

## 共溅射 Al-Zr 合金薄膜的非晶化及其力学性能\*

马冰洋 张安明 尚海龙 孙士阳 李戈扬†

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

(2013年9月11日收到; 2014年3月13日收到修改稿)

为研究合金薄膜非晶化后力学性能持续提高的原因, 通过双靶磁控共溅射方法制备了一系列不同 Zr 含量的 Al-Zr 合金薄膜, 采用 EDS, XRD, TEM 和纳米力学探针表征了薄膜的微结构和力学性能. 结果表明: 在溅射粒子高分散性和薄膜生长非平衡性的共同作用下, 较低 Zr 含量的薄膜形成超过饱和固溶体, 剧烈的晶格畸变使薄膜的晶粒纳米化, 其硬度相应迅速提高. 随 Zr 含量的进一步增加薄膜形成非晶结构, 非晶薄膜的硬度因 Al-Zr 键数量的增加持续提高, 并在含 33.3 at.%Zr 达到 9.8 GPa 后增幅减缓. 研究结果揭示了非晶薄膜中 Al-Zr 键对薄膜力学性能的显著作用.

**关键词:** 超过饱和固溶, 非晶薄膜, Al-Zr 薄膜, 力学性能

**PACS:** 68.35.bd, 68.35.Gy, 68.55.A-, 81.15.Cd

**DOI:** 10.7498/aps.63.136801

## 1 引言

由于可获得优异的性能, 气相沉积、液态激冷、机械合金化和电镀等高非平衡方法在新材料制备中被越来越多地采用. 在高非平衡条件下, 合金材料常呈现溶质含量远高于平衡态固溶度的“超过饱和固溶”结构, 并伴随着晶粒纳米化和性能显著提高的效果<sup>[1-13]</sup>. 例如, 在许多溅射的 Al 合金薄膜<sup>[5,7-9,11,13]</sup>中, 合金元素的固溶度得到大幅提高, 并产生晶粒纳米化和硬度提高至相当于高速钢的约 7 GPa 的效果.

已有的研究认为, 在 Al-Ti<sup>[5-7]</sup>, Al-Mg<sup>[6]</sup>, Al-Cr<sup>[7]</sup>, Al-Mo<sup>[8]</sup>, Al-W<sup>[9]</sup>等体系中, 溶质含量在远超固溶度极限后薄膜仍仅呈现非晶结构而并不形成金属间化合物; Al-Fe<sup>[5,10]</sup>合金薄膜在形成非晶结构后需进一步提高溶质含量至 ~50 at.%Fe 时才会形成化合物; 而 Al-Cu<sup>[11-13]</sup>合金则在含 ~1.8 at.%Cu 时就可产生 Al-Cu 金属间化合物. 这些对同样含有化合物中间相体系的不同报道, 表明对于二元合金薄膜非晶化后力学性能仍呈上升趋势原因的认识尚不充分.

为揭示包括溅射薄膜在内的高非平衡方法获得的超过饱和固溶体材料及其非晶化后微结构对性能的重要作用, 本文采用磁控共溅射技术制备了一系列 Al-Zr 合金薄膜, 通过研究不同 Zr 含量薄膜的微结构和力学性能, 揭示了薄膜微结构和性能变化的规律.

## 2 实验

实验薄膜采用多靶磁控溅射仪通过共溅射方法制备.  $\Phi 76$  mm 的 Al 靶 (99.99%) 和 Zr 靶 (99.99%) 分别由直流和射频阴极控制. 不锈钢基片经抛光、超声清洗并干燥后装入真空室, 基片与靶的距离为约 50 mm. 达到  $10^{-4}$  Pa 的背底真空后, 向真空室内充入 99.999% 的高纯 Ar, 其压强为 0.6 Pa. 实验中直流 Al 靶的功率保持为  $400 \text{ V} \times 0.5 \text{ A}$ , 通过改变 Zr 靶的功率获得不同 Zr 含量的合金薄膜. 在薄膜沉积的过程中, 基片不施加负偏压也不加热, 通过沉积时间控制各薄膜的厚度为约 2  $\mu\text{m}$ .

实验薄膜的成分通过 OXFORD INCA 型 X 射线能量分散谱仪 (EDS) 分析, 薄膜的相组成和微结构采用 Rigaku D/max-2550/PC 型 X 射线衍射

\* 国家重点基础研究计划 (973) 计划 (批准号: 2012CB619601) 和国家自然科学基金 (批准号: 51371118) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: gyli@sjtu.edu.cn

仪(XRD)和JEM-2100F场发射透射电子显微镜(TEM)表征. 薄膜硬度在Fischerscope H100VP型微力学探针(nanoindenter)上测量,采用维氏压头,最大压入载荷为10 mN,每个样品的硬度值都是20个点以上测量值的平均.

