

镍钛合金表面锆膜磁控溅射制备与组织结构研究

吉宏林¹, 储成林¹, 王如萌¹, 张旭海¹, 张文艳¹, 董寅生¹,
郭超¹, 盛晓波¹, 林萍华¹, 朱剑豪²

(1. 东南大学, 江苏 南京 211189)

(2. 香港城市大学, 香港)

摘要: 通过直流平衡磁控溅射法在 NiTi 形状记忆合金基底上制备纯 Zr 膜, 并采用 SEM、XRD、XPS 等对 Zr 膜的组织结构进行研究。结果表明: Zr 膜具有晶带 T 型结构, 组织保持细小致密的纤维状特征, 没有空洞和锥状形态, 表面平整, 与基体结合良好; 膜和其块体 Zr 靶材晶体结构一致, 出现少量的生物惰性 ZrO₂ 陶瓷相。最后, 对磁控溅射沉积 Zr 膜的机制进行了探讨。

关键词: NiTi 形状记忆合金; 磁控溅射; Zr; 膜; 表面改性

中图分类号: TG139+.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0295-04

NiTi 形状记忆合金 (NiTi SMA) 由于具有独特的形状记忆效应及良好的生物相容性, 使其成为极具应用前景的医用金属材料^[1,2]。但它含有近 50% 的 Ni 元素, 作为人体植入物, 在体液腐蚀作用下 NiTi SMA 释放的 Ni 离子对生物体有潜在的生物毒性作用, 限制其在医学上的广泛应用^[3]。因此对 NiTi SMA 进行表面改性, 提高其抗腐蚀性和生物相容性非常有必要, 并已成为研究热点^[4-8]。

蔡伟等人用电弧离子镀的方法在 NiTi SMA 表面沉积可以抑制 Ni 离子析出的 Ta 镀层^[9]。T. Sonoda 等人为了提高 NiTi SMA 的生物相容性, 用磁控溅射法在不同基底温度下沉积纯 Ti 膜, 研究膜的表面形貌、相组成和力学性能^[10]。

磁控溅射在微电子、光学、材料等方面用于膜的沉积、表面改性等。磁控溅射法制备的膜不仅膜基结合好, 结构致密, 成分均匀, 还可根据需要, 在 NiTi SMA 表面制备各种成分的膜, 为 NiTi SMA 表面改性提供很好的途径。

有文献表明^[11], Zr 的性质与 Ti 相似, 其理化、力学、加工、耐蚀性能均佳, 稳定性优于不锈钢、Ti 和 Ta, Zr 已用于医疗器械方面, 如脑部止血夹、内固定板等。F. Hollstein 等人用真空电弧沉积 ZrCN 薄膜, 研究表明, ZrCN 薄膜完全满足其作为微创手术器械表面所需的光学和生物相容性要求^[12]。

目前, 有关纯 Zr 膜的文献报道很少。为了阻止 Ni

离子析出, 提高 NiTi SMA 的生物相容性, 本实验通过直流平衡磁控溅射在 NiTi SMA 表面沉积 Zr 膜, 研究 Zr 膜的表面和横断面形貌, 探讨其成膜机制, 分析膜的相组成、化学成分和元素价态。

1 试样制备与实验方法

1.1 试样制备

将 Ni-49.2at%Ti 合金线切割成 10 mm × 10 mm × 1 mm 的小块, 经金相砂纸由粗到细逐级打磨, 用去离子水超声漂洗 10 min。用高氯酸+醋酸混合溶液将试样电化学抛光至镜面, 依次在丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗 15 min 后在室温下通风干燥。试样分为两组, 一组用于对照, 一组放入 JGP450A2 型超高真空磁控溅射机, 抽真空至 1×10^{-3} Pa, 通入溅射纯 Ar 气, 流量 30 cm³/min, 保持压强为 0.5 Pa。Zr 靶材直径为 80 mm, 厚度为 3 mm, 纯度大于 99.9%, NiTi SMA 试样 (基底) 与靶材间距为 60 mm, 基底施加 -50 V 偏压, 选用直流平衡磁控溅射模式。溅射前, 先进行 6 min 的预溅射, 清除靶材表面的杂质元素; 溅射后, 关闭电源和 Ar 气, 试样随炉冷却至室温取出。实验具体工艺参数如表 1 所示。

表 1 磁控溅射沉积 Zr 膜工艺参数

Table 1 The depositing parameters of Zirconium film by magnetron sputtering

Time/min	Temperature/°C	Current/A	Voltage/V	Power/W
60	250	0.54	280	150

收到初稿日期: 2008-01-27; 收到修改稿日期: 2008-04-15

基金项目: 国家“863”计划项目 (2006AA03Z445); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-06-0464); 江苏省自然科学基金 (BK2007515)

