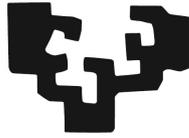


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

**Fabricación y caracterización a escala micro y nano
métrica de la SMA de Cu-Al-Ni para su aplicación
en “*MicroElectroMechanical Systems*” (MEMS)**

Tesis presentada por:

José Fernando Gómez Cortés

Para optar al título de Doctor en Ciencias

Bajo la dirección de los Doctores:

José Maria San Juan y María Luisa Nó

Facultad de Ciencia y Tecnología
Departamento de Física de la Materia Condensada

Leioa, Marzo de 2017

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a los directores de esta tesis, Dr. **Jose Maria San Juan** y Dra. **María Luisa Nó**, gracias a su visión y gestión en la investigación esta tesis es una realidad. Gracias por la oportunidad que me dieron para desarrollar este trabajo de investigación bajo su orientación y asesoría. Agradezco a todos los integrantes del Grupo de Investigación en Metalurgia Física (GIMF) por su apoyo y acompañamiento. Gracias a Iñaki López-Ferreño por la fabricación y caracterización de las aleaciones cuaternarias de Cu-Al-Ni-Ga. Agradezco a los departamentos de Física de la Materia Condensada y Física Aplicada II, y en general, a la Universidad del País Vasco por su acogida durante estos últimos cinco años.

Quiero expresar mi gratitud en este trabajo a la profesora Liliana Tirado Mejía de la Universidad del Quindío (Colombia), gracias a su apoyo, enseñanza y buen consejo decidí emprender mi formación doctoral. Igualmente quiero expresar mi más profunda gratitud hacia mis padres y a mi familia; a ellos gracias totales.

Agradezco al Ministerio de Economía, Industria y Comercio Español (MINECO) por la beca para la Formación de Personal Investigador (FPI, BES-2010-037946) que me fue otorgada, así mismo, a la financiación del proyecto asociado a la beca, MAT2009-12492. Igualmente agradezco la financiación recibida por parte del proyecto CONSOLIDER-INGENIO 2010 CSD2009-00013 del MINECO, así como la de los Grupos Consolidados IT-10-310 y proyecto ETORTEK-ACTIMAT de, los Departamentos de Educación y de Industria del Gobierno Vasco, respectivamente.

Finalmente quiero agradecer de forma general a todas las personas que, de una u otra forma, han contribuido a mi formación personal en el campo académico y humano.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOSI

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO 2.

MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES..... 9

2.1 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA (SMAS)..... 11

2.1.1 Comportamiento Termomecánico de las SMA..... 13

2.1.2 Introducción a la SMA de Cu-Al-Ni.....27

2.2 PELÍCULAS DELGADAS DE SMAS..... 33

2.2.1 Fabricación de películas de SMAS..... 33

2.2.2 Efecto del Espesor.....35

2.2.3 Caracterización Funcional.....37

2.2.4 Películas de Cu-Al-Ni.....38

2.3 ENSAYOS MECÁNICOS A ESCALA NANOMÉTRICA EN SMAS..... 39

2.3.1 Ensayos de nano-compresión y el efecto del tamaño..... 39

2.3.2 Influencia del FIB sobre la caracterización mecánica 42

CAPÍTULO 3.

TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES 45

3.1 TÉCNICAS DE FABRICACIÓN Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS..... 47

3.1.1 Evaporación por Bombardeo de Electrones (e-Beam Evaporation)..... 47

3.1.2 Bombardeo Iónico Focalizado (FIB) 48

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 55

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)..... 55

3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)..... 57

3.2.3 Nano-Indentación Instrumentada 60

3.2.4 Pico- Indentación in situ-SEM 64

3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA LOS ENSAYOS DE NANO-COMPRESIÓN 65

3.3.1 Tallado de los pilares 65

3.3.2 Ensayos de nano-compresión 67

CAPÍTULO 4.

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DELGADAS DE CU-AL-NI.....73

4.1 FABRICACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	75
4.1.1 Crecimiento de las Multicapas.....	75
4.1.2 Aleado de las Multicapas (Tratamiento Térmico).....	78
4.1.3 Preparación de las Muestras para su Caracterización: Encapsulado, Lijado, Pulido y Decapado Iónico.....	79
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	80
4.2.1 Microestructura de las Multicapas.....	80
4.2.2 Microestructura Post-Tratamiento Térmico.....	82
4.2.3 Composición: Micro-Análisis de Rayos X (EDX).....	87
4.2.4 Identificación de Fases por EBSD y difracción de electrones en TEM.....	91
4.2.5 Ensayo de calentamiento in situ-TEM.....	102
4.3 CONCLUSIONES.....	110

CAPÍTULO 5.

ENSAYOS MECÁNICOS A ESCALA NANOMÉTRICA SOBRE MICRO- Y NANO-PILARES DE CU-AL-NI.....113

5.1 INTRODUCCIÓN.....	115
5.1.1 Presentación general del monocristal de Cu-Al-Ni.....	115
5.1.2 Tratamiento de los datos de nano-compresión.....	117
5.1.3 Reproducibilidad de la tensión crítica σ_c en micro-pilares.....	120
5.2 EFECTO DEL TAMAÑO SOBRE LA SUPERELASTICIDAD.....	123
5.2.1 La superelasticidad a escala micrométrica.....	124
5.2.2 Efecto del tamaño sobre la superelasticidad a escala nanométrica.....	128
5.2.3 Modelo elástico y atómico para el efecto del tamaño sobre la superelasticidad.....	142
5.3 EVALUACIÓN DE LA SUPERELASTICIDAD EN FUNCIÓN DEL CICLADO Y SU REPRODUCIBILIDAD EN TIEMPO.....	146
5.3.1 Superelasticidad en función del ciclado.....	149
5.3.2 Reproducibilidad superelástica durante el ciclado y el tiempo.....	157

5.4 EVALUACIÓN DE LA SUPERELASTICIDAD EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA Y LA AMPLITUD.	165
5.4.1 Superelasticidad en función de la frecuencia	165
5.4.2 Superelasticidad en función de la amplitud de deformación	172
5.5 ENSAYOS <i>IN SITU</i> -SEM	177
5.6 CONCLUSIONES.....	182
CONCLUSIONES GENERALES	185
ANEXO 1.	189
ANEXO 2.	195
ANEXO 3.	201
REFERENCIAS	203

Capítulo 1.

Introducción

En 1959 Richard Feynman (Nobel en Física 1965) enunciaba, de forma convincente y retadora, la posibilidad de manipular y explotar tecnológicamente la materia a muy pequeña escala [1].

“I want to build a billion tiny factories, models of each other, which are manufacturing simultaneously. . . The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of maneuvering things atom by atom. It is not an attempt to violate any laws; it is something, in principle, that can be done; but in practice, it has not been done because we are too big”.

En 1965 el concepto de miniaturización ya era una tendencia de desarrollo vinculada a la industria microelectrónica por medio de la conocida ley de Moore [2]. Hoy en día es evidente que estos postulados trascendieron, impactando significativamente los procesos de investigación, innovación y desarrollo tecnológico [3]; generando un nuevo concepto, la nanotecnología. Literalmente este concepto hace referencia a cualquier tecnología que desde el punto de vista de la escala nanométrica realice una actividad que tenga un impacto funcional en la vida real, involucrando la producción y aplicación de sistemas físicos, químicos y biológicos [4].

La construcción del andamiaje científico y tecnológico para la miniaturización de los dispositivos dio lugar al desarrollo de los sistemas microelectromecánicos, más conocidos como MEMS, por sus siglas en inglés, *MicroElectroMechanical Systems* (también conocidos como MST *MicroSystems Technology*). Los MEMS son dispositivos que integran componentes de funcionalidad mecánica (palancas, resortes, membranas deformables, estructuras vibrantes, etc.) y eléctrica (resistores, capacitores, inductores, etc.), con dimensiones características que van desde el orden milimétrico hasta el nanométrico [4, 5]. Estos dispositivos presentan una capacidad de transducción de alta sensibilidad que ha sido utilizada para el desarrollo de nuevos sensores y actuadores, como por ejemplo, los giroscopios y acelerómetros que hoy en día, de manera desapercibida, forman parte de la vida cotidiana al estar presentes en vehículos,

teléfonos móviles y tabletas. No obstante, el potencial de aplicación de los MEMS es mucho mas amplio y esta en una creciente evolución, permeando todos los campos de la ciencia y la ingeniería. En la Tabla 1.1 se listan algunas aplicaciones que existen hoy en día para los MEMS [5].

Tabla 1.1 Ejemplos donde hoy en día se utilizan tecnológicamente los aplicaciones existentes [5].

Campo de aplicación	Dispositivo MEMS	Aplicaciones
Automotriz	Acelerómetros, giroscopios, sensores de presión, de flujo y de temperatura.	Bolsas de aire (<i>Air bag</i>); Control dinámico del vehículo; inyección de combustible; control de aire en los neumáticos; detección de humedad en el aceite; control de vibraciones; control del aire acondicionado (HVAC); sensores para el sistema de frenos (ABS)
Aeronáutica civil y militar	Acelerómetros, giroscopios, barómetros, microactuadores, sensores de presión, de químicos, biochips (lab-on chip), RF MEMS.	Navegación inercial; imágenes en infrarrojo; control del flujo sobre la alas del avión; control de altitud; control de motores; detección de armas bioquímicas; comunicaciones; municiones inteligentes.
Tecnologías informáticas	Acelerómetros, sensores ópticos, cabezas de unidad de disco (sistema de micro control), microboquillas de inyección en impresoras, micropantallas (espejos)	Palancas de mando (<i>joystick</i>); estabilización de discos y de cámara; almacenamiento de datos; proyección de videos; ratón del ordenador; impresión de alta definición.
Biomedicina	Micrófonos y altavoces microscópicos, electrodos de estimulación, microinyectores, sistemas de liberación controlada de fármacos, sensores de presión	Ayudas auditivas; implante coclear; estimuladores de nervios; dispositivos de liberación controlada de insulina, hormonas y otros fármacos; inyección de fármacos; pastillas “inteligentes”; parches activos; sensores de presión de sangre y otros fluidos corporales.
Procesos de control y automatización	Sensores de presión, aceleración, ángulo, temperatura y flujo, actuadores mecánicos, microbombas, sensores magnéticos de gases y biosensores.	Control de calidad en la industria de la alimentación y manufactura; sistemas de automatización de manufactura; administración y control de seguridad laboral.
Telecomunicaciones	Filtros y capacitores sintonizables, conectores a fuentes y detectores ópticos.	Atenuadores ópticos de señal; control óptico de comunicaciones; alineación de fibras ópticas a fuentes de laser sintonizables; cambio de canales de comunicación.
Medioambiente	Sensores de presión, aceleración y flujo, biochips, sensores de partículas, sensores de iones.	Detección de vibraciones sísmicas; control de polución; monitoreo del clima y calidad del aire.
Ciencia e instrumentación	Sensores propiedades físicas, químicas y bilógicas, biochips actuadores, lab-on-chip, microespectrómetros.	Nueva investigación científica, tal como estudios en ADN, proteínas, células, propiedades físicas a escala nanométrica, reacciones químicas, entre otros.
Consumo y hogar	Sensores de presión, aceleración, flujo, dureza, humedad, temperatura, proyectores	Maquinas lavadoras, control automático de confort en recintos; televisiones; teléfonos móviles, robots, entre otros

Conceptualmente los MEMS, y sus derivados nanométricos los NEMS (*NanoElectroMechanical Systems*), están llamados a ser protagonistas de una nueva revolución tecnológica, donde es necesario dotar a los sistemas de capacidades sensoriales que les permita comunicarse entre ellos e interactuar con el medio para actuar de forma coordinada e “inteligente”. La revolución industrial 4.0, y el internet de las cosas ("*Internet of Things*" (IoT)), son los nuevos conceptos que hacen referencia a este marco de desarrollo tecnológico que ya se ha iniciado [6, 7, 8]. En la Figura 1.1 se presenta una ilustración donde se indican los diferentes MEMS que se han desarrollado para imitar las capacidades sensoriales humanas y otras funciones. Bajo esta perspectiva se prevé un incremento significativo en la demanda comercial de MEMS [9, 10, 11], así como también un mayor interés en la investigación y desarrollo de nuevos dispositivos de este tipo.



Figura 1.1 Ilustración que muestra los diferentes MEMS que se han desarrollado para imitar los sentidos de percepción humana y más. Tomado y adaptado de [12]

El desarrollo de los MEMS ha estado vinculado a los materiales semiconductores (principalmente silicio) y a las técnicas de fabricación planar de la industria de la microelectrónica, de forma que se ha visto facilitada su integración a los circuitos y procesadores electrónicos, condición necesaria para poder otorgar “inteligencia” o capacidad de retroalimentación a los sistemas que contengan uno, o múltiples MEMS. No obstante, para continuar generando innovación a partir del concepto de

miniaturización de los sistemas mecánicos es necesario explorar otras técnicas de fabricación, así como también otros materiales [13].

Las aleaciones con memoria de forma, SMAs, por sus siglas en inglés, *Shape Memory Alloys*, son una familia de materiales metálicos que exhiben un comportamiento termomecánico excepcional, que desde el punto de vista de la ingeniería de los MEMS representa un enorme potencial de explotación, ya que estos materiales pueden desarrollar una alta capacidad de trabajo por unidad de volumen, generando desplazamientos significativos sin necesidad de engranajes o complejos sistemas de tracción. La densidad de trabajo por unidad de volumen que pueden suministrar las SMAs es la más alta entre los diferentes materiales activos ($1 \times 10^7 \text{ J/m}^3$) [14, 15]. Estas cualidades, sumadas a las propiedades físicas típicas de un metal (ej. alta conductividad eléctrica y térmica), favorecen la miniaturización de los sistemas mecánicos, abriendo una ventana de posibilidades para el desarrollo de nuevos MEMS que puedan cubrir la creciente demanda de sensores y actuadores sofisticados. En este sentido, durante las últimas dos décadas la investigación y desarrollo sobre las SMAs se ha llevado al campo de los sistemas micro y nanoscópicos, donde los esfuerzos se han visto centrados principalmente en la obtención y caracterización de películas delgadas, de manera que se pueda compaginar la producción de estos nuevos sistemas materiales con las tecnologías de fabricación planar utilizadas en la industria microelectrónica. Al respecto, se han logrado avances significativos, especialmente con relación a la SMA de TiNi y algunas de sus derivadas ternarias (TiNiFe, TiNiCu, y TiNiPd). En la literatura especializada ya se puede encontrar un amplio número de artículos que registran la fabricación de películas de TiNi obtenidas en su gran mayoría por medio de técnicas de pulverización catódica. En estos trabajos se describen los principales parámetros de fabricación que afectan la calidad de las películas, así como también los procedimientos de caracterización y obtención de algunos prototipos de MEMS. En la referencia [16] se puede encontrar una amplia revisión de los trabajos realizados al respecto.

Como alternativa a los sistemas bidimensionales (películas delgadas), en años recientes se ha abierto otro frente de investigación que también está orientado a la incorporación de las SMAs a la ingeniería de los MEMS. Este consiste en fabricar y caracterizar estructuras tridimensionales a escala micrométrica y nanométrica. Esta metodología, que se deriva de un trabajo pionero realizado en plasticidad de metales

[17], se fundamenta, básicamente, en tallar pilares de dimensiones micrométricas o nanométricas sobre la superficie de una muestra masiva. Este procedimiento de tallado se realiza utilizando la técnica de bombardeo iónico focalizado FIB, por sus siglas en inglés, *Focused Ion Beam*. Los pilares o estructuras tridimensionales así obtenidas pueden ser caracterizadas mecánicamente utilizando novedosas técnicas de nanoindentación instrumentada, que de hecho, es importante resaltar que la alta sensibilidad y precisión de estas técnicas de caracterización mecánica se deben al uso de transductores tipo MEMS. Al igual que en el caso de las películas delgadas, esta metodología también se desarrolló inicialmente sobre la SMA de TiNi, dado que esta aleación y sus derivadas son las que lideran el mercado de las SMAs, cubriendo aplicaciones que están por debajo de los 100 °C [18].

En el año 2007, Frick *et al.* publicaron un estudio de ensayos de nano-compresión sobre pilares de TiNi donde describían que la superelasticidad, una de las propiedades más notables de las SMAs, se perdía de forma progresiva al reducir el diámetro de los pilares desde 2 μm a 200 nm [19], lo cual generaba un panorama desalentador para la posible integración de estos materiales en la ingeniería de los MEMS. No obstante, este panorama cambió a lo largo de los siguientes dos años, cuando el grupo de investigación en metalurgia física (GIMF) de la Universidad del País Vasco publicaba dos estudios donde se evidenciaba que las propiedades termomecánicas excepcionales que caracterizan a una SMA siguen estando presentes sin detrimento significativo en pilares de dimensiones nanométricas [20, 21]. En particular, estos trabajos se realizaron sobre micro- y nano-pilares de la SMA de Cu-Al-Ni, aleación sobre la cual el GIMF ya presentaba una amplia y reconocida experiencia en su estudio. Una característica importante de esta aleación ternaria, a diferencia del TiNi, es que ofrece la posibilidad de desarrollar aplicaciones tecnológicas a temperaturas de hasta 200 °C [22].

Considerando que el GIMF ha sido un grupo de investigación pionero en los estudios de caracterización mecánica de las SMAs a escala nanométrica, obteniendo resultados prometedores para la posible implementación de estos materiales en la ingeniería de los MEMS, se propone el desarrollo de la presente tesis doctoral para dar continuidad al desarrollo de esta investigación, al mismo tiempo que se consolida en la Universidad del País Vasco una línea de investigación orientada a la fabricación y caracterización mecánica de sistemas materiales a escala micro y nanométrica.

En este trabajo de fabricación y caracterización a escala micro y nanométrica de la SMA de Cu-Al-Ni para su implementación en "*Micro ElectroMechanical Systems*" (MEMS) se han desarrollado las dos aproximaciones metodológicas mencionadas, la primera por medio de un estudio de fabricación y caracterización microestructural de películas delgadas de Cu-Al-Ni, y la segunda por medio de un estudio de ensayos mecánicos a escala nanométrica sobre micro- y nano-pilares de Cu-Al-Ni. El objetivo general de estos dos estudios es aportar nueva información que permita, desde el punto de vista de la ciencia básica, comprender mejor el comportamiento de las SMAs a escala micro y nanométrica. Así mismo, se ha intentado obtener información metodológica en cuanto a fabricación y caracterización, que junto a los respectivos análisis de resultados constituyan un aporte significativo para la ingeniería de los MEMS y demás sistemas materiales híbridos.