### 3 结 果

图1示出了不同Zr含量合金膜的XRD谱. 图中含1.3 at.% Zr的薄膜呈现强烈的Al(111)织构,并存在较弱的Al(200)和Al(220)衍射峰. Zr含量增加至12.3 at.%后,薄膜仅呈现的Al(111)衍射峰已明显漫散,表明薄膜已形成了纳米晶或非晶结构. 值得注意的是,这一漫散的衍射峰在Zr含量增加至24.1 at.%时,峰位并无明显移动,而随Zr含量进一步增加至33.3 at.%后,已漫散的薄膜衍射峰则明显移动至低角度的位置,并且移动的 $2\theta$ 角度达 $2^\circ$ 之多( $38.5^\circ \rightarrow 36.3^\circ$ ).

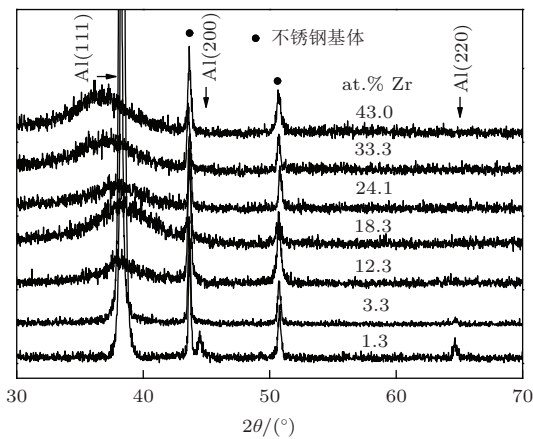


图1 不同Zr含量合金膜XRD谱

为揭示这一非晶漫散峰位置显著移动的原因,进一步对含24.1 at.%Zr和33.3 at.%Zr的薄膜进行了不同温度的真空退火(保温时间为2 h),处理后薄膜的XRD谱示于图2. 由图可见,对于含24.1 at.%Zr的薄膜,其沉积态的漫散峰位于Al(111)的位置,经 $200^\circ\text{C}$ 退火后薄膜产生了明锐的Al(111)和Al(200)峰衍射峰, $300^\circ\text{C}$ 退火后更可见多个Al-Zr化合物的衍射峰(图中用 $\nabla$ 标出). 这一结果表明,含24.1 at.%Zr薄膜沉积态非晶中的Al, Zr原子主要以金属键的形式存在,退火过程的高温使得它们分别晶化为Al固溶体和Al-Zr金属间化合物. 值得注意的是,含33.3 at.%Zr的薄膜在沉积态虽然也呈非晶结构(漫散峰位于 $\sim 36.3^\circ$ ),却表现出完全不同的退火行为. 该薄膜即使经 $300^\circ\text{C}$ 退火后

的XRD漫散峰仍然保持原漫散态,只有进一步提高退火温度至 $400^\circ\text{C}$ 后才开始呈现晶化趋势,并且始终未在Al(111)峰的位置产生明锐衍射峰,表明该非晶薄膜中的Al, Zr原子基本上不以金属键的形式存在,而以Al-Zr化合物键的形式存在. 正是这一存在方式的不同,使得非晶薄膜随着Zr含量的增加呈现出迥异的退火行为.

