

# AgAuPd 中熵合金力学、热力学和电学性质的第一性原理研究

张顺猛, 熊凯, 靳诚臣, 孙泽鹏, 李伟, 毛勇

(云南大学 材料与能源学院 材料基因工程研究中心, 云南 昆明 650500)

**摘要:** 在微电子封装领域, 键合 Ag 线具有较好的电学性能优势被广泛应用, 但纯银线因存在强度低、高温易失效等缺点不能满足大功率器件的使用, 因此本工作拟通过设计等原子比 AgAuPd 中熵合金作为替代纯 Ag 线的新型键合材料。通过 SQS 模型构建了等原子比 AgAuPd 中熵合金晶体模型, 利用第一性原理计算了 AgAuPd 中熵合金在不同压力下的弹性性质(弹性常数、弹性模量、剪切模量)、热力学性质和电子结构。预测出 AgAuPd 中熵合金随压力的增加具有较好的结构稳定性、良好的塑性和优良的导电性, 具有成为键合材料的潜力。利用第一性原理计算 AgAuPd 中熵合金加压下的力学、热力学和电学性质, 对开发新型键合 Ag 基丝具有一定的理论指导意义。

**关键词:** 中熵合金; 第一性原理; 弹性性质; SQS 建模

中图法分类号: TG146.3<sup>+2</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)12-4533-09

在微电子封装领域, 键合 Ag 线因具有良好的电学性能, 能有效降低光衰, 提高转化率, 可降低器件高频噪声、降低大功率器件发热量等优点而被广泛使用<sup>[1-4]</sup>。在使用过程中, 纯银线因本身存在强度低容易导致塌丝, 线弧不稳定等问题, 且在高温下失效几率较大, 很难满足大功率器件的使用<sup>[5]</sup>。因此, 开发出高强度、高稳定性的新型键合 Ag 基合金线具有一定的工程意义和价值。Au、Pd 和 Ag 能够无限固溶且具有类似的性能可作为强化键合 Ag 基线的合金化元素。在前期的研究中, 一些学者对键合 Ag-Pd 合金线<sup>[6]</sup>、键合 Ag-4Pd 合金线<sup>[7]</sup>以及键合 Ag-8Au-3Pd 合金线<sup>[8]</sup>进行了热稳定性分析, 均得出热稳定性高于纯银线的结论。近年来, 随着高熵合金设计理念的出现, 多组元合金设计也逐渐引起人们的重视。学者们发现中熵合金具有高强度、高延展性和高韧性等性质<sup>[9-14]</sup>, 因而中熵合金也成为国内外科学界广泛关注的热点。本研究通过设计等原子比的 AgAuPd 中熵合金以获得性能更好的键合丝。

然而, 一方面由于 AgAuPd 中熵合金含有 Ag、Au、Pd 均属于贵金属, 通过实验的方法需要成本很大; 另一方面很难通过实验合成没有缺陷的合金块体样品, 从而很难直接测量 AgAuPd 中熵合金的力学和热力学性质。从理论上来看, 弹性性质是衡量材料力

学性质和热力学性质的重要参数, 对新合金材料的筛选以及应用都起着关键作用。随着计算材料理论和技术的迅速发展, 基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算方法计算晶体材料弹性性质的正确性已经被很多实验所证实<sup>[15-20]</sup>。利用第一性原理计算研究 AgAuPd 中熵合金的弹性性质能够反映出其力学和热力学性质, 可以作为研究中熵合金弹性性质的重要补充手段, 对新型键合 Ag 基丝的开发具有一定的理论指导意义。

利用第一性原理计算, 建模是最关键的一步, 然而由于中熵合金中各原子占位具有随机性, 属于无序合金, 这给建模带来挑战。目前, 关于中熵合金模型的建立尚无统一的意见, 仍处于探索阶段。对于高熵合金理论计算建模常用的方法有简单超胞法(SC)、虚拟晶格近似法(VCA)<sup>[21, 22]</sup>、相干势近似法(CPA)<sup>[23]</sup>、特殊的准随机超胞近似法(SQS)<sup>[24, 25]</sup>。以上建模方式各有利弊, 特殊的准随机超胞近似法(SQS)能够有效地描述晶格畸变和合金元素的无序性, 能更好地描述高熵合金的无序状态, 被用于很多体系的高熵合金的模拟计算<sup>[16, 18, 26]</sup>。

本工作考虑到在压力作用下, 材料的结构会发生变化, 对力学性能有很大的影响。因此利用特殊的准随机超胞近似法(SQS)进行建模获得 AgAuPd 中熵

收稿日期: 2021-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(51801179); 云南省重大科技专项(2019ZE001-1, 202002AB080001-6); 云南大学教改项目(2021Y35)

作者简介: 张顺猛, 男, 1990 年生, 硕士, 助理研究员, 云南大学材料与能源学院, 云南 昆明 650500, 电话: 0871-65031124, E-mail: mszhang@ynu.edu.cn

