

# 铝铅均质合金膜的制备与研究<sup>\*1</sup>

杨宁, 孙勇, 郭中正

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南昆明 650093)

**摘要:** 利用磁控共溅射法制备 Al-Pb 合金薄膜. 运用 SEM、EDS、TEM 对薄膜成分、结构进行分析, 用分子动力学模拟薄膜中 Al、Pb 原子的聚集状态. 结果发现铅含量影响着 Al-Pb 合金膜的结构, 靶材中 Pb 的原子分数控制在 4% 范围内时, 薄膜中 Al 和 Pb 在纳米级范围内可以实现均匀混合, 得到均质合金膜. 随着 Pb 含量的增加薄膜中 Pb 原子会出现聚集, 形成不均匀结构. 这与分子动力学模拟的结果相一致.

**关键词:** Al-Pb 合金薄膜; 磁控共溅射; 均质合金

**中图分类号:** TB 43; TN 305.92      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0258-7971(2011)01-0041-04

Al-Pb 是典型的非混溶合金, 其两组元的混合焓和生成焓均为正值 ( $\Delta H \geq 0$ ), 使两组元在液态和固态下均不相互混溶, 亦不形成金属化合物. 常规方法无法获得非混溶合金体系的均质材料, 只有通过极端的非平衡手段才能得到<sup>[1-2]</sup>. 近年来非混溶合金引起了科学界的极大兴趣, 其非平衡结构的转化和技术特点一直是人们研究的焦点<sup>[3]</sup>. 均质非混溶合金有很好的物理和化学性能, 如 Al-Pb、Cu-Pb 已在轴瓦材料方面得到工业应用<sup>[4]</sup>, Ag-Ni、Cu-Cr 在电触头材料领域表现出良好性能<sup>[5]</sup>, 此外 Bi-Ga 的半导体性能<sup>[6]</sup>, Cu-Co 的巨磁阻效应<sup>[7]</sup> 以及 Al-Pb、Cu-Pb 表现出的超导性质<sup>[8]</sup> 展示出非混溶合金体系在物理和化学领域具有某些不可预见的特殊潜质, 研究开发制备均质非混溶合金的新方法和新工艺, 对材料学科知识体系的发展有现实的科学意义.

目前国内外现有的非混溶合金制备方法有快速冷却法<sup>[9-10]</sup>、机械合金化<sup>[11]</sup>、离子束混合<sup>[12]</sup> 及非混溶元素表面合金化<sup>[13]</sup> 等, 对于不同工艺制备的 Al-Pb 体系中, Pb 分布越均匀, 颗粒越细小, 其力学性能和耐磨性能越优越. 本文利用磁控共溅射法制备 Al-Pb 合金膜, 通过控制靶材中铅含量的变化, 使 Al 和 Pb 在纳米级范围内可以实现均匀混

合, 得到均质合金膜.

## 1 实验方法

制样设备为 FJL520 型高真空磁控溅射仪, Al-Pb 复合靶采用粉末冶金工艺制备, Al、Pb 原料粉质量分数均为 99.99%, QM-4H 型行星球磨机混料, 粉体成型压强 100~150 MPa, 此后在 530~550°C 间烧结 2 h, 靶呈圆片状, 尺寸  $\varphi 50 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ , 实验采用直流磁控溅射成膜. 衬底为玻璃, 依次以丙酮、乙醇及去离子水超声清洗作预处理. 用于 TEM 测试的样品衬底为 PVF 膜. 本底真空  $6.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ , 工作气体为分析纯 Ar, 溅射气压 3.0 Pa, 衬底温度为 25°C, 基片以  $10 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  自转以提高成膜均匀性.

TEM 测试采用 FEI Technai G2 高分辨透射电镜, 用 Philips XL30ESEM 扫描电镜观察表面形貌. 用 EDAX 公司的 PHOENIX 能谱仪测定薄膜成分. 用分子动力学模拟薄膜中 Al、Pb 原子的分布状态.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Al-Pb 纳米膜表面扫描电镜及能谱分析

铅含量影响 Al-Pb 合金膜的结构, 只有当铅含量控制在一定范围内, 才能得到均质合金膜. 而薄膜

\* 收稿日期: 2010-08-30

基金项目: 云南省教育厅科学研究基金项目(09Y0091).

作者简介: 杨宁(1972-), 女, 辽宁人, 高级工程师, 主要研究方向为材料学. E-mail: ynqinghua@163.com.