Los objetivos específicos en cuanto al estudio de películas delgadas se listan a continuación:

- Fabricar dos sistemas de multicapas elementales de Cu, Al y Ni por medio de la técnica de evaporación por bombardeo electrónico (*e-beam evaporation*) sobre sustratos de Si/SiO₂ y Si/Si₃N₄
- Inducir la difusión en estado sólido en los dos sistemas de multicapas para obtener la SMA de Cu-Al-Ni bajo dos diferentes composición en un formato de película delgada.
- Evaluar las diferentes influencias que puedan tener los sustratos de Si/SiO₂ y Si/Si₃N₄ durante el proceso de aleado de la multicapas.
- Caracterizar por medio de técnicas de microscopía electrónica la composición, microestructura y fases presentes en las películas de la SMA de Cu-Al-Ni.
- Realizar ensayos de calentamiento *in situ*-TEM para evaluar microestructuralmente el comportamiento térmico de las películas de la SMA de Cu-Al-Ni.

Los objetivos específicos en cuanto al estudio de los ensayos mecánicos a escala nanométrica se listan a continuación:

- Fabricar sobre la superficie de monocristales de Cu-Al-Ni pilares de sección circular y cuadrada de diferentes tamaños, en el rango micrométrico y nanométrico, utilizando la técnica de bombardeo iónico focalizado (FIB).

- Evaluar la posible influencia que pueda tener el Ga sobre las propiedades termomecánicas de la SMA de Cu-Al-Ni.
- Evaluar por medio de ensayos de nano-compresión la influencia que puede tener el tamaño de los pilares sobre el comportamiento superelástico de la SMA de Cu-Al-Ni.
- Evaluar por medio de ensayos de nano-compresión el comportamiento superelástico en función del ciclado y su reproducibilidad en el tiempo.
- Evaluar por medio de ensayos de nano-compresión la respuesta superelástica en función de la frecuencia de ciclado y de la amplitud de deformación.
- Realizar ensayos mecánicos de nano-compresión y flexión *in situ*-SEM.

En conjunto, este informe de investigación doctoral está compuesto por cinco capítulos, contando como primer capítulo la presente introducción. En el capítulo 2 se presenta el marco teórico y los antecedentes que justifican y dan pertinencia al trabajo desarrollado. En el capítulo 3 se describen las técnicas y metodologías experimentales utilizadas. En el capítulo 4 se presenta el estudio de fabricación y caracterización microestructural de películas delgadas de Cu-Al-Ni. En el capítulo 5 se presenta el estudio de ensayos mecánicos a escala nanométrica sobre micro- y nano-pilares de Cu-Al-Ni. En la parte final de este informe se encuentra un sumario de conclusiones generales y tres documentos anexos que corresponden a estudios complementarios que se realizaron en paralelo durante el desarrollo de la tesis. Las referencias bibliográficas se encuentran al final de la memoria.

Capítulo 2.

Marco Teórico y Antecedentes

En este capítulo se presentan los conceptos teóricos y el sumario de antecedentes experimentales necesarios para entender y justificar los procedimientos, resultados y conclusiones que surgen de este trabajo de investigación. En primer lugar se hace una exposición general de las aleaciones con memoria de forma (SMAs) donde se definen sus principales características y propiedades, dando al final de esta parte una breve exposición de los aspectos generales de la SMA de Cu-Al-Ni.

En segundo lugar se presenta un compendio de los antecedentes experimentales relacionados con la fabricación y caracterización de la SMA de Cu-Al-Ni en formato de película delgada. Finalmente se revisan los antecedentes sobre los ensayos mecánicos realizados a escala nanométrica sobre este tipo de materiales, en particular, los ensayos de nano-compresión que se realizan por medio de la técnica de nanoindentación instrumentada sobre pilares tallados por bombardeo iónico focalizado FIB.

2.1 Aleaciones con Memoria de Forma (SMAs)

Las aleaciones con memoria de forma, SMAs por sus siglas en inglés: *Shape Memory Alloys*, son un grupo de materiales metálicos que pueden recuperar una forma o aspecto geométrico específico después de haber sufrido una deformación mecánica evidente. Esta capacidad de recuperación hace referencia a dos efectos, el efecto de memoria de forma (EMF), y el efecto superelástico (ES). El EMF se induce por la estimulación térmica y tiene la capacidad de realizar un trabajo mecánico considerable durante el proceso de recuperación de su forma original. A este comportamiento de memoria simple se le suma una variante que se conoce como el efecto de memoria doble (EMD), donde la SMA puede conmutar entre dos formas geométricas por medio del calentamiento y el enfriamiento (forma A en frío ↔ forma B en caliente). El EMD tiene lugar bajo la ausencia de tensiones o campos mecánicos externos, lo cual impide que este sea utilizado para realizar un trabajo mecánico importante durante la conmutación entre las dos formas.

El ES se induce por la estimulación mecánica de una SMA, exhibiendo la capacidad de recuperar largas deformaciones bajo un ciclo de carga y descarga mecánica; hasta un 10 % de deformación o más. Este comportamiento se define como superelasticidad por que generalmente los materiales metálicos no superan el 1 % de deformación elástica [23]. Adicional al efecto superelástico, las SMAs exhiben un comportamiento que se conoce como el efecto de goma, RLE por sus siglas en inglés: *Rubber-Like Effect*. Aunque este efecto no permite recuperar deformaciones tan extensas como en la superelasticidad, igualmente representa un comportamiento exótico en cuanto a los materiales metálicos se refiere. Ambos efectos son catalogados como un comportamiento pseudoelástico, que surge de dos fenomenologías físicas diferentes, tal como se vera más adelante.

La primer reseña de un efecto mecánico asociado a este tipo de materiales aparece en 1932 cuando Ölander [24] reporta en una aleación de Au-Cd un comportamiento que define como efecto de goma. Posteriormente en 1938 y 1949 se publican estudios sobre el comportamiento termoelástico y la transformación martensítica en aleaciones de Cu-Zn y Cu-Sn [25, 26]. En 1951 Chang y Read [27] introducen el concepto de memoria de forma (“*shape recovery*”) para describir y explicar el comportamiento termoelástico de

la aleación Au_{47.5}Cd. Este comportamiento fue observado y estudiado más adelante en aleaciones de In-Tl (1953) [28], Cu-Zn (1956) [29, 30, 31] y Cu-Al-Ni (1957) [32]. El interés científico y tecnológico por las SMAs entra en auge en 1963 cuando Buehler *et al.* descubren accidentalmente la transformación martensítica termoelástica en una aleación de Ti-Ni [33, 34]. Este descubrimiento dio lugar a un manifiesto de propiedad intelectual sobre una serie de aleaciones de Ni-Ti [35] que reciben el nombre genérico de Nitinol, en honor a sus componentes químicos y al laboratorio donde fue descubierto (NiTi+NOL, *Naval Ordnance Laboratory*). Por sus notables propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión y biocompatibilidad, el Nitinol se convirtió rápidamente en la base de novedosos dispositivos tecnológicos con aplicación en el campo aeronáutico y biomédico [36]. Esta situación estimuló el desarrollo de estudios encaminados a dar un mayor entendimiento de las propiedades físicas que están asociadas a la transformación martensítica, así como también a explorar nuevas aleaciones y estructuras que permitieran extender el potencial tecnológico de estos materiales.

A lo largo de los últimos 70 años se han reportado numerosos y variados estudios relacionados con aleaciones que se ajustan al concepto de SMA [37], incluyendo las SMAs ferromagnéticas (FSMA: *Ferromagnetic Shape Memory Alloys* [38]). Dentro del amplio conjunto de SMAs que se han estudiado se destacan tres familias de aleaciones que representan una gran oportunidad tecnológica. Estas familias de aleaciones son las de base NiTi- (ej. NiTi-X, X=Cu, Pd, Fe, Nb, Ga, Co), las de base Cu- (ej. CuZn, CuZnAl, CuAlNi, CuAlBe, CuAlNiMn) y las de base Fe- (ej. FePt, FeMnSi, FePd) [37, 39].

Hoy en día la actividad científica y el desarrollo tecnológico en torno a las SMAs esta vigente y en progreso, sus adelantos cuentan con una exposición regular y exclusiva en al menos tres eventos de nivel internacional y son tema de interés en otros eventos de diversa índole. Los tres principales eventos internacionales que congregan el estudio de las SMAs son el *Shape Memory and Superelastic Technologies Conferences* (SMST), el *European Symposia on Martensitic Transformation* (ESOMAT), y el *International Conference on Martensitic Transformation* (ICOMAT). Es de resaltar que este último evento se realizó en el año 2014 en Bilbao (España) bajo la organización del GIMF [40, 41]. Así mismo, la editorial Springer publica una revista especializada en el

tema, la *Journal of Shape Memory and Superelasticity* [42], donde confluyen gran parte de los estudios relacionados con las SMAs.

Son entonces las SMAs son un grupo de materiales activos, de carácter funcional, que presentan un comportamiento termomecánico excepcional, de gran interés científico y tecnológico, cuyas principales características se describen a continuación.

2.1.1 Comportamiento Termomecánico de las SMA

El EMF y el ES son consecuencia de una transformación de fase cristalina que se denomina como transformación martensítica termoelástica (TMT) [43]. Esta es una transformación de fase cristalina reversible, displaciva (sin difusión de átomos) y de primer orden, donde la transición entre las dos fases solidas se da por medio de una deformación homogénea de la red cristalina mediante un mecanismo de cizalla que resulta del movimiento cooperativo de los átomos. La TMT ocurre entre una fase de alta temperatura (y alta simetría) conocida con el nombre de austenita, fase β o fase madre, y una fase de baja temperatura (y baja simetría) conocida con el nombre de martensita. El paso de austenita a martensita se denomina transformación directa y puede inducirse térmicamente de acuerdo a las temperaturas características M_s (*Martensita start*) y M_f (*Martensita finish*), donde M_f siempre es menor que M_s . Por otro lado, el paso de martensita a austenita se denomina transformación inversa, y térmicamente tiene asociadas las temperaturas características A_s (*Austenita start*) y A_f (*Austenita finish*), siendo A_s menor que A_f . Dichas temperaturas indican, respectivamente, el inicio y el final del proceso de formación de cada una de las fases. Estas temperaturas de transformación presentan una fuerte dependencia de la composición de la aleación. También pueden verse afectadas por la condición microestructural del material y las tensiones mecánicas externas [43].

La TMT también se puede inducir aplicando una carga mecánica sobre la fase austenita. En este caso son una serie de tensiones (σ) características las que marcan los diferentes estadios de la transformación. Siguiendo con la notación usada en las temperaturas características descritas en el párrafo anterior, las respectivas tensiones características son: σ_{M_s} y σ_{M_f} para la transformación directa, y σ_{A_s} y σ_{A_f} para la transformación inversa. Estas tensiones de transformación guardan una relación de

proporcionalidad directa con la temperatura del material que, como se verá mas adelante, esta dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron [43].

En la parte izquierda de la Figura 2.1 se presenta el esquema de un diagrama de fases austenita-martensita en el plano tensión-temperatura (dominio termo-mecánico). En este diagrama se representan las fases por medio de una red bidimensional y se indica por medio de flechas de doble sentido las dos rutas por las cuales es posible inducir la TMT. Esta rutas de transformación son: la activación térmica a tensión constante que esta relacionada con el EMF, y la activación mecánica a temperatura constante que esta relacionada con el ES. Sobre los ejes del gráfico se indican los respectivos parámetros de temperatura y tensión característicos que se mencionaron anteriormente. En la parte derecha de la figura en cuestión se presentan dos esquemas que ilustran la respuesta mecánica del material durante un ciclo de transformación inducido por (a) tensión, y por (b) temperatura. Las flechas en cada uno de estos ciclos indican, respectivamente, el sentido de carga→descarga mecánica y de calentamiento→enfriamiento. Se debe aclarar que estos esquemas son de carácter ilustrativo y no representa una fiel expresión del comportamiento real de una SMA. Como se muestra en los dos últimos esquemas (ciclos), la TMT se caracteriza por exhibir un comportamiento histerético al evaluar algunas de las propiedades físicas del material en función de la temperatura o de la tensión mecánica (histéresis térmica y mecánica) [44].

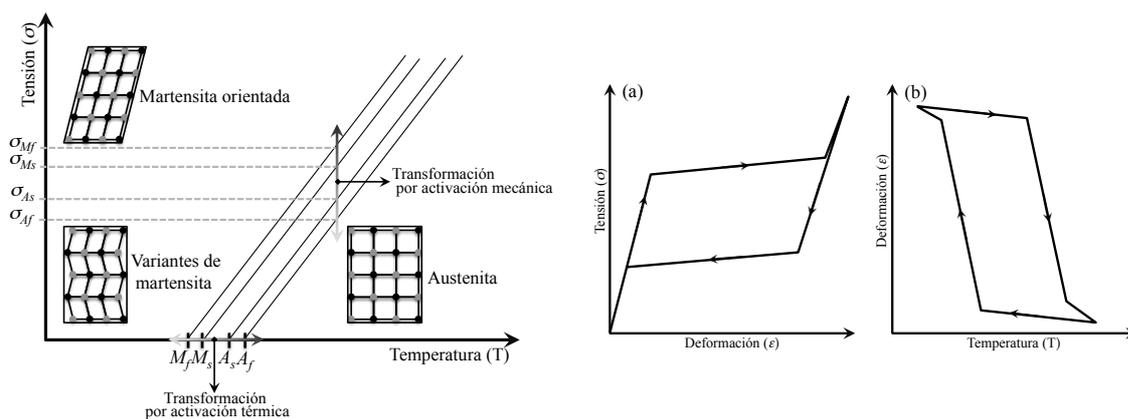


Figura 2.1 A la izquierda se presenta un esquema del diagrama de fases tensión-temperatura donde se indica la activación térmica y mecánica de la transformación martensítica termoelástica. A la derecha se presentan dos esquemas donde se ilustra el comportamiento histerético que se da durante un ciclo de la TMT inducida por (a) una tensión mecánica y (b) por estímulo térmico. Se debe declarar que estos esquemas son de carácter ilustrativo y no representa una fiel expresión del comportamiento real de una SMA.

La histéresis que se traza durante un ciclo de transformación da cuenta del consumo o inversión de energía que se da durante el proceso. La magnitud de esta energía disipada es proporcional al área del ciclo de histéresis y depende de varios factores, dentro de los cuales están la composición de la aleación, su microestructura y su historial termo-mecánico (tratamientos térmicos y/o mecánicos recibidos) [45].

Al ser la TMT una transformación de fase de primer orden, es posible observar la coexistencia de ambas fases bajo ciertos estados de equilibrio termodinámico. En dichas condiciones de equilibrio se observa una interfase clara que separa las dos fases y que se conoce como plano de hábitat. Otra característica que distingue a las transformaciones de primer orden es el cambio de entalpía (ΔH) durante el proceso de transformación, lo cual, en este caso, se traduce en una liberación de energía durante la transformación directa (proceso exotérmico, $-\Delta H$), y una absorción de energía durante la transformación inversa (proceso endotérmico, $+\Delta H$). Esta respuesta generalmente se estudia por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). En la Figura 2.2 se presenta un esquema del perfil característico de una medida de DSC realizada a una SMA durante un ciclo de calentamiento y enfriamiento. De estos perfiles calorimétricos se pueden extraer las temperatura de transformación características y cuantificar el respectivo cambio de entalpía ΔH [46]. La emisión y absorción de calor durante la TMT inducida por tensión mecánica genera un efecto calórico que se denomina como efecto elastocalórico. Este efecto por definición corresponde a un cambio de entropía ΔS en condición isotérmica, o a un cambio de temperatura ΔT en condición adiabática [47]. 48].

La estabilidad relativa de ambas fases se encuentra dada por el balance energético de las fuerzas que conducen la transformación, cuyos términos, en cuanto a la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG), se pueden expresar como [49]:

$$\Delta G = \Delta G_{quím} + \Delta G_{elast} + \Delta G_{fricc} \quad (2.1)$$

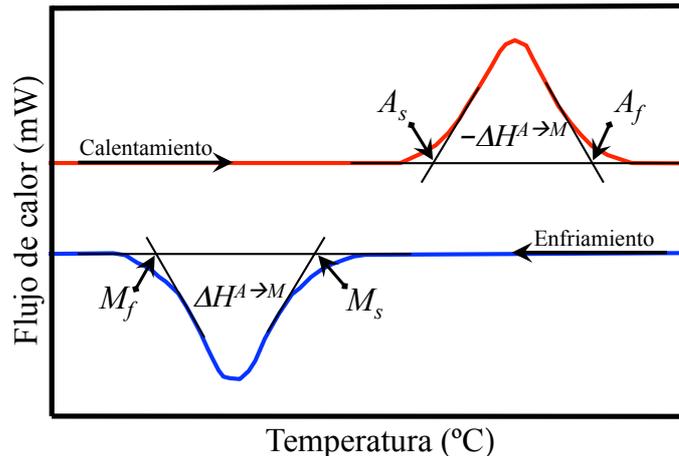


Figura 2.2 (a) Esquema de un perfil de medida de DSC tomado de una SMA durante un ciclo de enfriamiento-calentamiento.

El término ΔG_{quim} es la diferencia en energía libre que surge del cambio de estructura cristalina. El término ΔG_{elast} es una componente no química que contiene la contribución de la energía elástica propia de la reacomodación estructural (energía reversible o elástica). En cuanto al término ΔG_{fricc} , es la componente de energía que se disipa durante la evolución o desarrollo de la transformación (fricción interna). El término elástico contiene la componente de energía que se almacena en la interfase a consecuencia de la adaptación elástica del cambio de volumen y de forma que sufre la estructura cristalina, mientras que el término de fricción surge de la componente de energía que se invierte en el movimiento de las interfases y su interacción con los defectos cristalinos y barreras microestructurales presentes en el sistema. Esta última componente, al no ser reversible, es la responsable del comportamiento histerético que se observa durante un ciclo de la TMT [50]. En ausencia de estas dos componentes no químicas (ΔG_{elast} y ΔG_{fricc}), la TMT tendría lugar a partir de una temperatura de equilibrio T_0 , tal como se muestra en la Figura 2.3. En esta figura se representa el comportamiento de la energía libre de Gibbs de ambas fases en función de la temperatura, siendo el punto de intercepción de ambas funciones la temperatura de equilibrio (T_0). No obstante, para que la TMT tenga lugar de forma directa o inversa es necesario superar la barrera energética que imponen las componentes no químicas, lo que lleva a que el sistema requiera de un sub-enfriamiento en el caso de la transformación directa, y de un sobre-calentamiento en el caso de la transformación inversa. Dicha condición genera el desbalance en energía libre de Gibbs necesario para

que la transformación ocurra de forma espontánea en la dirección directa ($-\Delta G^{A \rightarrow M}$), o en la dirección inversa ($-\Delta G^{M \rightarrow A}$).

