

Microstructure of the NiTi SMA Films Deposited in the Limited Area

Xiao-yun Gao¹, Qing-suo Liu², Cui-min Lu², Yu-jiao Zhang²

¹ Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, PRC; ² Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, PRC Email:qingsuoliu@eyou.com

Abstract: The PZT with discontinuous strip NiTiSMA films were prepared by magnetron sputtering method using the mask. The influence of film's physical dimension on microstructure of the material was investigated by XRD and SEM. It is found that the NiTiSMA films with the width of not more than 2mm and the mutual distance of 1mm, *i.e.* deposited in the limited area, exhibit isometric crystal structure after crystallization. Compared with continuous NiTi SMA film, the discontinuous strip NiTi SMA films deposited in the limited area is of a good compositing with PZT.

Keywords: PZT; limited area; NiTi SMA film; isometric crystal

PZT 基体上局部沉积 NiTiSMA 薄膜材料的组织 结构研究

高晓云¹,刘庆锁²,陆翠敏²,张玉姣²

¹天津城市建设学院机械与能源系,300384 ²天津理工大学,材料科学与工程学院,300191 Email:qingsuoliu@eyou.com

摘 要:使用模具局限面积控制并采用磁控溅射法制备表面具有不连续分布 NiTi SMA 薄膜条的 PZT 材料。采用 XRD 与 SEM 研究了 NiTi SMA 薄膜的结构尺寸对材料的显微组织结构的影响。观察发现, 对于条间距为 1mm 及条宽不大于 2mm 的局限面积沉积下的 NiTi SMA 薄膜晶化处理后具有等轴晶结 构。与沉积的大面积连续 NiTi SMA 薄膜相比,局限面积沉积的 NiTi SMA 薄膜与 PZT 之间复合效果 更好。

关键词: PZT; 局限面积; NiTi SMA薄膜; 等轴晶

1 引言

锆钛酸铅(PZT) 铁电陶瓷具有良好的压电性、介 电性、铁电性,是良好的功能传感材料,已经泛应用 在驱动器、传感器领域^[1]。但其缺点也很明显,输出的 应变小于 10⁻³,动作幅度小、力学脆性大,因此应用受 到很大限制^[2]。NiTi 形状记忆合金(NiTiSMA)是一类 集感知与驱动功能为一体的信息材料,但它的响应速 度受热相变过程中放热速率的影响而偏低^[3],且响应 频率范围仅 0—几十赫兹。以连续薄膜的形式将 NiTi SMA 沉积在 PZT 表面,通过 NiTi SMA 薄膜补强 PZT 性能的研究工作受到国内外学者青睐^[4-8]。NiTi SMA 由于受到颗粒的晶化生长与成分扩散等因素影响,易 于形成定向柱状晶结构,严重降低其与 PZT 之间的复 合效果。本文尝试通过模具来控制 NiTi SMA 薄膜的 沉积几何尺寸结构,以求改善 NiTi SMA 薄膜的显微 组织结构,达到提高 NiTi SMA 薄膜与 PZT 之间的复 合效果,为制备出既凸现 PZT 性能优势又能实现 NiTi SMA 与 PZT 优势互补的新型功能材料打下基础。

2 试验过程

本文所采用的基体是通过烧结、切割、抛光获得



的厚度为 0.3mm 的 PZT 陶瓷薄片, 其的 Pb、Zr 与 Ti 摩尔比为 106/57/43, 居里温度为 400℃。采用 JGP-500 型高真空多功能磁控溅射仪进行 NiTi SMA 薄膜的沉 积。薄膜溅射沉积前利用 KQ-500DB 型数控超声波清 洗器对 PZT 基体表面进行超声清洗处理。为保证沉积 的薄膜具有不连续分布的条结构,本文选择厚为 0.5mm 的薄铝片制造出如图 1 所示的具有条形通孔的 模具。图 1 中 L 表示孔宽, M 表示孔间距,条形孔间 平行排列。实验中利用此模具将 PZT 基体紧紧包覆, 模具的型孔部位暴露出 PZT 基体表面。在溅射过程中 基体温度固定为 150 ℃,靶基距为 80mm, 其他参数 如表 1 所示。



Ar pressure	Sputtering	Argon flow	Vacuum
/ Pa	power/W	rate/sccm	degree/ Pa
1.5Pa	160W	12sccm	7.0×10 ⁻⁵ Pa

将沉积NiTi SMA薄膜的PZT材料试样置DRZ—6 型管式炉中进行氩气保护晶化热处理。在晶化热处理 初始阶段先将试样加热100℃,保温30min,以赶走附 着在加热炉管壁及试样表面的气体,继续加热到 600℃,保温30min后,试样随炉冷却到室温。