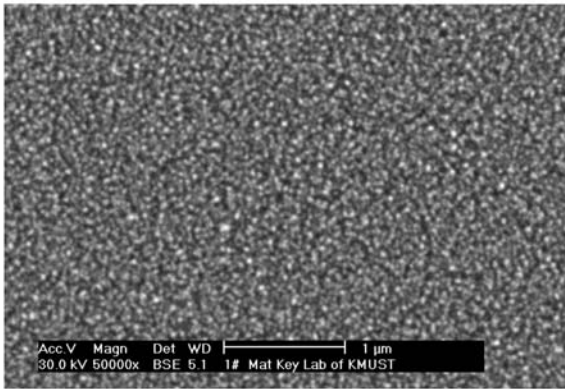
中铅的含量与靶材中铅含量有直接的关系. 当  $\text{Ar}^+$  入射能量一致时, Pb 溅射产额为 Al 的 4.8 倍以上, 存在显著择优溅射, 因此, 薄膜中铅的含量要比靶材中铅的含量多, 而薄膜中铝的含量要比靶材中铝的含量低.

图 1 为靶材中 Pb 的原子分数为 4% 时薄膜的扫描电镜图片(a)及其能谱分析(b). 从图 1(b) 中可知薄膜中 Pb 的原子分数为 7.38%, 比靶材中 Pb 的含量要高, 而 Al 的原子分数为 92.62%, 比靶材中 Al 的含量低. 另外谱图中的 Si、O、Mg、Ca 峰均来自玻璃基底, 因此计算含量时扣除了这些元素. 图 2(b) 也扣除了玻璃背底. 图 1(a) 中的扫描电镜图片显示铝铅颗粒均匀混合, 颗粒大小为 40 nm 左右, 这说明铝和铅在纳米级范围内达到了均质混合.

随着薄膜中 Pb 的原子分数增加, 铅颗粒会出现聚集. 图 2 为靶材中 Pb 的原子分数为 8% 时薄

膜的扫描电镜图片(a)及其能谱分析(b). 从图 2(b) 中可知薄膜中 Pb 的原子分数为 13.44%, 比靶材中 Pb 的含量要高. 图 2(a) 中的扫描电镜图片中铝铅均匀混合的基体上分布着一些白色的大颗粒, 是铅聚集而成. 因为随着靶材中 Pb 含量的增加, Pb 的激发产额与择优溅射会更加明显, 薄膜中 Pb 会聚集得更多, 而无法形成均质结构. 因此只有把铅含量控制在一定范围内才能得到均质的铝铅合金膜. 而从图 1 中可知, 把靶材中 Pb 的原子分数控制在 4% 范围内时, 薄膜中 Al 和 Pb 在纳米级范围内可以实现均匀混合.

**2.2 Al-Pb 纳米膜 TEM 分析** 图 3 为薄膜中 Pb 的原子分数为 7.38% 时 Al-Pb 薄膜的 TEM 明场像及选区电子衍射(SAD)谱(选区范围  $\phi 1 \mu\text{m}$ ). 图中黑色物质为铅颗粒, 均匀分布在铝基体上, SAD谱可见6个明显衍射环, 薄膜呈多晶结



(a)

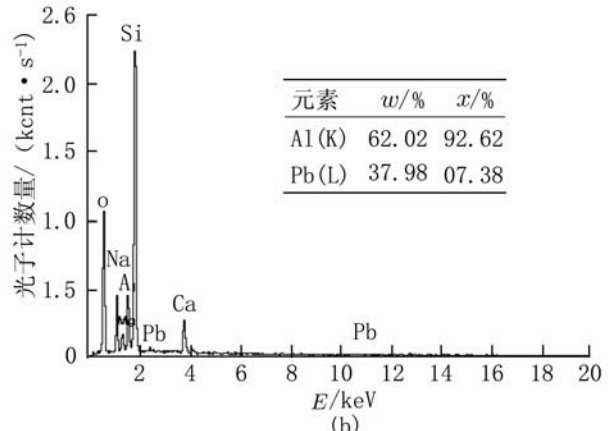
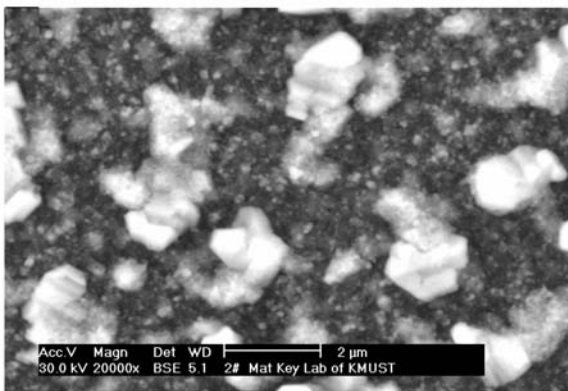


图 1 靶材中 4%Pb 时 Al-Pb 合金薄膜的 SEM 像 (a) 和能谱 (b)

Fig. 1 SEM images of Al-Pb alloy films (a) and EDS (b) when Pb content in the target is 4%



(a)

