

文章编号: 1000-8608(2014)01-0060-04

# Sn-Cu 钎料液态结构与黏度分子动力学研究

潘学民\*, 丁瑞芳, 刘梁, 程浩, 赵宁, 曹志强

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 应用基于 MEAM 势的分子动力学模拟, 研究了 Sn-0.7%Cu 和 Sn-1.8%Cu 两种钎料在 503~773 K 液态结构和黏度的变化规律。首先, 通过模拟数据分别计算得出不同温度下两种钎料熔体的双体分布函数  $g(r)$  以及 Cu 元素和 Sn 元素在两种钎料合金中的均方位移, 由均方位移得出自扩散系数, 然后依据 Stokes-Einstein 方程计算出两种钎料的液态黏度, 模拟计算液态黏度结果与实验数据基本一致。随着温度降低, 黏度呈上升趋势, 并且在黏度曲线上均出现跳跃点, 以跳跃点为分界点, 黏度曲线可以明显分为低温区和高温区。模拟得到的双体分布函数曲线符合热力学普遍规律, 随着温度降低, 第一峰和第二峰都变得更尖锐一些。

**关键词:** 分子动力学; 双体分布函数; 黏度

中图分类号: TG425.1

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201401010

## 0 引言

随着无铅钎料的出现, Sn-Cu 合金系成为科学的研究和商业开发的重点。钎焊反应过程中, 钎料合金必然要经历从固态到液态再到固态的过程, 液态结构与钎料对基板润湿性及界面反应紧密相关, 因此, 了解钎料的液态结构和物理性质对于无铅钎料的研究与开发有重要意义。文献[1-2]对 Sn-Cu 钎料熔体结构与液态黏度进行了实验研究, 而关于液态 Sn-Cu 钎料合金的分子动力学方面的研究还不够完善。本文拟用基于 MEAM 势的分子动力学方法计算 Sn-Cu 钎料的液态结构参数和合金黏度。

## 1 研究方法

Daw 和 Baskes 提出的 EAM 是一种半经验的多原子势, 在多种体系中已经得到广泛应用。由于 EAM 以电子密度是球对称的假设为前提, 故其适用范围具有很大的局限性。Baskes 等对电子

密度表达式做了修正, 提出了 MEAM 势, 这是嵌入原子势(EAM)的经验推广。MEAM 势的表达公式在文献[3]中已经有明确的表述, 这里不再详述。Sn 和 Cu 元素的 MEAM 势参数见表 1。

表 1 MEAM 势参数

Tab. 1 MEAM potential parameters

元素	$E_c/\text{eV}$	$r_0/10^{-10} \text{ m}$	$\alpha/10^{-5} \text{ MPa}$	A	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$
Cu	3.54	2.50	5.106	1.07	3.62	2.2
Sn	3.08	3.44	6.200	1.00	6.20	6.0
元素	$\beta^{(2)}$	$\beta^{(3)}$	$t^{(1)}$	$t^{(2)}$	$t^{(3)}$	$C_{\min}$
Cu	6.0	2.2	3.14	2.49	2.950	2.0
Sn	6.0	6.0	4.50	6.50	-0.183	0.8
元素	$C_{\max}$					
Cu	2.8					
Sn	2.8					

模拟体系是在正方体盒子中按照比例随机放置 1 500 个 Sn 和 Cu 原子, 设置周期性边界条件。将体系的温度升高至 3 000 K, 然后温度保持在 3 000 K 不变, 运行 1 ps, 随后将系统降温, 由 3 000 K 降低为 503 K, 温度保持在 503 K 不变,

收稿日期: 2013-06-10; 修回日期: 2013-12-02。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50704009, 51301030, 51375070); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(DUT11SX06)。

作者简介: 潘学民\*(1973-), 男, 副教授, E-mail: xmpan@dlut.edu.cn。

设定时间步长为 0.5 fs, 模拟运行 10 000 步, 采用最后 5 000 步结果进行分析, 以此类推得到其他模拟温度结果。本文采用速度标定法进行温度控制, 在模拟过程中采用了 NVT 系综。