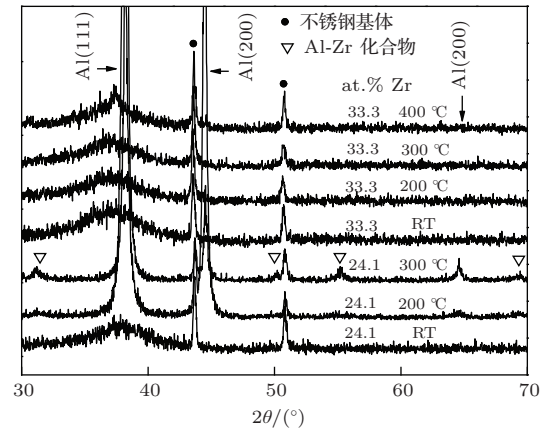


图2 含24.1 at.%Zr和33.3 at.%Zr薄膜不同温度退火后的XRD谱

图3为两种不同Zr含量薄膜的TEM观察结果. 在图3(a)–(c)的低Zr含量(3.3 at.%)薄膜中,图3(a)左上角薄膜的选区电子衍射(SAED)花样仅为一套Al的面心立方多晶衍射环而未出现Zr和Al-Zr化合物相的衍射信息,由此可知薄膜形成了单相的Al超过饱和固溶体(平衡态 $600^\circ\text{C}$ 时Zr在Al中的溶解度 $< 1$  at.%). 在图3(a), (b)的明、暗场像中,Al固溶体的晶粒均匀,尺寸约为 $30\text{--}40$  nm. 高分辨率透射电镜(HRTEM)观察(图3(c))发现,薄膜中存在大量晶格条纹的扭曲和位错等缺陷,还可见由于晶粒内部应力不均匀所产生的衬度,表明大半径Zr原子的超过饱和固溶对Al晶格造成了剧烈畸变和大量缺陷. 在高Zr含量(33.3 at.%)薄膜中(图3(d)),SAED衍射环漫散,明场像组织细密并呈现低衬度,显示薄膜此时已为非晶结构,与XRD分析结果相一致.

图4显示合金薄膜硬度与Zr含量的关系可分为三个阶段: Zr含量由1.3 at.%增加至3.3 at.%时,薄膜硬度迅速升高到4.0 GPa;随Zr含量的继续增加,薄膜硬度几乎呈线性的持续提高,只是提高的速率较前一阶段略低;至含33.3 at.%Zr达到9.8 GPa后,薄膜硬度基本不随Zr含量的继续增加而提高. 另外,结合图1的XRD分析可以发现,薄膜的硬度在形成非晶后仍然继续提高,其原因值得讨论.

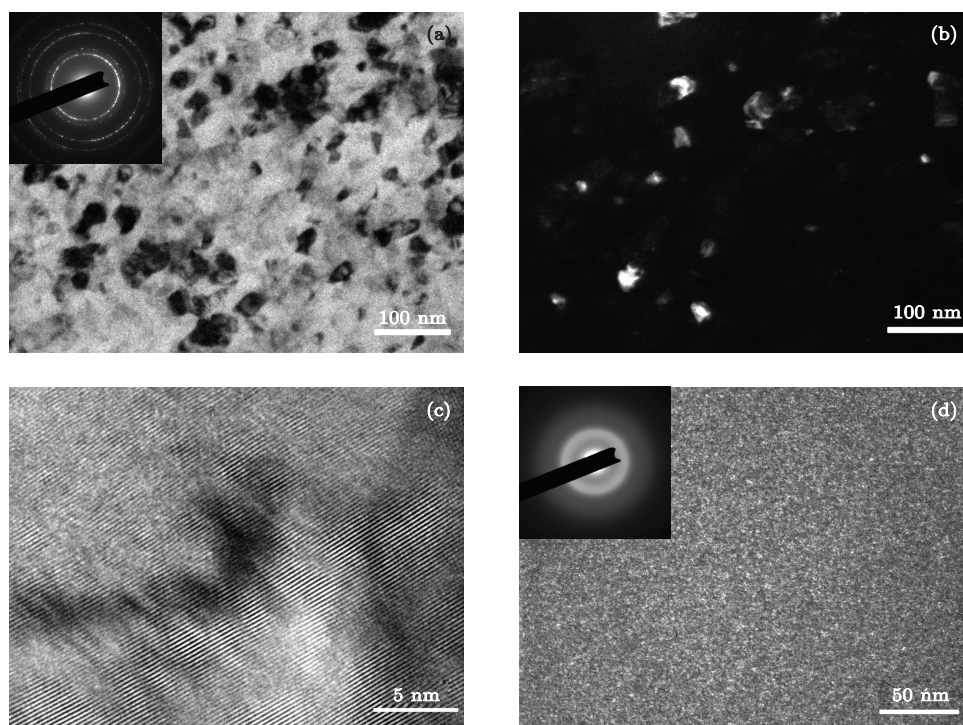


图3 超过饱和固溶薄膜的TEM观察结果 (a)—(c)低Zr含量(3.3 at.%)薄膜的SAED花样,明、暗场和HRTEM像;(d)高Zr含量(33.3 at.%)薄膜的SAED花样和明场像

