

# 光纤基底 TiNi 形状记忆合金薄膜制备工艺研究\*

党俊坡<sup>1)</sup> 江秀娟<sup>1)†</sup> 唐振华<sup>2)</sup>

1) (广东工业大学机电工程学院, 广州 510006)

2) (广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006)

将 TiNi 基记忆合金薄膜与光纤相结合可制成智能化、集成化且成本经济的微机电系统和微传感器件。本论文采用磁控溅射法在二氧化硅光纤基底上制备 TiNi 记忆合金薄膜, 系统讨论了溅射工艺参数以及后续退火处理对薄膜质量的影响。采用自研制的光纤镀膜掩膜装置在直径为  $125\ \mu\text{m}$  的光纤圆周表面上形成均匀薄膜。实验表明, 在靶基距、背底真空度、Ar 气流量和溅射时间一定的条件下, 溅射功率存在最佳值, 溅射压强较大时, 薄膜沉积速率较低, 但薄膜表面粗糙度较小。进行退火处理后, 薄膜形成较良好的晶体结构,  $\text{Ti}_{49.09}\text{Ni}_{50.91}$  薄膜中马氏体 B19' 相和奥氏体 B2 相共存, 但以 B19' 为主。根据本文的研究结果, 在玻璃光纤基底上制备高质量的 TiNi 基记忆合金薄膜是可实现的, 本工作为下一步研制微机电系统和微型传感器做了基础准备。

**关键词:** 光纤, TiNi 薄膜, 磁控溅射, 工艺参数

**PACS:** 07.60.Vg, 68.35.bd, 68.55.-a, 81.15.-z

## 1 引言

近年来, 智能化、集成化且成本经济的微机电系统 (Micro-electro-mechanical system, MEMS)<sup>[1]</sup> 受到越来越多的关注, 迫切需要开发新的微驱动材料<sup>[2]</sup>。形状记忆合金是一种智能材料, 具有形状记忆效应、超弹性和生物相容性等, 近几十

\* 广东省自然科学基金 (批准号: 2019A1515011229, 2018A030313315) 资助的课题。

† 通讯作者。 E-mail: jiangxj@gdut.edu.cn

年一直是材料研究领域的热点<sup>[3,4]</sup>，将其制备成薄膜则还兼具材料表面积大、散热效率快的优良特性<sup>[5]</sup>。其中，TiNi 基形状记忆合金薄膜具有灵敏度高、驱动力大、位移量大等特点，是实用的 MEMS 驱动材料<sup>[6]</sup>；由于这种薄膜的相变会伴随机械<sup>[7]</sup>、物理<sup>[8-10]</sup>和化学<sup>[11]</sup>性质的显著变化，它还可用于开发微型传感器。

在种类众多的传感器中，光纤传感器因其体积小、耐酸耐腐蚀、抗电磁干扰、可远程探测等优点，在土木工程<sup>[12]</sup>、电力系统<sup>[13]</sup>、工业生产<sup>[14]</sup>以及生物医学<sup>[15]</sup>等领域被广泛应用。将 TiNi 基记忆合金薄膜与光纤相结合传感器件可应用于深海、易燃易爆及受强电磁干扰的恶劣环境中（例如井下气体浓度检测、油气井开采过程中生产参数的动态检测等）；由于 TiNi 基薄膜具有良好的生物相容性，这类传感器也可用于颅内压检测、指导手术切除和早期癌症评估等。

成功研制上述传感器件的前提是在光纤基底上制备出高质量的 TiNi 基记忆合金薄膜。不同于常见的平面基底，光纤表面为直径微小的圆柱面，如何在其上制备质量良好的记忆合金薄膜尚待探索。基于此，本论文采用磁控溅射法在光纤基底上制备 TiNi 记忆合金薄膜，系统讨论了溅射工艺参数以及后续退火处理对薄膜质量的影响。

## 2 实验

### 2.1 薄膜的制备

本文采用磁控溅射仪（北京泰科诺科技有限公司制造，JCP500）在光纤基底制备 TiNi 薄膜，总体工艺流程见图 1。实验采用的为常规的二氧化硅光纤，其包层直径为 125  $\mu\text{m}$ ，为了在光纤圆柱表面上形成均匀薄膜，自行设计了一套自旋转镀膜掩模装置<sup>[16]</sup>，以保证光纤在镀膜过程中匀速转动。实验采用高纯 Ti 金属（纯度为 99.99%）和等原子比的 TiNi 合金（纯度为 99.99%）作靶材，靶材为

圆柱形（直径 50.8 mm，高 4 mm）。

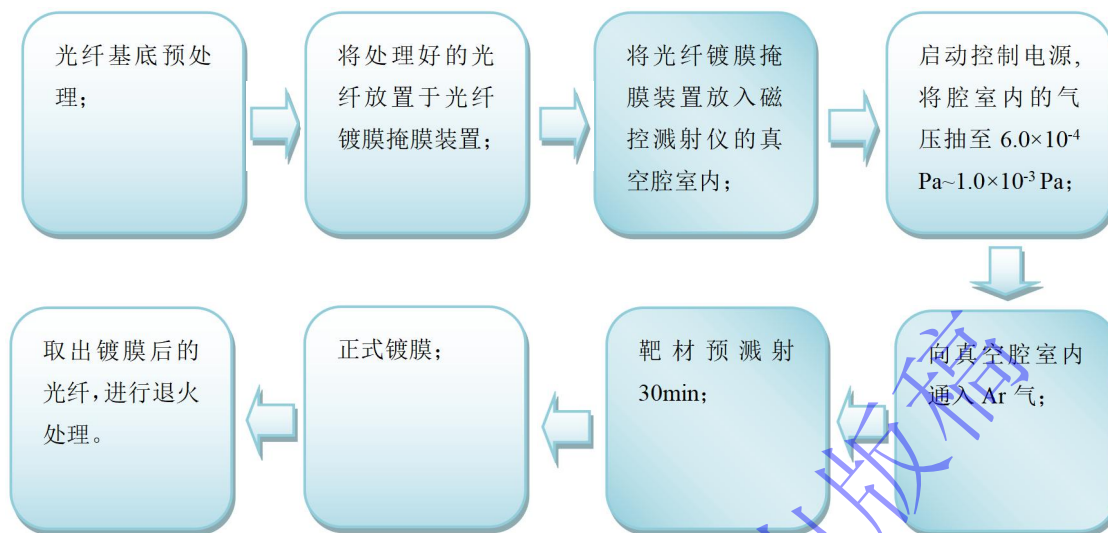


图 1 薄膜制备工艺流程  
Fig. 1. Preparation process of the thin film.