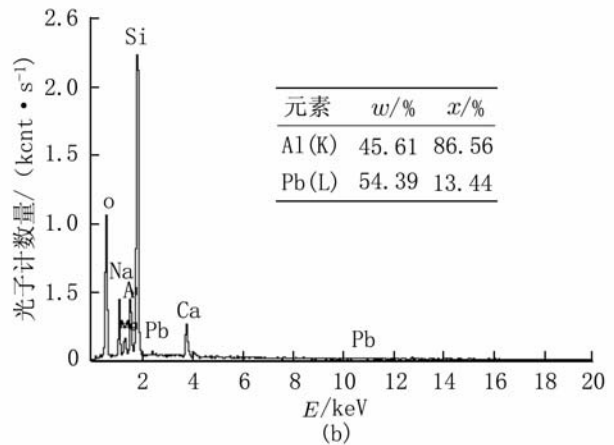


图 2 靶材中 8%Pb 时 Al-Pb 合金薄膜的 SEM 像 (a) 和能谱 (b)

Fig. 2 SEM images of Al-Pb alloy films (a) and EDS (b) when Pb content in the target is 8%

构,6个环分别代表Al的(111),(200),(022),(222)面及Pb的(111),(022)面,因此可知膜中有铝和铅,且铝和铅在纳米尺度范围内实现了均匀混合.

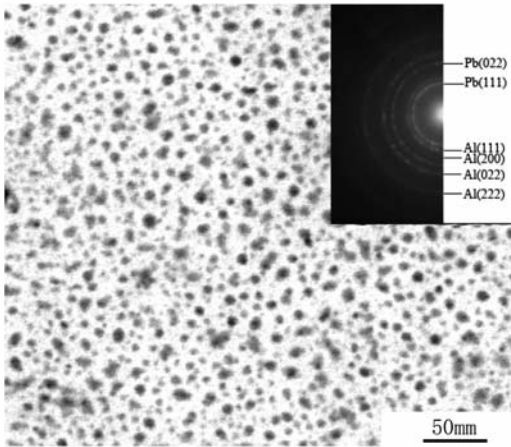


图3 7.38% Pb的Al-Pb合金膜的TEM像

Fig. 3 TEM image of 7.38% Pb Al-Pb alloy film

**2.3 Al-Pb 纳米膜模拟分析** 图4为Al-Pb纳米膜的分子动力学模拟分析.图中黑色小球代表铅原子,白色小球代表铝原子.计算过程中采用等温-等压分子动力学方法(NPT-MD),体系粒子数

为1728个,处于立方盒子中,Al-Al,Pb-Pb及Al-Pb之间的势函数用改进的镶嵌原子势(modified embedded atom method)<sup>[14-15]</sup>.

图4(a)为薄膜中Pb的原子分数为7.38%时的分子动力学模拟,可以看出Pb均匀地分布在铝的基体中;图4(b)为Pb含量为13.44%时的分子动力学模拟,图中Al原子和Pb原子出现了聚集,形成了Al原子和Pb原子的团簇,这说明随着Pb含量的增加Pb开始出现聚集,形成不均匀结构,这与前面扫描电镜的结果相一致.因此当薄膜中Pb的原子分数限制在7.38%以内时可以得到均质合金膜.

### 3 结论

本文利用磁控共溅射法制备Al-Pb合金薄膜,通过控制Pb的含量研究合金膜结构的变化.当靶材中铅的原子分数控制在4%范围内时,Al原子和Pb原子会实现均匀混合,形成均质合金膜,随着Pb含量的增加Pb开始出现聚集,当Pb含量增加到一定程度时Al和Pb都开始出现聚集形成各自的团簇,形成不均匀结构.这与分子动力学模拟的结果相一致.

