

Ag 扩散对 Ag/MgF₂ 薄膜界面结构和光学性能的影响

王丽平¹, 杨建新¹, 韩培德²¹ 太原理工大学物理与光电工程学院, 山西 太原 030024;² 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024

摘要 采用密度泛函理论的第一性原理计算了不同 Ag(111)/MgF₂(001) 薄膜界面结构的界面能, 分析了薄膜界面稳定性。通过搭建 Ag 扩散的 Ag(111)/MgF₂(001) 界面模型, 研究了界面处 Ag 的扩散行为和扩散机理, 分析了 Ag 扩散对薄膜光学性能的影响。结果表明, 所建立的光滑界面模型的界面结构稳定。Ag(111)/MgF₂(001) 界面处的 Ag 扩散主要发生在表面层/次表面层, 扩散的 Ag 与附近 F, Mg 之间存在弱共价键作用。Ag 扩散使得薄膜光吸收增强, 折射率减小; 在可见光波段, 折射率有较大幅度减小。

关键词 材料; 薄膜; 密度泛函; Ag/MgF₂; 扩散行为; 光学性质

中图分类号 O641 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.061601

Influence of Ag Diffusion on Structure and Optical Property of Ag/MgF₂ Film Interface

Wang Liping¹, Yang Jianxin¹, Han Peide²¹ College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China;² College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China

Abstract The interface energies of different Ag(111)/MgF₂(001) film interface structures are calculated based on the first-principle of density functional theory, and the stability of film interfaces is analyzed. The Ag(111)/MgF₂(001) interface model with Ag diffusion is built to study the Ag diffusion behavior and mechanism at the interface. The influence of Ag diffusion on optical property of films is analyzed. The results show that the interface structure of the built smooth-interface-model is stable. The Ag diffusion at the Ag(111)/MgF₂(001) interface mainly occurs at the surface/subsurface layers. The interaction between the diffused Ag and nearby F and Mg is weakly covalent. The Ag diffusion makes film optical absorption increase and the refractive index decrease, especially in the visible light wavelength region, the reduction of the refractive index is more obvious.

Key words materials; thin films; density functional theory; Ag/MgF₂; diffusion behavior; optical property

OCIS codes 160.4760; 160.4670; 310.6860

1 引言

氟化镁(MgF₂)是一种传统的光学薄膜材料,具有良好的光学性能^[1],在真空紫外波段到红外波段具有透过率高、吸收率低、折射率低和热稳定性好等优异性能,被广泛应用于光学领域^[2]。MgF₂/金属多层膜结构^[3]、金属插层的 MgF₂ 光子晶体^[4]、金属/MgF₂ 纳米金属复合陶瓷膜^[5]等是近年来新出现的研究热点;量子尺寸效应引起的独特光电特性使得其中的 Ag/MgF₂ 多层膜^[6]、Ag/MgF₂ 纳米金属复合陶瓷膜^[7]备受关注。James 等^[8]制备的 Ag/MgF₂ 多层膜结构具有良好的滤波性能,可用于制作吸收滤波器。Mercaldo 等^[9]研究发现,将 Ag/MgF₂ 一维光子晶体新型背反射器用于硅基薄膜太阳能电池中,可有效提高光能转换效率。除此之外,研究发现,由 Ag/MgF₂/Au 薄膜制成的光磁超材料在近红外波段具有低损耗的磁性响应^[10],这些材料的结构中存

收稿日期: 2017-01-19; 收到修改稿日期: 2017-02-14

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(11304219)

作者简介: 王丽平(1976—),女,博士,副教授,主要从事光学薄膜材料方面的研究。E-mail: wangliping@tyut.edu.cn

在大量 Ag/MgF₂ 界面,而界面处原子的扩散会对材料的微观结构及相关性能产生重要影响^[11-12]。

通过实验研究界面原子结构及其电子特性具有一定的难度,因此理论研究成为重要的方法^[13-14]。本文采用密度泛函理论研究了 Ag/MgF₂ 复合薄膜的理想界面及 Ag 扩散界面的微观结构和界面稳定性;探讨了界面处 Ag 的扩散行为和扩散机理等;分析了界面处原子扩散对薄膜体系结构和性能的影响,为实验工作提供了理论参考。