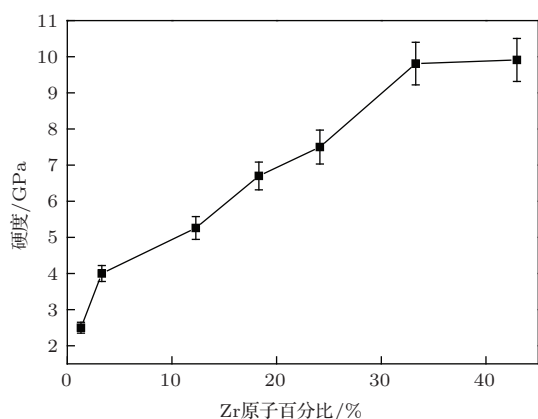


图4 合金薄膜硬度与Zr含量的关系

## 4 讨论

Al-Zr合金薄膜微结构随Zr含量增加的演化有热力学和动力学两方面的原因。

在动力学方面,高动能的溅射粒子沉积于薄膜生长表面后将迅速失去动能(相当于材料获得 $10^{13}$  K/s的冷速<sup>[15]</sup>),高含量的Al原子仅需要通过短程的迁移就可聚集成纳米尺度的晶粒,而低含量的Zr原子聚集则需要较长程的迁移,并需克服能垒<sup>[16,17]</sup>。动力学条件的限制使得平衡态下几乎不能固溶于Al的Zr原子滞留于Al的晶格中,形成超过饱和固溶体。由于两者的原子半径差较大

( $r_{Zr}/r_{Al} \approx 1.12$ ),固溶造成的剧烈晶格畸变使得薄膜在低的Zr含量下就形成纳米晶。

在热力学方面,Al-Zr体系存在多种金属间化合物,随Zr含量的增加,薄膜逐步满足了形成各种化合物(如 $Al_3Zr$ ,  $Al_2Zr$ ,  $Al_3Zr_2$ ,  $AlZr$ 等)的计量比,加之高能溅射粒子沉积时对薄膜生长面的冲击,使得Al和Zr原子易于形成各种化学键,由于两种原子在薄膜生长面上的分布存在随机性,各种化学计量比的Al-Zr化学键都有可能形成,而扩散迁移的困难使它们都可存在于薄膜中。

薄膜以上微结构的变化也反映在其力学性能的变化方面:在低Zr含量(1.3—3.3 at.%)的薄膜中,Zr原子的超过饱和固溶以及由此造成的晶粒纳米化使得薄膜的硬度迅速上升;而后随Zr含量进一步增加,薄膜始终处于X射线非晶态,其硬度的持续提高显然不能用固溶强化<sup>[1,18,19]</sup>和纳米晶强化<sup>[20—22]</sup>的理论加以解释,而应认为主要来自于薄膜非晶化后,异种金属化合物键数量的增加(金属键相应减少);而至含33.3 at.%Zr达到9.8 GPa后,薄膜硬度不再显著增加则可能与化合物键的数量不再明显增加而其类型有所改变有关。

对于含有中间相的超过饱和固溶Al合金薄膜中是否形成化合物的问题,已有的研究认为,Al-Cu<sup>[11—13]</sup>, Al-Fe<sup>[5,10]</sup>体系的超过饱和固溶合金可产生金属间化合物,而Al-Ti和Al-Cr等体系则不

形成金属间化合物<sup>[5-9]</sup>, 事实上, 这些研究所采用的分析手段都难以确认高分散化合物的信息. 其中, 在Al-Cu体系中, 由其平衡相图可知, Cu含量小于33 at.% 的范围内仅存在一种化合物(CuAl<sub>2</sub>), 加之Cu作为溶质在Al中有高的扩散能力(该合金低于180 °C的时效强化温度说明这一点), 使得具有Al-Cu键的金属间化合物易于聚集长大, 从而易于通过XRD等方法检测到. 而对于其他的体系(如Al-Ti, Al-Cr等), 由于含有多种化合物, 加之气相沉积粒子所具有的高动能, 两种合金组分在所形成的非晶薄膜中完全有可能产生电子共有的化合物键.

基于以上实验结果和分析我们相信, 对于存在中间相的Al基二元合金薄膜, 在其非晶化后, 组织中的两组分将逐步形成异质原子组成的金属间化合物键, 正是这些化合物键随合金含量的增加, 支撑了薄膜硬度在非晶化后的继续提高.

## 5 结 论

对Al-Zr共溅射薄膜的研究表明, 由于溅射粒子的原子尺度混合和薄膜生长的高非平衡性, 低Zr含量的薄膜形成超过饱和固溶体, Al晶格的剧烈畸变使薄膜的晶粒迅速纳米化, 硬度相应迅速提高. 随Zr含量的增加, 薄膜形成非晶结构, 而Al和Zr原子则形成异质的化合物键. 这些化合物键数量的增加支持了薄膜硬度在非晶化后的持续提高, 并在含33.3 at.%Zr时获得9.8 GPa的高硬度后增幅减缓.