基底的粗糙度会对薄膜的粘附性以及结构特性和相变行为产生影响<sup>[17]</sup>，因此，实验前要对光纤进行预处理，先去除光纤最外层的涂覆层，然后分别用丙酮、乙醇和去离子水清洗，最后在真空干燥箱中烘干，具体见图 2。

镀膜时，需要确定靶材与光纤基底的距离（靶基距）。为了收集更多的溅射原子，应该使光纤基底尽可能靠近靶材。西安交通大学邱清泉等人发现，当溅射功率为恒定值时，增大靶基距会使薄膜沉积速率下降，且靶基距对薄膜的影响受到溅射压强的制约<sup>[18]</sup>。而吉林大学窦军的研究表明，在溅射压强选定时，增大靶基距会降低薄膜中 Ni 的含量<sup>[19]</sup>。本文实验中靶基距选择为 70 mm。

若镀膜室真空度不够高，残留的空气会与薄膜产生氧化反应，影响镀膜效果，同时也会造成镀膜室内辉光放电不稳定，可能在实验过程中发生熄弧现象。因此，要想获得高质量的薄膜，应选择较高的背底真空度。本文取镀膜室的背底真空度为  $7.5 \times 10^{-4}$  Pa。

实验中，在一定的溅射压强下，改变 Ar 气流量可调整 Ar 的电离度（即  $\text{Ar}^+$  的浓度）。已有的研究发现，增大 Ar 气流量可提高薄膜的沉积速率，同时  $\text{Ar}^+$  数目增多后，它们与靶材粒子发生碰撞的几率增加，对基底上薄膜形成的冲击会减少，从而可提高薄膜的致密度<sup>[20]</sup>。本文设定制备薄膜时的 Ar 气流量为 25 SCCM。

溅射时间是另外一个重要的工艺参数。一般而言，溅射时间越长，制备出的薄膜厚度越大，薄膜可提供的驱动力也会越大；但薄膜增厚时，其粗糙度会增大，从而影响薄膜的整体性能。综合考虑后，本文实验中取溅射时间为 2 h。

实际上，在光纤基底制备 TiNi 薄膜的过程中需要控制的工艺参数较多，除了上述的靶基距、背底真空度、Ar 气流量和溅射时间之外，主要还有靶材的溅射功率与镀膜室内的压强（溅射压强）。为了简化问题，本文仅系统研究了溅射功率和溅射压强对薄膜制备的具体影响，其他参数则各自取为上述的定值。

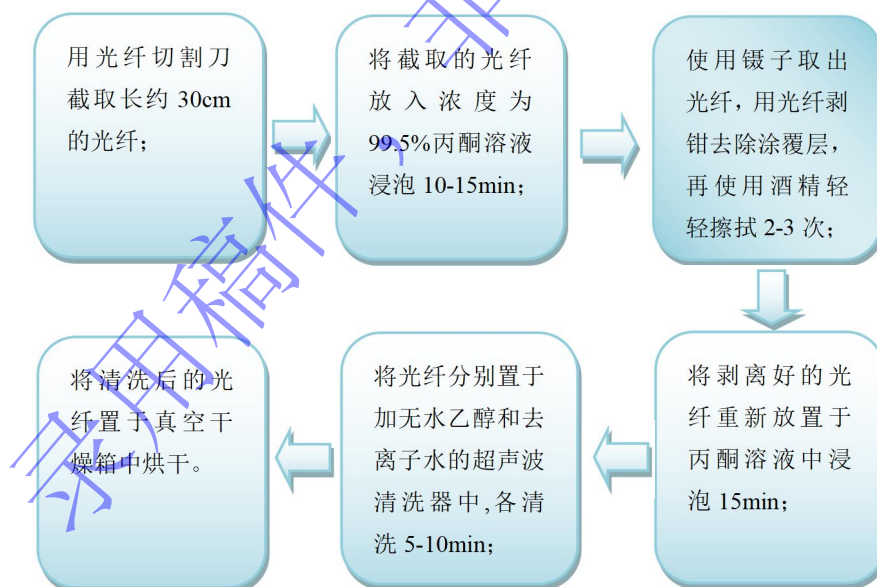


图 2 光纤基底的清洗工艺

Fig. 2. Cleaning process of optical fiber substrate.

## 2.2 晶化退火

对记忆合金薄膜进行热处理会影响其相变过程及记忆性能<sup>[21]</sup>。图 3 为记忆合

金薄膜的相变示意图，其中  $M_s$  和  $M_f$  点分别对应马氏体相变开始温度和完成温度， $A_s$  和  $A_f$  点则分别对应逆马氏体相变的开始温度和终止温度。对薄膜试样降温，温度低于  $M_s$  点时奥氏体相（母相）向马氏体相转变，同时伴随着薄膜伸长，到  $M_f$  点伸长停止，这种因相变导致的薄膜形变即为相变形变；而对薄膜试样进行加热处理时，从  $A_s$  点开始马氏体相向母相转变，在  $A_f$  点薄膜回复到原状。

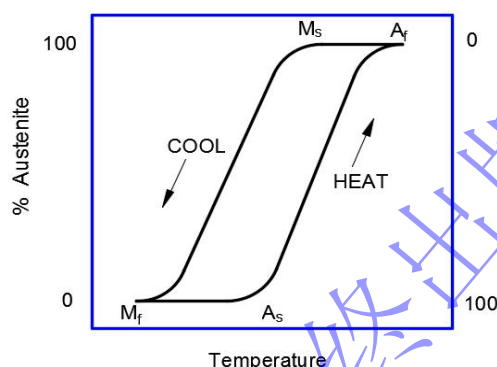


图 3 记忆合金薄膜相变示意图

Fig. 3. Schematic diagram of phase transition of memory alloy thin film.

热处理条件的选择对记忆合金相变温度以及相变类型影响很大<sup>[22]</sup>。根据付永清等人的研究，记忆合金薄膜的最低退火温度约为 450 °C，且其建议尽可能选择较低的退火温度<sup>[23]</sup>。较低的退火温度可节省热处理的预算，更重要的是可以尽量减少薄膜与基底界面的反应；退火温度过高，薄膜表面的粗糙度会急剧增大，还会影响薄膜结构的形变和相变的力学、热力学以及超弹性效应<sup>[24]</sup>。

本文中，薄膜的退火处理在真空管式退火炉（合肥科晶材料技术有限公司制造，OTF-1200X）中进行。实验时分别采用 500 °C、550 °C 和 600 °C 三个温度对 TiNi 薄膜进行退火处理，并对结果进行了分析比较。三个温度下退火时间均为 40 min，实验中升温速率和降温速率均取为 4 °C /min。为了防止退火过程中薄膜被氧化，在退火炉内通入 Ar 气。

## 2.3 分析测试

薄膜制备完成后，需要对其厚度、表面形貌、成分以及晶体结构进行表征。

(1) 在光纤基底制备出的薄膜越厚，其可获得的驱动力越大。实验中采用日本 Kosaka 制造的 ET-150 型号台阶仪对 TiNi 薄膜的厚度进行测量，该台阶仪采用了直动式台阶测量方式，可避免圆弧误差。