2 模型构建与计算方法

计算采用基于密度泛函理论的 CASTEP 模块,由于计算的体系较大,描述电子间相互作用的交换关联能函数采用 CA-PZ 的局域密度近似泛函。该算法算得的四方晶系金红石结构的 MgF₂ 能隙值为 6.8 eV^[1],与文献^[15]得到的结果吻合。采用剪刀算符计算光学性质,以补偿能隙计算值与实验值的误差^[16]。其他参数设置如下:在倒易的 K 空间中,平面波截止能选取为 340 eV,系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkors-Park 方案,K 网格点选取为 4×4×1。

对于 Ag/MgF₂ 界面模型,考虑表面的稳定性及形成界面的两个结构的错配度,确定由 Ag 的最密排面与 MgF₂ 低指数面构成的 Ag(111)/MgF₂(001)界面结构为界面模型。考虑到计算速度及实际 Ag/MgF₂ 多层膜结构中 Ag 薄膜与 MgF₂ 薄膜厚度的关系,界面模型由为 4 个原子层的 2×2 的 Ag(111)薄膜与为 12 个原子层的 1×1 的 MgF₂(001)薄膜搭建,真空层厚度为 1.2 nm。通过调整 Ag(111)薄膜与 MgF₂(001)薄膜的相对位置,一共搭建了 9 种 Ag(111)/MgF₂(001)界面模型。

3 结果与讨论

3.1 Ag(111)/MgF₂(001)光滑界面

界面能可反映界面间的相容性和相互作用情况^[17],其定义如下^[18]:

$$E_{\text{inter}} = [E_{\text{tot}} - E_{\text{MgF}_2} - E_{\text{Ag}} + 2E_{\text{S}(\text{MgF}_2)} + 2E_{\text{S}(\text{Ag})}] / 2A, \quad (1)$$

式中 E_{tot} 为界面体系的总能量; E_{MgF_2} 、 E_{Ag} 分别为界面中 MgF₂ 薄膜和 Ag 薄膜的能量; $E_{\text{S}(\text{MgF}_2)}$ 、 $E_{\text{S}(\text{Ag})}$ 分别为 MgF₂ 薄膜和 Ag 薄膜的表面能; A 为界面面积。其中,表面能定义如下^[18]:

$$E_{\text{S}} = (E_{\text{slab}} - NE_{\text{bulk}}) / 2A, \quad (2)$$

式中 E_{S} 为表面能; E_{slab} 为薄膜总能量; E_{bulk} 为单胞总能量; N 为薄膜中的总原子数与单胞中原子数的比值。

计算所搭建的 9 种扩散模型如图 1 所示,分别为 Ag 取代最稳定光滑界面结构中界面处的 MgF₂ 第一层至第九层中 Mg 后形成的结构,依次定义为模型(a)~(i)。9 种界面模型结构优化后的界面能计算结果见表 1。可以看出,各模型结构的界面能均为负值,扩散界面中模型(b)结构的界面能绝对值最大,界面能最低,因而是最稳定的 Ag(111)/MgF₂(001)界面结构。

