

NiTi 合金薄膜厚度对相变温度影响的 X 射线光电子能谱分析*

李永华^{1)†} 孟繁玲^{1)‡} 刘常升³⁾ 郑伟涛²⁾ 王煜明²⁾

1) 哈尔滨工程大学理学院, 水下智能机器人技术国防科技重点实验室, 哈尔滨 150001)

2) 吉林大学材料科学系, 汽车材料教育部重点实验室, 长春 130012)

3) 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

(2008 年 2 月 25 日收到, 2008 年 9 月 23 日收到修改稿)

采用 X 射线衍射和 X 射线光电子能谱实验手段对不同厚度的 NiTi 薄膜相变温度的变化进行了分析. 结果表明在相同衬底温度和退火条件下, $3\ \mu\text{m}$ 厚度的薄膜晶化温度高于 $18\ \mu\text{m}$ 厚度的薄膜. 衬底温度越高, 薄膜越易晶化, 退火后薄膜奥氏体相转变温度 A_s 越低. 薄膜的表面有 TiO_2 氧化层形成, 氧化层阻止了 Ni 原子渗出, 膜与基片的界面存在 Ti_2O_3 和 NiO. 由于表面和界面氧化层的存在, 不同厚度的薄膜内层的厚度也不同, 因而薄膜越薄, Ni 原子的含量就越高. Ni 原子的含量的不同会影响薄膜的相变温度.

关键词: NiTi 合金薄膜, X 射线衍射, 相变, X 射线光电子能谱

PACC: 7360D, 6110, 8130K

1. 前 言

近年来, NiTi 形状记忆合金薄膜在微机电领域的应用越来越广泛, 而形状记忆合金薄膜的应用主要是对其相变行为的利用. 许多研究者越来越关注 NiTi 合金相变的机理性研究^[1-3]. NiTi 薄膜的制备条件和热处理工艺都影响薄膜的马氏体相变温度. 有报道称^[4-7], 时效处理导致相变过程的复杂化, 衬底温度影响薄膜的晶化温度及马氏体相变温度^[8,9]. 本研究采用 X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射(XRD)手段, 对不同衬底温度、材质溅射的薄膜计算表面和界面的原子含量和结合能; 观察不同厚度的 NiTi 薄膜在相同的热处理条件下的 XRD 图, 讨论不同衬底温度和热处理条件下对薄膜的表面和界面上的原子相互扩散情况; 对薄膜厚度影响其相变温度的机理进行探讨.

2. 样品制备

以磁控溅射法将 NiTi 薄膜沉积在单面抛光的

(111)单晶 Si 和纯 Cu 基片上, 基片表面尺寸为 $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$, 靶材为近等原子比的 NiTi 合金. 溅射工艺参数如下: 衬底与靶间距为 $65\ \text{mm}$; 本底真空度优于 $6 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$; Ar 气压强为 $4 \times 10^{-2}\ \text{Pa}$; Ar 气的纯度为 99.995%; 衬底温度分别为 300, 573 和 673 K; 溅射电流为 0.8 A; 溅射时间分别为 20 s, 30 min 和 3 h. 最终得到的膜厚大约是 $30\ \text{nm}$, $3\ \mu\text{m}$ 和 $18\ \mu\text{m}$. 经能谱仪分析得到薄膜的原子含量是 Ti-51.06% Ni, 即溅射得到的是富 Ni 的 NiTi 合金薄膜. 对溅射的薄膜进行热处理, 在真空炉的真空度优于 $4 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ 的条件下, 分别将样品在 753 K 退火 1 h, 763 K 退火 1 h 和 923 K 退火 0.5 h, 升温速度和降温速度不大于 $200\ \text{°C/h}$. 用 D8DADDS 型 XRD 仪, 对晶化处理过的样品分组进行测试; VG ESCALAB MK II 型 XPS 仪以 $1253.6\ \text{eV}$ Mg $K\alpha$ 射线为激发源, 以 C 1 s 峰 $284.6\ \text{eV}$ 进行定标, 用 Ar^+ 离子枪刻蚀; 分析室真空度为 $2 \times 10^{-7}\ \text{Pa}$, 制备室真空度为 $3 \times 10^{-7}\ \text{Pa}$.