(2) TiNi 记忆合金薄膜的粗糙度会直接影响薄膜表面的摩擦性、疲劳强度和腐蚀性能等。实验中薄膜表面形貌的分析采用美国 Bruker 公司的 Dimension FastScan 型原子力显微镜。

(3) TiNi 记忆合金薄膜中 Ni 含量增加时，薄膜相变温度的起始点和终点都下降，相反，薄膜中 Ti 含量增加时，相变温度的起始点和终点都上升，因而薄膜成分对薄膜相变温度和相变类型有着直接影响<sup>[25]</sup>。实验中采用聚焦离子束发射扫描电子显微镜（捷克 Tescan 制造，LYRA 3 XMU）以及 X 射线能谱分析仪对薄膜样品的成分进行定量分析。

(4) 薄膜的晶体结构采用美国 Bruker 制造的 X 射线衍射仪（D8 ADVANCE 型）进行分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 溅射功率对 TiNi 薄膜沉积速率的影响

靶材的溅射功率对薄膜沉积速率有显著的影响。在溅射功率值较小的情况下，入射  $\text{Ar}^+$  离子获得的能量较低，不足以将靶材原子溅射下来，所以各靶材组成元素存在相应的溅射功率阈值。溅射功率超过阈值后，光纤基底上可以逐渐沉积薄膜。表 1 所列为不同溅射功率下制备出的 TiNi 薄膜厚度以及薄膜沉积速率，图 4 为据此得到的关系曲线。可以看出，薄膜沉积速率随着靶材溅射功率升高先



增大后减小，在溅射功率为 150 W 时，沉积速率达到最大值 0.118 nm/s。这是由于，在一定范围内升高溅射功率可使入射  $\text{Ar}^+$  离子获得的能量增大，运动速度加快，从而增加靶材原子被轰击下来的几率，提高薄膜沉积速率；但是随着溅射功率进一步升高， $\text{Ar}^+$  离子获得的能量太大增加，其在轰击靶材时可深入到晶格内部，产生离子注入效应，将能量损失在与靶材内部原子发生的碰撞上，最终静止在靶材内部，因此反而会导致薄膜的沉积速率下降<sup>[26]</sup>。实验时，过高的溅射功率还会造成靶材损伤。图 4 中，在 90-150 W 范围内随着溅射功率升高薄膜沉积速率增大，在一定的溅射时间内就可获得越厚的薄膜，而较厚的记忆合金薄膜可以提供较大的驱动力，因此实验中最佳溅射功率为 150 W。

表 1 不同溅射功率下的薄膜厚度及沉积速率  
Table 1. TiNi film thickness and deposition rate under different sputtering power

溅射功率(W)	90	110	130	140	150	155	160	165	170	180
薄膜厚度(nm)	466.7	623.0	711.5	785.4	852.2	832.3	811.5	805.9	776.3	755.8
沉积速率(nm/s)	0.065	0.087	0.099	0.109	0.118	0.116	0.113	0.112	0.108	0.105

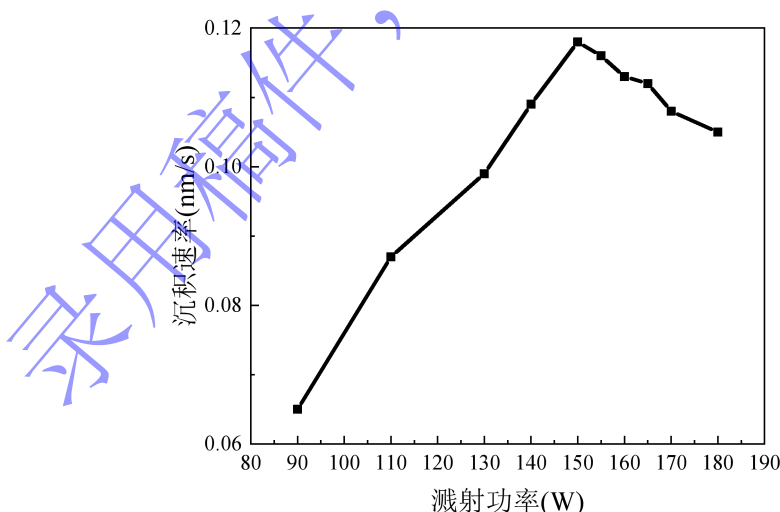


图 4 TiNi 薄膜沉积速率与溅射功率的关系曲线

Fig. 4. Deposition rate of TiNi thin film against sputtering power

### 3.2 溅射压强对 TiNi 薄膜沉积速率和表面形貌的影响

表 2 为溅射功率 150 W 时在不同的溅射压强下制备出的薄膜厚度与沉积速

率，据其得到图 5 所示的关系曲线图。根据这些数据，薄膜的沉积速率随着溅射压强增大而减小，详细的机理将在后文进行解释。

表 2 不同溅射压强下的薄膜厚度及沉积速率

Table 2. TiNi film thickness and deposition rate under different sputtering pressure

溅射压强(Pa)	0.12	0.17	0.23	0.37
薄膜厚度(nm)	875.6	864.0	852.2	795.6
沉积速率(nm/s)	0.122	0.120	0.118	0.111

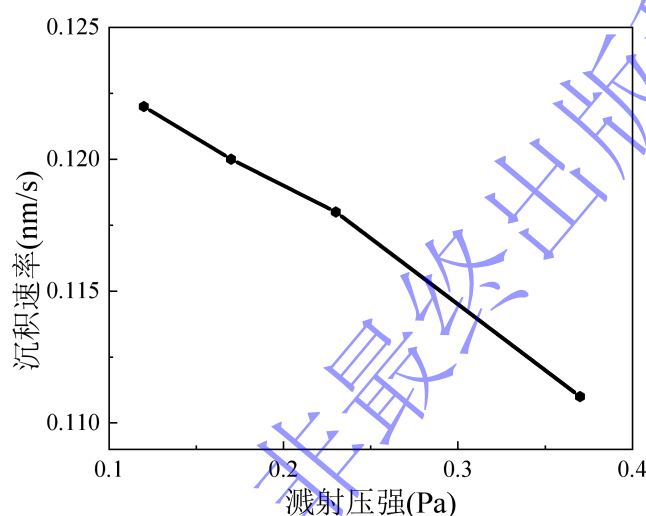


图 5 溅射压强与薄膜沉积速率关系曲线

Fig. 5. Deposition rate of TiNi thin film against sputtering pressure

图 6 所示为不同溅射压强下的薄膜表面二维形貌图。此时 TiNi 薄膜未经退火处理，从后文的 XRD 衍射图谱可知，此时薄膜处于纳米晶状态，存在较少的结晶粒子。从图 6 (a)可以看出，镀膜室内压强为 0.12 Pa 时薄膜表面靶材粒子比较大，而且许多靶材粒子聚簇形成较大的颗粒。随着溅射压强的增大，薄膜中靶材粒子减小而且比较均匀，未见太多异常的尺寸，同时多个靶材粒子聚集的现象得到改善，表面孔洞和缺陷减少，见图 6 (b)与(c)。当溅射压强继续增大到图 6 (d)所示的 0.37 Pa 时，薄膜中靶材粒子再减小，只在局部存在个别由多个靶材粒子聚集形成的大尺寸颗粒，薄膜致密性得到进一步提升。