作者简介: 吉宏林, 男, 1982 年生, 硕士生, 东南大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189, 电话: 025-52090683; E-mail: jihlseu@126.com

1.2 薄膜 XRD 和 SEM 表征

用薄膜 X 射线衍射仪 (TF-XRD, RAD IIA, Rigaku, Japan) 对试样表面膜作物相分析 (Cu K α , 40 kV、25 mA, 掠射角为 1 $^\circ$)。用扫描电镜 (Philips XL30 FEG) 观察试样表面和横断面形貌。

1.3 XPS 分析

X 射线光电子能谱 (XPS) 仪为 VG Scientific ESCALAB 5, 以单色 Al K α (1486.6 eV)为 X 射线源, 操作电压 14 kV, 功率 250 W。为了去除 Zr 膜表面污染层, 事先用 Ar $^+$ 离子轰击, 去除大约 20 nm 厚的表面层。首先对膜表面进行光谱扫描分析表面元素组成。然后记录 Zr3d 和 O1s 的高分辨 XPS 光谱。扣除本底后, 采用 XPSPEAK4.1 软件对获得的高分辨光谱进行分峰处理。

2 试验结果

2.1 Zr膜表面与横断面形貌

图 1a 为 NiTi SMA 电化学抛光后的表面 SEM 照片。基底平整, 原始划痕已经消失, 基底表面有少量白色亮点, 经能谱 (EDX) 分析为 NiTi SMA 的第二相 Ti $_2$ Ni 析出。图 1b 为制备 Zr 膜后试样表面的 SEM 照片。可以看出, 试样表面较为平整, 由 100 nm 左右致密的细小颗粒组成, 没有空洞等疏松缺陷, 但局部有少量尺寸较大的颗粒团。图 1c 为 Zr 膜的横断面 SEM 照片。可以看出, 薄膜与基底结合紧密, 呈现典型的纤维状生长组织, 这实际上是原子扩散能力有限, 大量晶粒竞先外延生长的结果, 它是由晶粒边界包围下的相互平行生长的较为致密的纤维状组织组成; 同时还可以看出, 膜的厚度大约为 3.5 μ m, 可以算出, 在本实验的溅射工艺参数下, Zr 的溅射速率大约为 1 nm/s。

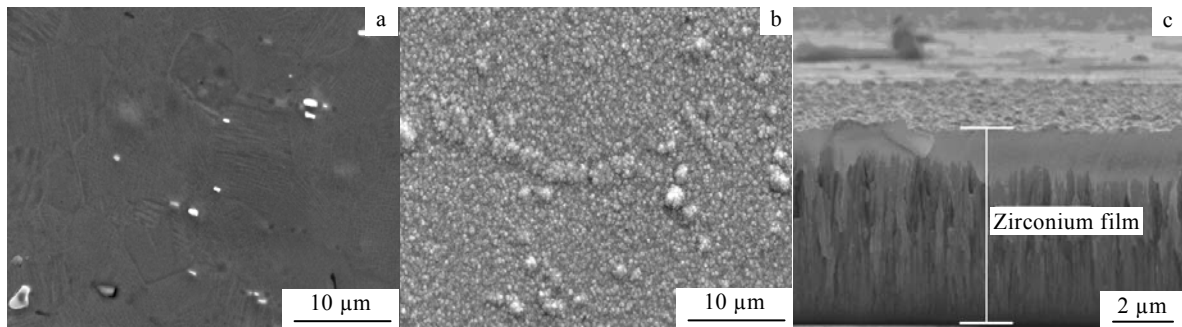


图1 试样的SEM照片

Fig.1 SEM images of the samples: (a) electrochemical-polished NiTi substrate; (b) surface of Zr film; and (c) cross section of Zr film

2.2 Zr膜相组成

图2是Zr靶材及Zr膜试样表面的XRD图谱。可以发现, (002)是Zr膜生长的择优取向也是块体Zr靶材的择优取向; 膜中出现ZrO $_2$ (120)的特征峰, 是由于Zr

具有强烈的吸气特性, 它常用作真空除气剂。ZrO $_2$ 是生物相容性极好的生物惰性陶瓷材料, 有很好的耐蚀性、耐磨性、高强度, 并且韧性是陶瓷材料中最高的, 可对Zr膜起到强化作用。由NiTi SMA的特征峰可以看出, 除金属间化合物B2基底相外, 没有发现Ni的氧化物或自由Ni。此外, Zr膜的各个特征峰与块体Zr靶材的特征峰一致, 说明它们的晶体结构相同, 制备的Zr膜的结晶度接近其块体Zr靶材。