3. 结果与讨论

图 1 为不同厚度和衬底温度的薄膜在 763 K 退

* 哈尔滨工程大学科研启动金(批准号: HEUFT08035), 国家博士后科学基金(批准号: 20060390432)和黑龙江省博士后科研启动资助金(批准号: LBH-Q08123)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: yonghuali2001@yahoo.com.cn

‡ 通讯联系人, E-mail: flmeng2001@yahoo.com.cn

火 1 h 后的 XRD 谱, 结果表明 $3 \mu\text{m}$ 厚度的两种衬底温度的薄膜均未晶化, 而 $18 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜已经晶化, 且衬底温度越高晶化程度越好. 图 2(a) 和 (b) 为衬底温度 673 K 溅射的薄膜在 923 K 退火 0.5 h 后的 XRD 谱. 由图 2 可以看到, 既有马氏体相的峰又有奥氏体相的衍射峰, 也就是经退火后薄膜的奥氏体相的开始温度 A_s 和马氏体相的开始温度 M_s 均在室温附近. 分别计算 2θ 衍射角 $30^\circ\text{--}95^\circ$ 范围的所有奥氏体相的衍射峰面积总和及其与衍射峰总面积之比, 得到在衬底温度 673 K 溅射的薄膜中, $18 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜奥氏体相所占的比例要高于 $3 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜. 同时也可以得到 $18 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜奥氏体相的转变温度低于 $3 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜奥氏体相的转变温度. 对比图 2(b) 和 (c) 可知, 对于 $3 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜, 衬底温度越低奥氏体相的转变温度 A_s 越高. 对比图 2(c) 和 (d) 可知, 薄膜中的马氏体相取向度要高于块体材料. 从图 2 还可以看出, 薄膜在溅射过程中不同的衬底温度相当于对薄膜起到了退火处理的作用.

综上所述, 衬底温度为 673 K 溅射的薄膜在 763 K 退火 1 h 后, $3 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜晶化温度高于 $18 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜. 薄膜经 923 K 退火 0.5 h 后, $3 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜奥氏体相的转变温度 A_s 高于 $18 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜. 对于不同衬底温度溅射的 $3 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜, 衬底温度越高, 越易晶化. 经 763 K 退火 1 h 后, 奥氏体相的转变温度 A_s 越低.

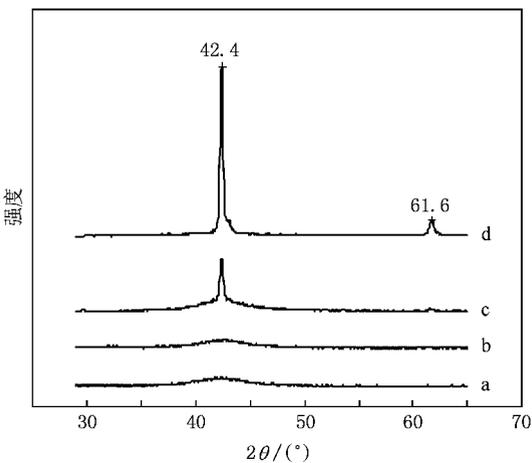


图 1 不同衬底温度溅射的薄膜在 763 K 退火 1 h 后的 XRD 谱. 曲线 a 为衬底温度 300 K 的薄膜 ($3 \mu\text{m}$ 厚), 曲线 b 为衬底温度 673 K 的薄膜 ($3 \mu\text{m}$ 厚), 曲线 c 为衬底温度 300 K 的薄膜 ($18 \mu\text{m}$ 厚), 曲线 d 为衬底温度 673 K 薄膜 ($18 \mu\text{m}$ 厚)