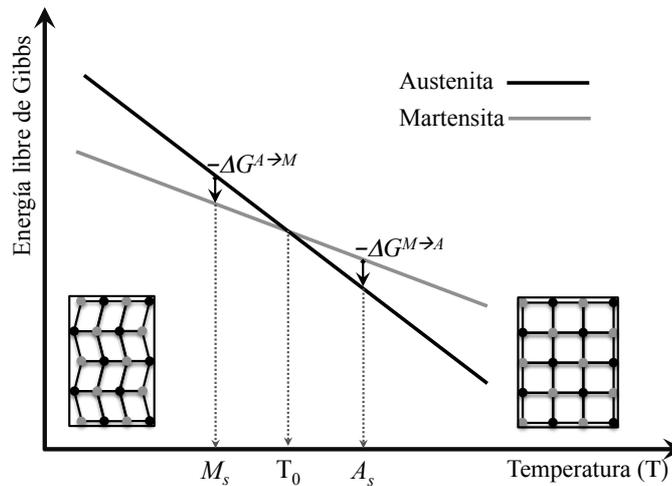


Figura 2.3 Esquema gráfico de la variación de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la fase austenita y la fase martensita.

Es de resaltar que ambos efectos, el ES y EMF, se pueden observar en una misma muestra de SMA, todo depende de la temperatura a la que se evalúe el material. En la Figura 2.4 se presenta, sobre un plano de tensión-temperatura, un esquema donde se delimita el dominio del comportamiento superelástico y el de memoria de forma. El limite superior de estos dominios se encuentra definido por la tensión crítica necesaria para generar una deformación plástica en el material (pendiente negativa). El limite lateral derecho esta trazado por la tensión crítica necesaria para inducir la TMT sobre la fase austenita (pendiente positiva). Es de notar que ambas magnitudes guardan una relación de proporcionalidad inversa, lo que lleva a que a altas temperaturas, superiores a las del punto de intercepción (M_r), la tensión de deformación plástica predomine sobre la de inducción de la TMT (σ_{Ms}). En otras palabras, a altas temperaturas ($\gg A_f$) es probable que la fase austenita se deforme plásticamente antes de experimentar la TMT. Dentro de los limites de tensión descritos, el ES se observa a temperaturas superiores a A_f , donde la fase martensita es completamente inestable bajo la ausencia de una tensión mecánica. Por otro lado, el EMF se observa a temperaturas inferiores A_s , con el subsiguiente calentamiento a temperaturas superiores a A_f para poder inducir la recuperación de la forma original. Existe una franja entre A_s y A_f donde ambos efectos son parcialmente posibles [43].

El RLE es una respuesta mecánica propia de la fase martensítica, y por lo tanto no se debe al proceso de transformación de fase como tal. Este efecto se debe a un proceso de reorientación microestructural reversible que tiene lugar durante un ensayo de carga-descarga mecánica. Este efecto hace que la fase martensítica adquiera un comportamiento semejante al de una goma blanda y pseudoelástica [51].

A continuación, de forma particular y breve, se desarrollan algunos de los anteriores conceptos termomecánicos que caracterizan a una SMA, a saber, la estructura cristalina y microestructura de las fases, el efecto de superelasticidad (ES), el efecto de goma (RLE), y el efecto de memoria de forma (EMF).

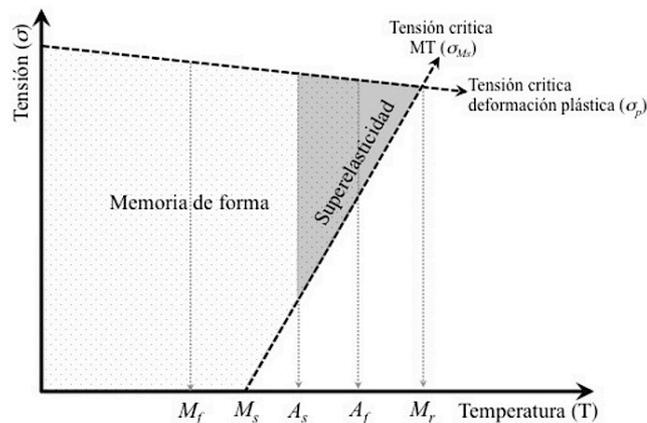


Figura 2.4 Diagrama tensión-temperatura sobre el se definen los dominios del efectos de memoria de forma y del efecto superelástico.

2.1.1.1 Estructura cristalina y microestructura

La estructura cristalina de la fase austenita presenta una alta simetría en comparación con la de la fase martensita. Generalmente la primera es de tipo cubico y la segunda puede ser ortorrómbica, tetragonal o monoclinica. Durante la transformación directa (austenita \rightarrow martensita) se da la nucleación y el crecimiento de dominios estructurales de martensita que pueden mostrar diferentes orientaciones cristalográficas con relación a la orientación cristalina de la fase madre (austenita). Cada dominio estructural de estos recibe el nombre de variante de martensita y su ensamblaje o microestructura dentro del material puede presentar dos configuraciones. Una configuración es la de variantes asociadas tipo macla (*twins* en inglés), cuya formación se da por un proceso de “auto-acomodación” que minimiza la energía de deformación asociada al cizallamiento de la red cristalina de la fase madre. La otra configuración es la de variantes reorientadas o mono-variante, donde una variante en particular domina

toda la estructura del material. La configuración en forma de mono-variante se da generalmente cuando la TMT tiene lugar bajo un campo mecánico externo, mientras que la configuración de variantes auto-acomodantes se da por el enfriamiento de la fase austenita en ausencia de tensiones mecánicas externas. En la Figura 2.5 se presenta un esquema bidimensional donde se ilustra la configuración de la fase martensita en forma de variantes y en forma de mono-variante, en contraste con la red de la fase austenita. Al margen derecho de la Figura 2.5 se presenta una secuencia de micrografías que corresponden al enfriamiento (arreglo superior) y al calentamiento (arreglo inferior) de una SMA de Cu-Al-Ni [52]. En estas se puede apreciar, respectivamente, el crecimiento y desvanecimiento de las variantes de martensita. Estas microestructuras se caracterizan por presentar formas de tipo cuña, triangulo o tipo diamante.

La microestructura y forma geométrica de las fases se representa por medio de una red bidimensional en la Figura 2.5 Se aclara que esta red no representa la red cristalina. En la Figura 2.5 (a) se muestra a la fase austenita, esta fase transforma completamente a fase martensita cuando es enfriada por debajo de la temperatura M_f , tal como se muestra en la Figura 2.5 (b). Se debe resaltar que esta transformación a tenido lugar bajo la ausencia de campos mecánicos externos, y como consecuencia de esto, la fase martensítica presenta una microestructura de variantes, donde dos de estas han sido rotuladas con las letras A y B. Estas dos variantes, A y B, están en relación de macla, es decir que las separa un plano de simetría especular conocido como plano de macla. Esta microestructura se forma por el cizallamiento de la red madre por medio de un proceso de auto-acomodamiento de variantes, que como ya se mencionó anteriormente, permite minimizar las tensiones residuales internas propias del cambio estructural acontecido. Este mecanismo de auto-acomodamiento también lleva a que la deformación macroscópica del material sea despreciable con relación a su forma original en fase austenita.

Ahora, si se aplica una tensión mecánica en una dirección favorable a la orientación de la variante A; estando la aleación por debajo de la temperatura M_f , la variante A crecerá a expensas de la variante B, desplazándose a su favor la interfase A-B. Este procedimiento produce una microestructura de mono-variante que deja como resultado una deformación remanente evidente, que no corresponde a una deformación plástica (Figura 2.5 (c)). Una mono-variante también se puede lograr induciendo la

TMT por acción mecánica (a $T \geq A_f$). La variante que se induce bajo este mecanismo de transformación estará orientada de forma favorable a la dirección en la que se aplica la carga mecánica que induce la TM. Experimentalmente el concepto de mono-variante puede referirse a una variante que domina la microestructura del material (una orientación preferencial o sistema monocristalino).

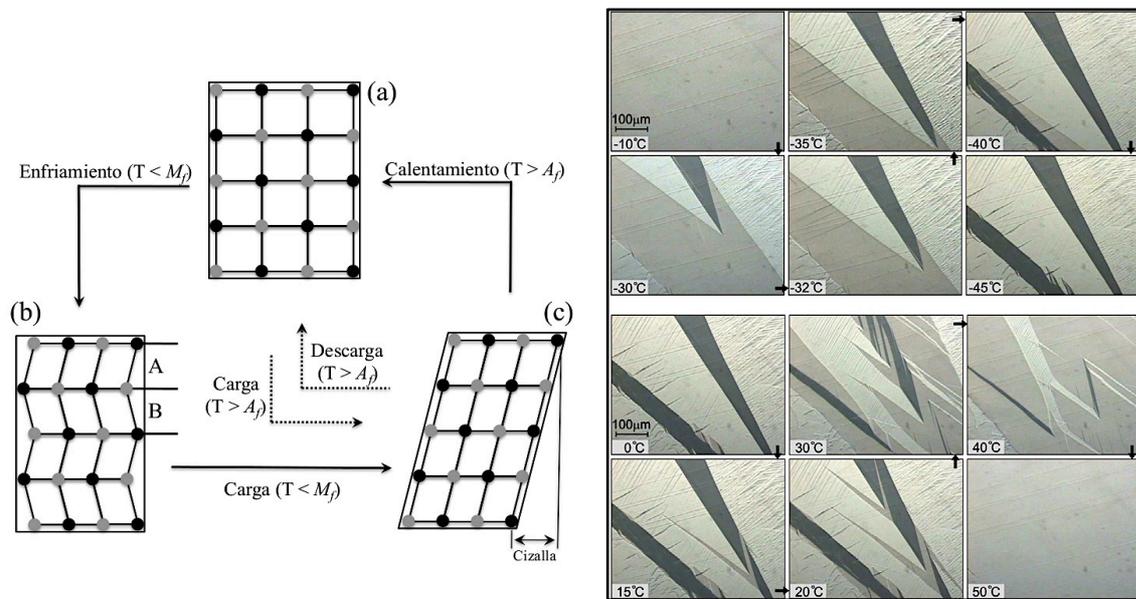


Figura 2.5 Figura esquemática que representa la forma y microestructura de una SMA sometida a calentamiento, enfriamiento, carga y descarga de tensión mecánica (la red bidimensional no representa la red atómica). (a) Austenita, (b) Martensita con variantes auto-acomodantes (macla A-B), (c) Martensita mono-orientada. Las micrografías ópticas de la derecha presentan una secuencia de enfriamiento (arreglo superior) y calentamiento (arreglo inferior) donde se observa, respectivamente, el crecimiento y desvanecimiento de las variantes de martensita en la superficie de un monocristal de la aleación de Cu-Al-Ni [52].

2.1.1.2 Efecto superelástico

El ES se observa al inducir la TMT de forma mecánica sobre una SMA que se encuentra a una temperatura ligeramente superior a A_f (ver Figura 2.4). De este modo, durante un ciclo de carga y descarga mecánica tienen lugar, respectivamente, la transformación directa (austenita \rightarrow martensita) y la transformación inversa (martensita \rightarrow austenita). Bajo este efecto una SMA puede sufrir deformaciones reversibles de hasta un 10 % [53], y en algunos casos particulares de hasta el 18 % [54].

En la Figura 2.6 se presenta el esquema de un ensayo de tensión-deformación (σ - ϵ) donde se muestra el perfil de línea característico del ES. Para describir con mayor detalle este comportamiento es preciso considerar la ruta de carga y descarga mecánica (1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6) que se encuentra indicada sobre el perfil de dicha figura. El

primer segmento de carga, 1→2, muestra el comportamiento lineal típico de la respuesta elástica de la fase austenita, donde la pendiente de este tramo corresponde al módulo de Young de dicha fase (E_A). Sobre el punto 2 se alcanza el nivel de tensión crítico (σ_{Ms}) que suministra la energía necesaria para inducir la formación de la fase martensita a una temperatura superior a A_f . A partir de esta tensión σ_{Ms} , se inicia la transformación directa exhibiendo una larga deformación bajo un incremento de tensión que puede ser muy reducido, casi constante, dependiendo de la microestructura de la SMA. Este avance de la transformación se muestra con un perfil tipo meseta (segmento 2→3), cuyos extremos contienen toda la deformación asociada a la formación de la fase martensita. Un cambio de pendiente distintivo marca el final de la transformación a una tensión σ_{Mf} , a partir de la cual se inicia la respuesta elástica de la fase martensita (segmento 3→4). Cuando la tensión mecánica se libera gradualmente en el proceso de descarga, la fase martensita entrega una contribución de recuperación elástica hasta llegar a un nivel de tensión crítico (σ_{As}) donde se hace inestable, dando paso a la transformación inversa. La pendiente del tramo lineal que se observa durante la descarga corresponde al módulo de Young de la fase martensita (E_M). La transformación inversa, al igual que la directa, presenta un perfil tipo meseta (segmento 5→6). La transformación inversa finaliza sobre la tensión característica σ_{Af} , a partir de la cual la deformación remanente se recupera siguiendo componente elástica propia de la fase austenita.

La tensiones críticas de transformación cambian en función de la temperatura del ensayo, y esta relación puede ser ajustada de acuerdo a la ecuación de Clausius-Clapeyron que se presenta a continuación [43]:

$$\frac{d\sigma_c}{dT} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon} = -\frac{\Delta H^*}{\varepsilon T} \quad (2.2)$$

donde σ_c es la tensión crítica (σ_{Ms} o σ_{As}), ε es la fracción deformada, ΔS es el cambio de entropía por unidad de volumen, ΔH^* es el cambio de entalpia por unidad de volumen y T la temperatura. A partir de esta relación es posible estudiar de forma indirecta el efecto elastocalórico [55, 56], que como ya se mencionó anteriormente, es un efecto que se define por el cambio de entropía (ΔS) en condición isoterma, o por el cambio de temperatura (ΔT) en condición adiabática. El efecto elastocalórico en las SMAs ha

venido ganando recientemente el interés de la comunidad científica por su gran potencial para el desarrollo tecnologías de refrigeración en estado solido que resultan ser más amigables con el medioambiente [47, 48, 57, 58, 59].

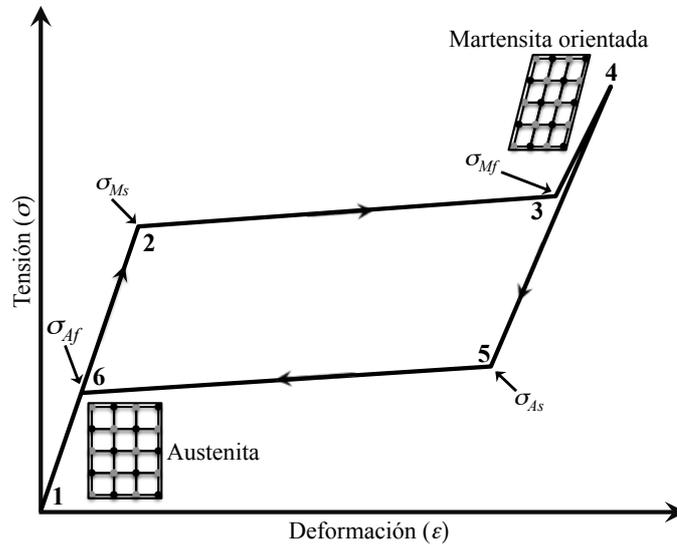


Figura 2.6 Esquema del perfil de línea que describe el efecto superelástico durante un ensayo mecánico de carga y descarga (curva tensión-deformación). Se indican los parámetros de tensión característicos.

A partir del área del ciclo de histéresis que se traza durante el ES se puede determinar la capacidad que tiene este efecto para disipar energía mecánica [45]. El parámetro que se utiliza para ponderar esta capacidad de disipar energía se conoce con el nombre de factor de pérdidas η [60], que a su vez hace referencia a la fricción interna que se genera durante el proceso de transformación. Este parámetro adimensional se define por la siguiente relación matemática para un semiciclo de carga y descarga:

$$\eta = \frac{\Delta W}{\pi W_{max}} \quad (2.3)$$

donde ΔW es la energía por unidad de volumen disipada en cada ciclo (área del ciclo de histéresis), y W_{max} es la densidad de energía por unidad de volumen que se aplica al sistema (área bajo la curva de carga). La consideración de medio ciclo (π) se debe a que el ensayo se realiza solo sobre la componente positiva de la tensión (cuadrante positivo $\sigma-\epsilon$), es decir, el ensayo no comprende un ciclo mecánico completo de tracción y compresión (2π). Estos parámetro se ilustran de forma gráfica por medio de las áreas sombreadas del ciclo superelástico que se presenta en la Figura 2.7.

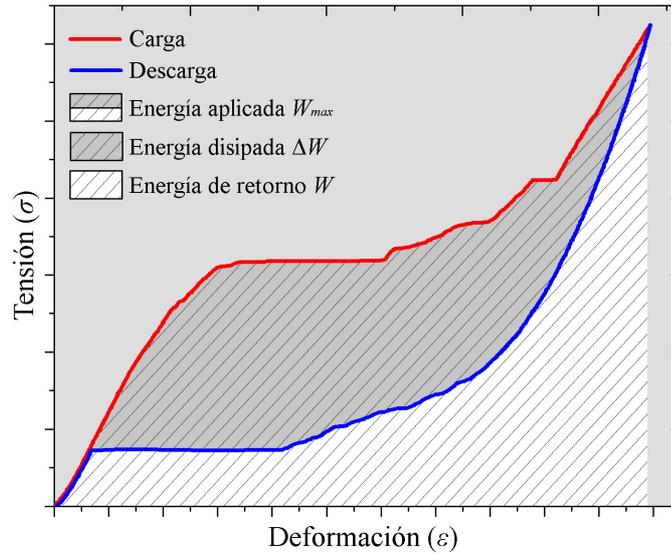


Figura 2.7 Ciclo superelástico sobre el cual se señala la curva de carga (línea roja) y la curva de descarga (línea azul), así como también se indican las áreas que corresponden a la energía aplicada W_{max} , energía disipada ΔW y energía de retorno W .

2.1.1.3 Efecto de goma (RLE rubber like effect)

El RLE es un fenómeno por medio del cual la fase martensita se comporta como una goma blanda y pseudoelástica que puede recuperar niveles de deformación atípicos en un material metálico convencional ($\sim 1.5\%$), al tiempo que exhibe un comportamiento histerético que evidencia una pequeña disipación de energía. A diferencia del ES que surge de la TMT inducida mecánicamente, el RLE no involucra transformación de fase alguna. El origen de este efecto es consecuencia de un proceso de reorientación reversible de variantes de martensita que se estimula y observa bajo un ciclo de carga y descarga mecánica.