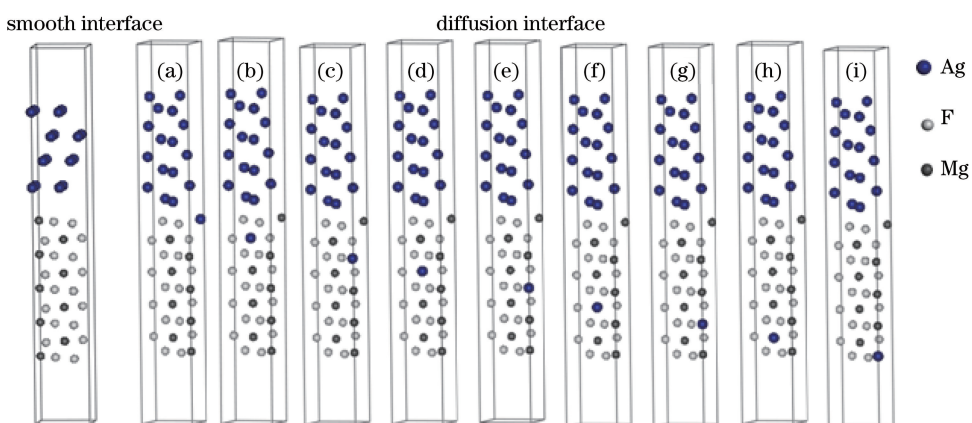


图 1 Ag 扩散 Ag(111)/MgF₂(001)界面模型

Fig. 1 Model of Ag diffusion at Ag(111)/MgF₂(001) interface

表 1 Ag(111)/MgF₂(001)界面能Table 1 Interface energy of Ag(111)/MgF₂(001)

Interface	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
$E_{\text{inter}} / (\text{J}/\text{m}^2)$	-1.677	-1.996	-1.690	-1.559	-1.621	-1.521	-1.717	-1.493	-1.280

3.2 Ag 扩散 Ag(111)/MgF₂(001)界面

3.2.1 界面稳定性

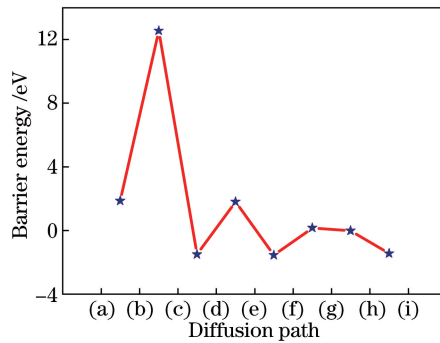
在 9 种扩散界面中,原子种类、个数及界面结构完全相同,可以通过比较总能量来判断其稳定性。由表 2 中 Ag 扩散 Ag(111)/MgF₂(001)界面的总能量可知,Ag 位于界面处第一层时总能量最低,位于第二层时能量略高于第一层,但从第三层开始总能量突然大幅升高,表明模型(a)结构最稳定。

表 2 Ag 扩散 Ag(111)/MgF₂(001)总能量Table 2 Total energy of Ag(111)/MgF₂(001) interface with Ag diffusion

Interface	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
Total energy /eV	-37221.28	-37219.42	-37206.87	-37208.37	-37206.56	-37207.60	-37206.43	-37206.45	-37207.89

3.2.2 Ag 扩散能垒

Ag 沿模型(a)~(i)路径扩散时的扩散能垒如图 2 所示。可以看出,Ag 由 MgF₂ 第二层向第三层扩散时,扩散能垒为最高的,即 12.55 eV,而由界面处向第二层扩散时能垒只有 1.86 eV,因此,Ag 在界面处一二层间的扩散较为容易。同时,三层之后的扩散能垒也较低,甚至出现了负值,表明 Ag 在第三层后很难继续扩散。因此,Ag 由界面处向 MgF₂ 的扩散主要集中在界面处两个原子层内。