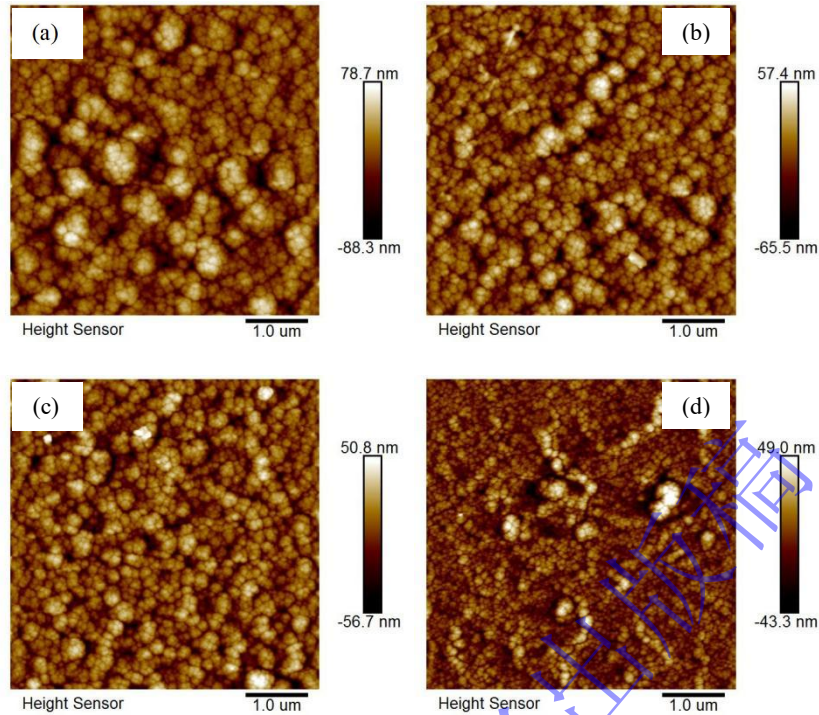


图 6 不同溅射压强下的 TiNi 薄膜表面二维形貌图。溅射压强分别为 (a) 0.12 Pa, (b) 0.17 Pa, (c) 0.23 Pa 和(d) 0.37 Pa。溅射功率为 150 W。

Fig. 6. Two-dimensional surface topography of TiNi thin films under different sputtering pressures. The sputtering pressures are (a) 0.12 Pa, (b) 0.17 Pa, (c) 0.23 Pa and (d) 0.37 Pa. The sputtering power is 150 W.

图 7 为图 6 对应的薄膜三维形貌图。图 7 (a)中, 沉积岛的峰值和沉积谷的深度都非常大, 缺陷较多, 很多沉积岛的横向尺寸大于 500 nm, 部分甚至超过 1  $\mu\text{m}$ , 薄膜的致密性较低, 成膜质量较差。图 7 (b)和(c)中, 薄膜表面较大的沉积岛变少, 岛的横向尺寸大部分小于 200 nm, 并且随着小尺寸岛生成, 沉积谷的深度被填补, 薄膜表面平整度提高。图 7 (d)中, 大尺寸沉积岛进一步减少, 小尺寸沉积岛遍布薄膜表面。已有的研究表明, 溅射压强值直接影响到溅射产物与  $\text{Ar}^+$  的碰撞频率, 使溅射粒子运动平均自由程的大小发生变化, 从而影响溅射产物到达基片时的能量, 进而对沉积速率、薄膜厚度、薄膜的生长机理、薄膜表面形貌等均产生很大的影响<sup>[27, 28]</sup>。因此, 图 6 与图 7 中薄膜形貌发生变化的原因可解释为: 随着镀膜室内压强增大, 溅射原子与  $\text{Ar}^+$  之间的碰撞几率增大, 溅射原

子到达光纤基底表面的能量降低，对薄膜表面的轰击刻蚀减弱，使薄膜表面粗糙度减小，致密性变好。

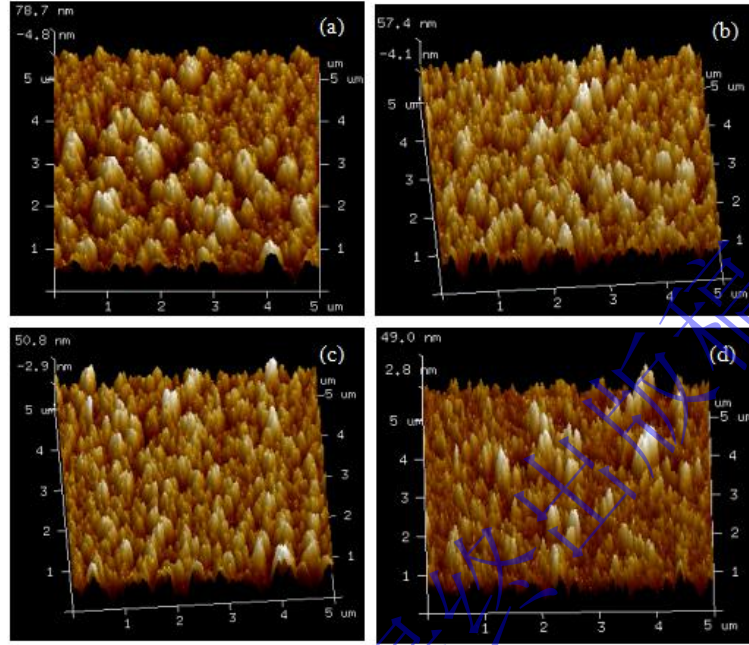


图 7 不同溅射压强下的 TiNi 薄膜表面三维形貌图。溅射压强分别为(a) 0.12 Pa, (b) 0.17 Pa, (c) 0.23 Pa 和(d) 0.37 Pa。溅射功率为 150 W。

Fig. 7. Three-dimensional surface topography of TiNi thin films under different sputtering pressures. The sputtering pressures are (a) 0.12 Pa, (b) 0.17 Pa, (c) 0.23 Pa and (d) 0.37 Pa. The sputtering power is 150 W.

