

# 周期性多层膜合金化制取的 TiNi 形状记忆 薄膜的室温微结构特征\*

魏向军<sup>1)†</sup> 徐清<sup>2)</sup> 王天民<sup>1)</sup> 贾全杰<sup>2)</sup> 王焕华<sup>2)</sup> 冯松林<sup>2)</sup>

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)

(2005 年 8 月 12 日收到, 2005 年 9 月 20 日收到修改稿)

用掠入射 X 射线衍射及 X 射线反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 TiNi 形状记忆薄膜室温微结构进行了研究. TiNi 形状记忆薄膜在深度方向的相分布和元素分布是不均匀的, 都是一种多层结构. 室温下其微结构特征为最外层是 Ti 氧化膜, 再下层是 Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>, B19' 马氏体相和少量的 B2 奥氏体相的三相混合物, 靠近基体为主要相成分马氏体, 最后是 Ni 和 Si 界面反应层. X 射线反射率的拟和结果显示薄膜微结构的分析是合理的. 薄膜中相深度分布的不均匀性主要是动力学因素决定的.

关键词: 相深度分布, 形状记忆, TiNi, 多层膜

PACC: 8140, 6110, 7520E

## 1. 引 言

形状记忆合金薄膜驱动力和位移量最大, 能够用标准的硅微机械加工技术成批加工处理, 在微电子机械系统 (micro-electro-mechanical systems, MEMS) 中的应用前景十分诱人. 但如何控制其微结构以获得可重复的相变温度和相变应变, 是其应用于 MEMS 的关键. 磁控溅射是常见的 TiNi 薄膜制取方法<sup>[1,2]</sup>, 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 TiNi 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 TiNi 形状记忆薄膜是最近几年发展起来的一种新方法, 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<sup>[3-5]</sup>. 由于来自于多层结构的非平衡相低温晶化, 使得 Ti-Ni 形状记忆薄膜具有某些独特的微结构和丰富的相变特征. 形状记忆效应的物理基础是可逆的马氏体相变, 相成分和相分布以及薄膜微结构特征都会影响薄膜的形状记忆特性. 但有关 TiNi 薄膜相深度分布及其微结构特征报道很少<sup>[6]</sup>, 有必要对其进行深入地研究.

本文用磁控溅射制取等原子比 Ti/Ni 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, GI-XRD) 对其室温相深度分布进行了分析, 并结合 X 射线镜反射 (X-ray reflectivity, XRR) 对其微结构特征进行了探讨.

## 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 (32nm)/Ti (51.2nm))<sub>10</sub> 的薄膜. 预真空为  $7 \times 10^{-4}$  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, 真空度高于  $4 \times 10^{-5}$  Pa, 升温速度 5°C/min, 自然降温.

GI-XRD 及 XRR 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 1.54 Å, 光斑大小为 0.2mm × 0.5mm.

## 3. 结果与讨论

图 1 为等原子比 TiNi 薄膜室温下的 GI-XRD 图

\* 高能所科技创新项目(批准号: U-513-1)资助的课题.

† E-mail: wxjxryl@ihep.ac.cn

谱,表 1 是其各衍射峰标定结果.采用固定入射角  $\Omega$  的  $2\theta$  扫描,入射角(相对于样品平面)分别为  $\Omega = 0.25^\circ, 0.40^\circ, 0.60^\circ, 0.80^\circ, 1.20^\circ, 1.50^\circ, 2.00^\circ, 2.50^\circ$ .以不同角度入射的 X 射线在 TiNi 薄膜中的穿透深度是不同的,因此,一定入射角度的 XRD 图谱能够反映一定穿透深度的相成分;分析相成分随入射角的变化,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.

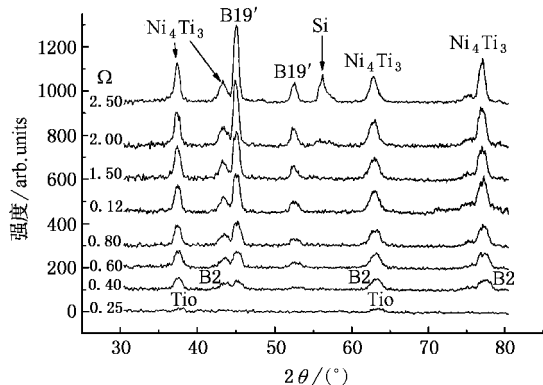


图 1 不同  $\Omega$  入射角的 XRD 图谱( $\Omega = 0.25^\circ$ 时,XRD 图谱中是 TiO 的衍射峰, $\Omega = 0.40^\circ$ 时,B2 相衍射峰较为明显)

$\Omega = 0.25^\circ$  时,表层 Ti 的氧化物的衍射峰较为明显,此时 X 射线在薄膜表面发生了全反射,穿透深度只有几个纳米,加之 TiO 晶粒非常细小,因此,

衍射峰宽而且强度弱. $\Omega = 0.40^\circ$  时,B2 奥氏体相的衍射峰也可分辨出来.等原子比 TiNi 合金的奥氏体开始转变温度约为  $100^\circ\text{C}$ ,B19' 马氏体开始转变温度约为  $80^\circ\text{C}$ .由于相变温度对于成分的偏差极其敏感,TiNi 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,因此在成分偏离等原子比较严重的近表面区含有 B2 相.

