

周期性多层膜合金化制取的 Ni-Ti 形状记忆 薄膜的相深度分布*

魏向军^{1,2;1)} 徐清² 贾全杰² 王焕华²

1 (兰州大学物理科学与技术学院 兰州 730000)

2 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要 用掠入射 X 射线衍射对磁控溅射制取的等原子比 Ni/Ti 周期性多层膜晶化热处理后的相深度分布进行了分析. Ni-Ti 形状记忆薄膜在深度方向的相分布是不均匀的, 表现为靠近外表面是 Ti₃Ni₄ 沉淀相、马氏体相和少量奥氏体相的三相混合区, 靠近基体是单一的马氏体相区, 薄膜和基体发生了界面扩散与反应. 周期厚度对薄膜的相深度分布有一定影响.

关键词 相深度分布 形状记忆 Ni-Ti 多层膜

1 引言

Ti-Ni 形状记忆合金薄膜能够用标准的硅微机械加工技术成批加工处理, 驱动力和位移量最大, 应用于微电子机械系统 (Micro-Electro-Mechanical Systems, 即 MEMS) 中可以简化机动性机械装置设计, 制造一个洁净的、无摩擦、无震动的运动, 应用前景诱人. 形状记忆效应的物理基础是可逆的马氏体相变, 即, 加热时塑性较好的 B19' 马氏体相转变为较硬的 B2 奥氏体相. 由于来自于非平衡相的低温晶化 (不同与体材料的高温冶炼), 使得 Ni-Ti 形状记忆薄膜具有某些独特的微结构和丰富的相变特征. 控制 Ni-Ti 薄膜的微结构, 以获得可重复的相变温度和相变应变, 满足可靠的批量化生产的要求是 Ni-Ti 薄膜实用化的关键. 但有关 Ni-Ti 薄膜相深度分布及其微结构特征的研究报道很少^[1], 周期性多层膜再合金化制取的 Ni-Ti 形状记忆薄膜的相深度分布还未见报道.

磁控溅射是传统的 Ni-Ti 薄膜制取方法^[2, 3], 方法设备相对简单. 常见的是用等原子比的合金靶材溅射非晶 Ti-Ni 薄膜, 然后在一定温度晶化热处理. 用单质 Ti, Ni 靶材溅射周期性多层膜再合金化制取 Ti-Ni 形状记忆薄膜是最近几年发展起来的一种新方法, 区别于合金靶溅射的是: 它很好地解决了化学计量比的

可控制性, 简化了溅射工艺, 最有希望用于批量化生产^[4-6].

本文用磁控溅射制取等原子比 Ni/Ti 周期性多层膜, 通过晶化热处理使其合金化, 用掠入射 X 射线衍射 (Grazing-Incidence X-Ray Diffraction, 即, GI-XRD) 对其室温相深度分布进行了分析.

2 实验

用 FJL560 型超高真空磁控与离子束联合溅射设备, 采用单质 Ti, Ni 靶材交替溅射的方式在 Si(100) 基体上溅射结构为 Si/[Ni(16.0nm)/Ti(25.6nm)]₁₀ (1 号样品) 和 Si/[Ni(32nm)/Ti(51.2nm)]₁₀ (2 号样品) 的薄膜. 预真空为 7×10^{-4} Pa, 溅射时 Ar 气压为 1.0 Pa. 基体采用水冷. 样品在 350°C 低温扩散处理 3h, 然后在 700°C 热处理 1h. 热处理真空度高于 4×10^{-5} Pa, 升温速度为 5°C/min, 自然降温.

GI-XRD 实验是在北京同步辐射装置 (BSRF) 4W1C 光束线上的漫散射实验站完成的. 选用的 X 射线波长为 1.54Å, 光斑大小为 0.2×0.5 mm².

3 结果与讨论

图 1 分别为两种周期厚度的等原子比 Ni-Ti 薄膜

* 中国科学院高能物理研究所科技创新资助

1) E-mail: wxjxrwy1@ihep.ac.cn

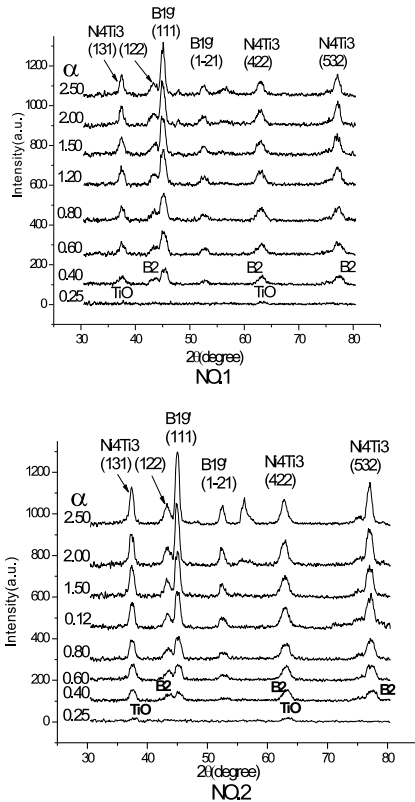


图 1 1号样品(结构为Si/[Ni(16.0nm)/Ti(25.6nm)]₁₀)和2号样品(结构为Si/[Ni(32nm)/Ti(51.2nm)]₁₀)热处理后不同X射线入射角 α 的室温XRD图谱
除B19'相的两个衍射峰外,其他各相衍射峰均发生了不同程度的交叠,图中只对含量相对较高的相成分作了标注.