表 3 不同溅射压强下薄膜表面的均方根粗糙度

Table 3. Root mean square roughness of film surface under different sputtering pressure

溅射压强(Pa)	0.12	0.17	0.23	0.37
$R_q$ (nm)	22.8	16.8	15.1	11.2

本文采用薄膜表面起伏的均方根差  $R_q$  来对其粗糙度进行定量描述<sup>[29]</sup>，计算式为

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N - 1}}, \quad (1)$$

其中 $z_n$ 代表试样表面某一点的高度值， $\bar{z}$ 为考察区域内各点的平均高度， $N$ 为该区域内考察点的个数。薄膜表面的  $R_q$  如表 3 所示，可知随着溅射压强增大， $R_q$

减小，即表面粗糙度得到改善。表 2 和表 3 所示的规律与 Sohrab Sanjabi 等人的研究结果一致<sup>[30]</sup>，其原因可解释为：溅射压强较小时，溅射原子和  $\text{Ar}^+$  离子之间的碰撞减少，它们到达基底时的能量较高，使得靶材粒子在光纤基底表面的扩散时间变短，成膜速度加快，但与此同时，高能量的靶材原子不断轰击光纤基底，会导致基底表面缺陷增加，薄膜表面粗糙度变大；相反，溅射压强较大时，靶材溅射原子到达基底时能量较低，在其表面扩散减缓，平滑效应较显著，薄膜的粗糙度变小，不过成膜速度变慢，在一定的溅射时间内薄膜厚度也减小。

由此可见，当薄膜的成膜速度所起的作用大于扩散引起的平滑作用时，薄膜的厚度增加较快，但表面较粗糙；反之，当扩散引起的平滑效应起明显作用时，薄膜表面的平整度增加。综合考虑表 2 和表 3 中溅射压强对薄膜厚度与粗糙度的影响，本文实验中最佳溅射压强为 0.23 Pa。

### 3.3 退火温度对薄膜表面形貌的影响

图 8 为不同退火温度下 TiNi 薄膜的二维表面形貌。图 8 (a) 为未退火时的薄膜，此时薄膜处于纳米晶状态，在制备过程中由于 Ar 原子进入薄膜内部形成孔洞或者沉积速率较快时部分薄膜可能为疏松结构，所以表面粗糙度较大。图 8 (b) 为 500 °C 退火后的薄膜，图 8 (c) 为 550 °C 退火后的薄膜，它们变得相对致密光滑。根据后文的 XRD 图谱可知，退火后的薄膜结晶状态良好，和图 8 (a) 相比，此时的薄膜有了显著变化，其中的晶粒尺寸减小，个数显著增多，它们更加均匀地分布在薄膜中，因此表面较为光滑。当退火温度进一步提高到图 8 (d) 所示的 600 °C 时，薄膜中晶粒尺寸更加细小。可见，退火可以细化薄膜内部的晶粒<sup>[31, 32]</sup>。



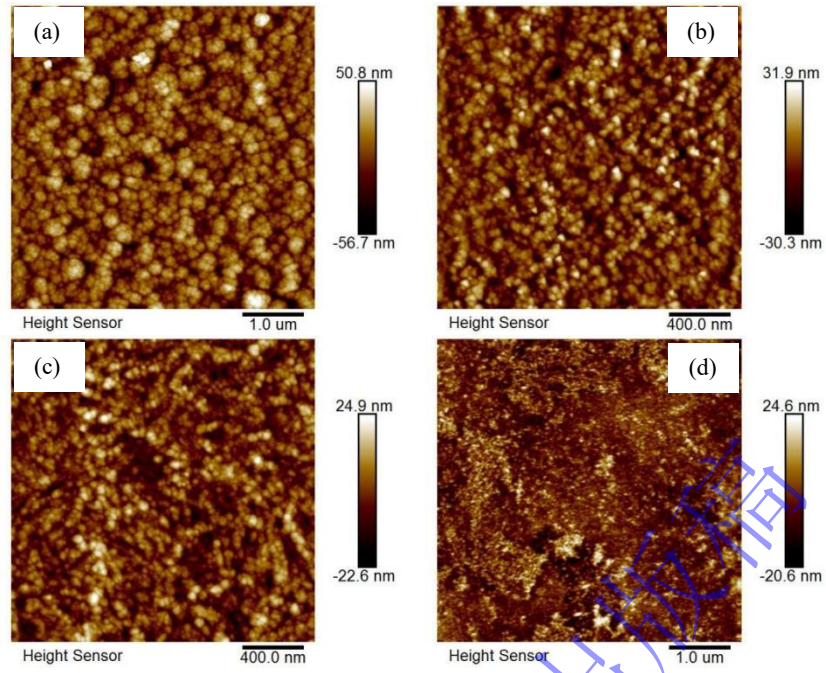


图 8 不同退火温度下 TiNi 薄膜表面二维形貌图。(a)未退火；(b)退火温度为 500 °C；(c)退火温度为 550 °C；(d)退火温度为 600 °C。薄膜的溅射功率为 150 W，溅射压强为 0.23 Pa。

Fig. 8. Surface morphology of TiNi thin films annealed at different temperatures. (a) Unannealed; (b) at 500 °C; (c) at 550 °C; (d) at 600 °C. The films are fabricated under the sputtering power of 150 W and the sputtering pressure of 0.23 Pa.

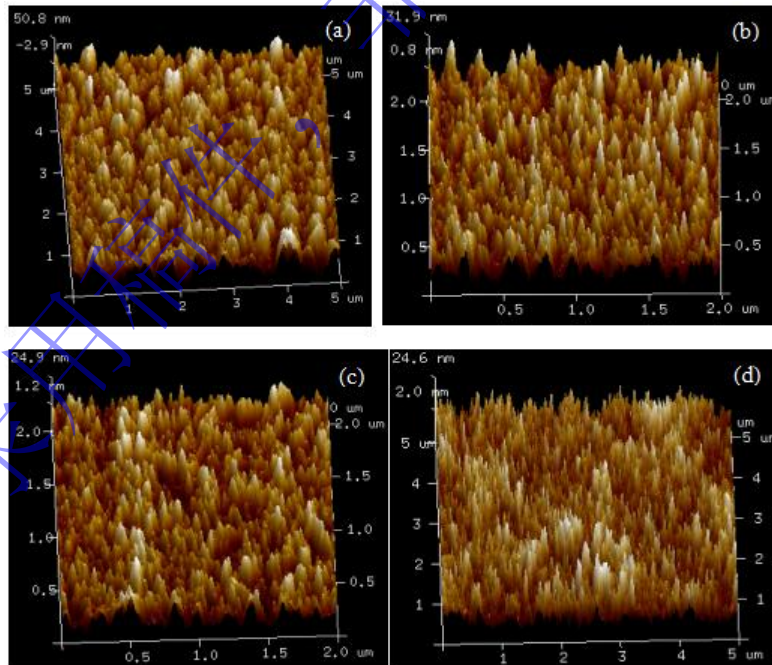


图 9 不同退火温度下 TiNi 薄膜表面三维形貌图。(a)未退火；(b)退火温度为 500 °C；(c)退火温度为 550 °C；(d)退火温度为 600 °C。

Fig. 9. Three-dimensional surface topography of TiNi thin films annealed at different temperatures. (a) Unannealed; (b) at 500 °C; (c) at 550 °C; (d) at 600 °C.