$\Omega \leq 1.5^\circ$  时, $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  衍射峰高度随着入射角的增加而逐渐增加; $\Omega \geq 1.5^\circ$  时  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  衍射峰高度基本不变. $\Omega \leq 2.0^\circ$  时 B19' 马氏体相衍射峰随入射角的增加而逐渐增加; $\Omega \geq 2.0^\circ$  时,其衍射峰高度基本不变.B19'(111)衍射峰在  $\Omega \geq 0.8^\circ$  时才比  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  相(131)衍射峰高.表面自然氧化膜的形成和表面以下的 Ti 原子的被氧化,都会造成 Ti 缺乏,因此在临近外表面区域出现大量  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  沉淀相.薄膜中部是较为单一的马氏体相,是薄膜的主要相成分.薄膜中单一马氏体相区的形成说明低温扩散比较充分,近表面和界面相成分偏析并非热力学因素引起.

$\Omega = 2.5^\circ$  时,在  $2\theta = 56.6^\circ$  明显出现了基体 Si 的(311)衍射峰,此时 X 射线已完全穿透了薄膜层.

另外,薄膜最底层的 Ni 和基体 Si 会发生扩散和反应,但 XRD 图谱没有发现 Ni, Si 的反应物相的衍射峰,原因可能是其反应物相是非晶相或含量较少.

表 1 不同入射角下的穿透深度区域的相成分标定

入射角 / ( $^\circ$ )	相成分		B19'		B2		$\text{Ti}_3\text{Ni}_4$		TiO	
	$2\theta$	<i>hkl</i>	$2\theta$	<i>hkl</i>	$2\theta$	<i>hkl</i>	$2\theta$	<i>hkl</i>	$2\theta$	<i>hkl</i>
0.25									37.217	031
									37.588	-211
									62.493	060
									63.013	222
									63.493	-242
0.4—2.5									37.217	031
			44.963	111	42.801	110	37.643	131	37.588	-211
			52.990	1-21	61.981	200	43.208	122	62.493	060
					78.151	211	62.302	422	63.013	222
							78.300	532	63.493	-242

XRR 曲线能够反映垂直薄膜表面电子密度的变化.反射率曲线的拟合可以给出薄膜成分、厚度、密度、表面和界面粗糙度的信息<sup>[7-9]</sup>.根据以上相分析可知室温下热处理后薄膜元素深度分布也是一种

多层结构,薄膜最外层为 Ti 的氧化物(XRD 图谱没有发现  $\text{TiO}_2$  相的衍射峰, $\text{TiO}_2$  可能是非晶相或含量较少),其次是  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  含量较高的富 Ni 层,再次是等原子比的 TiNi 合金层,最后是基体和薄膜的界面反

应层 NiSi 层. 采用以上物理模型, 对 XRR 曲线进行拟合(拟和程序为 BEDE REFS4.0 DEMO), 得到了较好的拟合结果(见图 2 和表 2), 从而进一步验证了以上分析的合理性.

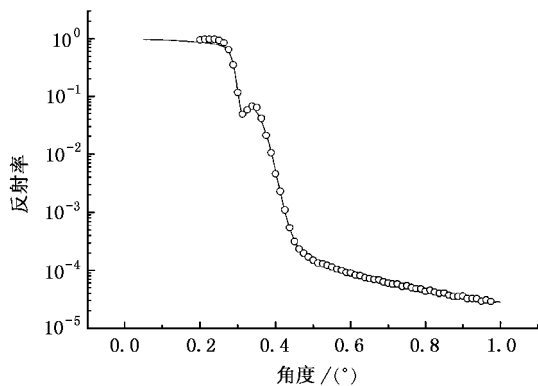


图 2 XRR 曲线的拟合结果(○实验测量值, —拟合曲线)

表 2 XRR 拟合结果

膜层	膜层成分	$\alpha$ (原子比)	厚度/nm	密度/%	粗糙度/nm
6	TiO <sub>2</sub>		4.6	63.9	1.7
5	TiO		8.6	84.1	1.7
4	Ti <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub>	0.291	8.0	56.5	1.9
3	Ti <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> 0.5-0.03ZR		11.0	72.7	3.0
2	TiNi		1029.0	63.4	3.9
1	NiSi		31.5	62.4	0.6
基体	Si		$\infty$	100	0.2

ZR 薄膜相对厚度变量. 第三层中 Ti 原子比随厚度呈线性减少, 从最下层(ZR=0)的 0.5 减少到最上层(ZR=1)的 0.47. 密度用理论密度的百分数表示.

用 Scherrer 公式对样品中的主要相成分马氏体和 Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> 相的平均晶粒尺寸进行了计算, 结果发现两种相成分的平均晶粒尺寸基本相当, 约为 10nm.