双体分布函数  $g(r)$  是描述液态与非晶态等无序体系的有效方法<sup>[4]</sup>。双体分布函数  $g(r)$  的含义是离开某参考原子  $r$  处, 出现另一原子的概率。 $g(r)$  是对时间和全部原子平均的结果, 其表达式为

$$g(r) = \rho(r)/\rho_0 \quad (1)$$

式中:  $\rho(r)$  是径向密度函数,  $\rho_0$  是平均原子数密度。

径向分布函数

$$RDF = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad (2)$$

根据原子均方位移 (MSD) 可以计算自扩散系数 ( $D$ ), 即

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (3)$$

式中:  $N$  是所模拟体系的原子总数,  $r_i(t)$  和  $r_i(0)$  分别是第  $i$  个原子在时间  $t$  时刻的位矢和第  $i$  个原子的初始位矢。

$$\lim_{t \rightarrow \infty} MSD = c + 2dDt \quad (4)$$

式中:  $c$  为常数,  $d$  为体系的维数。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{6t} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \right\} \quad (5)$$

黏度 ( $\eta$ ) 与自扩散系数之间的关系可以用 Stokes-Einstein 方程表示:

$$D = \frac{kT}{a\pi r\eta} \quad (6)$$

式中:  $r$  为粒子特征半径。在本文中, Cu-Cu、Cu-Sn 和 Sn-Sn 原子之间最近邻距离的平均值作为粒子特征半径值。 $a$  为常数, 液态合金中溶质原子与溶剂原子半径尺寸相差不大时,  $a$  取 4; 液态合金中溶质原子与溶剂原子半径尺寸相差较大时, 取 6; 由于 Sn 原子半径为 140 pm, Cu 原子半径为 117 pm, 两者相差很小, 因此本文在计算中  $a$  取 4。

## 2 计算结果分析

图 1(a)、(b) 分别是计算得到的 Sn-0.7%Cu 和 Sn-1.8%Cu 钎料合金熔体在 503~773 K 的

双体分布函数。从图中可以看出, 随着温度降低, 双体分布函数第一峰和第二峰都变得更加尖锐, 符合热力学普遍规律<sup>[5-7]</sup>。不同温度条件下两种钎料熔体双体分布函数  $g(r)$  主峰的右侧都出现了一个肩膀峰, 而 Sn-1.8%Cu 比 Sn-0.7%Cu 的肩膀峰更加明显, 这是由于 Sn 原子和 Cu 原子间存在较强的交互作用, 在熔体内形成 Sn-Cu 原子团簇, 而 Cu 含量增多, 使得 Sn-Cu 原子团簇的尺寸增大、数量增多。

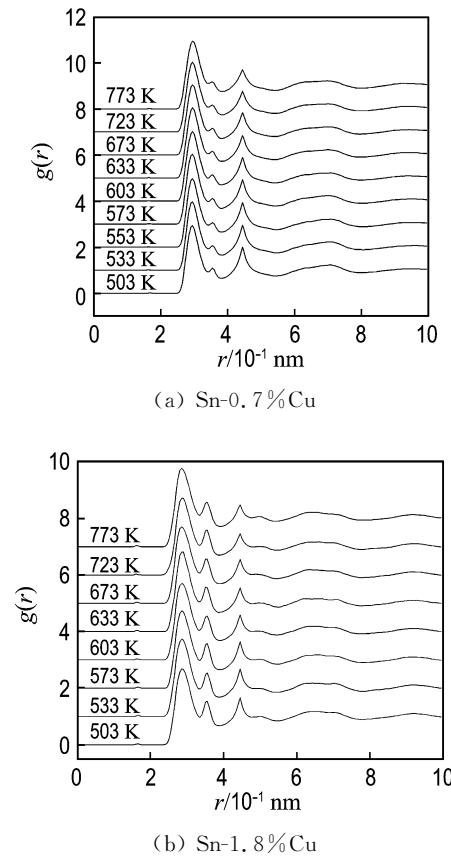


图 1 钎料在不同温度下的双体分布函数

Fig. 1 PCFs of solders at different temperatures

对 Sn-Cu 钎料在不同温度下的径向分布函数进行了高斯分解, 得到的高斯分解峰的面积见表 2。根据 Schnyders 等<sup>[8]</sup>的研究, 其中  $A_1$ 、 $A_2$  和  $A_3$  数值大小分别反映了 Cu-Cu、Sn-Sn 和 Cu-Sn 3 种原子团簇内成键原子数的多少。从表 2 中可以看出, 在不同温度下 Sn-1.8%Cu 高斯分解的  $A_3/A_1$  都大于 Sn-0.7%Cu 高斯分解的  $A_3/A_1$ 。这是由于随着 Sn-Cu 钎料中 Cu 含量的增加, 熔

体内 Sn-Cu 原子团簇的尺寸和数量都随之增加.