Este comportamiento se ha estudiado en el caso de la estabilización de la fase martensítica. Dicha estabilización se manifiesta por el incremento la temperatura de transformación inversa (A_s), o por disminución de la tensión crítica de transformación inversa (σ_{As}). La disminución de σ_{As} durante un ciclo de carga y descarga puede llegar al punto de no conseguir una recuperación completa de la deformación durante la descarga mecánica. Esta deformación residual se debe a que la martensita se queda estabilizada bajo condiciones térmicas y mecánicas atípicas [51, 61]. La estabilización de esta fase esta asociada a tratamientos térmicos y mecánicos que han llevado a proponer los siguientes mecanismos para explicarla: (1) el anclaje de las interfases de martensita en vacantes o cúmulos de vacantes [62, 63]; (2) la relajación de la energía

elástica almacenada durante la transformación directa por la introducción de faltas de apilamiento o formación de dominios mono orientados [64, 65, 66] y (3) la disminución de la energía libre de la martensita por un cambio de orden mediado por vacantes [67, 68]. Estos mecanismos se han interpretado y analizado a partir de dos contribuciones, una contribución química que esta relacionada con los estados de orden (energía libre), y una contribución mecánica que esta relacionada con la movilidad de las interfases [69].

En la Figura 2.8 se presenta la estabilización progresiva de la fase martensita bajo una sucesión de ciclos de nano-compresión que da como resultado final el perfil de línea característico del efecto de goma (recuadro de la figura). Este comportamiento corresponde a un micro-pilar de Cu-Al-Ni monocristalino [001] en el cual la fase martensítica se vio estabilizada mecánicamente a una temperatura inusual, dado que los ensayos se realizaron a una temperatura de 28 °C, y la fase martensita en esta aleación en particular es estable solo por debajo de $M_s = -21$ °C.

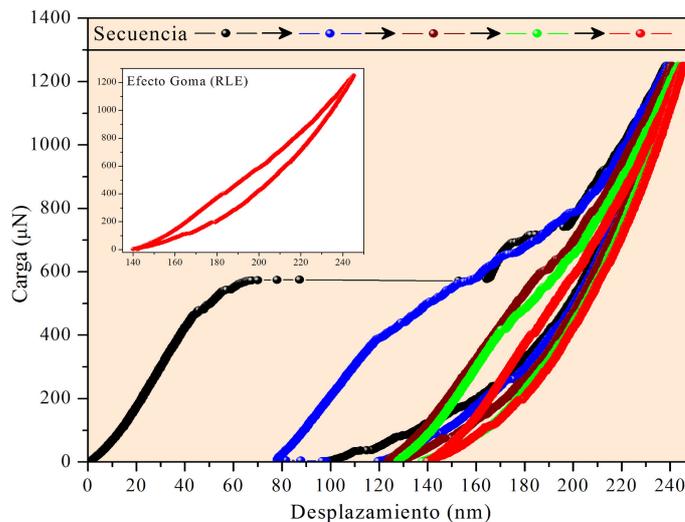


Figura 2.8 Gráfica de carga-desplazamiento donde se observa la estabilización progresiva de la fase martensítica bajo una sucesión de ciclos de nano-compresión hasta exhibir el efecto de goma RLE (recuadro).

2.1.1.4 Efecto de memoria de forma (EMF)

El EMF tiene lugar a partir de la fase martensita que ha sufrido una deformación evidente y estable. Esta deformación puede ser revertida calentando el material a una temperatura superior a A_f . Este comportamiento se ilustra sobre el espacio tensión-deformación-temperatura que se presenta en el esquema de la Figura 2.9.

Partiendo desde la fase austenita, y en ausencia de cargas mecánicas externas (punto 1), un enfriamiento por debajo de la temperatura M_f da lugar a la formación de la fase martensita en configuración de variantes auto-acomodantes (punto 2). Una carga mecánica aplicada sobre esta fase produce la reorientación de las variantes. El proceso de reorientación se completa sobre la tensión ' σ_f '. Por encima de este nivel de tensión, y antes de la deformación plástica, la respuesta que se observa es la un comportamiento elástico lineal (punto 3). A partir del punto 3 se inicia la liberación de carga mecánica que exhibe una pequeña recuperación elástica propia de la fase martensita reorientada (segmento 3→4). A carga cero, se observa una deformación remanente considerable (punto 4). Un posterior calentamiento en ausencia de carga induce la transformación inversa, que inicia a la temperatura A_s (punto 5), y termina sobre la temperatura A_f (punto 6). Sobre este último punto el material recupera la forma geométrica original. Un subsecuente enfriamiento del material dará origen nuevamente a la formación de variantes auto-acomodantes de martensita y el ciclo entero del EMF puede ser repetido.

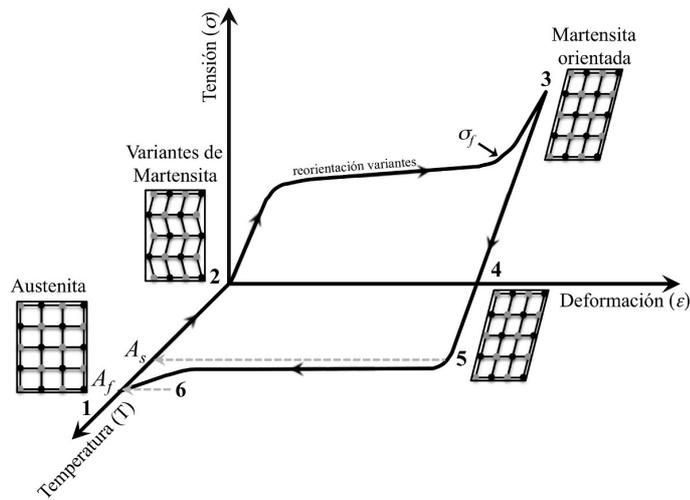


Figura 2.9 Esquema de la ruta termomecánica que describe el SEM en el espacio tridimensional tensión-deformación-temperatura.

Adicional al EMF simple, existe otro efecto de memoria que se conoce como el efecto de memoria doble (TWSME), que como ya se mencionó al inicio del capítulo, consiste en alternar dos formas geométricas por medio del calentamiento y del enfriamiento (forma A en frío ↔ forma B en caliente). Este efecto se puede observar en una SMA que, en repetidas ocasiones, ha transformado a lo largo de un mismo camino termomecánico (entrenamiento) [70], imponiéndose así las formas geométricas correspondientes a la alta temperatura (austenita) y baja la temperatura (martensita). Los

ciclos repetidos generan una subestructura de defectos microestructurales que pueden actuar como puntos de nucleación preferencial de variantes de martensita. Estos puntos de nucleación preferencial llevan a que durante un enfriamiento en ausencia de carga ciertas familias de variantes crezcan moldeando la forma macroscópica en frío. Si por algún motivo el estado de las tensiones internas que están asociadas a los defectos generados en el entrenamiento se altera (ej. un envejecimiento a alta temperatura o una sobrecarga mecánica), el TWSME será perturbado.

La funcionalidad de las propiedades termomecánicas de las SMAs esta generalmente ligada a la necesidad de realizar múltiples actuaciones de forma reproducible, ya sea por medio del ES o del EMF. Por tal motivo, la estabilidad de los parámetros termomecánicos asociados a dichos efectos deben ser evaluados en función de los ciclos de transformación. Los ensayos de este tipo hacen referencia a un proceso de “entrenamiento” para que los parámetros termomecánicos de la SMA alcancen un comportamiento estable [43, 71]. Estos ensayos consisten básicamente en dirigir de forma iterativa la TMT a lo largo de un único camino termomecánico hasta que la respuesta observada (ciclo de histéresis) sea estable. Dicha estabilidad termomecánica ha sido estudiada en diferentes SMAs, evaluando la influencia de aspectos microestructurales (ej. monocristal, policristal, orientación cristalina), parámetros termomecánicos (ej. temperatura de operación, cargas mecánicas externas etc.), historial térmico y mecánico (envejecimiento, temple, endurecimiento por deformación, etc), así como también algunos modos de medida (tracción, compresión, torsión, etc.) [72, 73, 74, 75, 76, 77]. Estos estudios han evidenciado, salvo algunas excepciones [78, 79, 80], que durante los primeros ciclos de transformación los parámetros de respuesta termomecánica de las SMAs evolucionan de forma característica hasta alcanzar una estabilización relativa. Generalmente se ha observado que: 1) los primeros ciclos de transformación presentan una deformación remanente que disminuye con cada ciclo hasta desaparecer; 2) la tensión crítica para inducir la TMT (σ_{Ms}) decrece, llevando asociado esto un incremento de la pendiente de la meseta de transformación (endurecimiento); y 3) el área del ciclo de histéresis (energía disipada) disminuye.

Esta evolución durante el ciclado se debe a cambios microestructurales dentro del material, particularmente, a la formación y movilidad de defectos. Se ha observado experimentalmente que la densidad de dislocaciones aumenta rápidamente con el

número de ciclos de transformación y que su presencia y sub-estructura afectan notablemente a los parámetros termomecánicos de estos materiales [78, 81, 82, 83]. A partir de esta situación, diferentes investigadores han interpretado las observaciones que se indican en el párrafo anterior en los términos expuestos a continuación.

La deformación remanente que se observa durante los primeros ciclos de transformación esta asociada a la retención o estabilización de variantes de martensita, así como también, a una pequeña deformación plástica que surge del movimiento de dislocaciones [73, 75, 84]. El avance de TMT dentro del material afecta su microestructura, dando lugar a una subestructura de dislocaciones cuyo campo de tensiones asociado puede anclar y estabilizar variantes de martensita en condiciones de temperatura superiores a A_f y ausencia de tensiones mecánicas externas [73, 76, 83]. Las tensiones internas, las dislocaciones y las variantes de martensita estabilizada, actúan como puntos de nucleación sobre los cuales se facilita el inicio de una subsiguiente transformación [73, 85]. Esta condición explica la progresiva disminución del nivel de tensión crítica σ_{Ms} durante los primeros ciclos. Por otro lado, el incremento de las dislocaciones también representa una barrera que dificulta el crecimiento de las variantes de martensita [73, 82, 86]. Esta dificultad en el avance de las interfases de transformación se manifiesta con el incremento de la pendiente de la meseta de transformación (endurecimiento). La ejecución de múltiples ciclos de transformación lleva a que las variantes de martensita adopten sitios de nucleación y direcciones de crecimiento relativamente constantes, por lo cual se hace referencia a un proceso de “entrenamiento”. Dicho entrenamiento establece un camino de transformación a través del cual la fricción interna (área del ciclo de histéresis) se ve disminuida con relación a la de los ciclos de transformación iniciales [87, 88]. Finalmente, el ciclo de histéresis se estabiliza cuando la generación de defectos llega a ser depreciable y la fracción en volumen de la martensita retenida permanece constante.

2.1.2 Introducción a la SMA de Cu-Al-Ni

El Cu-Al-Ni es una SMA de base cobre que proviene del sistema binario Cu-Al del cual hereda las propiedades termomecánicas asociadas a la TMT. La adición de Ni reduce significativamente las temperaturas de transformación en relación a las del sistema binario [22, 89] (mayor estabilidad de la fase β). La fase β en estas aleaciones

es estable a altas temperaturas y sufre una descomposición eutectoide durante el enfriamiento. A alta temperatura esta fase presenta una estructura desordenada bcc que se denomina como β y tiene un parámetro de red de $a = 2.91 \text{ \AA}$ y un grupo espacial $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ [90]. En la Figura 2.10 (a) se presenta un diagrama de fases pseudo-binario para Cu-Al-Ni donde se mantiene constante la composición del Ni en 3% en peso [91]. En este diagrama se resalta el dominio de la fase β para hacer evidente la descomposición eutectoide que a $567 \text{ }^\circ\text{C}$ da lugar a una fase cubica desordenada α que es rica en Cu ($a = 3.65 \text{ \AA}$ con grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) [92], y una fase cubica γ_2 que corresponde a un compuesto intermetálico de composición química Cu_9Al_4 ($a = 8.7039 \text{ \AA}$ con grupo espacial $\text{P}\bar{4}3\text{m}$) [92]. Para evitar la descomposición eutectoide y obtener una aleación ternaria que exhiba las propiedades termomecánicas propias de una SMA, es necesario realizar un temple (enfriamiento rápido) para retener la fase β fuera de su dominio de estabilidad (fase metaestable). Esta fase metaestable está limitada a aleaciones ricas en Cu, con concentraciones de Ni y Al que pueden variar respectivamente entre los rangos del 3-6 % y del 13-15 % en peso. En la Figura 2.10 (b) se presenta un esquema donde se ilustra el tránsito de las diferentes transformaciones que pueden ocurrir en esta SMA. Estas son: 1) de la fase β a la fase β metaestable por medio del templado; 2) de la fase β a las fases α y γ_2 por medio del enfriamiento lento (descomposición eutectoide); 3) de la fase β metaestable a las fases α y γ_2 por medio de una descomposición por sobrecalentamiento (activación de procesos de difusión); y 4) la transformación reversible de fase β metaestable a fases martensíticas por medio de estímulos termomecánicos.

Durante el tratamiento de temple los átomos en la fase β experimenta un proceso de ordenamiento a primeros y segundos vecinos que da lugar a dos estructuras diferentes de la fase β metaestable, la fase β_2 y β_3 . El orden a primeros vecinos, orden B_2 , corresponde a la fase β_2 . Esta es una estructura cúbica simple que conserva el parámetro de red de la fase β y tiene un grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. El orden a segundos vecinos, orden L_2 , corresponde a la fase β_3 . Esta es una estructura cúbica centrada en las caras donde el parámetro de red se ve duplicado con relación a las dos estructuras anteriores, $a = 5.82 \text{ \AA}$ y tiene grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ [93]. Las temperaturas de

ordenamiento a primeros y segundos vecinos dependen de la composición de la aleación y han sido estudiadas en trabajos anteriores del GIMF [94].

La TMT ocurre en la fase metaestable mediante el cizallamiento de planos cristalográficos que pueden dar lugar a tres tipos diferentes de martensita, la α' (6R), la β' (18R) y la γ' (2H). Las dos primeras presentan una estructura monoclinica y la última una estructura ortorrómbica. La secuencia de apilamiento que se genera en los planos cristalográficos durante el cizallamiento es característica de cada una de estas fases [43, 90]. Dado que la TMT es displaciva, las fases de martensita que se forman heredan el orden de la fase madre, con lo cual, corresponde agregar el subíndice de la fase madre al respectivo rotulo de la martensita que se forma (ej. $\beta_3 \rightarrow \alpha'_3$, β'_3 y γ'_3) [95]. Una descripción mas detallada de la cristalografía de estas fases se encuentra en la tesis doctoral que V. Recarte realizó en el GIMF [90].

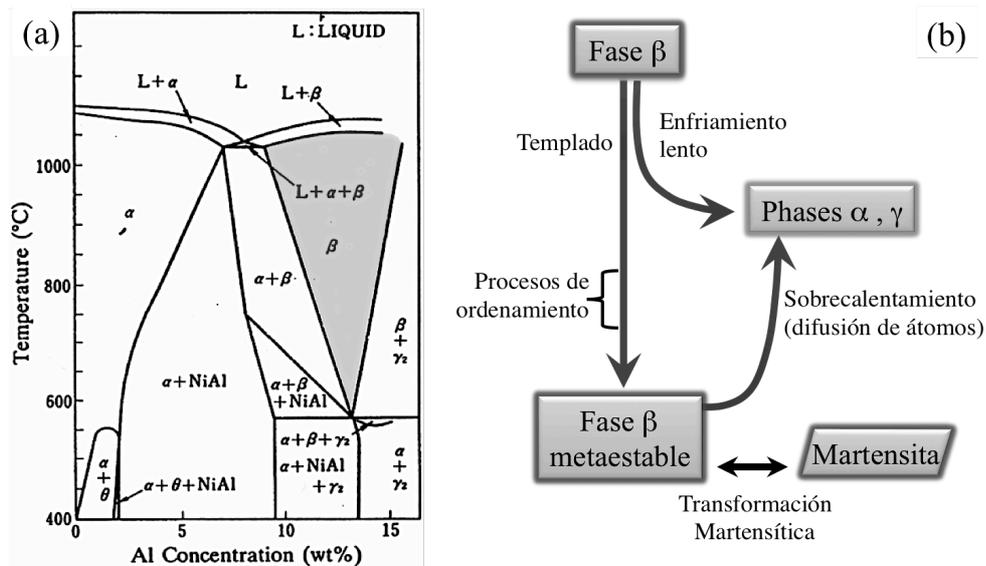


Figura 2.10 (a) Diagrama de fases pseudo-binario de la aleación Cu-Al-Ni con una concentración fija de Ni del 3 % en peso [91]. (b) Esquema que ilustra las posibles transformaciones que pueden tener lugar a partir de la fase β que es estable en el dominio de alta temperatura (fase β metaestable por temple; degradación a fases α y γ , por sobrecalentamiento; y transformación martensítica reversible).

La obtención de las diferentes fases de martensita depende de la composición de la aleación, el historial termomecánico, la temperatura y el tipo de tensión que se aplica para inducirlas (tracción o compresión) [96, 97, 98]. En la Figura 2.11 (a) se presenta un diagrama de fases donde se muestra la influencia de la concentración de Al y Ni sobre los tipos de martensita que se obtienen térmicamente. Las dos líneas continuas son fronteras entre los dominios de fase y la línea discontinua representa la concentración del eutectoide. Se puede apreciar que las concentraciones ricas en Al

favorecen la existencia de la martensita γ_3' , y que hay una zona intermedia donde coexisten las fases γ_3' y β_3' [22, 90]. Para aleaciones con altos contenidos de Ni y pobres en Al la β_3' es mas estable. También se encuentran en la literatura diagramas de tensión en función de la temperatura para diferentes concentraciones de esta aleación [97]. En la Figura 2.11 (b) se presenta un diagrama de este tipo para la aleación Cu-14.3Al-4.1Ni (%peso) en tracción-compresión a lo largo del eje [001] [99]. En este diagrama se observa un amplio dominio de estabilidad para la fase γ_3' en la zona de compresión (parte inferior negativa del diagrama, M1= $\beta \rightarrow \gamma_3'$), mientras que en la tracción se observa una variedad de dominios, α_3' , β_3' y γ_3' . De forma cualitativa, pero no generalizada (debido a diferentes influencias), se ha observado que la fase β_3' se obtiene por tracción, la fase γ_3' por compresión y la fase α_3' por altas tensiones de tracción [100]. En la literatura se encuentran varios estudios donde se reporta el valor de la pendiente $d\sigma_c/dT$ para las diferentes transformaciones a fase martensita que tienen lugar en el Cu-Al-Ni [101, 102, 103]. Es de recordar que el valor numérico de dicha pendiente surge de la relación matemática de Clausius-Clapeyron (Ecuación (2.2)) y permite estimar de forma indirecta el cambio de temperatura que se da como consecuencia del efecto elastocalórico [55]. Esta estimación indirecta se hace por medio del cambio de la tensión crítica $\Delta\sigma_c$ durante un proceso de ciclado, ya que debe recordarse que la temperatura afecta a la tensión crítica por medio de la pendiente de Clausius-Clapeyron $d\sigma_c/dT$, donde un cambio en la tensión crítica de un ciclo a otro representa un cambio de temperatura ΔT .