室温下的GI-XRD图谱,表1是其各衍射峰标定结果.采用固定入射角 α 的 2θ 扫描,入射角(相对于样品平

表 1 不同入射角的相成分标定结果

相成分 入射角	B19'		B2		Ti ₃ Ni ₄		TiO	
	2θ	hkl	2θ	hkl	2θ	hkl	2θ	hkl
0.25							37.217	031
							37.588	-211
							62.493	060
							63.013	222
0.4—2.5	44.963	111	42.801	110	37.643	131	63.493	-242
	52.990	1-21	61.981	200	43.208	122	37.217	031
			78.151	211	62.302	422	37.588	-211
					78.30	532	62.493	060
							63.013	222
							63.493	-242

2号样品在 $\alpha = 0.40^\circ, 0.6^\circ, 0.8^\circ, 1.20^\circ, 1.5^\circ$ 时,随着入射角度的增加Ti₃Ni₄衍射峰逐渐增高.在 $\alpha = 1.5^\circ, 2.0^\circ, 2.5^\circ$ 时,Ti₃Ni₄相衍射峰高度随角度有非常小的增加,但是变化不够明显.在 $\alpha = 0.40^\circ, 0.6^\circ, 0.8^\circ, 1.20^\circ, 1.50^\circ, 2.0^\circ$ 时,随入射角度的增加马氏体相衍射峰逐渐增高;而在 $\alpha = 2.0^\circ, 2.5^\circ$ 时,其衍射峰

面)分别为 $\alpha = 0.25^\circ, 0.40^\circ, 0.60^\circ, 0.80^\circ, 1.20^\circ, 1.50^\circ, 2.00^\circ, 2.50^\circ$.以不同角度入射的X射线在Ni-Ti薄膜中的穿透深度是不同的,因此,一定入射角度的XRD图谱中的各个衍射峰代表一定穿透深度的不同相成分;分析相成分随入射角度的变化,就可以得到薄膜中的相深度分布,从而得到薄膜微结构的信息.

$\alpha = 0.25^\circ$ 时,X射线在薄膜表面发生了全反射,穿透深度只有几个纳米,XRD图谱中的衍射峰是表层Ti的氧化物.由于Ti的氧化物晶粒非常细小且氧化层厚度较小,因此,衍射峰宽而且强度弱,参见图2.

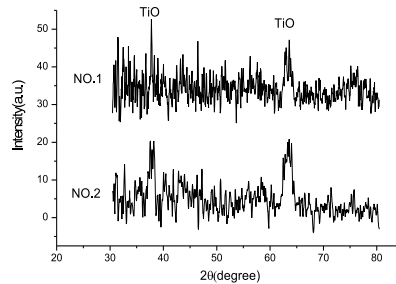


图 2 $\alpha = 0.25^\circ$ 时,两种周期厚度样品的XRD图谱 Ti氧化物衍射峰比较明显.

1号样品在 $\alpha = 0.40^\circ, 0.6^\circ, 0.8^\circ$ 时,Ti₃Ni₄衍射峰高度随着入射角度的增加而逐渐增加;在 $\alpha = 0.8^\circ, 1.2^\circ, 1.5^\circ, 2.0^\circ, 2.5^\circ$ 时,Ti₃Ni₄相衍射峰高度基本保持不变.在 $\alpha = 0.40^\circ, 0.6^\circ, 0.8^\circ, 1.20^\circ, 1.50^\circ$ 时,随入射角度的增加马氏体相衍射峰逐渐增高;而在 $\alpha = 1.5^\circ, 2.0^\circ, 2.5^\circ$ 时,其衍射峰高度基本保持不变.这说明 $\alpha = 1.5^\circ$ 时,入射X射线已经完全穿透了马氏体相区.

高度基本保持不变.这说明 $\alpha = 2.0^\circ$ 时,入射X射线已经完全穿透了马氏体相区.