采用日本理学 Rigaku 2500PC 型 X 射线衍射仪 分析试样的物相组成,工作条件: CuKα、电流 150 mA 及电压 40 kV。

采用日本电子 JSM-6700F 型场发射扫描电镜 (SEM)观察试样的表面形貌与横断面显微结构。

3 结果与讨论

3.1 试样的物相分析

图 2 显示所制备试样的 XRD 谱,图 2a) 对应表 面沉积有 L=5mm、M=1mmNiTi SMA 薄膜试样,图 2b)则对应表面沉积有 L=1mm、M=1mmNiTi SMA 薄 膜试样。综合分析具有不同尺寸结构 NiTi SMA 薄膜 试样的 XRD 谱图发现,在 20=35°~50°范围内衍射峰 的分析状态较为明显对应试样的结构。因而本论文重 点针对 20=35°~50°范围的 XRD 谱图进行研究。由图 2a)可以得出,20=42.480°处存在对应 NiTi SMA 薄 膜母相 B2 相的衍射峰,20=44.060°处存在对应 NiTi SMA 薄膜 B19'马氏体相的衍射峰。图 2b)的 XRD 谱 图结构明显不同于图 2a):首先是对应 NiTi SMA 薄膜 母相 B2 相的衍射峰处在 20=38.340°处,而对应 NiTi SMA 薄膜 B19'马氏体相的衍射峰处在 20=44.44°处。 衍射峰位置状态的变化表明,两种试样中 TiNiSMA 薄 膜的组织结构状态存在较大差异。注意到两试样均经 历相同的薄膜制备工艺过程,因而,TiNiSMA 薄膜结 构尺寸的差异应该是引起试样组织结构状态不同的根



Figure 2. XRD pattern of the samples with different physical dimension NiTi SMA film
(a) The sample of the L=5mm and M=1mm
(b) The sample of the L=1mm and M=1mm
图 2 不同尺寸下 NiTi SMA 薄膜的 XRD 谱
(a) 条宽 5mm 间距为 1mm 的试样
(b) 条宽 1mm 间距为 1mm 的试样

3.2 试样的显微组织结构分析



Figure3. SEM image of the NiTi SMA films prepared with different physical dimension
(a) The NiTi SMA film with L=5mm and M=1mm
(b) The NiTi SMA film with L=1mm and M=1mm
图 3 不同尺寸下 NiTi SMA 薄膜试样的表面形貌图
(a) 条宽 5mm 间距为 1mm 的试样
(b) 条宽 1mm 间距为 1mm 的试样



图 3 显示为具有不同结构尺寸 NiTi SMA 薄膜试 样表面的显微组织结构图,图 3a)对应表面沉积有 L=5mm, M=1mmNiTi SMA 薄膜试样,图 3b)对应表 面沉积有 L=1mm, M=1mmNiTi SMA 薄膜试样。观察 比较图 3a)与图 3b)可看出,对于 L=5mm, M=1mm 结构尺寸的 NiTi SMA 薄膜,晶粒边界呈现曲线状态, 而对于 L=1mm, M=1mm 结构尺寸的 NiTi SMA 薄膜, 晶粒呈多边形,晶粒大小较为均匀且晶粒间结合较致 密,空洞、缝隙等缺陷也较少。

图 4 显示出具有不同结构尺寸 NiTi SMA 薄膜试 样的断面形貌图,图 4a)对应表面沉积有 L=1mm、 m=1mmNiTi SMA 的薄膜试样,图 4b)对应表面沉积 有 L=2mm、M=1mmNiTi SMA 薄膜试样,图 4c)对 应表面沉积有 L=3mm,M=1mmNiTi SMA 薄膜试样, 图 4d)对应表面沉积有 L=5mm,M=1mmNiTi SMA 薄膜试样。反复观察图 4 中对应各试样的断面形貌图 并与图 3 比较可发现,当薄膜宽度 L<2mm 时,NiTi SMA 薄膜以等轴晶状结构出现,且晶粒尺寸比较均 匀;但当薄膜宽度 L=3mm 时,薄膜晶粒呈现定向柱 状晶态势;而当薄膜宽度 L 达到 5mm 时,薄膜晶粒 完全呈现定向柱状晶组织状态。图 4 明确显示,NiTi SMA 薄膜的显组织结构状态随着本身结构尺寸的变 化而变化。



Figure 4. Cross section morphologies of the samples with different physical dimension NiTi SMA films

(a) with L= 1mm
(b) with L=2mm
(c) with L= 3mm
(d) with L=5mm

82 4 不同尺寸下 NiTi SMA 薄膜试样的断面形貌图

(a) 条宽为 1mm 的试样
(b) 条宽为 2mm 的试样
(c) 条宽为 3mm 的试样
(d) 条宽为 5mm 的试样

原子在 PZT 基体上沉积的过程,首先在 PZT 基体 表面生长 1~2 层单原子层,然后再在此原子层上吸附 入射原子,并以核生长的方式生成小岛,最终形成非 晶 NiTi 薄膜^[10]。