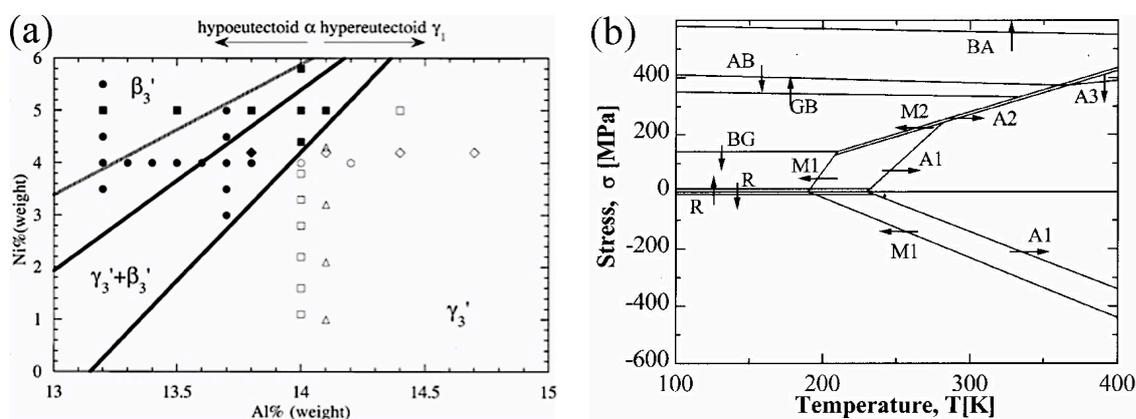


Figura 2.11 (a) Diagrama de fases martensíticas inducidas térmicamente sobre el plano de composición Ni-Al en % en peso (tomado de [89, 90]). (b) diagrama de fases sobre el plano tensión (MPa)–Temperatura (K) para la aleación Cu-14.3Al-4.1Ni (% en peso), eje [001] de carga tracción-compresión. A1= $\gamma_3' \rightarrow \beta_3$; A2= $\beta_3 \rightarrow \beta_3$; A3= $\alpha_3' \rightarrow \beta_3$; M1= $\beta_3 \rightarrow \gamma_3'$; M2= $\beta_3 \rightarrow \beta_3'$; BG= $\beta_3 \rightarrow \gamma_3'$; GB= $\gamma_3' \rightarrow \beta_3'$; BA= $\beta_3' \rightarrow \alpha_3'$; AB= $\alpha_3' \rightarrow \beta_3'$; R= $\gamma_3' \leftrightarrow \gamma_3'$ (tomado y modificado de [99]).

En la Figura 2.12 (a) se presenta el perfil de tensión-deformación en tracción-compresión para la aleación reseñada en el párrafo anterior. Este perfil muestra la asimetría que tiene la respuesta mecánica de esta aleación durante un ciclo completo de tracción y compresión. Esta asimetría tiene como trasfondo la inducción de dos martensitas diferentes (γ_3' y β_3'). También se puede ver que la transformación de $\beta_3 \leftrightarrow \beta_3'$ se caracteriza por una histéresis menor que la transformación $\beta_3 \leftrightarrow \gamma_3'$, además de una marcada diferencia en la forma de línea al inicio de la transformación directa (pico de caída de tensión en $\beta_3 \rightarrow \gamma_3'$). En la histéresis térmica también se da dicha diferencia en magnitud y también en la forma de línea de los termogramas de DSC. Estas diferencias en las histéresis térmica y mecánica sirven como indicador cualitativo del tipo de martensita que se forma [22].

En la Figura 2.12 (b) se presenta un diagrama inverso de polos que muestra la dependencia del módulo de Young de la fase β con la orientación cristalográfica [104]. Esta figura evidencia la fuerte anisotropía elástica que presenta esta aleación ternaria, de la cual se destaca que el módulo de Young a lo largo de la dirección [001] resulta ser un orden de magnitud menor que el de la dirección [-111]. Los valores del módulo elástico expuestos en esta figura fueron calculados a partir de las constantes elásticas y su magnitud está en buen acuerdo con los valores medidos experimentalmente [104]. Es de resaltar que la anisotropía también afecta a los parámetros asociados a la TMT (tensiones críticas, deformaciones de transformación) [97, 99, 104]. Esta característica marca una diferencia significativa entre la respuesta mecánica de los sistemas monocristalinos y los policristalinos, ya que en estos últimos, la falta de homogeneidad en la deformación que se da entre los diferentes granos produce un incremento de tensiones en las fronteras de grano y puntos triples que los convierte en sistemas muy frágiles [105]. Esta desventaja se ha mejorado por medio de la ingeniería de microestructura con la obtención de sistemas oligocristalinos donde la estructura de granos adquiere una configuración tipo bambú [106].

En cuanto a la influencia de la concentración sobre las temperaturas de transformación, V. Recarte define una relación matemática empírica a partir del estudio de una amplia gama de concentraciones [89, 90]. De dicha relación matemática se destaca la alta sensibilidad que tiene la temperatura M_s con la concentración de Al,

donde una variación del 1% en peso de Al conlleva un cambio en M_s de ~ 170 °C [89]. Siendo el % de Al inversamente proporcional a M_s .

En esta aleación ternaria se ha observado la estabilización de la fase martensita como consecuencia de tratamientos térmicos de envejecimiento que aumentan las temperaturas de transformación [107, 108]. También se ha observado y estudiado la estabilización mecánica de dicha fase durante ensayos de tracción y compresión donde la tensión crítica de transformación inversa (σ_{As}) disminuye hasta el punto de dejar una deformación residual [109, 110]. En el primer caso este fenómeno se ha asociado a procesos de difusión que cambian el grado de orden de la fase llevándola a una configuración de menor energía que la hace más estable. En el caso de la estabilización mecánica, Sittner [111] argumenta que la barrera energética que impide la transformación inversa durante la descarga mecánica se debe al bloqueo de las interfases γ_1'/β_1 por la formación de un dominio de martensita γ_1' (2H) sin maclas internas, descartando el anclaje de interfases en defectos o el entrecruzamiento de variantes. Por otro lado, Kustov *et al.* apuntan a una combinación de mecanismos donde el anclaje de las interfases en defectos es tenido en cuenta [112, 113, 114]. Es preciso destacar que aún no hay unanimidad ni certeza sobre el mecanismo o combinación de mecanismos que describen la estabilización de la fase martensita.

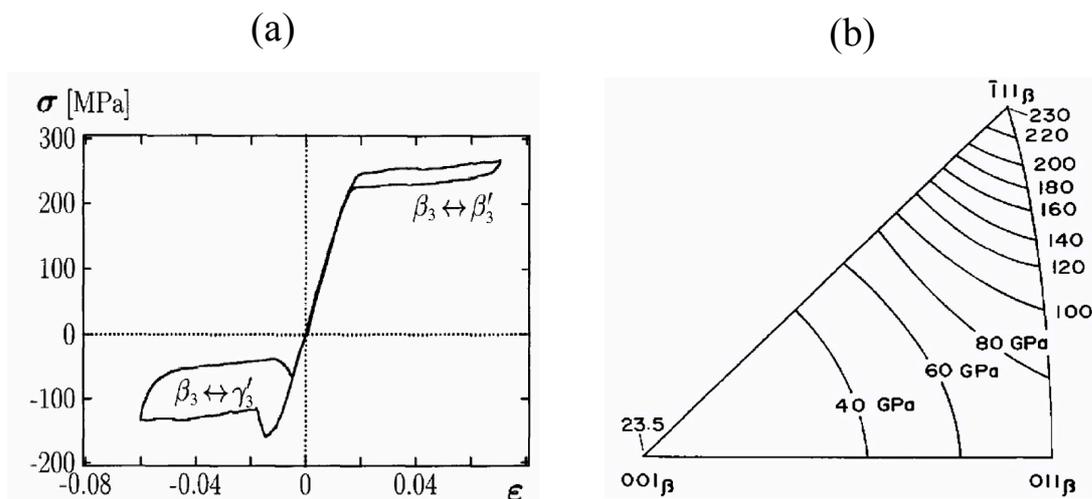


Figura 2.12 (a) Perfil de tensión-deformación en tracción-compresión a lo largo del eje [001] de una aleación de Cu-14.3Al-4.1Ni a $T=240$ K (tomado de [97]) se debe . (b) Dependencia del módulo de Young con la orientación cristalográfica de la fase β_3 (tomado de [104]).

2.2 Películas Delgadas de SMAs

La fabricación y caracterización de películas de SMAs es un campo de investigación relativamente joven si se compara con la amplia trayectoria de los estudios que hay sobre estos materiales en estado de muestra masiva (*Bulk*). El interés en este campo de investigación está motivado por la posibilidad de obtener sistemas que puedan ser implementados en la ingeniería de MEMS y NEMS por medio de las tecnologías de fabricación planar de la industria microelectrónica, así como también obtener un mejor entendimiento de las propiedades termomecánicas de las SMAs a escala micro- y nanométrica. Una característica que se debe resaltar de las películas delgadas es que tienen una alta relación superficie/volumen, lo cual aumenta la capacidad de disipar de energía térmica. Esta característica puede aumentar la frecuencia de actuación de las SMAs. Debe recordarse que la capacidad de actuación en estos materiales esta vinculada a la transformación martensítica, y que la frecuencia con la que esta transformación se puede dar en ambos sentidos esta limitada por la velocidad con la cual el material se pueda enfriar y calentar. La mayor parte de los estudios publicados en este campo se desarrollan sobre SMAs de base NiTi. A continuación se presenta una revisión de algunos aspectos relevantes relacionados con la fabricación y caracterización de películas de SMAs. Para una revisión mas amplia y detallada sobre este tema se recomienda ver la referencia [16].

2.2.1 Fabricación de películas de SMAs

El estudio de las SMAs en formato de película se inicia en torno a los años 90, principalmente con la fabricación y caracterización de películas de Ti-Ni [115, 116]. Desde entonces, diferentes técnicas de deposición por evaporación física (PVD del inglés *Physical Vapor Deposition*) se han empleado para la obtención de este tipo de sistemas materiales, siendo la pulverización catódica (*Magnetron Sputtering*) la técnica más común. Técnicas como la *Pulsed Laser Deposition* [117, 118], *Laser Ablation* [119, 120], *Ion Beam Sputtering* [121], *ECR Sputtering* [122], *Flash Evaporation* [123, 124], *Electron Beam Evaporation* [125, 126], *Vacuum Plasma Spraying* [127] y *Molecular Beam Epitaxy* [128] también han sido utilizadas. Por otro lado, Villhard y Atmur proponen un proceso para la producción de MEMS a gran escala usando la deposición química en fase vapor (CVD del inglés *Chemical Vapor Deposition*) para

formar las películas de SMAs [129]. Dentro de los estudios de fabricación de películas delgadas de SMAs destacan los trabajos que recientemente se han realizado utilizando las novedosas técnicas de fabricación combinatoria [130]. Esta técnica de fabricación permite depositar sobre un solo sustrato una amplia gama de concentraciones para una aleación en particular, lo cual optimiza la exploración de nuevos sistemas de SMAs [131, 132, 133]. Se han realizado estudios sobre el efecto que tienen los parámetros típicos de la pulverización catódica sobre la calidad de las películas, encontrando condiciones óptimas de composición del blanco, presión de Ar, distancia sustrato-blanco, temperatura del sustrato y potencia de RF [134]. La composición y concentración de los elementos en una SMA resulta ser determinante para sus propiedades termomecánicas, y por ende, su control durante los procesos de fabricación debe ser manejado con precisión. Este ha sido uno de los principales retos a la hora de fabricar este tipo de sistemas materiales por medio de la pulverización catódica. Un ejemplo de esta situación se presenta con las aleaciones de la familia del NiTi, ya que para una potencia de operación dada, el rendimiento de pulverización del Ni es mayor que el del Ti. Esto genera una desviación entre la composición de las películas depositadas y la composición del blanco pulverizado, formándose así mismo un gradiente de composición en el espesor a medida que el proceso de deposición transcurre [135, 136]. La solución a este problema se ha abordado por medio de métodos tales como la co-pulverización (*co-sputtering*) [137] y la variación de la temperatura del blanco [138, 139].

Finalmente, la fabricación a partir de multicapas elementales se registra como uno de los métodos que permite un control de la composición más fácil y preciso [140, 141, 142], ya que la concentración de cada elemento se regula por medio de una relación entre el espesor y el número de capas que se depositan. Un tratamiento térmico posterior a la deposición de las multicapas es necesario para inducir la difusión en estado sólido y formar la aleación deseada. Esta será la vía experimental adoptada en este trabajo de investigación doctoral.

Las obleas de silicio son el sustrato más frecuente en los estudios de deposición y caracterización de estos sistemas materiales, sin embargo se encuentran estudios donde se utilizan otro tipo de sustratos tales como el vidrio [143], poliimida [144] o el acero inoxidable [145]. La adhesión al sustrato es un parámetro significativo en la fabricación

de películas delgadas y ha sido objeto de estudio en películas de NiTi depositadas sobre sustratos de silicio utilizando diferentes aproximaciones [146, 147, 148]. Se ha identificado la presencia de compuestos intermetálicos de Ti-Ni-Si en la zona de interfase película-sustrato y se ha visto que el níquel migra dentro del silicio a temperaturas cercanas a los 600 °C y que todos los elementos migran por encima de esta temperatura formando siliciuros binarios y ternarios [149]. Para prevenir el intercambio de elementos entre la película y el sustrato se ha estudiado el uso de una capa de nitruro de silicio (Si_3N_4) [150]. Esta capa actúa como barrera para la difusión de elementos y puede ser utilizada convenientemente en los procesos de micro-litografía. También se ha estudiado el efecto del óxido de silicio (SiO_2) entre el sustrato de silicio y las películas de NiTi, registrándose una pobre adhesión como consecuencia de la formación de una frágil y delgada capa de TiO_2 [151].

Dependiendo de las condiciones del proceso de fabricación adoptado, las películas pueden ser depositadas sobre sustratos a temperatura ambiente o a alta temperatura. Las películas depositadas a temperatura ambiente generalmente son amorfas y requieren de un tratamiento térmico posterior para garantizar su cristalización y afinar sus propiedades termomecánicas. Dicho tratamiento se debe realizar con precaución, pues se ha demostrado que la temperatura y la duración de los tratamientos de recocido y/o envejecido afectan el comportamiento termo-mecánico de las películas de SMA [152, 153]. Las películas depositadas a una temperatura relativamente alta (>250 °C) cristalizan *in situ*, por lo que no es necesario tratamientos de cristalización posteriores a la fabricación [154, 155].

La radiación láser se ha utilizado en los últimos años para realizar tratamientos térmicos localizados sobre películas de SMA [156], logrando obtener las propiedades de memoria de forma solo en áreas específicas. Este método resulta de gran interés por que permite actuar de manera precisa y sin contacto sobre áreas micrométricas, ofreciendo una amplia libertad en cuanto al diseño de estructuras y fácil integración al procesado de MEMS.

2.2.2 Efecto del Espesor

El efecto que tiene el espesor de las películas sobre las propiedades termomecánicas ha sido estudiado en aleaciones de base NiTi [157]. Se ha observado que la

transformación martensítica desaparece en películas con espesores inferiores a ~ 50 nm [158, 159]. La oxidación superficial y los procesos de difusión entre la película y el sustrato afectan a la composición de la aleación y este efecto se ve intensificado con la reducción del espesor. En la Figura 2.13 se presenta una ilustración donde se correlaciona la deformación asociada a la plasticidad y a la transformación con la contribución que, por medio del espesor, tienen el óxido superficial y la microestructura en películas de NiTi [157]. En esta figura se observa que espesores menores de $7 \mu\text{m}$ que las deformaciones plástica y de transformación se incrementan gradualmente hasta alcanzar un máximo alrededor de las $2 \mu\text{m}$ de espesor, a partir del cual decrecen con el espesor. Los autores explican este comportamiento asociándolo al efecto del número de fronteras de grano y a la capa de óxido superficial. Cuando el espesor de la película disminuye, el número de las fronteras de grano también disminuye, lo cual reduce la restricción y mejora la capacidad de deformación por transformación. Con una reducción excesiva del espesor, la proporción de la capa de óxido aumenta, lo cual deteriora las propiedades mecánicas por medio de la alteración de la composición. En conclusión, el espesor afecta las propiedades termomecánicas de una película de SMA por medio de la oxidación superficial (alteración de la composición) y la restricción (tensiones internas debido al sustrato, fronteras de grano y microestructura) [159, 157].

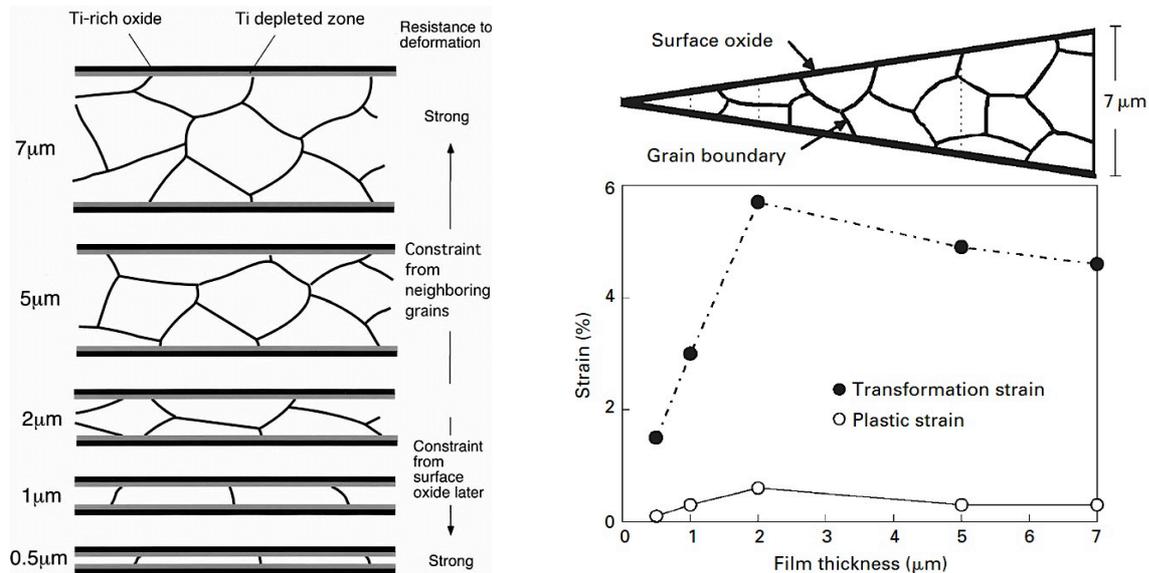


Figura 2.13. Efecto del espesor sobre la deformación por transformación y deformación plástica bajo una tensión de 200MPa en películas de Ni-50.0at%Ti, correlacionado con un esquema de la microestructura (tomado de [157]).