将沉积在纯 Cu 衬底上, 膜厚大约为 30 nm 的 NiTi 薄膜进行 XPS 实验, 记录 Ni2p, Ti2p 和 O1s 的能

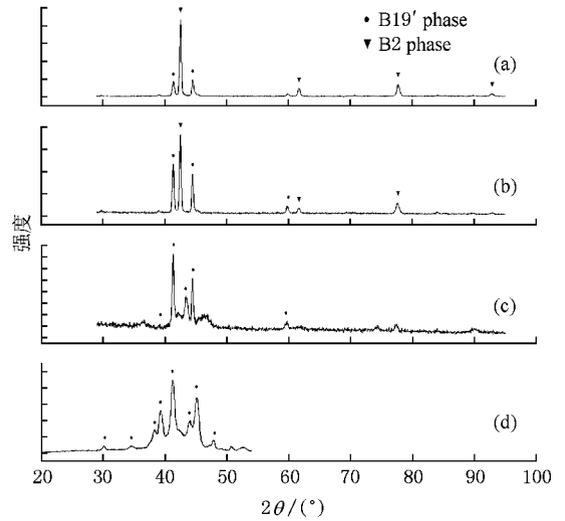


图 2 薄膜在 923 K 退火 0.5 h 的 XRD 谱. (a) 衬底温度 673 K ($18 \mu\text{m}$) (b) 衬底温度 673 K ($3 \mu\text{m}$) (c) 衬底温度 300 K ($3 \mu\text{m}$), (d) TiNi 合金块材

谱图, 并得到 Ni, Ti 和 O 原子的含量随刻蚀深度变化的关系. NiTi 合金中元素的结合能峰分别为金属态 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 在 852.8 eV, Ni^{2+} (NiO) 和 Ni^{3+} (Ni_2O_3) 分别在 854.3 和 856.2 eV, 原子的氧化态向高能方向移动, $\text{Ti}2p_{3/2}$ 结合能谱中, Ti^0 (Ti), Ti^{3+} (Ti_2O_3) 和 Ti^{4+} (TiO_2) 对应 454.6, 456.8 和 458.9 eV^[10]. 图 3 和图 4 是衬底温度为 573 K 溅射的薄膜 Ni2p 和 Ti2p 的 XPS 能谱图. 从图 3 可看到, 薄膜表面未见 Ni2p 结合能峰. 随刻蚀深度的变化, 在薄膜内部仅出现金属态零价 Ni (852.8 eV) 结合能峰, 在薄膜和衬底的界面上出现氧化态 Ni^{2+} (854.3 eV) 结合能峰. 由图 4 可看到, 薄膜表面只有 Ti^{4+} (TiO_2) 对应的结合能峰, 显示有 TiO_2 氧化层. Chan 等^[11] 用 XPS 和扫描电子显微镜 (SEM) 研究了等原子比的 NiTi 合金的表面氧化情况, 发现在 23°C 氧气压强为 10^{-2} Pa 的环境下, Ni 仍为金属态, Ti 已氧化, 表面形成 TiO_2 覆盖层; 在氧气下暴露 40 min, 整个表面只被 TiO_2 覆盖, 未发现其他 Ti 氧化物. 本研究在溅射后 72 h 做 XPS 测量, 在 6 nm 以上的深度未见 Ti^{4+} 的结合能峰, 所以认为薄膜表面的氧化层是在空气中的氧化现象. 由图 3 和图 4 还可看到, 薄膜表面只有 Ti^{4+} (TiO_2) 对应的结合能峰, 在膜与 Cu 基片的界面上存在 Ni^{2+} (NiO) 和 Ti^{3+} (Ti_2O_3) 的结合能峰. 具有一定能量的溅射原子沉积在 573 K 的基片上时, 与基片上吸附的氧原子化合, 形成氧化物. 此前的研究工作^[12] 显示, 在溅射初期沉积在室温衬底上的原子是分散的, 而沉积在热衬底上的原子是聚集在一起的, 这些聚集在一