合金的稳定结构。通过第一性原理方法计算并分析了不同压力对 AgAuPd 中熵合金弹性性质的影响。

## 1 计算方法

采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理平面波赝势方法的 VASP 程序包计算。交换关联函数采用广义梯度近似 (GGA) 中的 PBE 形式<sup>[27]</sup>。选择 PAW 伪电位进行自洽能量计算<sup>[28]</sup>。为了建立一个合理的等原子 AgAuPd 合金随机结构, 采用基于蒙特卡罗算法的特殊准随机结构 (SQS) 方法, 通过 ATAT 代码的 McsqS 实用程序<sup>[29]</sup>, 构造了一个含有 108 个原子 (36 个原子/元素) 的超胞。采用共轭梯度法对得到的随机 SQS 结构模型在 0~100 GPa 压力范围内进行弛豫。为了进行结构弛豫, 截断能能量设定为 500 eV。当总能量变化小于  $10^{-7}$  eV 时, 弛豫停止。在布里渊区, 用以 Gamma 为中心的 Monkhorst-Pack 方法自动采样积分  $K$  点, 网格为  $5 \times 5 \times 5$ 。在自洽计算的基础上, 采用 Blöchl 修正的四面体法计算了 AgAuPd 的电子态密度(DOS)。在结构松弛后, 用应力-应变法计算了 AgAuPd 合金的弹性常数。在弹性常数的基础上, 用 Voigt-Reuss-Hill 平均值法计算了 AgAuPd 的多晶模量, 包括杨氏模量 ( $E$ )、剪切模量 ( $G$ )、体积模量 ( $B$ ) 和泊松比 ( $\nu$ )。根据计算的弹性性质, 利用 Debye-Grüneisen 模型计算出不同压力下的 AgAuPd 合金德拜温度 ( $\Theta_D$ )<sup>[30, 31]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构和稳定性

利用 SQS 方法构建的 AgAuPd 中熵合金的晶体结构如图 1 所示。可以看出, AgAuPd 中熵合金中各元素随机分配, 呈现无序的晶体结构, 说明模拟更接近实际的晶体状态。材料的体积和密度是基本的物理参量, 通过计算不同压力下的体积和密度能够反映出材料的结构稳定性。在通过 SQS 法获得的稳定结构模型基础上, 利用第一性原理计算 0~100 GPa 下 AgAuPd 中熵合金的晶格常数, 再通过公式  $V=a^3$ ,  $\rho=m/V$  计算出单胞 0~100 GPa 下的体积和密度。计算的数值列在表 1 中, 并以图形直观地呈现在图 2 中。由图 2a~2c 可以看出, 随着压力的增大, AgAuPd 中熵合金的晶格常数 ( $a$ )、单胞体积 ( $V$ ) 逐渐减小, 密度 ( $\rho$ ) 逐渐增大, 在整个压力变化区间没有发生突变, 说明此过程结构稳定, 没有发生高压相变。

中熵或高熵合金中的原子通常会偏离其理想的晶格位置, 从而导致原子尺寸的不匹配和化学环境的变化, 形成局部晶格畸变。晶格畸变在高熵物质的结构

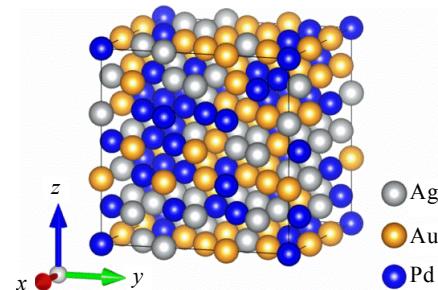


图 1 AgAuPd 中熵合金的 SQS 模型结构

Fig.1 SQS model of AgAuPd medium-entropy alloy

表 1 计算得到不同压力下 AgAuPd 合金的晶格常数、单位晶胞体积、密度和晶格畸变参数

Table 1 Calculated lattice constant, unit cell volume, density and lattice distortion parameters of AgAuPd alloy under different pressures by first principle calculation

$p/\text{GPa}$	$A/\times 0.1 \text{ nm}$	$V/\times 0.1^3 \text{ nm}^3$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta d$
0	4.068	67.320	16.122	0.232
20	3.921	60.280	18.005	0.259
40	3.831	56.208	19.309	0.313
60	3.764	53.329	20.352	0.331
80	3.711	51.104	21.238	0.334
100	3.666	49.293	22.018	0.334

稳定性、声子散射、电子量和热力学量等方面起着至关重要的作用。可利用文献[32]给出的晶格畸变参数计算方法算出晶格畸变参数  $\Delta d$ 。 $\Delta d$  可用以下表达式表示:

$$\Delta d = \frac{1}{N} \sum_i \sqrt{(x_i - x_i^0)^2 + (y_i - y_i^0)^2 + (z_i - z_i^0)^2} \quad (1)$$

其中,  $(x_i^0, y_i^0, z_i^0)$  表示原子  $i$  非松弛位置的简化坐标,  $(x_i, y_i, z_i)$  表示原子  $i$  的简化松弛坐标。由图 2d 可得出, 随压力的增大, 晶格畸变参数 ( $\Delta d$ ) 在 60 GPa 后趋于平稳, 从 20~100 GPa,  $\Delta d$  的变化约为 0.07, 说明高压下对 AgAuPd 中熵合金的晶格畸变影响不大。

### 2.2 弹性常数和模量

弹性可以反映材料抵抗外力的能力。材料的弹性性质, 如体积模量 ( $B$ )、剪切模量 ( $G$ )、杨氏模量 ( $E$ )、泊松比 ( $\nu$ ) 和各向异性 ( $A$ ), 在认识材料的力学、动力学和热力学行为方面起着重要作用<sup>[33]</sup>。通过 SQS 构建的 AgAuPd 中熵合金晶体结构为立方结构, 有 3 个独立的晶格常数,  $C_{11}$ 、 $C_{12}$  和  $C_{44}$ 。立方