完全的等原子比Ni-Ti合金的奥氏体开始转变温度约为 100°C ,马氏体开始转变温度约为 80°C .相变温度对于成分的偏差极其敏感,Ni-Ti化学剂量比无论向哪个方向偏离都会造成相变温度的下降,因此,在成

分偏离较严重的近表面区含有 B2 奥氏体相。 $\alpha = 0.4^\circ$ 时, 1 号和 2 号样品的 XRD 图谱都能够看出 B2 相的存在, 参见图 3。 由此看来, 靠近薄膜外表面是 Ti₃Ni₄, B19' 相和少量的 B2 相的三相混合物, 靠近基体是薄膜的主要相成分马氏体。

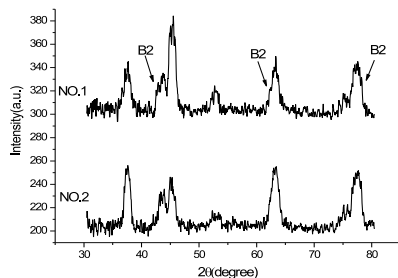


图 3 $\alpha = 0.40^\circ$ 时, 两种周期厚度样品的 XRD 图谱 B2 相和 Ti₃Ni₄ 相的衍射峰虽有交叠, 但仍能分辨出来。

$\alpha = 0.40^\circ$ 时, 1 号样品的 Ti₃Ni₄ 相 (131) 衍射峰高度低于 B19' 马氏体相 (111) 衍射峰; 2 号样品则相反, Ti₃Ni₄ 相 (131) 衍射峰更高。 直到 $\alpha = 1.2^\circ$, 2 号样品的 B19' 马氏体相 (111) 衍射峰才高于 Ti₃Ni₄ 相 (131) 衍射峰。 这表明 2 号样品的三相区的厚度更大, 而且在靠近外表面相同的厚度范围内 2 号样品的 Ti₃Ni₄ 相含量更高。

$\alpha = 2.0^\circ, 2.5^\circ$ 时, 在 $2\theta = 56.3^\circ$ 处都有一个较宽的峰, 而且 2 号样品的峰更加明显, 这可能是薄膜最底层的 Ni 和基体 Si 发生了扩散和反应, 形成了一个界面反

应层造成的。 2 号样品界面反应层似乎更厚一些。

薄膜在磁控溅射过程和后期热处理中都会造成表面氧化以及与衬底的反应, 低温扩散及晶化热处理同时能引起大量杂质缺陷向表面迁移。 由于薄膜间相互扩散和反应的动力学过程对微观结构极其敏感, 氧化物及杂质缺陷等会阻碍互扩散的进行, 加之表面效应, 因此薄膜表面以及薄膜和衬底的界面反应区 Ni, Ti 单层不可能发生完全互扩散, 从而产生成份偏析。 最外层的 Ti 极易与氧发生反应, 造成其下层的近表面区形成富 Ni 的 Ni-Ti 合金层, 多余的 Ni 原子以金属间化合物 Ti₃Ni₄ 从母相中沉淀出来, 因此近表面区除马氏体相外存在大量的 Ti₃Ni₄ 相。 而相对于表面和界面, 薄膜的中间部分各个 Ti, Ni 单层互扩散进行的较为彻底, 氧化物等杂质缺陷较少, 形成了较为单一的马氏体相区。

通过以上分析可知, 室温下, Ni/Ti 周期性多层膜合金化处理得到的形状记忆薄膜在深度方向的相分布是不均匀的。 溅射薄膜的周期厚度不同, 热处理后的相深度分布也不同的, 周期厚度较薄似乎更有利于形成均匀的相分布。 薄膜中主要的相成分是马氏体, 靠近外表面有一定量的 Ti₃Ni₄ 相。 其微结构特征为: 最外层是 Ti 氧化膜, 再下层是 Ti₃Ni₄, B19' 相和少量的 B2 相的三相混合物, 然后是一层比较单一的马氏体相区, 最后是 Ni 和 Si 界面反应层。

参考文献 (References)

- 1 LAI Bo-Kuai, PhD thesis, 2004, UMI number: 3118138
- 2 Busch J D et al. J. Appl. Phys., 1990, **68**(12): 6224
- 3 Walker J A et al. Sens. Actuators, 1990, **A21—A23**: 243
- 4 Lehnert T et al. Mater. Sci. Eng., 1999, **A273**: 713
- 5 Ohta A et al. Sensors and Actuators, 2000, **86**: 165
- 6 Lehnert T et al. Acta Mater., 2000, **48**: 4065

Phase Depth Profile in Ni-Ti Shape Memory Alloy Films Made up from Sputter-Deposited Ni/Ti Multilayers^{*}

WEI Xiang-Jun^{1,2;1)} XU Qing² JIA Quan-Jie² WANG Huan-Hua²

1 (Institute of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2 (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100049, China)

Abstract Phase depth profile in NiTi shape memory alloy films made up from sputter-deposited Ni/Ti multilayers is studied by Grazing-Incidence X-Ray Diffraction. Phase depth profile is not uniform in NiTi films. Both samples show there is a multiphase mixture region of Ti₃Ni₄ precipitates, martensite and a little of austenite near the free surface and a uniform Martensite phase near the substrate. Diffusion and reaction take place between film and substrate. Different periodical thickness will affect the phase depth profile in the after-annealing films.

Key words phase depth profile, shape memory, Ni-Ti, multilayers

^{*}Supported by Funds of Institute of High Energy Physics for Innovation Engineering

1) E-mail: wxjxrwl@ihep.ac.cn