Chinese) [王芒芒, 宁华, 陶向明, 谭明秋 2011 物理学报 **60** 047301]
- [14] Hu Z Y, Wang P Y, Hou Z L, Shao X H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 126803
- [15] Hou X H, Hu S J, Li W S, Ru Q, Yu H W, Huang Z W 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3422
- [16] Charlton J S, Cordey-Hayes M, Harris I R 1970 *J. Les. Comm. Met.* **20** 105
- [17] Rodewald U C, Hoffmann R D, Wu Z, Poettgen R 2006 *Z. Naturforsch.* **61** 108
- [18] Kubiak R, Wolcyrz M, Gohle R 1984 *J. Les. Comm. Met.* **97** 265
- [19] Abrahams S C 2006 *Acta Crystallogr. B* **62** 26
- [20] Payne M C, Clarke L J 1992 *Comput. Phys. Commun.* **72** 14
- [21] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [22] Marlo M, Milman V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2899
- [23] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [24] Stojkovi M, Koteski V, Belovšević-Čavor J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 193
- [25] Kellou A, Feraoun H I, Grosdidier T 2004 *Acta Mater.* **52** 3263
- [26] Nic J P, Zhang S, Mikkola D E 1990 *Scripta Mater.* **24** 1099
- [27] Chen C B 2002 *M. S. Dissertation* (Jilin: Jilin University) (in Chinese) [陈长波 2002 硕士学位论文 (吉林: 吉林大学)]
- [28] Born M, Huang K 1998 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Oxford University) pp245–249
- [29] Nye J F 1964 *Physical Properties of Crystal* (Oxford: Clarendon) pp168–171
- [30] Tsuchiya T, Yamanaka T, Matsui M 2000 *Phys. Chem. Miner.* **27** 149
- [31] Xiang S K 2003 *M. S. Dissertation* (Mianyang: China Academy of Engineering Physics) (in Chinese) [向士凯 2003 硕士学位论文 (绵阳: 中国工程物理研究院)]
- [32] Guo Y D 2007 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Sichuan University) (in Chinese) [郭云东 2007 博士学位论文 (成都: 四川大学)]
- [33] Svane A, Temmerman W M, Szotek Z 2000 *Phys. Rev. B* **62** 13394
- [34] Prodan I D, Scuseria G E, Martin R L 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045104

First principles study of Au-Sn intermetallic compounds*

Hu Jie-Qiong[†] Xie Ming Zhang Ji-Ming Liu Man-Men
Yang You-Cai Chen Yong-Tai

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals,
Kunming 650106, China)

(Received 21 August 2013; revised manuscript received 15 September 2013)

Abstract

A first-principles plane-wave pseudopotential method based on the density functional theory is used to investigate the energies, electronic structures, and elastic properties of intermetallic compounds of Au-Sn system. The enthalpies of formation, the cohesive energies, and elastic constants of these compounds are estimated from the electronic structure calculations, and their structural stabilities are also analyzed. The results show that the Au₅Sn compound is unstable with respect to other compounds, and the bonding effects of AuSn₂ and AuSn₄ are stronger than those of AuSn and Au₅Sn, for there are the strong hybridizations between Au and Sn atoms in AuSn₂ and AuSn₄ compounds. The main bonding effect of AuSn is Sn—Sn bonding interaction, and due to the Au content being maximal in Au₅Sn the bonding of p electrons in Sn conduction band is suppressed by the covalent bonding of Au—Au.

Keywords: electronic structure, elastic properties, first-principles calculations, Au-Sn intermetallic

PACS: 71.15.Mb, 71.15.—m, 71.15.Nc, 71.20.—b

DOI: 10.7498/aps.62.247102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. u0837601), the Key Project of Applied Fundamental Research of Yunnan Province, China (Grant No. 2011FA026), and the Innovative Team of Yunnan Province, China (Grant No. 2012HC027).

[†] Corresponding author. E-mail: joanr8210@163.com