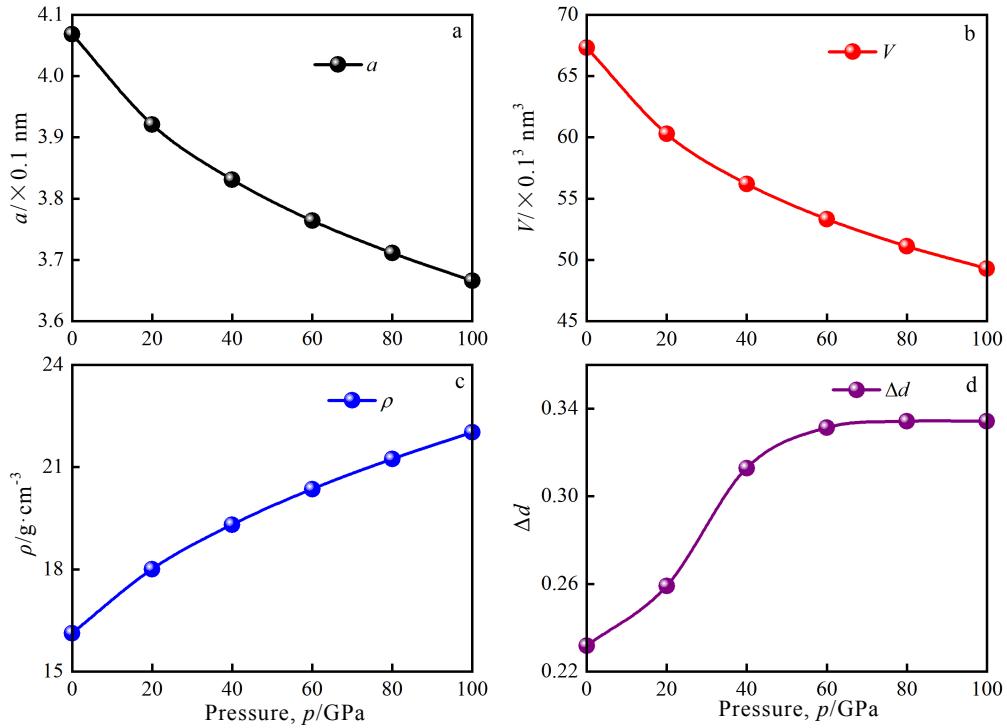


图 2 计算得到的 AgAuPd 合金的晶格常数、单位晶胞体积、密度和晶格畸变参数随压力的变化

Fig.2 Calculated lattice constant (a), unit cell volume (b), density (c) and lattice distortion (d) of AgAuPd alloy as a function of pressure

结构的稳定性判据为:  $C_{11}+2C_{12} > 0$ ,  $C_{11}-C_{12} > 0$ ,  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ 。通过计算的到的 AgAuPd 中熵合金在 0 GPa 的弹性常数列在表 2 中。可以推断 AgAuPd 中熵合金晶体结构是稳定结构, 因为它完全满足稳定性的条件。

为了进一步认识力学稳定性的机制, 计算了 AgAuPd 中熵合金在不同静水压下的晶格常数 ( $C_{ij}$ ), 如图 3a 所示。可以看出, 随着压力的增大, 所有的弹性常数为线性增加, 并且均满足力学稳定性条件。由于不同方向的压缩性不同, 压力增加时,  $C_{11}$  的变化比  $C_{12}$  更敏感。此外,  $C_{44}$  随着压力的增加而缓慢增加。众所周知,  $C_{44}$  与剪切变形阻力有关。也就是说, 外压的增加对剪切变形抗力的影响非常有限。

多晶体的弹性模量可以通过使用 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 近似由单晶的结果得到<sup>[34]</sup>。对于具有立方晶体结构, 体模量  $B$  和剪切模量  $G$  可以通过以下等式<sup>[35]</sup>获得。

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (2)$$

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (3)$$

杨氏模量  $E$ , 泊松比  $\nu$  可以通过以下公式得到:

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (4)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left( \frac{B-2/3G}{B+1/3G} \right) \quad (5)$$

计算结果列在表 2 中, 计算的模量 ( $B$ 、 $G$ 、 $E$ ) 随压力的变化关系如图 3b 所示。体模量 ( $B$ ) 表示材料在外部压力下抵抗变形的能力。同样, 剪切模量 ( $G$ ) 可以用来测量材料在剪切应力下抵抗变形的程度。杨氏模量 ( $E$ ) 可以用来衡量抵抗单轴应变的能力。从图 3b 可以看出, 模量 ( $B$ ,  $G$ ,  $E$ ) 的值随压力的增加而增加。但  $B$ 、 $E$  没有出现最大值, 说明 AgAuPd 中熵合金在高压下仍然有很好的塑性, 同时强度也增强。还可以看出, 随着压力的增加, 体积模量 ( $B$ ) 和杨氏模量 ( $E$ ) 迅速增加, 而剪切模量 ( $G$ ) 缓慢增加。说明压力的增加对剪切模量 ( $G$ ) 的影响很小, 这与压力对弹性常数  $C_{44}$  影响的分析是一致的。

Pugh 提出可以利用体积模量与剪切模量之比 ( $B/G$ ) 来预测材料的延性和脆性<sup>[36]</sup>。当  $B/G$  比大于 1.75 时, 材料表现为延性, 否则材料表现为脆性。图 3c 给出了体模量与剪切模量之比 ( $B/G$ ) 和泊松比 ( $\nu$ )

与压力的关系。AgAuPd 中熵合金在零压力下的  $B/G$  值为 1.857, 说明它是一种延性材料。此外,  $B/G$  值随着压力的增大而增大, 始终大于 1.75, 说明 AgAuPd 中熵合金在较高的压力下具有更好的延展性。此外, Cauchy 力  $C_{12}-C_{44}$  也可以用来确定材料的延性或脆性<sup>[36]</sup>。如果  $C_{12}-C_{44} < 0$ , 材料是脆性材料, 否则为延性。这个判据的结果与 Pugh 率的结果一致。