起的原子就可能是 Ti 和 Ni 的氧化物. 衬底温度 673 K 溅射薄膜的 Ni2p, Ti2p 的 XPS 与衬底温度 573 K 的情况类似. 在膜与基片的界面处也有 NiO 和 Ti₂O₃ 的结合能峰. 从 300 K 衬底溅射薄膜的 Ni2p 和 Ti2p 的 XPS 上, 只发现了表面的 TiO₂ 的结合能峰. 在膜与基片的界面处是金属态的 Ni 和 Ti 原子, 这可能是 300 K 衬底的基片上氧原子能量低, 不足以结合成 NiO 和 Ti₂O₃. 文献 [13, 14] 的实验结果都表明, 在较高的温度环境下, Ti 的氧化过程经历了半氧化 Ti²⁺ (TiO) 到 Ti³⁺ (Ti₂O₃), 最后到稳定的 Ti⁴⁺ (TiO₂). 所以在 300 K 衬底上, 界面上没有形成氧化物. 随着衬底温度的升高界面上开始有钛和镍的氧化物生成. 由于衬底上吸附的氧原子含量有限和衬底温度不是很高, 可能没有最后形成稳定的 TiO₂ 氧化层.

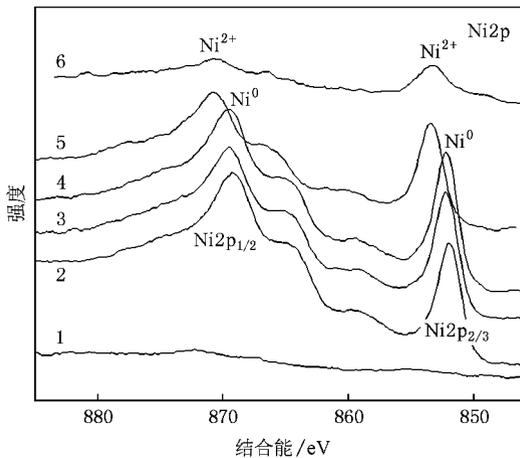


图3 衬底温度为 573 K 溅射的薄膜 Ni2p 的 XPS 曲线 1 为表面, 曲线 2 为 6 nm 深度, 曲线 3 为 12 nm 深度, 曲线 4 为 18 nm 深度, 曲线 5 为 24 nm 深度, 曲线 6 为 30 nm 深度

图 5 为 573 K 衬底温度溅射的薄膜在 753 K 退火 1 h 前后的原子含量随深度的变化情况. 从图 5 可看到, 退火前薄膜表面氧化层的厚度大约是 5 nm, 而退火后大约是 10 nm. 30 nm 界面深处, 退火后 Cu 与 Ni 的原子含量比值明显下降. 结合一些研究者的报告 [15], 可认为退火后在 Cu 和 NiTi 薄膜的界面之间发生了原子的相互扩散.

薄膜厚度影响相转变温度, 这可能与薄膜表面和界面的氧化层有关. 表面的氧化层可看成是由三个分层组成的 [16]. Ti 原子向外扩散, O 原子向内扩散, 钛原子在表面形成 TiO₂ 晶体, 这是第一分层. 由于 Ti 原子的向外扩散, 在第一分层的下面是 TiO₂ 和金属 Ni 的混合层, 这是第二分层. 由于 Ti 原子的扩散和 TiO₂ 晶体的形成, 在第一、第二分层的界面附