这是因为 Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> 沉淀相形成于 B2 相的 {111} 晶面族, 因此 B2 相变产生的马氏体的晶粒尺寸和 Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> 相的相当<sup>[10, 11]</sup>.

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, 材料的表面效应、氧化物及杂质缺陷等会阻碍互扩散的进行. 磁控溅射薄膜样品中存在大量的微孔洞等杂质缺陷<sup>[12]</sup>. 溅射过程和后期的热处理过程都会造成薄膜表面的氧化以及薄膜与衬底的反应, 低温扩散及晶化热处理时大量杂质缺陷向表面扩散, 因此薄膜表面以及薄膜和衬底的界面反应区 Ni/Ti 不可能发生完全互扩散, 从而产生成分偏析. 实际样品最外层是 Ti/Ti 很容易与氧发生反应, 因此热处理后薄膜最外层是一层 Ti 的氧化物. Ti 氧化物的产生会造成其下层的近表面区形成富 Ni 的 TiNi 合金层, 多余的 Ni 原子以金属间化合物 Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> 从母相中沉淀出来<sup>[10, 11]</sup>. 因此, 虽然严格等原子比 TiNi 合金室温下为完全的马氏体相, 由于成分偏析, 近表面区除马氏体相外存在大量的 Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> 沉淀相. 薄膜中部是一层等原子比相马氏体, 这个区域表面界面效应较小, 氧化物等杂质缺陷较少, 互扩散进行得比较彻底. 因此, 薄膜中相深度分布的不均匀性主要是动力学因素决定的.

通过以上分析可知, 室温下, Ti/Ni 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和元素分布是不均匀的, 主要是由动力学因素决定的. 相成分分布及元素分布是一种多层结构. 薄膜最外层是 Ti 氧化膜, 靠近外表面薄膜的相成分为 Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>, B19' 马氏体相、少量的 B2 奥氏体相三相混合物, Ni 含量较高, 靠近基体是薄膜的主要相成分马氏体相, 最后是 Ni 和 Si 界面反应层.

[1] Busch J D, Johnson A D, Lee C H, Stevenson D A 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 6224  
 [2] Walker J A, Gabriel K J, Mehregany M 1990 *Sens. Actuators A* **21-A23** 243  
 [3] Lehnert T, Tixier S, Böni P, Gotthardt R 1990 *Mater. Sci. Eng.* **A273-A275** 713  
 [4] Ohta A, Bhansali S, Kishimoto I, Umeda A 2000 *Sensors and Actuators* **86** 165  
 [5] Lehnert T, Grimmer H, Böni P, Horisberger M, Gotthardt R 2000 *Acta Mater.* **48** 4065

[6] Bo-Kuai Lai 2004 PhD thesis UMI number 3118138  
 [7] Kiessig H 1931 *Ann. Phys. (Leipzig)* **10** 769  
 [8] Parratt L G 1954 *Phys. Rev.* **95** 359  
 [9] Croce P, Névot N 1976 *Rev. Phys. Appl.* **11** 113  
 [10] Miyazaki S, Nomura K, Ishida A 1995 *J. Phys. (France) IV* **5** C8-677  
 [11] Ishida A, Sato M, Takei A, Nomura K, Miyazaki S 1996 *Metal. Mater. Trans. A* **3753**  
 [12] Meng F L, Li Y H, Xu Y et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2086 (in Chinese) [孟繁铃、李永华、徐 耀等 2002 物理学报 **51** 2086]

# Microstructure of TiNi shape memory alloy films made of sputter-deposited Ni/Ti multilayers<sup>\*</sup>

Wei Xiang-Jun<sup>1,2)†</sup> Xu Qing<sup>2)</sup> Wang Tian-Min<sup>1)</sup> Jia Quan-Jie<sup>2)</sup> Wang Huan-Hua<sup>2)</sup> Feng Song-Lin<sup>2)</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*

<sup>2</sup> *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

( Received 12 August 2005 ; revised manuscript received 20 September 2005 )

## Abstract

Phase depth profile in TiNi shape memory alloy films is studied by the combination of grazing-incidence X-ray diffraction and X-ray reflectivity measurement. The film is made from sputter-deposited Ni/Ti multilayers. At room temperature, both the phase depth profile and element depth profile are not uniform, and both have multilayer structure. There is a three-phase mixture region consisting of  $Ti_3Ni_4$  precipitates, martensite and a little of austenite near the free surface. A uniform martensite phase is formed near the substrate. Diffusion and reaction take place between film and substrate. The simulation result of X-ray reflectivity shows that the results of film microstructure analysis are reasonable. It is the kinetic factors that mainly cause the nonuniformity of phase depth profile in the film.

**Keywords** : phase depth profile, shape memory, TiNi, multilayer

**PACC** : 8140, 6110, 7520E

<sup>\*</sup> Project supported by Funds of Institute of High Energy Physics for Innovation Engineering( U-513-1 ).

<sup>†</sup> E-mail : wxjxrwl@ihep.ac.cn