泊松比( $\nu$ )是衡量晶体抗剪切变形能力的重要参数, 通常为-1~0.5<sup>[37]</sup>, 泊松比越大表明材料塑性越好<sup>[37, 38]</sup>。从图 3c 可以看出, AgAuPd 中熵合金的泊松比随压力的增大而增大, 说明 AgAuPd 中熵合金具有较好的塑性。此外, 泊松比越大( $\nu > 0.25$ )对应着的各向异性较高, 这意味着 AgAuPd 中熵合金具有较高的各向异性<sup>[39]</sup>。

弹性各向异性对材料的物理力学性能起着重要的作用<sup>[33]</sup>。各向异性因子( $A$ )测量材料的各向异性程度。对于立方晶系, 可以通过计算 Zener<sup>[40]</sup>提出的立方晶系各向异性系数( $A^Z$ ):

$$A^Z = 2C_{44}/(C_{11}-C_{12}) \quad (6)$$

如果  $A^Z$  值等于 1, 表示材料完全各向同性。当值偏离 1 时, 表示该材料的弹性各向异性。从图 3d 可以看出, 随着压力的增大, AgAuPd 中熵合金的  $A^Z$  值大于 1, 说明 AgAuPd 中熵合金随压力增大表现出各向异性。

此外, 还以通过计算普遍各向异性系数( $A^U$ )来测量材料的各向异性程度<sup>[41]</sup>。

$$A^U = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6 \quad (7)$$

其中,  $G_V = (C_{11}-C_{12}+3C_{44})/5$ ,  $G_R = 5C_{44}(C_{11}-C_{12})/[4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})]$ ,  $B_R = B_V = (C_{11}+2C_{12})/3$ 。从图 3d 可以看出, 随着压力的增大,  $A^U$  也增大, 表现出各向异性, 与  $A^Z$  的计算结果一致。 $A^Z$  和  $A^U$  随压力变化的

具体值列于表 2 中。

### 2.3 弹性各向异性

由前面的分析可知, 随着压力的增大, AgAuPd 合金的各向异性逐渐增大, 为了更加直观地反映出 AgAuPd 合金的各向异性随压力的变化, 图 4 绘制了定向杨氏模量( $E$ )、最大( $G_{\max}$ )和最小( $G_{\min}$ )剪切模量( $G_{\max}$ )的三维(3D)图。关于三维(3D)图的绘制方法在文献[42]中已进行了详细介绍。各向异性的变化使用了彩虹色标表示, 用蓝色表示最小值, 红色表示最大值。如图 4 所示, 压力增加导致形状膨胀, 颜色变红。图 4a 显示了压力对  $E$  三维表面轮廓的影响。可以看出  $E$  的三维表面轮廓不是球形的, 并且在主晶体方向上具有四重对称, 说明其杨氏模量具有明显的各向异性。最大( $E_{\max}$ )和最小( $E_{\min}$ )杨氏模量分别沿<111>和<100>方向。这意味着<111>方向对应的是刚性方向, 而<100>方向是最软的, 说明随着压力增加, AgAuPd 中熵合金变得难以在<111>方向上压缩。如图 4a 所示, 随着压力的增加, 三维表面逐渐变大, 颜色逐渐变为红色。这反映了压力的增加导致  $E$  值增大, 但对三维表面轮廓形状影响不明显。

剪切变形包括特定的晶面和剪切方向。而对于一个特定的晶体平面, 可能存在多个剪切方向。换言之, 同一晶面有几种潜在的剪切模式, 每种剪切变形模式都有自己的模量。因此, 一个晶面可能有多个剪切模量。图 4b 和 4c 为  $G_{\max}$  和  $G_{\min}$  的空间分布。结果表明, 剪切模量的大小和各向异性随压力的增大而增大。如图 4b 所示, 最大  $G_{\max}$  为<100>方向, 而最小的  $G_{\max}$  形成一个平行于<100>方向的圆。如图 4c 所示, 最大的  $G_{\min}$  在<100>方向, 最小的  $G_{\min}$  为相邻 2 个最大  $G_{\min}$  的角平分线方向(图 5c)。通过比较图 4b 和图 4c, 发现  $G_{\max}$  和  $G_{\min}$  的最大差异在

表 2 压力依赖于弹性常数( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}-C_{44}$ )、杨氏模量( $E$ )、体积模量( $B$ )、剪切模量( $G$ )、Pugh 率( $B/G$ )、泊松比( $\nu$ )、Zener 各向异性系数( $A^Z$ )及普遍各向异性系数( $A^U$ )

Table 2 Pressure-dependent elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}-C_{44}$ , Young's modulus ( $E$ ), bulk modulus ( $B$ ), shear modulus ( $G$ ), Pugh's ratio ( $B/G$ ), Poisson's ratio ( $\nu$ ), Zener anisotropy factor ( $A^Z$ ), and universal anisotropy factor ( $A^U$ )

$p/\text{GPa}$	$C_{11}/\text{GPa}$	$C_{12}/\text{GPa}$	$C_{44}/\text{GPa}$	$C_{12}-C_{44}/\text{GPa}$	$E/\text{GPa}$	$B/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$B/G$	$\nu$	$A^Z$	$A^U$
0	237	92	78	14	193	141	76	1.857	0.272	1.061	0.009
20	386	173	140	33	321	244	126	1.94	0.280	1.314	0.095
40	513	247	200	47	436	335	170	1.972	0.283	1.503	0.2055
60	625	313	250	63	533	417	207	2.012	0.287	1.609	0.276
80	729	376	298	78	623	493	241	2.044	0.290	1.688	0.337
100	827	436	343	93	706	566	273	2.072	0.292	1.759	0.391