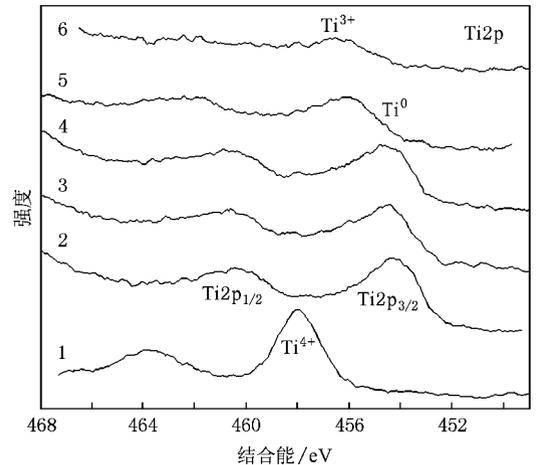


图4 衬底温度为 573 K 溅射的薄膜 Ti2p 的 XPS 曲线 1 为表面, 曲线 2 为 6 nm 深度, 曲线 3 为 12 nm 深度, 曲线 4 为 18 nm 深度, 曲线 5 为 24 nm 深度, 曲线 6 为 30 nm 深度

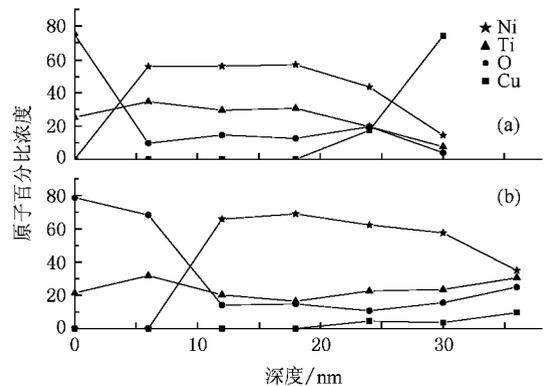


图5 衬底温度为 573 K 溅射的薄膜退火前后的原子含量随深度的变化 (a) 未退火, (b) 753 K 退火 1 h

近形成了大量的空位, 随着第一、第二分层的加厚, Ti 原子不断向外扩散, 一个 Ti 的损失层形成, 这是第三分层, 为 Ni₃Ti 相. 氧化层的存在使薄膜内部 Ti 原子缺失 [12], Ni 的含量增高, 薄膜内部 Ni 原子的富集, 使薄膜整体不易晶化. 对于制备条件和热处理条件相同的薄膜, 表面和界面的氧化层厚度都是相同的. 对于不同厚度的薄膜, 薄膜内层的厚度也不同, 薄膜越薄, Ni 原子的含量也越高, 越不易晶化, 马氏体转变温度也就越低. 薄膜内部 Ti 和 Ni 原子含量的变化和填隙氧原子的存在 [13, 14] 都直接影响相转变温度, 薄膜越薄, 氧化层的影响也越大.

4. 结 论

衬底温度为 673 K 溅射的薄膜在 763 K 退火 1 h 后, 3 μm 厚度的薄膜晶化温度高于 18 μm 厚度的薄

膜, 薄膜经 923 K 退火 0.5 h 后, $3 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜奥氏体相的转变温度 A_s 高于 $18 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜. 对于不同衬底温度溅射的 $3 \mu\text{m}$ 厚度的薄膜, 衬底温度越高, 越易晶化. 经 763 K 退火 1 h 后的薄膜奥氏体相的转变温度 A_s 越低. 由不同衬底温度溅射的薄膜 XPS 实验结果表明: 薄膜的表面有 TiO_2 氧化层形成, 氧化层阻止了 Ni 原子渗出. 膜与基片的界面有

Ti_2O_3 和 NiO 的结合能峰, 说明具有一定能量的溅射原子与基片上吸附的能态较高的 O 原子化合, 形成氧化物. 对于制备条件和热处理条件相同的薄膜, 表面和界面的氧化层厚度都是相同的, 不同厚度的薄膜, 其内层的厚度也不同, 薄膜越薄, Ni 原子的含量越高, 薄膜越薄, 氧化层的影响也越大.