图 9 为图 8 对应的薄膜表面三维形貌图。图 9 (a)为未经退火处理的薄膜，此时它呈现纳米晶状态，表面有较多大尺寸的沉积岛和较深的沉积谷；经过退火处理后，薄膜表面生出许多小尺寸的岛，原有的沉积谷的深度也经不断填平而变浅，见图 9 (b)和(c)。上述沉积岛与沉积谷的变化受退火温度影响，图 9 (d)中当退火温度达到 600 °C 时，薄膜表面大部分均为小尺寸岛。

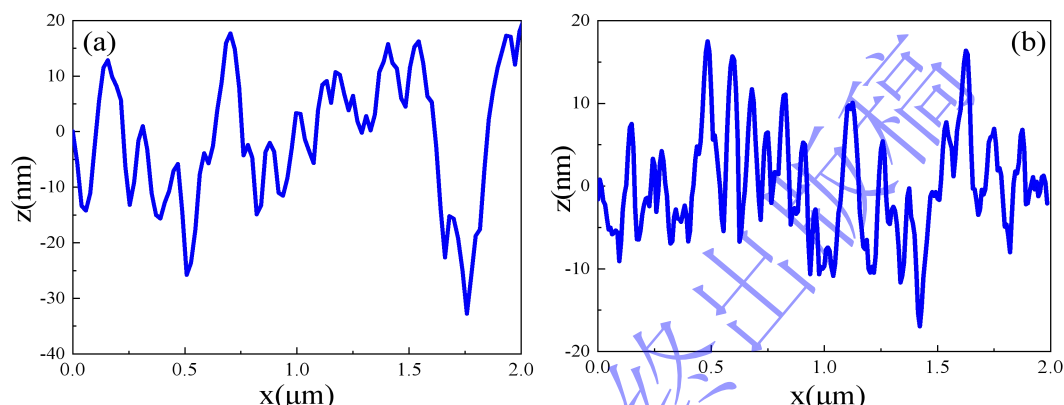


图 10 TiNi 薄膜剖面图。(a)退火前；(b)退火后，退火温度为 550 °C。

Fig. 10. Surface profile of TiNi thin films. (a) Unannealed; (b) annealed at 550 °C.

表 4 不同退火温度下薄膜表面的均方根粗糙度

Table 4. Surface root mean square roughness of thin films annealed at different temperatures.

退火温度(°C)	室温	500	550	600
$R_q$ (nm)	15.1	9.74	7.23	6.32

图 10 比较了退火前后的 TiNi 薄膜剖面图。图 10 (a)中，薄膜中众多靶材粒子聚集形成大尺寸岛屿，它们密布在薄膜表面，最深的沉积谷超过 30 nm，沉积岛峰与沉积谷的最大差值接近 60 nm。而经过 550 °C 退火处理后，在所选的 2 μm 范围内，薄膜中的岛屿数量明显增多，沉积谷被不断填平而变浅，最大深度不到 20 nm，沉积岛峰与沉积谷最大差值小于 40 nm，见图 10 (b)。

表 4 为经过不同温度退火处理后的薄膜的均方根粗糙度。在室温下（即未退火） $R_q$  值为 15.1 nm，经过退火处理后，该值减小，而且随着退火温度升高减小

得越多，在 600 °C 时为 6.32 nm。可见，退火处理可以降低薄膜表面的粗糙度，而且，在一定的范围内随着退火温度升高，这种作用越显著。

### 3.4 薄膜成分与相结构分析

图 11 所示为溅射功率 150 W 和溅射压强 0.23 Pa 时制备出的 TiNi 薄膜，表面致密光滑。图 12 为此条件下制备的 TiNi 薄膜的能谱图，经过后续归一化处理可得出薄膜中 Ti 的含量为 49.09%，Ni 的含量为 50.91%。



图 11 二氧化硅光纤上制备成的 TiNi 薄膜（采用 150 W 溅射功率和 0.23 Pa 溅射压强）。光纤包层直径为 125  $\mu\text{m}$ 。

Fig. 11. TiNi film on the silica fiber, fabricated under the sputtering power of 150 W and the sputtering pressure of 0.23 Pa. The cladding diameter of the fiber is 125  $\mu\text{m}$ .

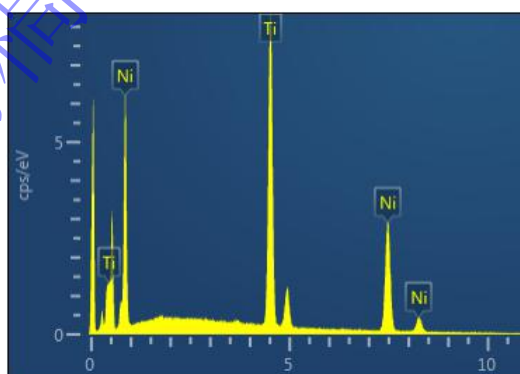


图 12 TiNi 薄膜能谱图。薄膜的溅射功率为 150 W，溅射压强为 0.23 Pa。

Fig. 12. Energy spectrum of TiNi thin film. The film is fabricated under the sputtering power of 150 W and the sputtering pressure of 0.23 Pa.



图 13 中图线(a)、(b)和(c)分别为经过不同温度退火处理后的 TiNi 薄膜的 XRD 衍射图谱。薄膜的主要相为 B19' (马氏体)，在衍射角  $2\theta = 44^\circ$  附近出现显著的 111 晶面衍射峰，且该衍射峰随着退火温度升高而增强；在  $2\theta = 54^\circ$  附近也出现了 111 晶面衍射峰，但强度较弱。薄膜中还存在少量的 B2 相(奥氏体)，在  $2\theta = 32^\circ$  左右出现了 100 晶面衍射峰，在  $52^\circ$  与  $64^\circ$  附近则出现了 200 晶面衍射峰。图线 13 (a)对应的退火温度为  $500^\circ\text{C}$ ，薄膜在衍射角  $2\theta = 43^\circ$  附近出现了  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  成分，但随着退火温度升高到图线(b)的  $550^\circ\text{C}$  和图线(c)的  $600^\circ\text{C}$ ，该  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  衍射峰逐渐减弱并消失，与此同时  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  与  $\text{TiNi}_3$  衍射峰逐渐增强，说明该过程中薄膜成分经历了  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4 \rightarrow \text{Ti}_2\text{Ni}_3 (\text{Ti}_2\text{Ni}) \rightarrow \text{TiNi}_3$  的转变<sup>[33]</sup>。由此可见， $\text{Ti}_{49.09}\text{Ni}_{50.91}$  薄膜中 B2 相与 B19' 相共存，并且在实验所采用的三个退火温度下，薄膜的相组成变化不大。