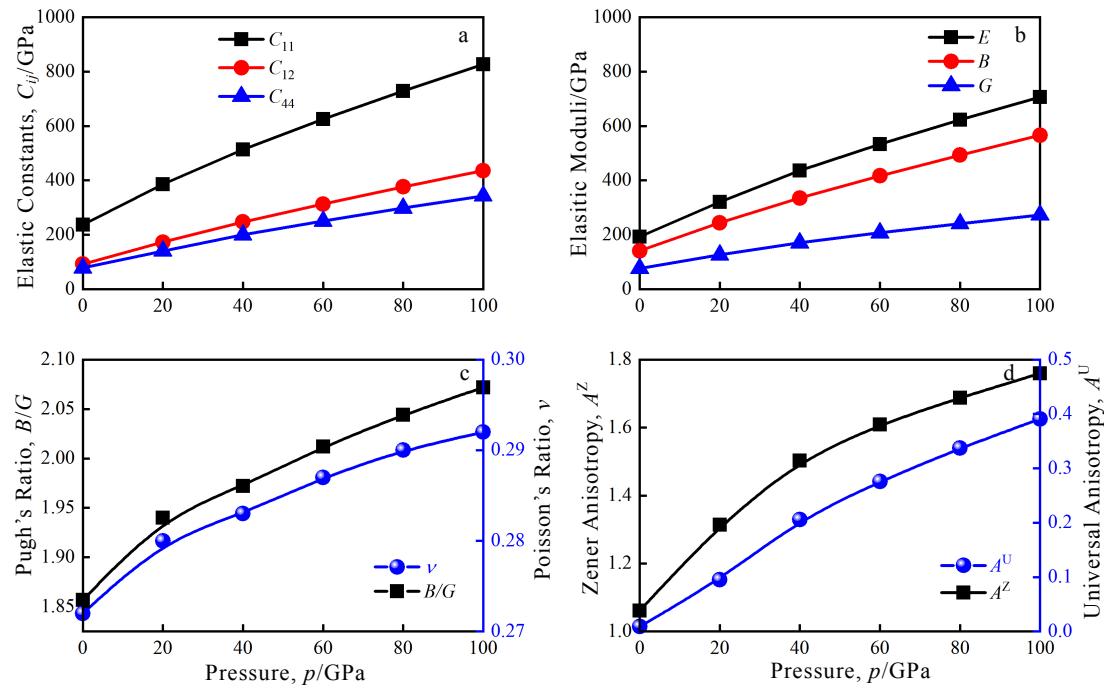


图3 AgAuPd合金的弹性常数( $C_{ij}$ )，弹性模量( $E$ 、 $B$ 、 $G$ )，Pugh率( $B/G$ )和泊松比( $\nu$ )及Zener各向异性( $A^Z$ )和普遍各向异性系数( $A^U$ )与压力的关系

Fig.3 Variations of elastic constants ( $C_{ij}$ ) (a), elastic moduli ( $E$ ,  $B$ ,  $G$ ) (b), Poisson's ratio ( $\nu$ ) and Pugh's ratio ( $B/G$ ) (c), and anisotropy indexes (d) of AgAuPd medium-entropy alloy with pressure

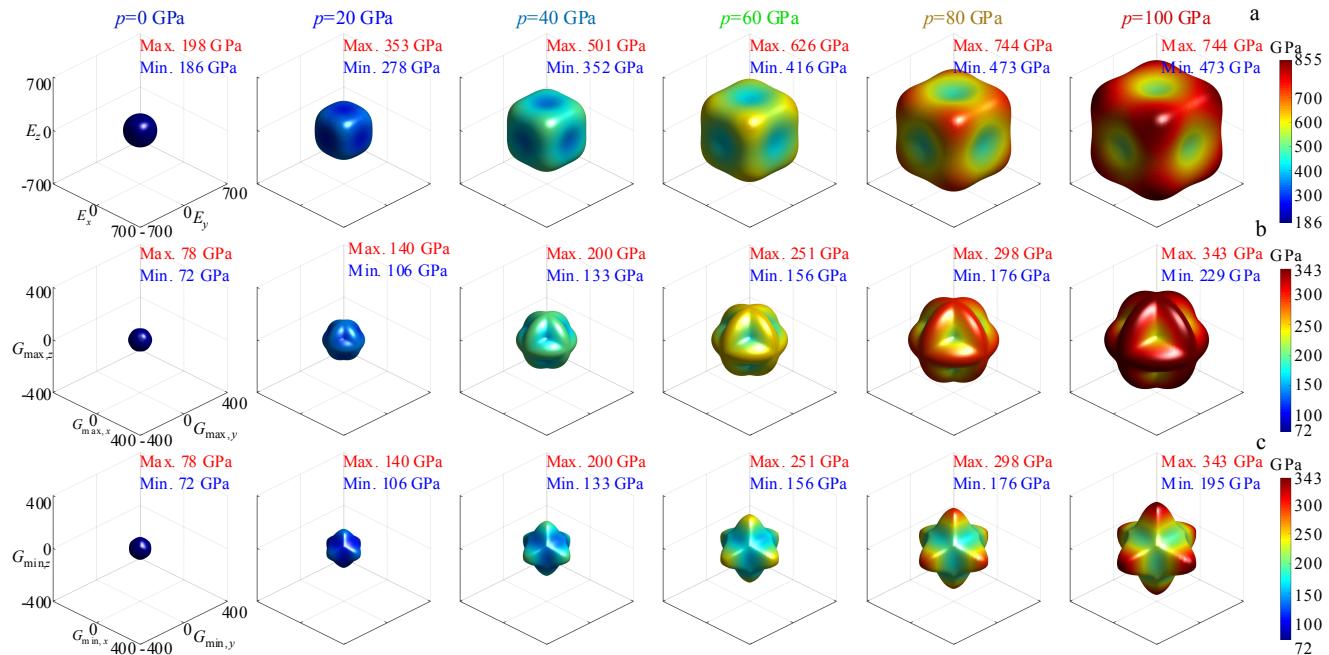


图4 AgAuPd合金在压力下的取向相关杨氏模量  $E$ 、最大剪切模量  $G_{\max}$  和最小剪切模量  $G_{\min}$

Fig.4 Orientation-dependent Young's modulus  $E$  (a), maximum shear modulus  $G_{\max}$  (b) and minimum shear modulus  $G_{\min}$  (c) of AgAuPd alloy under pressure