- [1] Meisner L L, Sivokha V P 2004 *Physica B* **344** 93
 [2] Kim J I, Liu Y, Miyazaki S 2004 *Acta Mater.* **52** 487
 [3] Sergueeva A V, Song C, Valiev R Z, Mukherjee A K 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **339** 159
 [4] Honma T, Fukunobu H 1987 *Shape Memory Alloy* (New York : Gordon and Breach Publishers) p61
 [5] Tang W, Sundmann B, Sandstrom R, Qiu C 1999 *Acta Mater.* **47** 3457
 [6] Tan C L, Cai W, Tian X H 2006 *Chin. Phys.* **15** 2718
 [7] Yang J J, Xu K W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1110 (in Chinese) 杨吉军、徐可为, 2007 *物理学报* **56** 1110]
 [8] Li Y H, Ji H, Meng F L, Zheng W T, Wang Y M 2003 *Mater. Sci. Techn.* **9** 251 (in Chinese) 李永华、纪红、孟繁玲、郑伟涛、王煜明 2003 *材料科学与工艺* **9** 251]
 [9] Gisser K R C, Busch J D, Johnson A D 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 1632
 [10] Trigwell S, Hayden R D, Nelson K F, Selvaduray G 1998 *Surf. Interf. Anal.* **26** 483
 [11] Chan C M, Trigwell S, Duerig T 1990 *Surf. Interf. Anal.* **15** 349
 [12] Li Y, Meng F, Qiu D, Wang Y, Zheng W, Wang Y 2004 *Chin. Phys.* **13** 1315
 [13] Chu C L, Wu S K, Yen Y C 1996 *Mater. Sci. Eng. A* **216** 193
 [14] Taniguchi S, Shibata T, Itoh S 1991 *Mater. Trans. JIM* **32** 151
 [15] Ushida M, Tanaka K, Sumiyama K 1989 *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** 1725
 [16] Thierry B, Tabrizian M, Savadogo O, Yahia L H 2000 *J. Biomed. Mater. Res.* **49** 88

X-ray photoelectron spectroscopy analysis of the effect of thickness on the transformation temperature of NiTi alloy thin films^{*}

Li Yong-Hua^{1)†} Meng Fan-Ling^{1)‡} Liu Chang-Sheng³⁾ Zheng Wei-Tao²⁾ Wang Yu-Ming²⁾

1) *School of Science, National Key Laboratory of Technology of AUVs, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China*

2) *Department of Materials Sciences, Key Laboratory of Automobile Materials of MOE, Jilin University, Changchun 130012, China*

3) *School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China*

(Received 25 February 2008 ; revised manuscript received 23 September 2008)

Abstract

The effect of thickness on transformation temperature of the NiTi thin films has been studied by X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. Results show that the crystallization temperature for $3 \mu\text{m}$ -thick film is higher than that for $18 \mu\text{m}$ thick film at the same growth temperature and post annealing. With the substrate temperature increasing, the start temperature (A_s) of austenite phase is lowered after annealing at 763 K for 1 h. There is an oxide layer (TiO_2) on the film surface, which prevents the Ni atom from coming onto the surface. There is an oxide layer of a mixture Ti_2O_3 with NiO on the film /substrate interface. The oxide layers affect the transformation temperature by changing the Ni atomic content in the interior of the film.

Keywords: NiTi alloy film, X-ray diffraction, phase transformation, X-ray photoelectron spectroscopy

PACC: 7360D, 6110, 8130K

^{*} Projects supported by the Harbin Engineering University, China (Grant No. HEUFT08035), the National Science Foundation for Post-doctoral Scientists of China (Grant No. 20060390432) and the Post-doctoral Sustentation Fund of Heilongjiang Province, China (Grant No. LBH-Q08123).

[†] Corresponding author. E-mail: yonghuali2001@yahoo.com.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: flmeng2001@yahoo.com.cn