仔细观察图 4 中 NiTi SMA 薄膜与 PZT 基体间结 合部位的显微结构状态可以看出,NiTi SMA 与 PZT 基体之间的边界凸、凹不平,且这种凹凸不平结构不 是源于两异质晶粒相互穿插交错,而是与基体的不同 晶粒表面构成的结构状态相适应,表明了 NiTi SMA 晶粒在 PZT 基体晶粒表面结晶。NiTi SMA 晶粒在 PZT 晶粒表面形核后继续生长。这保障了薄膜与基体之间 良好的化学键结合,从而保障 NiTi SMA 和 PZT 之间 有效结合。



Figure 5. Schematic diagram of the heat conduction in crystallization with different physical dimension NiTi SMA film

(a) with continuous physical dimension NiTi SMA film
(b) with discontinuous physical dimension NiTi SMA film

12. To a state of the state

NiTi SMA 薄膜的晶化过程包括形核与核长大两 个阶段。在晶核生长过程中释放出结晶潜热。图 5a) 和图 5b)分别示意出连续尺寸结构薄膜和不连续条结 构 NiTi SMA 薄膜结晶生长潜热传导示意图。对于连 续 NiTi SMA 薄膜的结晶,由于受到邻近其他 3 与 4 等晶核生长释放结晶潜热的局限,晶核 1 与 2 的生长



放出的结晶潜热只能沿垂直于基体表面的方向进行传导,如图 5a)所示,也即晶核 1 与 2 的生长主要受到沿垂直于基体表面方向的热传导驱动力的作用,定向生长的结果形成垂直于基体表面的柱状晶。对于不连续条结构 NiTi SMA 薄膜的结晶,由于本文实验沉积的非晶态薄膜条具有较小的宽度尺寸(L<2mm)且薄膜之间存在 1mm 的间隔,所以薄膜结晶的空间范围被局限。如图 5b)所示,由于邻近没有其他晶体结晶,晶核 1 与晶核 2 的生长放出的结晶潜热能够沿垂直于基体表面方向和平行基体表面的方向,即三维方向传导,薄膜的结晶处于三维热传导驱动力作用状态,最终使 NiTi SMA 薄膜具有等轴晶结构。

PZT 基体上沉积大面积连续结构 NiTi SMA 薄膜, 从制备工艺角度,不可避免地存在成分不均一和局部 缺陷的问题,这些都会严重影响到异质材料间的结合, 而局限面积的不连续结构薄膜的沉积,不仅能够减少 成分不均匀及局部缺陷,特别是异质材料间界部位结 构缺陷的存在几率,而且有利于三维结晶,形成等轴 晶状显微组织结构,因而保障异质间的结合效果提高。

4 结 论

1)使用模具控制并采用磁控溅射法在 PZT 基体 上沉积的 NiTi SMA 薄膜条,在薄膜条间距为 1mm 及 薄膜条宽度 L 不大于 2mm 下,即局限面积沉积的 NiTi SMA 薄膜条 600℃晶化处理后具有等轴晶组织结构。

2)局限面积沉积的具有等轴晶组织结构的 NiTi

SMA 薄膜与 PZT 基体之间的结合效果较沉积的大面积连续 NiTi SMA 薄膜提高。

References(参考文献)

- Kneer E A, Birnle D P. Evolution of surface relief during firing of PZT thin films [J]. Ferro, 1994, (152):67-72
- [2] Mauro D, Donatello C, Roberto M. Implementation and testing of passive control devices based on shape memory alloys[J]. Earthquake Engineering and Structural Dynamics, 2000, 29:945 -968.
- [3] R.M.S. Martins, N. Schell, etal. Growth of sputter-deposited Ni-Ti thin films:Effect of a SiO2 buffer layer[J]. Materials Science & Processing, 2006, 84:285–289
- [4] Mercado P G, Jardine A P. Thin film multilayers of ferroelastic TiNi2ferroelectric PZT: Fabrication and characterization [J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 1995, 6 (1): 62 - 70.
- [5] Kim Ick-jun, Lee Hee-Woong. Fabriction of TiNi/ PZT Heterostructure Films for Smart Systems [J]. Scripta Material, 2001 44 : 525-530
- [6] Shen X, Han JH, Lee, I. Study of a reduced and internally biased oxide wafer PZT actuator and its integration with shape memory alloy [J]. Smart Materials & Structures, 2006, 15(4):89-93
- [7] Shen X, Yu Y, Li Y. Study of RAINBOW actuator and its intergation with SMA [J]. Journal of Intelligent Materia Systems And Structures, 2008, 19 (3) :277-281
- [8] Liu QS, Wu XP. Preparation of NiTi SMA/PZT Heterogeneity Composite Based on PZT by Magnetron Sputtering Method [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009,38:428-431
- [9] Brown S G. Computer simulation of grain growth and macrostructure development during solidification [J]. Mater Sci Technical, 1989, 5: 362~366.
- [10] Tingbin W U, Xuan Q I. Residual Stress Study of NiTi Shape Memory Alloy Thin Films [J]. JOURNAL OF SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY.2001, 35(3): 436-439(Ch) 吴廷斌,漆睿. NiTi形状记忆合金薄膜的残余应力[J]. 上海交 通大学学报, 2001, 35(3): 436-439.