## 参考文献

[1] Rupert T J, Trenkle J C, Schuh C A 2011 *Acta Materialia* **59** 1619

- [2] Yang D, Zhong N, Shang H L, Sun S Y, Li G Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 036801 (in Chinese)[杨铎, 钟宁, 尚海龙, 孙士阳, 李戈扬 2013 物理学报 **62** 036801]
- [3] Botcharova E, Heilmaier M, Freudenberger J, Drew G, Kudashov D, Martin U, Schultz L 2003 *Journal of Alloys and Compounds* **351** 119
- [4] Tsuda T, Hussey C L, Stafford G R, Kongstein O 2004 *Journal of The Electrochemical Society* **151** C447
- [5] Sanchette F, Billard A 2001 *Surf Coat Technol.* **142** 218
- [6] Perez A, Sanchette F, Billard A, Rébéré, Berziou C, Touzain S, Creus J 2012 *Mater Chem Phys* **132** 154
- [7] Sanchette F, Tran Huu Loi, Billard A, Frantz C 1995 *Surf Coat. Technol.* **74-75** 903
- [8] Lee Z, Ophus C, Fischer L M, Nelson-Fitzpatrick N, Westra K L, Evoy S, Radmilovic V, Dahmen U, Mitlin D 2006 *Nanotechnology* **17** 3063
- [9] Stubicar M, Tonejc A, Radic N 2001 *Vacuum* **61** 309
- [10] Debili M Y, Loï T H, Frantz C 1998 *La revue de Metallurgie-CIT Science et Génie des Matériaux* 1501
- [11] Boukhris N, Lallouche S, Debilia M Y, Draissia M 2009 *Eur Phys J App Phys.* **45** 30501
- [12] Draissia M, Debill M Y 2005 *Philosophical Magazine Letters* **85** 439
- [13] Draissia M, Boudemagh H and Debili M Y 2004 *Physica Scripta* **69** 348
- [14] Naka M, Shibayanagi T, Maeda M, Zhao S, Mori H 2000 *Vacuum.* **59** 252
- [15] Almtoft P K, Ejsing M A, Bøttiger J, Chevallier J 2007 *J. Mater. Res.* **22** 1018
- [16] Silva M, Wille C, Klement U, Choi P, Al-Kassab T 2007 *Mater Sci Eng A.* **445** 31
- [17] Liu F 2005 *Appl. Phys. A.* **81** 1095
- [18] Yamakov V, Wolf D, Phillpot S R, Mukherjee A K, Gleiter H 2002 *Nature Materials* **1** 45
- [19] Leyson G P M, Curtin W A, Hector Jr L G, Woodward C F 2010 *Nature Materials* **9** 750
- [20] Legros M, Gianola D S, Hemker K J 2008 *Acta Materialia* **56** 3380
- [21] Rupert T J, Gianola D S, Gan Y, Hemker K J 2009 *Science* **326** 1686
- [22] Dao M, Lu L, Asaro R J, De Hosson J T M, Ma E 2007 *Acta Materialia* **55** 4041

# Amorphizing and mechanical properties of co-sputtered Al-Zr alloy films<sup>\*</sup>

Ma Bing-Yang Zhang An-Ming Shang Hai-Long Sun Shi-Yang Li Ge-Yang<sup>†</sup>

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai JiaoTong University, Shanghai 200240, China)

( Received 11 September 2013; revised manuscript received 13 March 2014 )

## Abstract

In order to reveal the reason why mechanical properties of alloy films increase continuously after amorphizing, a series of Al-Zr alloy films with different Zr contents are prepared by magnetron co-sputtering of Al and Zr targets. The microstructure and mechanical properties of the films are characterized through a number of techniques, including X-ray energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and nanoindentation. Results show that the films with low Zr content form highly supersaturated solid solutions due to high dispersibility of vapor particles and non-equilibrium growth of the film in co-sputtering process. The film grains are refined to nanoscale particles due to dramatic lattice distortion and the film hardness increases rapidly. As Zr content increases, the film hardness increases continuously because of the increase of Al-Zr chemical bonds after amorphizing, and reaches a high value of 9.8 GPa at 33.3 at.% Zr. The research results reveal the effect of the Al-Zr chemical bonds on mechanical properties in amorphous films

**Keywords:** highly supersaturated solid solution, amorphous film, Al-Zr film, mechanical property

**PACS:** 68.35.bd, 68.35.Gy, 68.55.A-, 81.15.Cd

**DOI:** [10.7498/aps.63.136801](https://doi.org/10.7498/aps.63.136801)

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB619601) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51371118).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [gyli@sjtu.edu.cn](mailto:gyli@sjtu.edu.cn)