<100>方向, 例如当  $p=100$  GPa 时,  $G_{\max}$  和  $G_{\min}$  分别为 343 和 195 GPa。这表明, 与其他晶面相比, {100}晶面的剪切变形更依赖于剪切方向。

图 5 绘制了在 0~100 GPa 压力范围下杨氏模量 ( $E$ ), 最大剪切模量 ( $G_{\max}$ ) 和最小剪切模量 ( $G_{\min}$ ) 在  $xy$  平面上的二维横剖面图。如图 5a 所示,  $E$  的最大值和最小值分别沿对角线和主轴。与此相反,  $G_{\min}$  的最大值和最小值分别沿主轴<100>和对角线<110>方向 (图 5c)。压力的上升导致  $E$  和  $G_{\min}$  的各向异性大幅增加, 因为它们的最大值和最小值之间的差异增强。如图 5b 所示,  $G_{\max}$  具有圆形横截面, 表示 {hk0} 平面具有相同的  $G_{\max}$  值。压力的增加对 {hk0} 面的各向同性剪切行为没有影响, 尽管压力的增加会增加  $G_{\max}$  值。

## 2.4 热力学性质

德拜温度与固体的弹性常数、熔化温度和比热等许多物理性质有关, 是描述材料热力学性质的一个基本参数。为了进一步了解压力下的热力学性质和晶格稳定性, 计算不同压力下的德拜温度值具有重要意义。可以用平均声速计算 Deby 温度, 具体由以下公式<sup>[30, 31, 43]</sup>给出:

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4k} \left( \frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (8)$$

式中,  $h$  是普朗克常数,  $k$  是玻尔兹曼常数,  $N_A$  是阿伏伽德罗数,  $\rho$  是物质的质量密度,  $M$  是分子量,  $n$  是单胞原子数。平均弹性波速  $v_m$  为:

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (9)$$

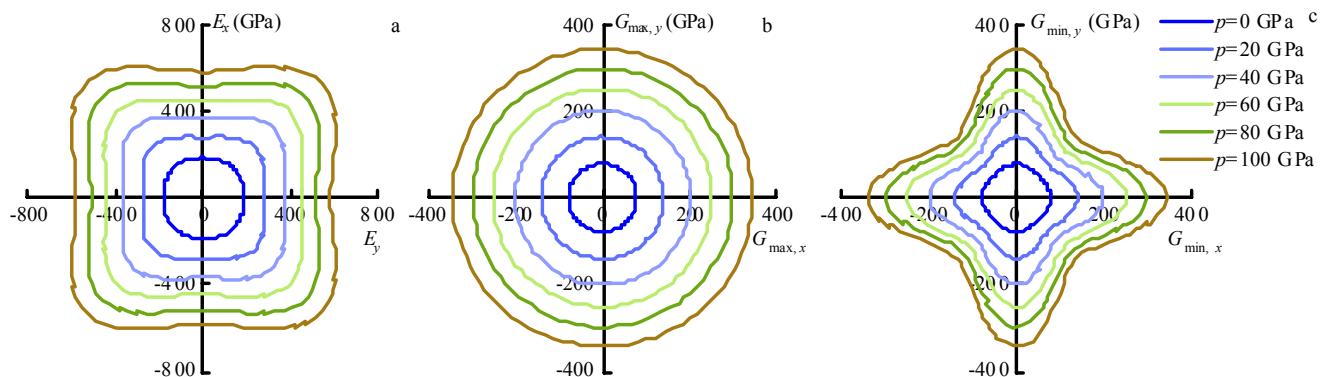


图 5 杨氏模量 ( $E$ )、最大剪切模量 ( $G_{\max}$ ) 和最小剪切模量 ( $G_{\min}$ ) 在  $xy$  平面上的二维横剖面  
Fig.5 Two-dimensional cross profiles of Young's modulus ( $E$ ) (a), the maximum and minimum shear modulus ( $G_{\max}$  and  $G_{\min}$ ) (b, c) on the  $xy$  plane

式中,  $v_l$  和  $v_t$  分别为纵向和横向弹性声速, 由 Navier 方程<sup>[30, 31, 43]</sup>给出。

$$v_l = \sqrt{\left( B + \frac{4G}{3} \right) / \rho} \quad (10)$$

$$v_t = \sqrt{G / \rho} \quad (11)$$

表 3 为计算得到的 AgAuPd 中熵合金的纵向声速、横向声速、平均声速和德拜温度。如表 3 所示, 通过计算得出的 AgAuPd 中熵合金的纵向声速 ( $v_l$ ) 比横向声 ( $v_t$ ) 速快, 德拜温度为 280 K。同时, AgAuPd 中熵合金的平均声速 ( $v_m$ ) 和德拜温度 ( $\Theta_D$ ) 随着压力的增加而增加。由于较大的德拜温度 ( $\Theta_D$ ) 反映出良好的热传导, 由此可以推断, 压力的增加可以提高 AgAuPd 中熵合金内的热传导。