表 2 径向分布函数高斯分解各峰的面积

Tab. 2 Decomposed Gaussian peaks area of radial distribution function

钎料	温度/K	$A_1/\text{nm}^2$	$A_2/\text{nm}^2$	$A_3/\text{nm}^2$
Sn-0.7%Cu	533	0.201	0.271	0.334
	603	0.225	0.254	0.365
	673	0.259	0.215	0.377
Sn-1.8%Cu	533	0.247	0.268	0.419
	603	0.258	0.216	0.452
	673	0.281	0.117	0.673

根据 Sn 原子和 Cu 原子的均方位移可以计算出钎料熔体中 Sn 原子和 Cu 原子的自扩散系数, 将所有原子自扩散系数加权平均, 得到图 2 中钎料的自扩散系数  $D$ . 然后利用 Stokes-Einstein 方程可以计算出钎料合金的熔体黏度. 由文献[9]中查得 573 K 时纯 Sn 的液态自扩散系数为 3.0, 计算得到 573 K 时 Sn-0.7%Cu 的自扩散系数为 1.067, 计算数据与文献中数据数量级是相同的. 在图 3 中将计算得到的黏度与实验数据进行了对

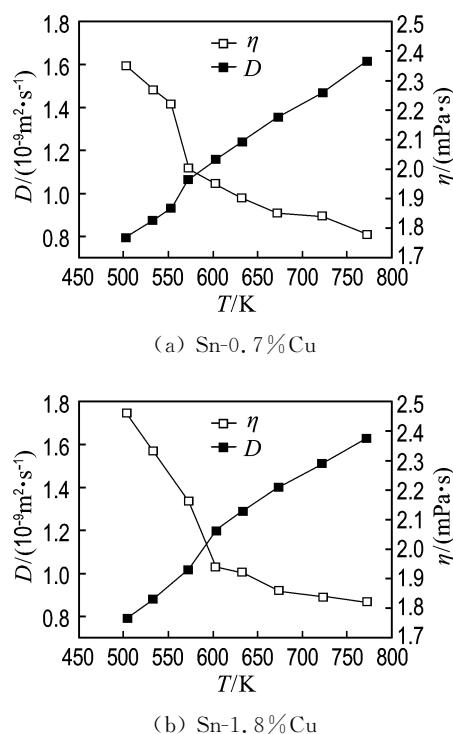


图 2 自扩散系数与钎料合金黏度

Fig. 2 The self-diffusion coefficient and the viscosity of solder alloys

比, 发现计算结果与实验数据比较吻合. 随着温度降低, 黏度呈上升趋势, 这与双体分布函数第一峰和第二峰随着温度降低都变得更尖锐的规律相一致. 随着温度降低, 原子间作用力增强, 距离缩短, 从统计学角度看, 参考原子周围出现其他原子的概率增大, 故双体分布函数锋变得尖锐, 而原子间作用力的增强直接导致了黏度的增大. 同时还发现 Sn-0.7%Cu 和 Sn-1.8%Cu 两种钎料合金的黏度分别在 573 K 和 603 K 处有跳跃, 说明相应温度时钎料熔体内发生较大幅度液态结构转变.