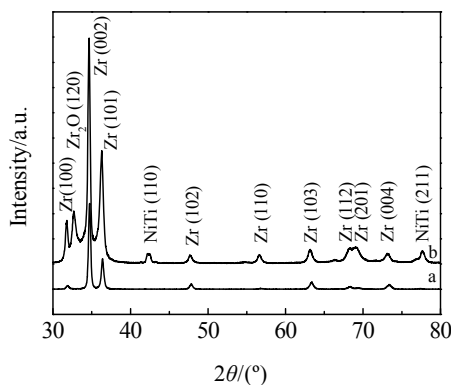


图2 Zr靶材(a)和Zr膜试样(b)的XRD图谱

Fig.2 XRD spectra of Zr target (a) and the sample with Zr film (b)

2.3 Zr膜元素组成与化学价态

经XPS对Zr膜表面20 nm深处分析可知 (图3): 膜中Zr含量为86.89%, O含量为13.11%。由图3也可以看出, Zr膜中只含Zr和O 2种元素。

图4为Zr膜中O1s的XPS高分辨图谱。其结合能为531.5 eV, 对其进行分峰处理得到2个不同状态的O存在形式。如图中Metal oxide指ZrO $_2$ 中的O, 它的出现是因为Zr膜在250 $^\circ$ C沉积过程中, 吸入了溅射室内的残余O。H $_2$ O为空气中的吸附水。

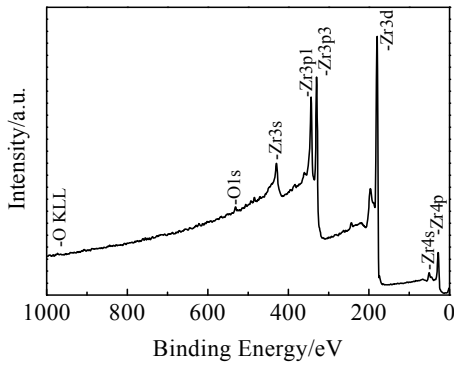


图3 Zr膜的XPS成分全谱图

Fig.3 XPS survey spectrum of the Zr film

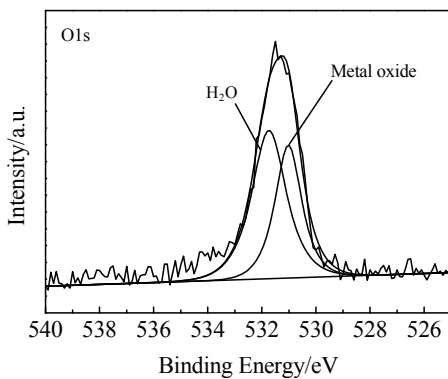


图4 Zr膜中O元素XPS化学价态

Fig.4 Chemical XPS states of oxygen in the Zr film

图5为膜中Zr3d的XPS高分辨图谱。Zr3d自旋轨道分裂为Zr3d5/2和Zr3d3/2，能量分别为179.1和181.5 eV。对其进行分峰处理得到Zr和生物惰性ZrO₂陶瓷中的Zr⁴⁺。其中Zr占绝大部分，只含少量的Zr⁴⁺，与前面的分析结果一致。

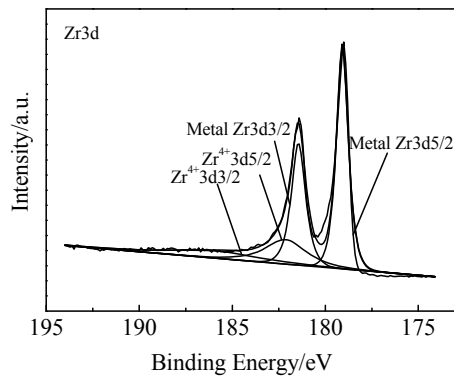


图5 改性试样表面 Zr 元素的 XPS 化学价态

Fig.5 Chemical XPS states of Zr on the surface of the modified sample

3 机理讨论

磁控溅射系统在真空室充入0.5 Pa惰性气体 (Ar) 作为放电载体，阴极Zr靶材下放置强力磁铁，在高压作用下Ar原子电离为Ar⁺离子和电子，产生等离子辉光放电。高能电子并不直接飞向阳极，而是在正交电磁场作用下来回振荡运动，在运动中不断与Ar原子发生碰撞，使Ar原子的电离提高好几个数量级而其本身变为低能电子，最终沿磁力线漂移至阴极附近而被吸收，避免了对基底的强烈轰击。Ar⁺离子在高压电场加速作用下轰击阴极Zr靶材表面，使其表面Zr原子获得足够的能量克服表面束缚能，以一定的能量进入真空室并沉积到底层表面。

为了进一步提高膜的纯度、致密度，改善膜组织结构和性能，本实验在基底上施加适当的偏压 (-50 V)。适当的偏压可以使一部分离子飞向基底，使吸附气体解吸附，同时提高膜原子的扩散和成膜能力。