## 2.5 电子结构

电子态密度能够反映出原子间的成键特性和结构稳定性。为了探究压力对 AgAuPd 合金电子性能的影响, 计算了 0 GPa 下 AgAuPd 合金的总电子态密度 (TDOS) 和分电子态密度 (DOS) (图 6a) 和 0~100 GPa 条件下 AgAuPd 合金的总电子态密度 (TDOS) (图 6b)。在 0 eV 处的垂直灰色虚线表示费米能级。从 TDOS 曲线可以看出, 在费米能级上没有带隙, 表明具有很好的金属性质<sup>[44]</sup>。TDOS 峰值位于费米能级, 表明其导电性良好。从图 6a 的 DOS 曲线分析可知, 费米能级的峰值主要来自 Pd-5d 电子态的贡献。Pd-5d、Ag-5d 和 Au-5d 电子在低能区(低于费米能级)贡献较大, 而 pd-3p、Ag-3p 和 Au-3p 电子在高能区(高于费米能级)贡献较大。

表3 计算得到的AgAuPd中熵合金的纵向声速( $v_l$ )、横向声速( $v_t$ )、平均声速( $v_m$ )和德拜温度( $\Theta_D$ )Table 3 Calculated longitudinal sound velocity ( $v_l$ ), transversal sound velocity ( $v_t$ ), average sound velocity ( $v_m$ ), and Debye temperature ( $\Theta_D$ ) of AgAuPd medium entropy alloy

$p/\text{GPa}$	$v_l/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$v_t/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$v_m/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Theta_D/\text{K}$
0	3873	2168	2413	280
20	4779	2640	2942	354
40	5395	2967	3307	408
60	5835	3190	3557	446
80	6196	3371	3761	479
100	6502	3523	3931	506

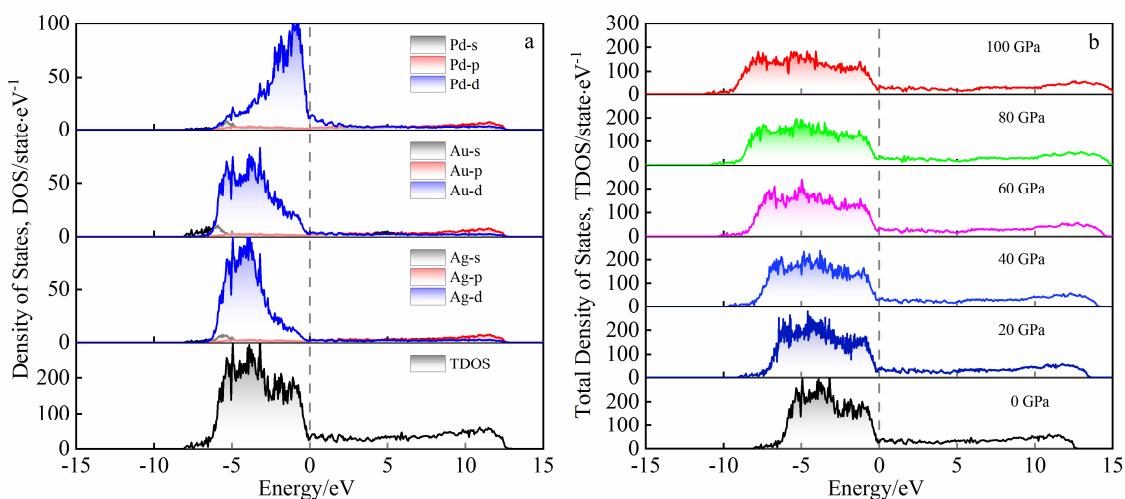


图6 AgAuPd合金在0 GPa时的总电子密度(TDOS)和部分态密度及在0~100 GPa压力范围内的TDOS曲线

Fig.6 Total electronic density of states (TDOS) and partial density of states for AgAuPd alloy at 0 GPa (a); TDOS curves in the pressure of 0~100 GPa (b)

由图 6b 可以看出, 随着压力从 0 增大到 100 GPa, AgAuPd 合金的总态密度没有出现新的峰位, 说明增压后 AgAuPd 合金相的结构趋于稳定, 没有出现相转变。但电子态密度的低能区(低于费米能级)峰宽和高能区(高于费米能级)峰宽发生了扩宽, 说明随着压力的增大, 原子间距发生缩小, 使得电子分布发生密集。

### 3 结 论

1) 采用密度泛函(DFT)计算方法, 系统地研究了高压下等原子比 AgAuPd 中熵合金的晶体稳定性、力学性能和电子性能。计算结果表明, 计算得到的晶格参数、体积随压力增大而减小, 密度随压力增大而增大, 符合实际规律, 计算结果可靠。

2) 晶格畸变常数随压力的增大没有发生明显

变化, 高压对晶格畸变没有太大影响, 结构较为稳定。

3) 随着压力的增加, 弹性常数、弹性模量、力学各向异性升高, 说明 AgAuPd 中熵合金具有塑性。通过分析 AgAuPd 中熵合金的 DOS 图谱, 发现 AgAuPd 中熵合金具有较好的金属性和良好的导电性。总之, 可以预测出 AgAuPd 中熵合金具有较好的塑性和导电性能, 具有开发为键合丝的潜力。

### 参考文献 References

- [1] Schneider-Ramelow M, Ehrhardt C. *Microelectronics Reliability*[J], 2016, 63: 336
- [2] Cao Jun(曹军), Wu Weixing(吴卫星). *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2018, 26(6): 30
- [3] Gross D, Haag S, Reinold M et al. *Microelectronic*