2.2.3 Caracterización Funcional

Para películas libres del sustrato se ha descrito el uso de técnicas convencionales de caracterización como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) [116] y los ensayos de tensión en función de la temperatura (curvas tensión-deformación-temperatura) [160, 161]. Los resultados muestran que la respuesta en tensión-deformación-temperatura es comparable con la del material masivo, siendo en algunos casos superior debido al efecto que tiene el tamaño de grano [162], ya que se puede configurar una microestructura que favorable al comportamiento mecánico, por ejemplo la microestructura tipo bambú (ver sección transversal 1 μm de la Figura 2.13). Las dificultades que se describen para los ensayos de tensión sobre películas delgadas están relacionadas con obtención de láminas sin pre-deformaciones y el adecuado montaje de estas en las mordazas del sistema de tracción.

La caracterización estructural y morfológica de este tipo de sistemas materiales se ha documentado sistemáticamente usando las técnicas de rigor como, la microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), así como la difracción de rayos X y de electrones. La microscopia óptica también ha sido empleada en los casos en los que resulta ser procedente.

Generalmente para aplicaciones en MEMS se requiere hacer la caracterización de las películas estando adheridas al sustrato, lo que presupone un estado de constricción o tensión externa de las películas a consecuencia de su unión al sustrato. Esta situación dificulta su evaluación y se convierte en un obstáculo para algunas de sus posibles aplicaciones. Las tensiones residuales en una película pueden tener diversos orígenes y de acuerdo a éstos se pueden clasificar como tensiones intrínsecas o extrínsecas. Las tensiones intrínsecas o también conocidas como tensiones de crecimiento dependen fuertemente del tipo de materiales que se estén tratando y de las condiciones de fabricación, tales como la temperatura, presión, etc. Estas tensiones en una película pueden provenir de: 1) la interfase película-sustrato; 2) crecimiento de granos; 3) defectos de generación y aniquilación tales como dislocaciones; 4) formación de precipitados; y 4) daño estructural debido a la re-pulverización o choque de partículas energéticas. Las tensiones extrínsecas involucran variaciones físicas o químicas del medioambiente que rodea al sistema sustrato-película una vez establecido y pueden

provenir de: 1) tensiones debidas a cambios de temperatura (diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del sustrato y de la película); 2) transformación de fase martensítica; 3) campos eléctricos o magnéticos; y 4) reacciones químicas. La evaluación de dichas tensiones se ha descrito haciendo uso de técnicas como el método de curvatura del sustrato [163, 164], y la difracción de rayos X [163]. Estudios sistemáticos han mostrado que la evolución de las tensiones residuales en películas de SMA esta asociada a factores como la composición de la aleación, los tratamientos térmicos, y el espesor de la película [165].

La medida de la resistividad eléctrica en función de la temperatura, usando el método estándar de las cuatro puntas, han sido también ampliamente utilizada para identificar las temperaturas de transición características en los sistemas sustrato-película [164].

Últimamente se han desarrollado métodos de caracterización que se basan en la actividad de algunos micro dispositivos, tales como los ensayos del pandeo [166, 167] y los de amortiguamiento [168]. Estudios en micro-bombas muestran frecuencias de funcionamiento de hasta 85 Hz [14, 169]. También se ha explorado la funcionabilidad de las películas delgadas de SMA en el campo de la refrigeración de estado solido a partir del efecto elastocalórico a lo largo de múltiples ciclos [170, 171]. En este ultimo campo los resultados en películas de Cu-Ni-Ti se destacan por presentar una fatiga muy baja a lo lardo de 10^7 ciclos de superelasticidad [79].

2.2.4 Películas de Cu-Al-Ni

Como se menciona al inicio de este apartado, el estudio de las películas de SMAs se ha centrado hasta ahora en las aleaciones de NiTi y sus derivadas, con lo cual, en la literatura especializada se encuentran muy pocos trabajos en relación a películas de aleaciones de base cobre, y en particular, del Cu-Al-Ni.

Minemura *et al.* publican en 1985 un primer trabajo donde se evalúa el EMF en películas de Cu-Al-Ni depositadas sobre un sustrato de aluminio laminado (20 μm) [172]. Posteriormente Kneissl presenta un trabajo donde deposita las películas sobre sustratos de vidrio [173, 174]. En este caso las películas son separadas del sustrato para ser tratadas térmicamente y caracterizar su microestructura y EFM. Finalmente Lovey *et*

al. presentan la fabricación y caracterización microestructural y de EFM en películas de Cu-Al-Ni depositadas sobre sustratos de vidrio y silicio [175, 176]. En todos estos trabajos se ha empleado la pulverización catódica de un blanco de Cu-Al-Ni para fabricar las películas y se han presentando los respectivos resultados de caracterización microestructural y cristalina correspondientes a las condiciones y parámetros de fabricación específicos de la técnica. En su mayoría las películas han sido tratadas térmicamente y caracterizadas en condición libre de sustrato y los espesores de las películas han sido superiores a 1 μm .

2.3 Ensayos mecánicos a escala nanométrica en SMAs

En el año 2004 Uchic *et al.* introducen por primera vez una metodología para realizar ensayos uniaxiales de compresión sobre muestras de dimensiones micrométricas y sub-micrométricas; lo que les permitió evidenciar y estudiar la influencia que tiene el tamaño a escala de longitud sobre la plasticidad de un espécimen metálico monocristalino [17, 177]. El desarrollo de la nanotecnología ha promovido un interés creciente en estudiar las propiedades mecánicas de sistemas materiales a escala nanométrica, lo que ha llevado a que esta metodología de caracterización evolucione y derive en otro tipo de ensayos que, como los de tracción, torsión y flexión, pueden ser realizados hoy en día *in situ* dentro de equipos de SEM y TEM [178]. Esta capacidad de caracterización mecánica a escala nanométrica ha sido empleada para el estudio de diversos materiales entre los que se encuentran las SMAs [178]. A continuación se presenta una revisión de los antecedentes de caracterización mecánica a escala nanométrica de las SMAs y la interpretación existente del efecto que tiene el tamaño (diámetro d del pilar) sobre las propiedades mecánicas.

2.3.1 Ensayos de nano-compresión y el efecto del tamaño

Los ensayos de nano-compresión sobre pilares de diferentes diámetros han facilitado el estudio del efecto que tiene el tamaño sobre la tensión de deformación plástica σ_p de diversos sistemas metálicos, permitiendo ratificar el concepto de proporcionalidad de, cuanto más pequeño más fuerte, del inglés “*smaller is stronger*” [178, 179]. Este comportamiento ha sido modelado de forma empírica por medio de la siguiente relación potencial:

$$\sigma_p = \sigma_0 + A * d^n \quad (2.4)$$

donde σ_0 es la tensión crítica de plasticidad independiente del tamaño, es decir, la que se observa como valor constante antes de ser afectada por la reducción de las dimensiones de la muestra; d es el diámetro del pilar, y la A y la n son constantes empíricas que dependen del material [178]. Esta relación también puede expresarse en términos de la tensión crítica efectiva de cizalla σ_{rss} (*resolved shear stress*) que surge al considerar el factor de Schmid del respectivo sistema de deslizamiento de planos cristalográficos [180]. La explicación de este efecto del tamaño sobre la plasticidad se ha fundamentado principalmente en la carencia de dislocaciones (“*dislocation starvation*”) y en las fuentes de dislocaciones truncadas (“*source truncation*”) [178, 181, 182, 183]. Cabe esperar que este comportamiento o tendencia potencial también afecte de alguna forma a las propiedades termomecánicas de las SMAs.

El efecto que tiene el tamaño sobre las propiedades termomecánicas de las SMAs ha despertado un creciente interés durante la última década debido al gran potencial de aplicación que estos materiales pueden ofrecer a la ingeniería de MEMS, NEMS y materiales compuestos [15, 184, 185, 186, 187]. Al respecto se han realizado estudios que pueden ser clasificados en dos categorías: 1) la de los sistemas constreñidos y 2) la de los no constreñidos. La primera categoría involucra principalmente a películas delgadas [157, 158], sistemas policristalinos [188, 189, 190, 191] y partículas embebidas en una matriz [192]. En estos sistemas se ha observado que la reducción del tamaño y el efecto de la constricción pueden llegar a suprimir la transformación martensítica por debajo de ciertos valores críticos de tamaño de grano o de espesor en el caso de las películas. Este efecto, que se debe a una escala de longitud asociada a la microestructura del sistema, es considerado como un efecto intrínseco que tiene semejanza con el ya conocido efecto Hall-Petch, que en metales policristalinos relaciona la resistencia a la deformación plástica con el tamaño de grano [178].

Dentro de los sistemas no constreñidos están las estructuras monocristalinas que no están soportadas o adheridas a un sustrato ni embebidas en una matriz. Bajo esta condición se han estudiado principalmente micro- y nano-pilares monocristalinos tallados por FIB, aunque también se encuentran estudios sobre nano-partículas [193, 194, 195] y nano-hilos [196]. En este caso se considera que el efecto del tamaño es

extrínseco, ya que esta ligado directamente a las dimensiones externas de la estructura de interés [178].

Los estudios de compresión o flexión de pilares a escala nanométrica se han realizado en su gran mayoría sobre la SMA de NiTi. Frick *et al.* realizaron ensayos de compresión sobre pilares NiTi de diámetros entre 2 μm y 200 nm y observaron que el efecto superelástico se degrada progresivamente con la reducción del diámetro [19]. Esta degradación se ha desligado de la orientación cristalina por medio de estudios de compresión bajo diferentes orientaciones [197, 198]. El deterioro de las propiedades termomecánicas con la reducción del tamaño se ha asociado al efecto que tiene la oxidación superficial, ya que esta capa de óxido aumenta su relación en volumen cuando se reduce el diámetro del pilar, afectando significativamente la composición de la aleación y por ende su respuesta termomecánica [199]. Estudios posteriores de compresión *in situ*-TEM han evidenciado la transformación martensítica en pilares de NiTi con diámetros menores a 200 nm [200]. Norfleet *et al.* estudiaron la plasticidad asociada al efecto superelástico en micro-pilares de NiTi (5 μm a 20 μm) y reportaron una tensión crítica de transformación superior (~ 60 MPa) a la observada en una muestra masiva de la misma aleación [86]. Adicionalmente Clark *et al.* publican un estudio de flexión *in situ*-SEM donde, a partir de un posterior calentamiento *ex situ*, reportan el efecto de memoria de forma en pilares de hasta 200 nm de diámetro [201]. También reportan en este último estudio que la plasticidad de la fase martensita es independiente del tamaño. A partir de los resultados expuestos en la literatura se observa que la transformación martensítica se puede inducir por tensión y por temperatura en pilares de NiTi de hasta 200 nm de diámetro, pero con una notable degradación de sus propiedades termomecánicas (irreversibilidad completa de la transformación).

También se encuentran en la literatura estudios donde se reporta una mejora significativa del comportamiento superelástico del cerámico ZrO₂ al reducir el diámetro de los pilares a escala submicrométrica (~ 0.7 - 1.7 μm) [202, 203]. Finalmente Ozdemir *et al.* reportan un estudio donde observan el incremento de la tensión crítica de transformación con la reducción del diámetro en pilares de NiFeGa; al tiempo que observan que el efecto superelástico se degrada por medio de la acumulación de deformación remanente durante la descarga mecánica [204].

En cuanto a la SMA de Cu-Al-Ni, el GIMF ha sido pionero en estudiar sus propiedades a escala nanométrica por medio de ensayos de compresión y flexión sobre micro- y nano-pilares monocristalinos de esta aleación [20, 21, 205, 206, 207, 208]. Estos estudios han evidenciado la respuesta superelástica y de memoria de forma simple del Cu-Al-Ni a las escalas referidas [20], destacándose un notable efecto del tamaño sobre la histéresis y la tensión crítica de transformación [21, 205]. También se ha evaluado el efecto superelástico a lo largo de miles de ciclos [206-208], lo que ha mostrando una tendencia de estabilización y reproducibilidad que fortalece el potencial de aplicación activa de este material en sistemas nanotecnológicos. Adicionalmente se encuentran dos publicaciones de nano-compresión *in situ*-TEM donde se estudia la nucleación de variantes de martensita [209] y la supresión del efecto de memoria simple en pilares de Cu-Al-Ni [210].

2.3.2 Influencia del FIB sobre la caracterización mecánica

La implantación de iones y la generación de dislocaciones son defectos que están íntimamente ligados al proceso de tallado por bombardeo iónico. Por tal razón, en la literatura se encuentran diferentes estudios que exploran la presencia de estos defectos, y el efecto que pueden tener sobre las propiedades mecánicas de muestras de tamaños reducidos.

La discusión del efecto que tiene la implantación de Ga^+ sobre la propiedades mecánicas se inicio por Uchic *et al.* al tiempo que presentaban y desarrollaban su metodología pionera [177]. En esta discusión se plantea el hecho probable de que los iones de Ga^+ a 30 kV pueden llegar a penetrar la superficie de un pilar en un espesor de algunas decenas de nanómetros. Esta capa dañada o afectada por la implantación de Ga^+ empieza a constituir gradualmente un mayor porcentaje del volumen del pilar en la medida que su diámetro se reduce. No obstante, los autores señalan que el efecto del tamaño (“*smaller is stronger*”) no se explica simplemente por la presencia de dicha capa superficial dañada, ya que diferentes sistemas materiales exhiben el efecto de tamaño sobre escalas de longitud variada, y que las magnitudes absolutas de caracterización del efecto del tamaño también difieren notablemente (constantes A y n , Ecuación (2.4)). Adicionalmente, señalan que los escalones de deslizamiento que

afloran en la superficie de los pilares deformados no deberían ocurrir si la zona dañada por el Ga^+ es realmente una capa rígida o de endurecimiento (camisa de fuerza).

Kiener *et al.* realizaron análisis cuantitativos del daño que causa la implantación de Ga^+ en monocristales de cobre [211, 212]. Los resultados muestran que el espesor de la capa afectada por implantación de Ga^+ se reduce tallando el material con ángulos de incidencia rasante y usando iones de baja energía. Sus estimaciones indican que para una incidencia rasante la capa deformada se extiende hasta 7.2 nm en el caso de usar 30 kV, y hasta 2.0 nm para el caso de 5 kV. Así mismo, indican que la profundidad de penetración de Ga^+ implantado en incidencia rasante puede llegar a 15 nm y 5 nm para 30 kV y 5 kV respectivamente. Las medidas y cálculos que se presentan en estos estudios se hacen con dosis mínimas de 50 pA. Durante la fabricación de pilares los últimos pasos de tallado se realizan utilizando corrientes muy inferiores a 50 pA, lo que lleva a los autores a sugerir que los espesores afectados pueden ser inferiores a los ya señalados. Aunque finalmente hacen un análisis de las posibles consecuencias que esta condición podría tener sobre las propiedades mecánicas, sus resultados no son concluyentes, y terminan sugiriendo ser cautelosos en la fabricación de muestras a escala nanométrica (< 100 nm).

Adicionalmente Greer *et al.* compararon el comportamiento mecánico de pilares de oro tallados por FIB, con pilares semejantes fabricados por electrodeposición [213]. Obviamente los pilares electrodepositados no tenían influencia del Ga^+ . Los autores observaron un efecto del tamaño similar en ambos conjuntos de pilares, lo que los llevo a concluir que el endurecimiento que se observaba con la reducción del tamaño (“*smaller is stronger*”) no se debía a la implantación de Ga^+ .

Capítulo 3.

Técnicas y Métodos Experimentales

En este capítulo se presenta una breve descripción de los instrumentos, técnicas y métodos experimentales empleados durante el desarrollo de este trabajo de investigación doctoral. En primer lugar se exponen las técnicas de fabricación utilizadas para obtener los diferentes sistemas materiales de Cu-Al-Ni que fueron objeto de estudio, en concreto, la evaporación por bombardeo electrónico (e-BE) que se usó para la obtención de las películas delgadas, y el bombardeo iónico focalizado (FIB) que se utilizó para el tallado de pilares monocristalinos a escala micro- y nano-métrica.

En segundo lugar se presentan las diferentes técnicas de caracterización que se utilizaron para estudiar los sistemas materiales fabricados. Se usó la microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) y difracción de electrones retrodispersados (EBSD) para realizar, respectivamente, caracterizaciones microestructurales, composicionales (química) y de fase cristalina. También se empleó la microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la caracterización microestructural, composicional (mapas EDX) e identificación de fases en las películas (imágenes de HAADF). También se realizaron ensayos de calentamiento *in situ*-TEM para evaluar el comportamiento térmico. Finalmente se presenta la técnica de nanoindentación instrumentada convencional y la *in-situ*-SEM, las cuales se utilizaron sistemáticamente en la caracterización mecánica a escala nanométrica de las estructuras talladas por FIB.

En tercer y último lugar se describe de forma generalizada la metodología experimental asociada a los ensayos de nano-compresión, ya que estos constituyen el componente experimental más extenso de este trabajo de investigación.

3.1 Técnicas de Fabricación y Preparación de Muestras

3.1.1 Evaporación por Bombardeo de Electrones (*e-Beam Evaporation*)

Esta es una técnica de fabricación que se encuentra dentro de la categoría de procesos de deposición física a partir de la fase de vapor PVD, por sus siglas en inglés, *Physical Vapor Deposition*.

Este proceso tiene lugar en el interior de una cámara de vacío ($< 10^{-5}$ mbar) haciendo impactar un haz de electrones sobre un blanco del material que se quiere evaporar. Los electrones se producen por el calentamiento de un filamento de wolframio que se encuentra por debajo de la zona de evaporación. Los electrones emitidos por el filamento se encauzan en un haz electrónico que es acelerado y orientado por deflexión magnética hacia el blanco que está dentro de un crisol refrigerado por recirculación de agua. Para evitar el calentamiento puntual en el blanco, el haz de electrones se modula de manera tal que trace patrones tipo Lissajous en su superficie, garantizando de esta forma un calentamiento y evaporación homogéneo del material. El sustrato a ser recubierto se ubica en la parte superior del crisol, montado en un mecanismo “planetario” de doble rotación que maximiza la uniformidad en la condensación de los vapores en su superficie. En la Figura 3.1 se muestra un esquema del funcionamiento de un sistema de evaporación por bombardeo de electrones.