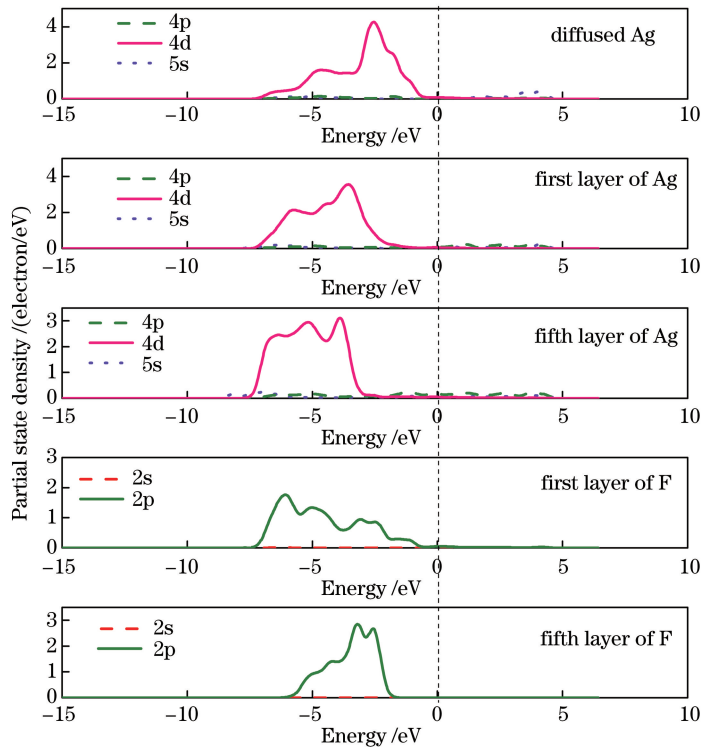
图 2 Ag 在 Ag(111)/MgF₂(001)界面的扩散能垒Fig. 2 Barrier energy of Ag diffusion at Ag(111)/MgF₂(001) interface

3.2.3 电子特性

由图 3 最稳定 Ag(111)/MgF₂(001)界面 Ag 扩散结构分态密度可知,扩散的 Ag 与同一原子层的 F、相邻原子层的 Ag 之间均存在相互作用,分别为 Ag 4p 轨道电子与 F 2p 轨道电子、Ag 4p 轨道电子之间的作用,结合表 3 中扩散的 Ag 原子净电荷为 0.40e(e 为电子电荷)及 Ag 原子与 F 原子间的重叠布居值为正的结果可知,扩散 Ag 与附近原子间为共价键作用,并且电子分布偏离 Ag。对比不同原子层 Ag 的分态密度,发现扩散 Ag、第一层 Ag 及离界面较远的第五层 Ag 的分布情况有所不同。其中,扩散 Ag 的态密度分布区域小,电子有效质量大,并且由态密度积分计算可知,扩散 Ag 费米能级以下的电子数最少,表明其电子偏离程度最大。扩散 Ag、第一层 Ag、第五层 Ag 位于费米能级附近的价带能态的位置依次降低表明界面稳定性

表 3 Ag 扩散 Ag(111)/MgF₂(001)界面原子净电荷Table 3 Net atomic charge at Ag(111)/MgF₂(001) interface with Ag diffusion

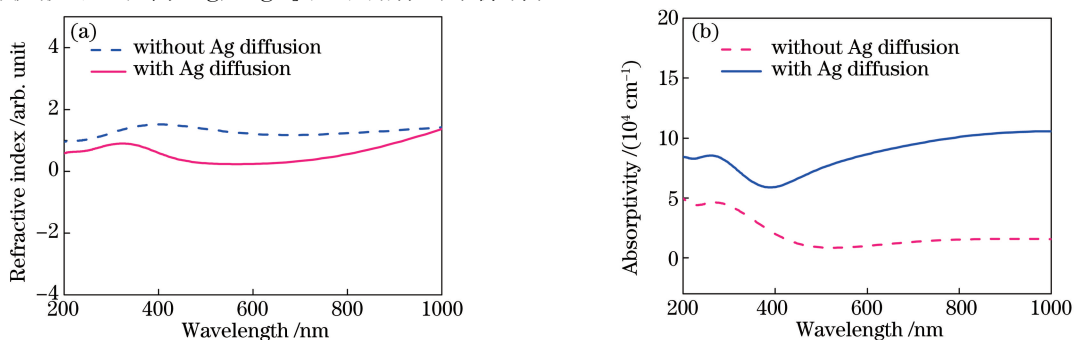
Atom	Net atomic charge
Diffused Ag	0.40e
First layer of Ag	0.11e
Fifth layer of Ag	0.04e
First layer of F	-0.57e
Fifth layer of F	-0.78e