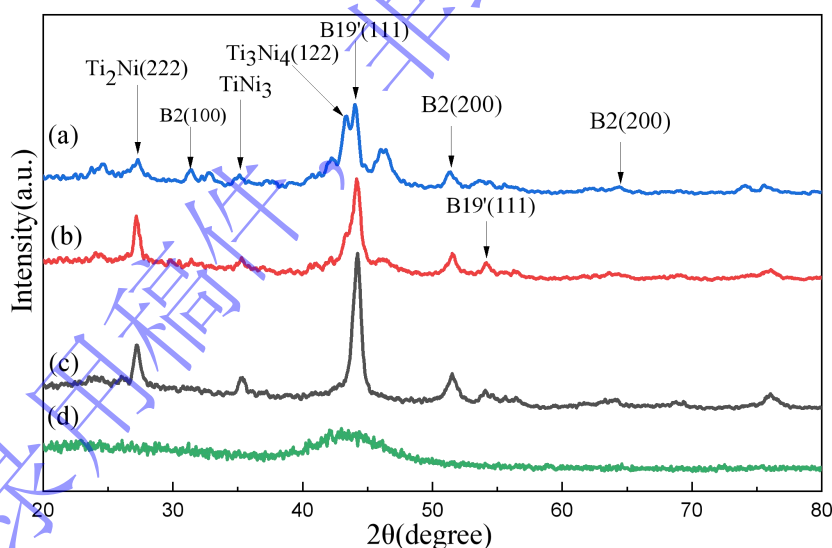


图 13 溅射态与经过不同温度退火处理的  $\text{Ti}_{49.09}\text{Ni}_{50.91}$  薄膜的 XRD 衍射图谱比较。(a)、(b)和(c)的退火温度分别为  $500^\circ\text{C}$ 、 $550^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$ ；(d) 为溅射态。

Fig. 13. Comparison of XRD diffraction patterns of the sputtered  $\text{Ti}_{49.09}\text{Ni}_{50.91}$  film and of those annealed at different temperatures. (a) annealed at  $500^\circ\text{C}$ ; (b) annealed at  $550^\circ\text{C}$ ; (c) annealed at  $600^\circ\text{C}$ ; (d) in sputtered state.

图 13 中图线(d)为相同条件下制备出的溅射态（即未经退火处理）TiNi 薄膜

的 XRD 衍射图谱，其无明显的尖锐峰，在  $2\theta=42.15^\circ$  处出现漫射峰，表明此时的薄膜处于纳米晶状态。只有结晶良好的薄膜才会在温度或外力条件作用下发生马氏体和奥氏体之间的相互转变，从而表现出良好的形状记忆效应与超弹性，可见对薄膜进行退火处理是非常必要的<sup>[34, 35]</sup>。

## 4 结论

本文采用磁控溅射法在二氧化硅光纤基底上制备了 TiNi 形状记忆合金薄膜。在靶基距、背底真空度、Ar 气流量和溅射时间一定的条件下，详细讨论了溅射功率、溅射压强和退火温度对薄膜制备过程及特性的影响。结果表明：（1）随着溅射功率增加，薄膜的厚度和沉积速率先增大后减小，所以溅射功率存在最佳值；（2）溅射压强较大时，薄膜沉积速率较低，但薄膜较致密均匀，表面粗糙度较小；（3）未经退火的溅射态薄膜处于纳米晶状态，对其进行退火处理后，薄膜形成良好的晶体结构， $\text{Ti}_{49.09}\text{Ni}_{50.91}$  薄膜中马氏体 B19' 相和奥氏体 B2 相共存，但以 B19' 为主。

经过工艺参数优化，实验中采用 0.118 nm/s 的沉积速率在包层直径为 125  $\mu\text{m}$  的圆柱面光纤基底上制备出了厚度为 852.2 nm 的 TiNi 薄膜，其表面起伏的均方根差为 15.1 nm，约为厚度的 1.8%，采用 600  $^\circ\text{C}$  的温度进行退火处理后，薄膜内部的晶粒被细化，该均方根差值降低到 6.32 nm。这些结果表明，以玻璃光纤外表面为基底制备高质量的 TiNi 基记忆合金薄膜是可实现的。本文的工作为将形状记忆合金和光纤结合开发智能化、集成化且成本经济的微机电系统和微型传感器做了基础准备，将为同类新型器件的探索提供非常有价值的参考。

## 参考文献

[1] Han S P, Meng Z, Omisore O M, Akinyemi T, Yan Y P 2020 *Micromachines* **11**

- [2] Xie T, Wang C L, Yu C F 2019 *Micromotors* **052** 72 (in Chinese) [解甜, 王传礼, 喻曹丰 2019 微电机 **052** 72]
- [3] Wu J S, Wu X D, Wang Z 1997 *Chinese Journal of Materials Research* **05** 449 (in Chinese) [吴建生, 吴晓东, 王征 1997 材料研究学报 **05** 449]
- [4] Tan C L, Liu J, Tian X H, Zhu J C, Zhang K 2021 *Results Phys.* **24** 104165
- [5] Qu B J, Liu X P 2002 *China Mechanical Engineering* **013** 35 (in Chinese) [曲炳郡, 刘晓鹏 2002 中国机械工程 **013** 35]
- [6] Fu Y, Du H, Huang W, Zheng S, Min H 2004 *Sensor. Actuat. A-Phys.* **112** 395
- [7] Anna M, Vijaya T, Sudha J, Anantha P, Vladimir S 2018 *Defect Diffus. Forum* **4695** 169
- [8] Gunther V, Marchenko E, Baigonakova G 2017 *Materials Today: Proceedings* **4** 4727
- [9] Im Y M, Noh J P, Cho G B, Nam T H 2018 *Shape Mem. Superelast.* **4** 121
- [10] Nagasaki Y, Gholipour B, Ou J Y, Tsuruta M, Plum E, MacDonald K F, Takahara J, Zheludev N I 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 021105
- [11] Knick G R, Smith G L, Morris C J, Bruck H A 2019 *Sensor. Actuat. A-Phys.* **291** 48
- [12] Wu P Z, He Z R, Li Z Y, Liu K K, Wang J L 2017 *Hot Working Technology* **46** 10 (in Chinese) [吴佩泽, 贺志荣, 李自源, 刘康凯, 王家乐 2017 热加工工艺 **46** 10]
- [13] Jiang J J, Hu Y, Chen X, Wang L W, Ren E Y, Gao X Y, Deng G L 2018 *Journal of Materials Engineering* **46** 1 (in Chinese) [蒋建军, 胡毅, 陈星, 王林文, 任恩毅,