- Engineering[J], 2016, 156: 41
- [4] Yang Minjie(杨敏杰), Liu Manmen(刘满门), Yao Fang(姚芳) et al. *Rare Metals Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 63
- [5] Schneider-Ramelow M, Geißler U, Göhre J et al. *Journal of Electronic Materials*[J], 2013, 42(3): 558
- [6] Feng D, Taskinen P. *Journal of Materials Science*[J], 2014, 49(16): 5790
- [7] Cao J, Fan J L, Gao W B et al. *Journal of Mechanical Engineering*[J], 2016, 52(1): 92
- [8] Chuang T H, Wang H C, Tsai C H et al. *Scripta Materialia*[J], 2012, 67(6): 605
- [9] Gao P, Ma Z H, Gu J et al. *Science China Materials*[J], 2022, 65: 811
- [10] Han B L, Zhang C C, Feng K et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 820: 141 545
- [11] Long Y, Yang J R, Peng H Y et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 831: 142 175
- [12] Lu Yidi(鲁一荻), Zhang Xiaoyong(张晓勇), Hou Shuo (侯硕) et al. *Rare Metals Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 333
- [13] Chang Haitao(畅海涛), Huo Xiaofeng(霍晓峰), Li Wanpeng(李万鹏) et al. *Rare Metals Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(10): 3633
- [14] Wang Xin(王鑫), Wan Yixing(万义兴), Mo Jinyong(莫金勇) et al. *Rare Metals Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(8): 2986
- [15] Gao Y, Qiao L J, Wu D T et al. *Vacuum*[J], 2020, 179: 109 459
- [16] Hu Y L, Bai L H, Tong Y G et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 827: 153 963
- [17] Huang S, Li X Q, Huang H et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210: 37
- [18] Wei P, Fan Y Z, Zhang W W et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2021, 519: 167 432
- [19] Yao X, Mao Y, Guo Y F. *Journal of Alloys and Compounds*[J] 2022, 891: 161 982
- [20] Li Yanchao(李延超), Li Laiping(李来平), Gao Xuanqiao(高选桥) et al. *Rare Metals Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4365
- [21] Ramera N J, Rappe A M. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2000, 61: 315
- [22] Gao M C, Suzuki Y, Schweiger H et al. *J Phys Condens Matter*[J], 2013, 25(7): 075 402
- [23] Zaddach A J, Niu C, Koch C C et al. *JOM*[J], 2013, 65(12): 1780
- [24] Zunger A, Wei S, Ferreira L G et al. *Phys Rev Lett*[J] 1990, 65(3): 353
- [25] Wei S, Ferreira L G, Bernard J E et al. *Phys Rev B Condens Matter*[J], 1990, 42(15): 9622
- [26] Wu J F, Yang Z, Xian J W et al. *Frontiers in Materials*[J], 2020, 7: 1
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Physical Review Letters*[J], 1998, 77(18): 3865
- [28] Chl P. *Physical Review B*[J], 1994, 50: 17 953
- [29] Walle A V, Tiwary P, Jong M D et al. *Calphad*[J], 2013, 42: 13
- [30] Anderson O L. *J Phys Chem Solids*[J], 1963, 24: 909
- [31] Solliard C. *Solid State Communications*[J], 1984, 51(12): 947
- [32] Song H Q, Tian F Y, Hu Q M et al. *Physical Review Materials*[J], 2017, 1(2): 1
- [33] Zhao C Y, Wang X Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 704: 484
- [34] Yao H Z, Ouyang L Z, Ching W Y. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2007, 90(10): 3194
- [35] Sari A, Merad G, Abdelkader H S. *Computational Materials Science*[J], 2015, 96: 348
- [36] Pettifor D G. *Materials Science and Technology*[J], 1992, 8: 345
- [37] Li C, Zhang K, Ru J G. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 647: 573
- [38] Hu W C, Liu Y, Li D J et al. *Computational Materials Science*[J], 2014, 83: 27
- [39] Li Y L, Zeng Z. *Solid State Communications*[J], 2009, 149(39-40): 1591
- [40] Hume-Rothery W. *Nature*[J], 1949, 164: 84
- [41] Ranganathan S I, Ostoja-Starzewski M. *Phys Rev Lett*[J], 2008, 101(5): 055 504
- [42] Li Z B, Xiong K, Jin C C et al. *Rare Metals*[J], 2021, 40(5): 1208
- [43] Pan Y, Wang S L, Zhang C M. *Vacuum*[J], 2018, 151: 205
- [44] Birsan A. *Current Applied Physics*[J], 2014, 14(11): 1434

## First-Principles Studies on Mechanical, Thermodynamic and Electrical Properties of AgAuPd Medium Entropy Alloy

Zhang Shunmeng, Xiong Kai, Jin Chengchen, Sun Zepeng, Li Wei, Mao Yong

(Materials Genome Institute of School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650500, China)

**Abstract:** Ag bonding wires are widely applied to the field of microelectronic packaging because of their good electrical properties. However, pure Ag wires possess the disadvantages of low strength and high temperature failure, and can not be used in high power devices. Therefore, an equal atomic AgAuPd medium entropy alloy as new bonding material was designed to replace pure Ag wires. In this work, based on the SQS model, the crystal structure of AgAuPd medium entropy alloy was established. The elastic properties (elastic constants, elastic modulus, shear modulus), thermodynamic properties and electronic structure of AgAuPd medium entropy alloy under different pressures were calculated by first principle. It can be predicted that AgAuPd medium entropy alloy has good structural stability, good plasticity, and good conductivity with the increase of the pressure. AgAuPd medium entropy alloy has great potential to become a bonding material. Through using the first principle to calculate the mechanical, thermodynamic and electrical properties of AgAuPd medium entropy alloy under different pressures, it has certain theoretical significance for the development of new Ag base bonding wires.

**Key words:** medium entropy alloy; first principle; elastic property; SQS model

---

Corresponding author: Xiong Kai, Ph. D., Professor, Materials Genome Institute of School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650500, P. R. China, Tel: 0086-871-65031124, E-mail: xiongkai@ynu.edu.cn