图3 Ag扩散Ag(111)/MgF₂(001)界面分波态密度Fig. 3 Partial state density of Ag(111)/MgF₂(001) interface with Ag diffusion

依次增加,扩散Ag活性最高。对比界面处F与第五层F的态密度会发现,界面处F的离子性较远离界面处F的小。根据重叠布居计算结果可知,界面处F与附近的Ag之间为弱相互作用,第五层F与周围Mg之间的重叠布居值为负,表明F与周围Mg之间为离子键作用。

3.2.4 光学性能

Ag扩散界面的折射率及吸收光谱的计算结果如图4所示。由图4(a)可以看出,Ag扩散界面折射率随波长变化的趋势与光滑界面的基本类似,但折射率较光滑界面的有所减小;尤其是在400~800 nm可见光波段,折射率减小幅度较大,表明Ag扩散后界面处光学性能在可见光波段有较大变化。这是由系统中Ag含量的增加和扩散界面电子结构的变化引起的。由图4(b)可知,Ag扩散对界面结构的光吸收性能产生了明显的影响,即在整体波段光吸收都有所增加,并且在400~1000 nm波段增加程度较大,该结果与文献[19]报道相吻合。因此,Ag扩散对于界面结构光学性能有较明显的影响,折射率降低,光吸收增加,特别是在可见光波段影响较明显。该结论表明,界面处Ag扩散有利于增大Ag/MgF₂光子晶体两种材料的折射率差。一般情况下,两种材料介电常数比越大,入射光被散射得越强烈,出现光子禁带的可能性就越大^[20]。因此,Ag在界面处的扩散可以提高Ag/MgF₂光子晶体的带隙特性。

图4 Ag扩散Ag(111)/MgF₂(001)界面的光学性能。(a)折射率;(b)吸收光谱Fig. 4 Optical property of Ag(111)/MgF₂(001) interface with Ag diffusion. (a) Refractive index; (b) absorption spectra

4 结 论

从原子层次探讨了 Ag/MgF₂ 纳米薄膜界面的结构稳定性及元素的扩散行为,研究了扩散对界面结构特性及光学性能的影响,主要结论如下:1) 界面能分析结果表明,Ag(111)/MgF₂(001)光滑界面处主要为 Ag 与 F 间的弱共价键作用及 Ag 与 Mg 间的离子键作用。2) Ag 位于界面处 MgF₂ 表面层时结构最稳定,扩散主要发生在表面层/次表面层。3) 光学性能分析结果表明,在可见光波段,Ag 扩散界面折射率较光滑界面的明显减小,光吸收略有增加。因此,适量的 Ag 扩散使 MgF₂ 的折射率降低,有利于改善 Ag/MgF₂ 多层膜光子晶体光学特性。