文献[13]给出杂质含量随溅射物质沉积速率和真空度的变化规律：沉积物中杂质的含量与残余气体的压强成正比，与薄膜的沉积速度成反比，并给出计算公式。在计算中，假设运动至基底处的O原子均会被沉积在膜中，本实验的Zr膜沉积速率为1 nm/s，残余O气体压强为10⁻⁴次方量级，可理论计算到膜中O元素含量为8%左右，本实验的测得值和理论计算值相符。

在膜的沉积过程中，入射的气相Zr原子首先被基底或膜表面所吸附，若这些Zr原子有足够的能量，它们将在基底或膜表面进行扩散运动，除了可能脱离吸附的Zr原子外，大多数被吸附Zr原子将到达生长中的膜表面的某些低能位置。在膜沉积过程中，如果基体温度许可，Zr原子也可能经历一定的体扩散过程。因而原子的沉积过程包含了3个过程：即气相原子的沉积或吸附；表面扩散及体扩散。由于这些过程均受到过程激活能控制，因此膜组织结构的形成将与沉积时的基底相对温度（基底温度T_s与膜物质熔点T_m的比值）及原子自身的能量密切相关。溅射气压直接影响入射在基底表面的粒子能量，即气压越高，入射到底层上的粒子受到碰撞越频繁，粒子能量越低^[13]。

本实验的工作气压为0.5 Pa，基底相对温度为0.135，根据文献[13]的分类方法，本实验所制备的Zr膜属于晶带T型。晶带T型组织沉积过程中临界尺寸很小，但原子有一定的扩散能力，组织保持了细小的纤维状特征，晶界边界明显较为致密，机械强度高，没有空洞和锥状形态。

4 结 论

1) 用直流平衡磁控溅射法在NiTi SMA表面成功制备质量优良的Zr膜,膜组织结构致密,与基底结合良好,表面平整。

2) Zr膜的晶体结构和其块体Zr靶材一致,膜中出现了少量生物惰性ZrO₂陶瓷相;Zr膜具有晶带T型结构,组织保持细小致密的纤维状特征,没有空洞和锥状形态。

参考文献 References

- [1] Duerig T, Pelton A, Stockel D. *Materials Science and Engineering*[J], 1999, A273~275: 149
- [2] David A Armitage, Terry L Parker, David M Grant. *Journal of Biomedical Materials Research*[J], 2003, 66A: 129
- [3] Ren Yibin(任伊宾), Yang Ke(杨柯), Liang Yong(梁勇). *Journal of Biomedical Engineering*(生物医学工程学杂志)[J], 2005, 22(5): 1067
- [4] Huang Nan *et al. Biomaterials*[J], 1998(19): 771
- [5] Zhou Jun(周俊), Chu Chenglin(储成林), Zhong Zhiyuan(钟志源). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(6): 994
- [6] Hu Tao(胡涛), Chu Chenglin(储成林), Sun Weibin(孙卫斌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(6): 1074
- [7] Liu Jingxiao *et al. Thin Solid Films*[J], 2003, 429: 225
- [8] Chen M F, Yang X J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 173: 229
- [9] Cheng Y, Cai W *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 190: 428
- [10] Sonoda T *et al. Thin Solid Films*[J], 2004, 459: 212
- [11] Gu Hanqing(顾汉卿). *Biomaterials*(生物医学材料学)[M]. Tianjing: Tianjing Science Translation Press, 1993: 352
- [12] Hollstein F, Kitta D, Louda P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 142~144: 1063
- [13] Tan Weizhong(唐伟忠). *Preparation Theory, Technic and Application of Thin Film Material*(薄膜材料制备原理、技术及应用)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1998: 232

Preparation of Zirconium Film on NiTi Shape Memory Alloy Surface by Magnetron Sputtering and Investigation of Its Structure

Ji Honglin¹, Chu Chenglin¹, Wang Rumang¹, Zhang Xuhai¹, Zhang Wenyan¹, Dong Yinsheng¹,
Guo Chao¹, Sheng Xiaobo¹, Lin Pinghua¹, Paul K. Chu²

(1. Southeast University, Nanjing 211189, China)

(2. City University of Hongkong, Hongkong, China)

Abstract: Pure Zr metal film was deposited on the surface of NiTi shape memory alloy by balanced magnetron DC sputtering and the microstructure of the Zr film was investigated by SEM, XRD and XPS methods. It is found that the Zr film has the T-type crystal band structure with a fine and dense fibre character. There are no pores and prick form. The film has good combination with NiTi substrate and a flatness surface. The crystal structure of the film is identical with its bulk Zr target except for a little bioinert ZrO₂ phase. Finally the depositing mechanism of the Zr film by magnetron sputtering is discussed.

Key words: NiTi shape memory alloy (NiTi SMA); magnetron sputtering; Zr; film; surface modification

Biography: Ji Honglin, Candidate for Master, Department of Material Science & Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, P. R. China, Tel: 0086-25-52090683, Email: jihlseu@126.com