Las películas delgadas de Cu-Al-Ni que se estudiaron en este trabajo se obtuvieron a partir de un sistema de multicapas elementales que fueron depositadas en un evaporador Temescal FC-2000. Este equipo cuenta con una ruleta de crisoles que facilita el intercambio de blancos de evaporación, lo cual permite la deposición sucesiva de las diferentes capas sin necesidad de romper el vacío de la cámara de deposición. Este sistema también incorpora una micro-balanza de cristal de cuarzo que permite monitorizar y controlar el espesor de las capas en tiempo real. Este equipo de evaporación se utilizó en las salas blancas del *Microsystems Technology Laboratories* (MLT) del *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) de Cambridge, en los Estados Unidos de Norte América, en el marco de un programa *Out-reach* entre el GIMF y el MTL.

La fabricación de las multicapas y posterior aleación de estas para obtener las películas de Cu-Al-Ni se presenta en el Capítulo 4 (sección 4.1).

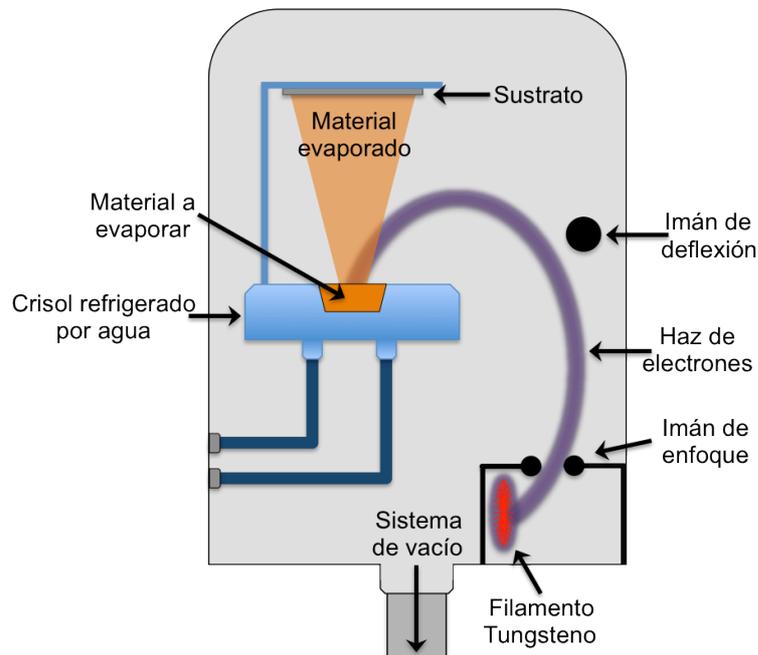


Figura 3.1 Dibujo esquemático que representa el funcionamiento de un sistema de evaporación por bombardeo de electrones.

3.1.2 Bombardeo Iónico Focalizado (FIB)

El bombardeo iónico focalizado FIB, por sus siglas en inglés, *Focused Ion Beam*, es una tecnología que se ha desarrollado y extendido rápidamente durante las últimas dos décadas, siendo hoy en día una valiosa herramienta tanto para la investigación en ciencia básica, como para la producción de dispositivos en diversas líneas de producción tecnológica. La relevancia de esta tecnología radica en su gran versatilidad, ya que permite fabricar micro- y/o nano-estructuras por medio del corte o tallado directo que se hace con un haz de iones, o también, por medio de la deposición de materiales a partir de gases que se descomponen bajo la acción de dicho haz. Asimismo, actualmente esta técnica está integrada en equipos de microscopía electrónica de barrido SEM, configurando un sistema de doble haz FIB/SEM que, junto a los diversos equipamientos de caracterización asociados a los equipos de SEM y a los novedosos mecanismos de micro-manipulación e inyección de gases, hace que estos sistemas de doble haz se conviertan en una poderosa herramienta para el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología, al punto que se han llegado a denominar como nano-fabricas [214, 215, 216].

Dada la relevancia tecnológica de esta técnica y su significativo aporte al desarrollo de este trabajo de investigación, a continuación se hace una breve revisión de los principales dispositivos que componen un sistema dual FIB/SEM, así como también los parámetros y consideraciones a tener en cuenta para el proceso de FIB.

Un equipo dual FIB/SEM, es un sistema que opera al interior de una cámara de alto vacío (del orden de 10^{-6} mbar), sobre la cual se encuentran dispuestas dos columnas, una vertical que corresponde a la fuente y óptica para la microscopía SEM, y otra inclinada con relación a la primera que corresponde a la fuente y óptica para los procesos de FIB. El ángulo θ entre las dos columnas es generalmente de 52° (ver Figura 3.2), como es el caso de los equipos empleados en este trabajo y que se referencian más adelante. En el interior de la cámara principal se encuentra una platina porta muestras con 5 grados de libertad para posicionar una muestra (desplazamientos en los ejes x , y , z , rotación e inclinación del plano que soporta la muestra). En torno a dicha platina se pueden encontrar diversas clases de detectores, inyectores de gases o micro-manipuladores. En la Figura 3.2 se presenta un esquema básico que representa la configuración típica de un sistema FIB/SEM con un inyector de gas y un micro-manipulador. En esta figura se ha obviado la presencia de detectores básicos como los detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados.

A continuación se presenta una breve descripción de la fuente de iones y la columna del FIB.

Las fuentes iónicas de metal líquido LMIS, por sus siglas en inglés, *Liquid Metal Ion Source*, son el dispositivo que da origen al proceso de bombardeo iónico en la mayoría de equipos FIB/SEM comerciales, donde el galio (Ga) es el metal más utilizado para la producción de los iones. El funcionamiento de una LMIS se inicia al calentar un reservorio que contiene Ga metálico, de manera tal que este pasa al estado líquido y fluye por las paredes de una aguja de tungsteno que se encuentra dispuesta en la parte inferior del reservorio, tal como se muestra en las imágenes de la Figura 3.3. Debajo de la aguja de tungsteno hay un electrodo que impone un potencial eléctrico entre ambos, aguja y electrodo, dando lugar a lo que se conoce como voltaje de extracción. La tensión superficial del pequeño volumen de Ga líquido que llega a la punta de la aguja se ve afectada por el campo eléctrico impuesto, generándose así la

expulsión e ionización del Ga a partir de la punta de un cono que puede llegar a tener un radio de ~ 4 nm. Debajo del electrodo de extracción se ubica una apertura concéntrica que sirve para discriminar los iones que no tengan una componente vertical de aceleración directa hacia la columna, donde finalmente serán colimados y focalizados. El uso continuado de la fuente hace que el volumen de Ga en el reservorio disminuya hasta el punto en que es necesario reemplazar la fuente por una nueva.

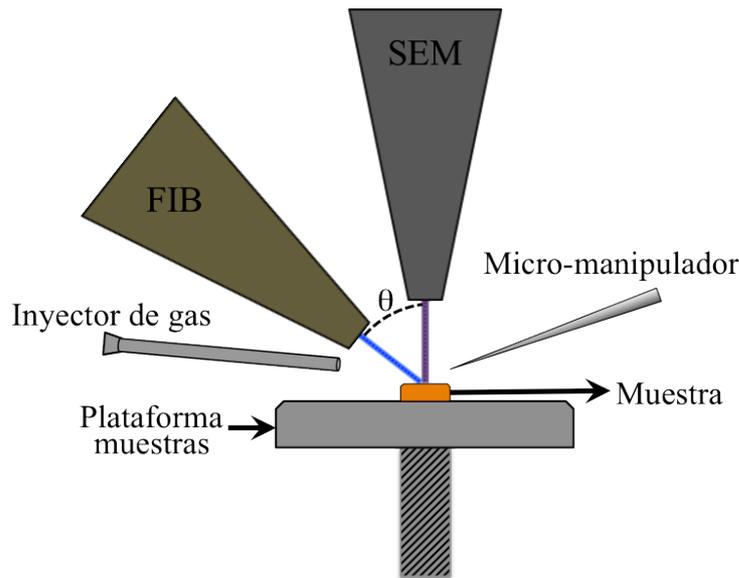


Figura 3.2 Esquema generalizado de un sistema dual FIB/SEM que incluye un inyector de gas y un micro-manipulador.

La columna del FIB, esta compuesta por una serie de componentes electromagnéticos y mecánicos que se encargan de colimar y focalizar los iones. Después de la extracción y de pasar por la primer apertura de selección, los iones son acelerados al interior de la columna por medio de una caída de potencial que generalmente tiene un máximo de 30 kV. En su recorrido hacia la muestra, los iones son colimados por una primera lente electrostática, llamada lente condensadora. A continuación, el haz de iones pasa a través una apertura variable que, de acuerdo a su diámetro, define la corriente del haz o número de iones que continua el recorrido hacia la muestra. Estas aperturas con diferente diámetro se encuentran a lo largo de una cinta metálica que las posiciona de acuerdo a la conveniencia del proceso. Este mecanismo requiere de un alineamiento mecánico muy fino que asegure una relación concéntrica entre la apertura y el haz. La selección de una apertura en particular depende del procedimiento que se quiera realizar. Una apertura pequeña producirá un haz de iones fino, lo cual se traduce en imágenes de mayor resolución y procesos de micro- nano-

tallado mas precisos. Así mismo, una baja corriente causará menor implantación de iones o amorfización de la estructura. Aperturas de mayor diámetro dan paso a mayores corrientes, lo que conlleva un aumento en el rendimiento de la remoción de material.

A continuación se describen algunas de estas consideraciones básicas a tener en cuenta para un tallado por FIB.

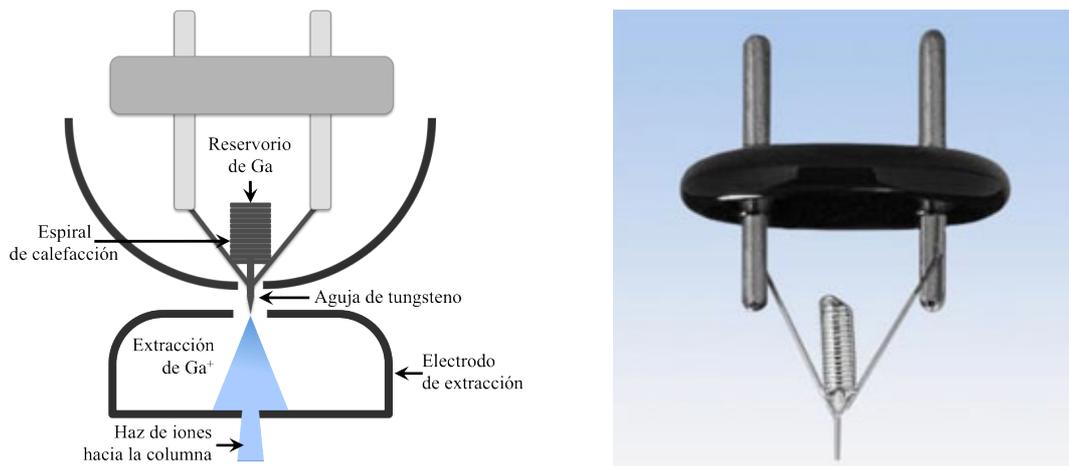


Figura 3.3 Esquema del diseño y funcionamiento de una fuente iónica de metal líquido (izquierda). Imagen de una LIMS (derecha) [217].

El tallado por FIB, da lugar a interacciones elásticas e inelásticas entre los iones y los átomos de la muestra que pueden originar: 1) la pulverización o remoción de átomos de la superficie, 2) emisión de electrones o iones, 3) desplazamiento de átomos dentro del sólido, 4) emisión de fotones, 5) reacciones químicas que involucran la rotura de enlaces químicos, y por tanto, la descomposición de moléculas (este efecto se explota para deposición controlada de diversos materiales). En la Figura 3.4 se ilustran algunos de los eventos físicos que ocurren durante la colisión de un ion de galio (Ga^+) a 30 kV contra la superficie de un material sólido. En dicha colisión el ion penetra golpeando múltiples átomos hasta quedar implantado dentro de la muestra. Los átomos desplazados golpean otros átomos, generando una cascada de colisiones dentro de la muestra que da lugar a la formación de un volumen de interacción dentro del material. Este volumen afectado, en un material en particular, depende de la energía (Voltaje de aceleración) con la que los iones golpean la muestra, a mayor energía, mayor volumen afectado. Las colisiones cercanas a la superficie originan la expulsión de material fuera de la muestra. Estos procesos físicos de interacción del haz de iones con la materia han sido ampliamente estudiados mediante simulaciones Monte Carlo [218, 219]. El material removido que alcanza la suficiente energía o volatilidad es evacuado por el

sistema de vacío, en el caso contrario, este se redeposita en zonas cercanas a la región de impacto. Esta última situación debe tenerse en cuenta a la hora de tallar estructuras con una elevada relación de aspecto. A partir de las anteriores consideraciones es importante resaltar la diferencia que surge en un proceso de FIB cuando la incidencia del haz de iones es normal a la superficie de la muestra, o es en incidencia de ángulo rasante. Cabe indicar que la incidencia rasante es utilizada para el acabado final y superficial de algunas estructuras, ya que este permite eliminar la capa de material deformado, minimizando asimismo la implantación de iones.

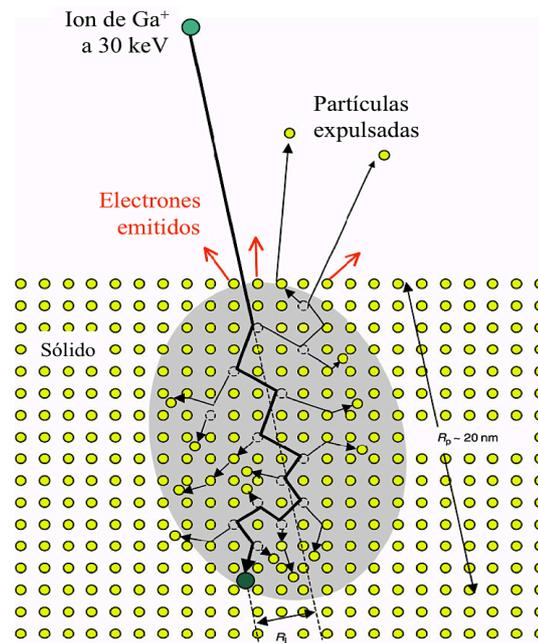


Figura 3.4 Representación gráfica de la cascada de colisiones que se desencadenan por el choque de un ion acelerado sobre la superficie de un material sólido. El ion de Ga^+ queda implantado dentro de un rango de proyección (R_p) y rango lateral (R_l). Imagen adapta de [215].

A partir de los fenómenos enumerados en el párrafo anterior, el FIB se puede emplear para: 1) la remoción controlada de material (tallado de estructuras), 2) la deposición de materiales, 3) la implantación de átomos (dopado) y 4) para la toma de imágenes y caracterización microestructural de materiales. En este trabajo de investigación se usó el FIB básicamente para la fabricación de pilares, es decir, para el tallado o remoción controlada de material.

Para tallar micro- o nano-estructuras por medio de FIB se debe considerar el ajuste de una serie de parámetros que dependen de la forma o patrón geométrico que se quiera generar y de la naturaleza física y química del sustrato sobre el cual se va a trabajar. Dichos parámetros se pueden agrupar en tres bloques: 1) el modo de barrido,

esto se refiere a como el haz de iones barrerá la superficie de la muestra, si lo hace en forma espiral, circular o lineal (esto dependerá básicamente de la forma o patrón que se quiera generar en la muestra); 2) las características físicas y químicas del haz, esto es la naturaleza química de los iones, la energía cinética de éstos (voltaje de aceleración), y la intensidad del haz; 3) los parámetros y secuencia del procesado, esto se refiere a la estrategia de operación que se realizará con el haz de iones, esto es, tiempo de permanencia del haz en un punto, porcentaje de superposición del haz entre dos puntos, ángulo de incidencia, secuencia de patrones de tallado, entre otros. En la referencias [220] se presenta una revisión bibliográfica donde se agrupan diferentes estudios que dan cuenta de la influencia de dichos parámetros en los procesos de micro- nano-fabricación mediante FIB.

En cuanto a la muestra, deben ser consideradas características como su orientación cristalina, distribución de densidades, topografía y conductividad eléctrica. En la Figura 3.5 se ilustra el efecto que tienen estas características sobre la interacción ion-materia. El efecto de la orientación cristalina se ilustra en la Figura 3.5 (a) y (b). La primera imagen ilustra la canalización de iones que se da cuando los iones inciden en un ángulo paralelo a los planos cristalográficos, lo que minimiza la interacción con los átomos del material; caso contrario al de la segunda ilustración, donde da una mayor interacción entre los iones y los átomos de la muestra. Esta fenomenología confiere un alto contraste cristalino a las imágenes tomadas a partir del haz de iones. La interacción con materiales muy densos (átomos pesados), Figura 3.5 (c), traerá como consecuencia una mayor emisión de electrones secundarios, radiación de frenado e iones retrodispersados. Finalmente, la incidencia del haz iones sobre una superficie discontinua, por ejemplo un escalón, dará lugar a una mayor emisión de partículas, dado que el volumen de interacción esta más expuesto al exterior del sólido, tal como se representa en la Figura 3.5 (d). En cuanto a la conductividad eléctrica, las muestras aislantes pueden presentar problemas de deriva, ya que la acumulación de carga en su superficie puede desviar el haz del punto de enfoque. Este inconveniente se puede solventar recubriendo la muestra con una capa de material conductor, o también se puede contrarrestar con la inyección de electrones que neutralicen la carga positiva acumulada.

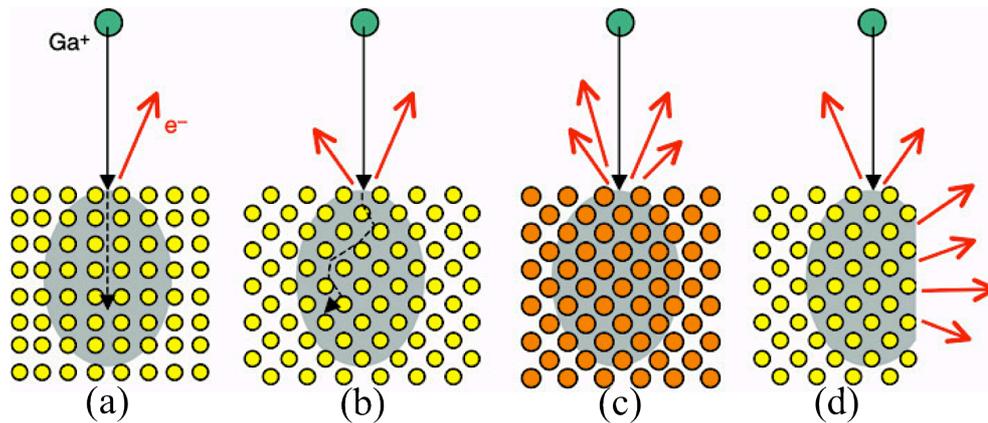


Figura 3.5 Ilustración del efecto que tiene, (a) y (b) la orientación cristalina; (c) la densidad del sólido (elementos pesados); y (d) las diferencias en topográficas sobre la interacción ion-materia. Imagen adaptada de [215].