参 考 文 献

- [1] Klinger R E, Carniglia C K. Optical and crystalline inhomogeneity in evaporated zirconia films[J]. Applied Optics, 1985, 24(19): 3184-3187.
- [2] Goldschmidt B S, Rudy A M, Nowak C A, *et al.* Characterization of MgF₂ thin films using optical tunneling photoacoustic spectroscopy[J]. Optics and Laser Technology, 2015, 73: 146-155.
- [3] Chowdhury A, Kang D W, Sichanugrist P, *et al.* Performance improvement of amorphous silicon solar cell by SiO_x:H based multiple antireflection coatings[J]. Thin Solid Films, 2016, 616: 461-465.
- [4] Zhang W T, Han P D, Lan A D, *et al.* Defect modes tuning of one-dimensional photonic crystals with lithium niobate and silver material defect[J]. Physica E, 2012, 44(4): 813-815.
- [5] Chi F T, Zhang Q, Zhang L J, *et al.* Nanostructured magnesium fluoride antireflective films with ultra-high laser induced damage thresholds[J]. Materials Letters, 2015, 150: 28-30.
- [6] Matsuhisa K, Fujii M, Imakita K, *et al.* Photoluminescence from single silicon quantum dots excited via surface plasmon polaritons[J]. Journal of Luminescence, 2012, 132(5): 1157-1159.
- [7] Cui H T, Campbell P R, Green M A. Optimisation of the back surface reflector for textured polycrystalline Si thin film solar cells[J]. Energy Procedia, 2013, 33: 118-128.
- [8] James T D, Scullion M G, Ashok P C, *et al.* Valve controlled fluorescence detection system for remote sensing application[J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2011, 11(5): 529-536.
- [9] Mercaldo L V, Usatii I, Bobeico E, *et al.* Optical performance of Ag-based back reflectors with different spacers in thin film Si solar cells[J]. Energy Procedia, 2015, 84: 221-227.
- [10] Chen F Y, Yuan L, Johnston R L. Low-loss optical magnetic metamaterials on Ag-Au bimetallic fishnets[J]. Journal of Magnetism And Magnetic Materials, 2012, 324(17): 2625-2630.
- [11] Tsai B S, Chiu H J, Chen T H, *et al.* Dual-wavelength electroluminescence from an n-ZnO/p-GaN heterojunction light emitting diode[J]. Applied Surface Science, 2015, 354: 74-78.
- [12] Kotilainen M, Honkanen M, Mizohata K, *et al.* Influence of temperature-induced copper diffusion on degradation of selective chromium oxy-nitride solar absorber coatings[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 145: 323-332.
- [13] Xu Zhaopeng, Zhang Wenxiu, Wang Yongzhen, *et al.* First principle study about the effect of Pb-doping on optical band gap and conductivity of InI[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(12): 1216001.
徐朝鹏, 张文秀, 王永贞, 等. Pb 掺杂对 InI 最小光学带隙和电导率影响的第一性原理研究[J]. 光学学报, 2015, 35(12): 1216001.
- [14] Cui Hongwei, Zhang Fuchun, Shao Tingting. First-principles study on electronic structure and optical properties of Sn-doped ZnO[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(7): 0716002.
崔红卫, 张富春, 邵婷婷. Sn 掺杂 ZnO 电子结构与光学性质的第一性原理研究[J]. 光学学报, 2016, 36(7): 0716002.
- [15] Bloemer M J, Scalora M. Transmissive properties of Ag/MgF₂ photonic band gaps[J]. Applied Physics Letters, 1998, 72(14): 1676-1678.
- [16] Vidal-Valat G, Vidal J P, Zeyen C M E, *et al.* Neutron-diffraction study of magnesium fluoride single-crystals[J]. Acta Crystallographica Section B, 1979, 35(7): 1584-1590.
- [17] Forti M D, Alonso P R, Gargano P H, *et al.* A DFT study of atomic structure and adhesion at the Fe(BCC)/Fe₃O₄ interfaces[J]. Surface Science, 2016, 647: 55-65.

- [18] Zhao Z J, Li Z L, Cui Y R, *et al.* Importance of metal-oxide interfaces in heterogeneous catalysis: A combined DFT, microkinetic, and experimental study of water-gas shift on Au/MgO[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 345: 157-169.
- [19] Shi Shouhua, Sun Zhaoqi, Sun Daming. Microstructure and absorption spectra of Ag-MgF₂ nanocrystalline cermet film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, 22(5): 622-626.
史守华, 孙兆奇, 孙大明. Ag-MgF₂ 复合纳米金属陶瓷薄膜的微结构及吸收光谱特性研究 [J]. *光学学报*, 2002, 22(5): 622-626.
- [20] Zong Yixin, Xia Jianbai, Wu Haibin. Photonic band structure and state density of dielectric/dielectric and metal/dielectric photonic crystals[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(3): 031602.
宗易昕, 夏建白, 武海斌. 介质/介质和金属/介质光子晶体的光子能带和光子态密度 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(3): 031602.