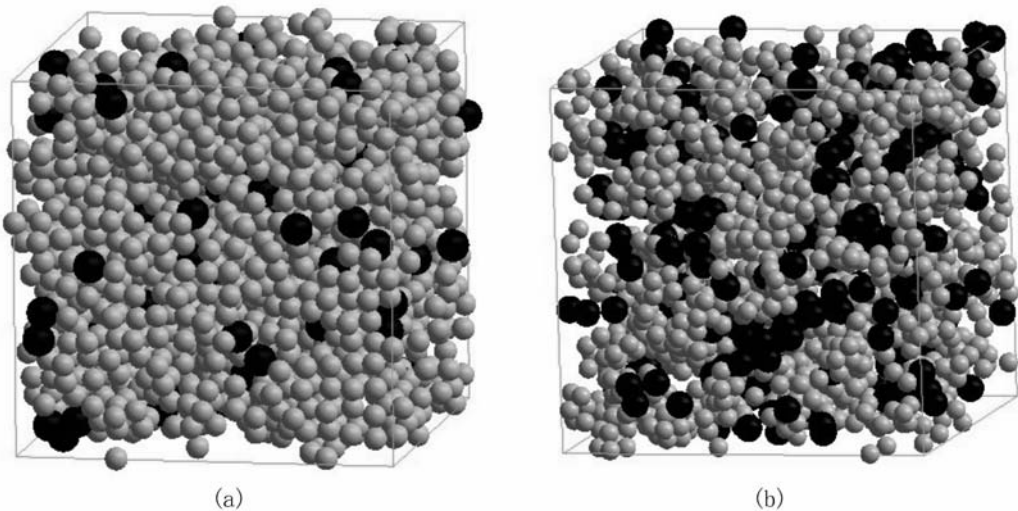


图4 Al-Pb合金膜的分子动力学模拟:(a)  $x(\text{Pb}) = 7.38$ ; (b)  $x(\text{Pb}) = 13.44$

Fig. 4 Molecular dynamics simulation of the Al-Pb alloy films:(a)  $x(\text{Pb}) = 7.38$ ; (b)  $x(\text{Pb}) = 13.44$

### 参考文献:

[1] JOHNSON W L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology [J]. Mat Res Bull, 1999, 24 (10):42-56.

[2] MA E, ATZMON M. Calorimetric evidence for polymorphous constraints on metastable Zr-Al phase formation by mechanical alloying [J]. Phys Rev Lett, 1991, 67: 1126-1129.

[3] MA E. Alloys created between immiscible elements, Pro-

- gress in Materials Science[J]. 2005,50:413-509.
- [4] PRINZ B, ROMERO A, RATKE L. Casting process for hypermonotectic alloys under terrestrial conditions[J]. J Mater Sci, 1995, 30:4 715-4 719.
- [5] HE J H, SHENG H W, SCHILLING P J, et al. Amorphous structures in the immiscible Ag - Ni system[J]. Phys Rev Lett, 2001, 86:2 826-2 831.
- [6] OTTO G H, RATKE L L. Electrical properties of low - G processed immiscible alloys proceedings of the Third Space Processing Symposium - Skylab Results [ C ]. Huntsville Ala; Marshall Space Flight Center, 1974, 2: 1 031-1 044.
- [7] CHILDRESS J R, CHIEN C L. Reentrant magnetic behavior in fcc Co - Cu alloys[J]. Phys Rev B, 1991, 43:8 089-8 093.
- [8] INOUE A, YANO N. Microstructure and superconducting properties of melt quenched insoluble Al - Pb and Al - Pb - Bi alloys[J]. J Mater Sci, 1987, 22:123-128.
- [9] ZHENG Chen, FENG Liu, WEI Yang. Formation of single - phase supersaturated solid solution upon solidification of highly undercooled Fe - Cu immiscible system [J]. J Journal of Crystal Growth, 2008, 310, 5 385-5 391.
- [10] 何杰, 赵九洲, 王晓峰, 等. Al - Bi 难混溶合金快速连续凝固的实验研究[J]. 金属学报, 2006, 42 ( 1 ): 67-72.
- [11] 房文斌, 贺文雄, 王尔德. 机械球磨制备 Al - Pb 合金[J]. 粉末冶金技术, 2005, 23 ( 5 ): 347-351.
- [12] WANG T L, LI J H, TAI K P, et al. Formation of amorphous phases in an immiscible Cu - Nb system studied by molecular dynamics simulation and ion beam mixing [J]. Scripta Materialia, 2007, 57:157-160.
- [13] MIEDEMA A R, NIESSEN A K, DE BOER F R. Matens WCM. Cohesion in metals transition metal alloys. Amsterdam; North - Holland[J]. Boom R Philips Tech Rev, 1976, 36:217.
- [14] BASKES M I. Modified embedded - atom potentials for cubic materials and impurities[J]. Phys Rev B, 1992, 46:2 727-2 742.
- [15] LEE B J, SHIM J H, BASKES M I. Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest - neighbor modified embedded atom method [J]. Phys Rev B, 2003, 68:144112-144113.

## The study preparation and of the Al - Pb alloy thin films

YANG Ning, SUN Yong, GUO Zhong-zheng

(Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Al - Pb alloy thin films were prepared by magnetron co - sputtering. SEM, EDS and TEM were employed to determine the composition and the structure of the alloy films. Meanwhile, the distribution state of Al, Pb atoms in the films was simulated by molecular dynamics. The experimental results showed that the structure of Al - Pb alloy films was affected by the Pb content. When the Pb content in target was less than 4%, Al and Pb atoms could be mixed homogeneously in the alloy film, and the homogeneous alloy thin films could be gotten. With the increasing of the content of Pb, Pb atoms tended to agglomerating into inhomogeneous structure, which was consistent with the theoretical simulation.

**Key words:** Al - Pb alloy thin films; magnetron co - sputtering; homogeneous alloy