高新宇, 邓国力 2018 材料工程 **46** 1]

[14] Zhang Y N, Liu Y D, Liu B F 2021 *Acta Mater. Compos. Sin.* **38** 1177 (in Chinese) [张亚楠, 刘亚冬, 刘兵飞 2021 复合材料学报 **38** 1177]

[15] Zhu J N, Zeng Q F, Fu T 2019 *Corros. Rev.* **37** 539

[16] Cui J L, Jiang X J 2020 CN111349886A [崔俊龙, 江秀娟 2020 CN111349886A]

[17] Kim D, Lee H, Bae J, Hyomin C, Byeongkeun N, Taehyun N 2018 *J. Nanosci. Nanotechno.* **18** 6201

[18] Qiu Q Q, Li Q F, Su J J, Jim F 2009 *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology* **29** 46 (in Chinese) [邱清泉, 励庆孚, 苏静静, Jim F 2009 真空科学与技术学报 **29** 46]

[19] Dou J 2013 M.S. Thesis (Jilin: Jilin University) (in Chinese) [窦军 2013 硕士学位论文 (吉林: 吉林大学)]

[20] Wang L M 2008 M.S. Thesis (Harbin: Harbin Engineering University) (in Chinese) [王利民 2008 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工程大学)]

[21] Otsuka K, Ren X, 1999 *Intermetallics* **7** 511

[22] Liu X P 2002 Ph.D. Dissertation (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [刘晓鹏 2002 博士学位论文 (大连: 大连理工大学)]

[23] Fu Y Q, Du H J, Zhang S, Gu Y W 2005 *Surf. Coat. Tech.* **198** 389

[24] Li Y F, Mi X J, Yi X Q, Gao B D 2011 *T. Mater. Heat Treat.* **32** 11 (in Chinese) [李艳锋, 米绪军, 尹向前, 高宝东 2011 材料热处理学报 **32** 11]

[25] Yu M, Xue S, Jia B R, Mao J H, Niu Z J 2016 *Chinese Journal of Rare Metals* **40** 877 (in Chinese) [于孟, 薛飒, 贾兵然, 毛江虹, 牛中杰 2016 稀有金属 **40** 877]

- [26] Zhang L, Xie C, Wu J 2007 *Mater. Charact.* **58** 471
- [27] Zong J Z 2017 M.S. Thesis (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University) (in Chinese) [踪敬珍 2017 硕士学位论文 (上海: 上海交通大学)]
- [28] Lin F Z 2012 M.S. Thesis (Jilin: Jilin University) (in Chinese) [林福柱 2012 硕士学位论文 (吉林: 吉林大学)]
- [29] Zhang L, Xie C J, Wu J S 2007 *J. Alloy. Compd.* **427** 238
- [30] Sanjabi S, Sadrnezhad S K, Yates K A, Barber Z H 2005 *Thin Solid Films* **419** 190
- [31] Xu J, Kou S Z, Zhao Y C, Yuan X P, Li C Y 2014 *Chinese Journal of Rare Metals* **38** 641 (in Chinese) [徐娇, 寇生中, 赵燕春, 袁小鹏, 李春燕 2014 稀有金属 **38** 641]
- [32] Zhang L, Xie C Y, Wu J S 2007 *J. Alloy. Compd.* **427** 238
- [33] Otsuka K, Ren X 2005 *Prog. Mater. Sci.* **50** 511
- [34] Entemeyer D, Patoor E, Eberhardt A, Berveiller M 2000 *Int. J. Plasticity* **16** 1269
- [35] Kumar A, Kannan M D, Jayakumar S, Rajam K S, Raju V S 2006 *Surf. Coat. Tech.* **201** 3253

# **Study on technique of TiNi-based shape memory alloy thin film coating on optical fibers<sup>\*</sup>**

Dang Jun-Po<sup>1)</sup> Jiang Xiu-Juan<sup>1)†</sup> Tang Zhen-Hua<sup>2)</sup>

*1) (School of Electromechanical Engineering,*

*Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)*

*2) (School of Physics and Optoelectronic Engineering,*

*Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)*

## **Abstract**

Intelligent, integrated and cost-effective micro-electro-mechanical system (MEMS) and micro sensors can be developed with TiNi-based memory alloy thin film and optical fibers. Such devices can work in harsh environment, like in deep sea, in space with flammable or explosive objects, or with strong electromagnetic interference; and examples of their possible applications include gas concentration detection in underground mines, dynamic detection of production parameters in oil or gas mining, and so on. As TiNi-based memory alloy thin film possesses good biocompatibility, such devices can also be used in intracranial / endocardial pressure test, surgical resection, early cancer assessment, etc. The successful development of the above MEMS and micro sensors involves coating optical fibers with memory alloy films. However, different from the common planar substrates, optical fiber is a cylinder in small diameter, and how to grow good-quality memory alloy film on its surface remains to be explored.

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (Grant Nos. 2019A1515011229, 2018A030313315).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: jiangxj@gdut.edu.cn



In this paper, the silica fibers were coated with TiNi memory alloy films by magnetron sputtering. How to choose the proper operating parameters in the sputtering process, and also the effects of subsequent annealing treatment on the films, were discussed in detail. Uniform thin films were grown on the 125- $\mu\text{m}$ -diameter cylindrical surface of optical fibers with the self-made coating mask device specially designed for fibers. The experiments showed that, when target-substrate distance, background vacuum degree, Ar gas flow and sputtering time are fixed in the sputtering process, the sputtering power can be optimized, while a higher sputtering pressure results in lower film deposition rate but better surface roughness. The thin film was well crystallized under annealing, and the major martensite B19' phase and minor austenite B2 phase coexist in the  $\text{Ti}_{49.09}\text{Ni}_{50.91}$  film. In the experiments, with the optimal operating parameters (sputtering power of 150 W and sputtering pressure of 0.23 Pa), TiNi memory alloy film about 852.2 nm in thickness was grown on the fiber at a deposition rate of 0.118 nm/s, and surface root mean square roughness of the unannealed film was 15.1 nm. Annealing at temperatures of 500 °C, 550 °C and 600 °C were respectively tried, and such thermal treatment evidently refined the crystalline grains inside the film. Surface root mean square roughness of the film annealed at 600 °C was reduced to 6.32 nm.

This work indicates that a glass fiber can be coated with high-quality TiNi-based memory alloy film, and it thus forms a part of the bases of further development of relevant MEMS and micro sensors.

**Keywords:** optical fiber, TiNi-based film, magnetron sputtering, process parameter

**PACS:** 07.60.Vg, 68.35.bd, 68.55.-a, 81.15.-z