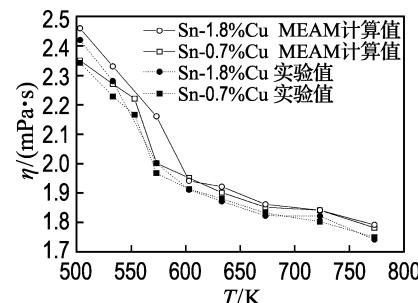


图 3 钎料合金的黏度随温度的变化

Fig. 3 The viscosity of solder alloys at different temperatures

### 3 结语

用基于 MEAM 势的分子动力学方法研究了 Sn-0.7%Cu 和 Sn-1.8%Cu 两种钎料的液态结构. 一个肩膀峰在不同温度条件下两种钎料双体分布函数  $g(r)$  主峰的右侧出现, 而 Sn-1.8%Cu 的肩膀峰比 Sn-0.7%Cu 的肩膀峰要更加明显, 这是由于熔体内 Sn 原子和 Cu 原子间存在强烈的交互作用而形成 Sn-Cu 原子团簇, 增加 Cu 含量使得熔体内 Sn-Cu 原子团簇的尺寸增大, 数量增多. 通过黏度与自扩散系数之间的关系计算黏度, 计算结果与实验数据吻合得较好. 随着温度的降低, 黏度呈上升趋势, 这与双体分布函数第一峰和第二峰随着温度降低都变得更尖锐的规律相一致, 并且 Sn-0.7%Cu 和 Sn-1.8%Cu 钎料合金的黏度分别在 573 K 和 603 K 处有跳跃, 说明相应温度时钎料液态结构有较大幅度改变.

## 参考文献:

- [1] 赵 宁,潘学民,马海涛,等. Sn-Cu 铅料液态结构的研究[J]. 金属学报, 2008, **44**(4):467-472.  
ZHAO Ning, PAN Xue-min, MA Hai-tao, *et al.* Study of the liquid structure of Sn-Cu solders [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, **44**(4):467-472. (in Chinese)
- [2] ZHAO Ning, PAN Xue-min, YU Da-quan, *et al.* Viscosity and surface tension of liquid Sn-Cu lead-free solders [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, **38**(6):828-833.
- [3] Baskes M I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities [J]. *Physical Review B*, 1992, **46**(5):2727-2742.
- [4] 李 辉,边秀房,李玉忱,等. 金属 Zn 液态结构变化的研究[J]. 原子与分子物理学报, 1998, **15**(4): 521-526.  
LI Hui, BIAN Xiu-fang, LI Yu-chen, *et al.* The study on the structure of liquid metal Zn [J]. *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics*, 1998, **15**(4):521-526. (in Chinese)
- [5] WANG Jin-lin. Underfill of flip chip on organic substrate: viscosity, surface tension, and contact angle [J]. *Microelectronics Reliability*, 2002, **42**(2):293-299.
- [6] SUN Yang-yang, ZHANG Zhu-qing, Wong Ching-ping. Rheology study of wafer level underfill [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2005, **290**(12):1204-1212.
- [7] WEI Xiu-qin, ZHOU Lang, HUANG Hui-zhen, *et al.* Viscosity transition of ZnO-containing rosin [J]. *Materials Letters*, 2005, **59**(14-15): 1889-1892.
- [8] Schnyders H S, Van Zytveld J B. Electron transport and neutron diffraction evidence for chemical short-range order in liquid Cu<sub>6</sub>Ce [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1997, **9**(50): L677-L685.
- [9] Calderín L, González D J, González L E, *et al.* Structural, dynamic, and electronic properties of liquid tin: an ab initio molecular dynamics study [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2008, **129**(19): 194-206.

## Investigation on liquid structure and viscosity of Sn-Cu solders by molecular dynamics

PAN Xue-min\*, DING Rui-fang, LIU Liang, CHENG Hao, ZHAO Ning, CAO Zhi-qiang

( School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China )

**Abstract:** The liquid structure and melt viscosities of Sn-0.7%Cu and Sn-1.8%Cu were investigated from 503 K to 773 K with the modified embedded atom method (MEAM) in molecular dynamics (MD) simulations. The pair correlation function (PCF)  $g(r)$ , the mean square displacement and the self-diffusion coefficients of Cu and Sn in solders at different temperatures were calculated. Then, the viscosity of the two liquid solders was obtained through Stokes-Einstein equation, and the calculated results match experimental ones very well. The viscosity increases with the temperature decreasing. Meanwhile, there is a turning-point on each viscosity temperature curve so that they can be divided into two temperature zones, which can be called low temperature zone and high temperature zone respectively. With the temperature descending, the first and the second peaks of pair correlation functions become sharper and sharper, which conforms to thermodynamics rule.

**Key words:** molecular dynamics; pair correlation function; viscosity