Una característica del haz de iones que se debe resaltar es su perfil de distribución energético. Este perfil tiene una distribución gaussiana que introduce desviaciones geométricas al tallado de las estructuras, como el efecto de halo, que imposibilita, a escalas reducidas ($< 1\mu\text{m}$), tallar estructuras cilíndricas con laterales paralelos. Este efecto se hace evidente en el tallado de pilares, ya que cuando el diámetro de estos se hace inferior a $1\mu\text{m}$, los pilares empiezan a presentar una desviación en el paralelismo de sus laterales (*taper* en inglés), lo cual da una apariencia trapezoidal a su perfil. Si el tallado se hace a voltajes inferiores, esta situación se ve acentuada, ya que la distribución energética del haz aumenta al reducir el voltaje de aceleración. Para una mayor documentación e ilustración sobre la instrumentación, teoría y procesos relacionados con la técnica de FIB, se recomienda consultar la referencia [218, 219].

Durante el desarrollo experimental de la presente tesis doctoral se emplearon tres equipos FIB/SEM, todos ellos de la marca comercial FEI. Las referencias comerciales y su lugar de ubicación se listan a continuación:

- ❖ FEI Quanta 3D DualBeam, ubicado en la Facultad de Ciencias de Universidad de Cádiz; en colaboración con el Prof. Sergio I. Molina.
- ❖ FEI Helios NanoLab 450S, ubicado en el CIC nanoGUNE San Sebastian; en colaboración con el Dr. Andrey Chuvilin.
- ❖ FEI Helios NanoLab 650, ubicado en el servicio general de investigación (SGIker) de microscopía electrónica y microanálisis de materiales de la Universidad del País Vasco; en calidad de usuario.

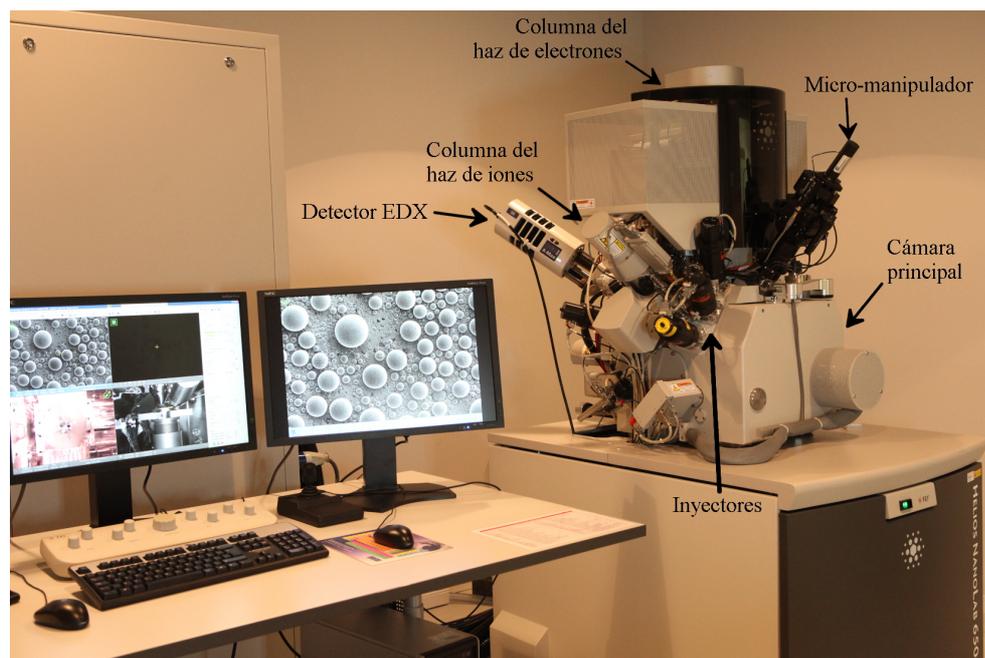


Figura 3.6 Sistema dual FIB/SEM Helios NanoLab 650 de FEI ubicado en el área de servicios generales SGiker de microscopía electrónica y microanálisis de materiales de la Universidad del País Vasco. Se indican algunos de los componentes más relevantes vistos desde el exterior.

3.2 Técnicas de Caracterización

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido SEM; por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscope*, es una técnica de caracterización versátil que permite realizar estudios de carácter microestructural, cristalográfico y de composición química en diversos sistemas materiales, con una resolución espacial que dependiendo de la señal recogida puede llegar a ser inferior a 1 nm [221].

Esta técnica consiste en barrer con un haz de electrones la superficie o zona de interés de una muestra. Este barrido electrónico genera una serie de interacciones de carácter elástico e inelástico que dan lugar a una variedad de respuestas o señales que contienen información sobre la topografía, composición, y orientación cristalina de la muestra. Estas señales se colectan por medio de detectores especiales que se encuentran ubicados de forma conveniente alrededor de la muestra. Los sistemas electrónicos se encargan de correlacionar la posición del haz de electrones dentro del área de barrido con la intensidad de la señal emitida, dando lugar a una distribución bidimensional de intensidades en función de la superficie barrida por el haz de electrones. En la ilustración de la Figura 3.7 se indican algunas de estas señales, representando también

el volumen o pera de interacción que se forma como consecuencia de las múltiples colisiones que se dan bajo la superficie de la muestra. El tamaño de la pera o volumen de interacción va a depender de la densidad electrónica del material que se este irradiando (número atómico y microestructura) y de la energía de los electrones incidentes (voltaje de aceleración e intensidad del haz). No óbstateme, el nivel o profundidad de donde emergen las diferentes señales conserva su jerarquía, tal como se indica sobre la pera de la Figura 3.7. Una presentación mas amplia y exhaustiva de la técnica se puede encontrar en las referencias [222, 223].

En este trabajo de investigación se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL 7000 con una fuente de electrones de emisión de campo FEG (*Field Emission Gun*) de tipo Schottky y un voltaje de aceleración variable entre 500 V y 30 kV. Con intensidad de corriente ajustable entre 1 pA y 200 nA. El microscopio se encuentra equipado con detectores para electrones secundarios (SE: *Secondary Electrons*), electrones retrodispersados (BSE: *Backscattered Electrons*), rayos-X característicos (EDX: *Energy Dispersive X-ray*) y patrones de difracción de electrones retrodispersados (EBSD: *Electron Backscatter Diffraction*). El microscopio (Figura 3.8) se encuentra ubicado en los servicios generales SGIker de la Universidad del País Vasco y su utilización ha sido en calidad de usuario autorizado.

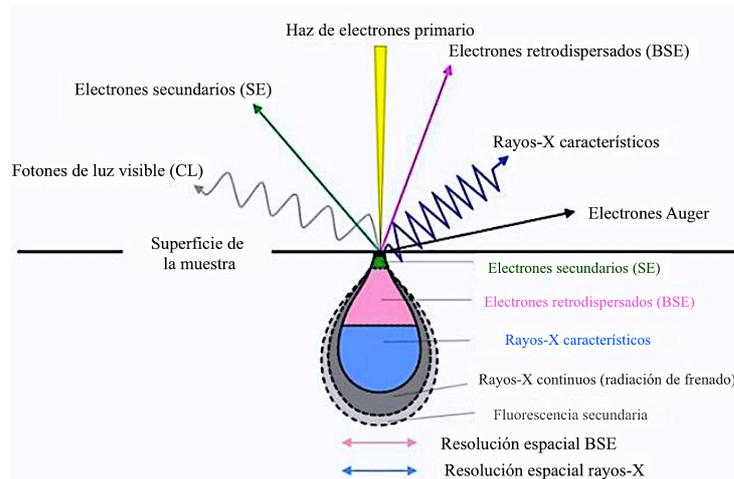


Figura 3.7 Ilustración de la interacción de un haz de electrones con la superficie de un material sólido. Se indica las diferentes señales que se producen por el choque de los electrones, así como también de representa la pera o volumen de interacción. Imagen adaptada de [224].

Los detectores de SE y BSE fueron utilizados tanto para la caracterización microestructural de los pilares tallados por FIB como de las películas delgadas.

La técnica EBSD, con detector HLK Nordlys II para la adquisición de patrones EBSD y el software CHANNEL 5 de Oxford instruments para la indexación, se utilizó de manera puntual para identificación de fases cristalinas en la caracterización de las películas delgadas de Cu-Al-Ni (Capítulo 4).

La técnica EDX, con detector EDX INCA X-sight Serie Si(Li) pentaFET de Oxford Instruments y un sistema de adquisición y tratamiento de datos INCA energy 350, se utilizó para el análisis de composición cuantitativos puntuales a partir de una calibración *in situ* con patrones certificados. Estos estudios se realizaron dentro de la caracterización de las películas delgadas (Capítulo 4).

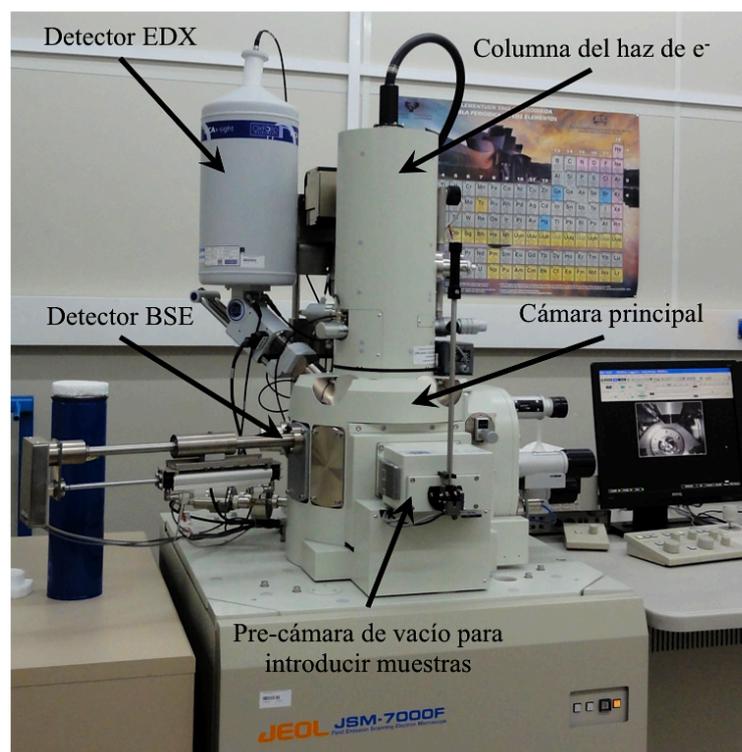


Figura 3.8 Microscopio electrónico de barrido FEG JEOL 7000 ubicado en el área de servicios generales SGiker de microscopía electrónica y microanálisis de materiales de la Universidad del País Vasco. Se indican algunos de los componentes más relevantes vistos desde el exterior. El detector de EBSD esta en la parte trasera de la cámara principal.

3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión TEM; por sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscopy*, es una técnica de caracterización versátil, que permite realizar estudios de carácter cristalográfico, microestructural y químico, con una resolución que puede llegar a ser de 0.05 nm [225].

Esta técnica se fundamenta en las interacciones físicas que se dan al hacer pasar un haz de electrones altamente energéticos ($E \geq 60$ keV) a través de una muestra ultra delgada, habitualmente denominada como muestra transparente a los electrones (< 200 nm). Las señales o respuestas físicas que se dan tras dicha transmisión se colectan por una serie de detectores o dispositivos de visualización que se encuentran convenientemente situados en la parte posterior a la muestra, y en algunos casos, en la parte anterior.

La disposición de lentes y aperturas que se encuentran a lo largo de la columna de un microscopio electrónico de transmisión permite desarrollar diferentes modos o técnicas de estudio en una muestra. El modo TEM hace referencia al estudio que se hace a partir de incidencia puntual del haz de electrones sobre una región de la muestra, modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) hace referencia al estudio que se hace barriendo con el haz electrónico una región de la muestra. El campo claro (BF: *Bright Field*), campo oscuro (DF: *Dark Field*), selección de área (SAD: *Selected Area Diffraction*), haz convergente (CBED: *Convergent-Beam Electron Diffraction*), señales de contraste atómico de alto ángulo (HAADF: *High Angle Annular Dark Field*) y microanálisis EDX son las mas convencionales y en particular, los que fueron empleados en el proceso de caracterización microestructural de las películas delgadas que se presenta en esta tesis. Una descripción amplia y exhaustiva de estos modos de trabajo se puede encontrar en las referencias [226, 227].

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de transmisión Philips CM200 súper *twin* con fuente de emisión termoiónica de LaB₆ (Figura 3.9) y que trabaja en el modo TEM.

Las muestras estudiadas se prepararon por medio de FIB, usando el método convencional de extracción de *lamella in-situ*. Las muestras fueron estudiadas en un portamuestras Philips de doble inclinación para caracterización a temperatura ambiente. También se realizó un ensayo de calentamiento *in-situ*, para el cual se utilizó un portamuestras de calentamiento Gatan[®] modelo 652. Las imágenes y patrones de difracción se registraron usando una cámara TVIPS (4k x 4k pixeles), mientras que el ensayo *in-situ* se siguió por medio de una cámara de alta velocidad Olympus MegaView III (1376 x 1032 pixeles, mas de 25 cuadros por segundo).

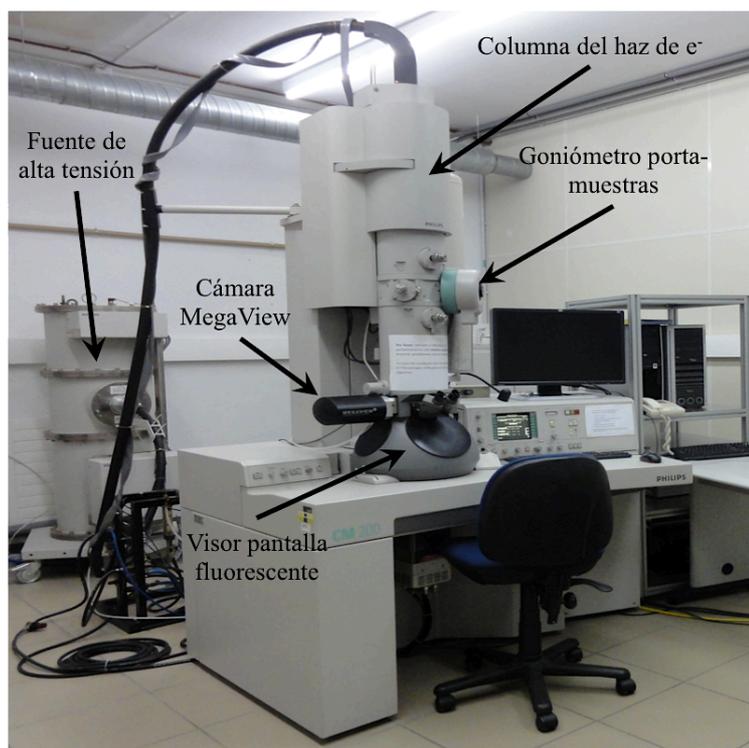


Figura 3.9 Microscopio electrónico de transmisión Philips CM200 ubicado en el área de servicios generales SGIker de microscopía electrónica y microanálisis de materiales de la Universidad del País Vasco. Se indican los principales componentes vistos desde el exterior. La cámara TVIPS está por dejado de la cámara que contiene la pantalla fluorescente. A ambos lados de ésta cámara semicircular están las unidades de control del microscopio.

Adicionalmente se realizaron estudios de HAADF y mapas de composición EDX en un microscopio electrónico de transmisión FEI Titan Cubed G2 60-300, equipado con un sistema de tres lentes condensadoras que permiten operar en modo STEM, una fuente de emisión de campo Schottky, monocromador, corrector de aberración esférica de la lente objetivo, detector de HAADF y detector EDX de tecnología ChemiSTEM™ [228].

El detector HAADF es un detector anular situado en el plano de difracción que colecta los electrones que salen dispersados con un alto ángulo con relación al haz transmitido, dejando por lo tanto fuera los electrones de este haz. La señal recogida por el detector de HAADF está compuesta por electrones dispersados de forma incoherente a grandes ángulos, lo cual significa que es una señal sensible al número atómico de las especies químicas presentes en la muestra. Este detector combinado con el modo de trabajo STEM permite la obtención de imágenes sensibles a la variación composicional en los diferentes puntos de la muestra, con lo cual se pueden obtener mapas de discriminación composicional. La resolución en modo STEM es ≤ 0.126 nm a 300kV



Figura 3.10 Microscopio electrónico de transmisión FEI Titan Cubed G2 60-300 ubicado en el área de servicios generales SGiker de microscopía electrónica y microanálisis de materiales de la Universidad del País Vasco.

3.2.3 Nano-Indentación Instrumentada

El componente de caracterización más extenso que se presenta en este trabajo de investigación está constituido por los ensayos de nano-compresión, cuya ejecución se ha realizado por medio de un sistema de nano-indentación instrumentada. La concepción original de los sistemas de nano-indentación era la imprimir una marca o indentación a escala nanométrica sobre la superficie de un material, registrando de forma simultánea la evolución de la carga y el desplazamiento del indentador. A partir de la topografía de la huella impresa y de la curva de carga-desplazamiento registrada, es posible obtener algunas de las propiedades mecánicas del material, como su dureza y módulo elástico. Sin embargo, esta técnica también puede ser empleada para obtener información mecánica relacionada con la fractura, la fluencia, el endurecimiento mecánico, la tenacidad, la absorción de energía, y las transformaciones de fase inducidas por tensión, entre otras [229].

Estos sistemas consisten básicamente en un indentador que, con una punta de geometría específica, transfiere de forma controlada una carga mecánica puntual a la superficie de una muestra. Dicha carga se genera y controla por medio de un sistema de transducción que puede ser piezoeléctrico, magnético o electrostático. El rango de cargas que se pueden obtener con algunos de estos equipos está entre los órdenes de

magnitud del nano-Newton y el mili-Newton, registrando desplazamientos con una resolución del orden nanométrico. El indentador puede ser controlado en función de la carga o en función del desplazamiento, de manera que un ensayo puede ser programado para que la punta alcance, respectivamente, un máximo de carga mecánica o de desplazamiento, a una velocidad constante que también se puede programar. Todo el proceso se registra de forma simultánea por medio de la correspondiente curva de carga mecánica frente al desplazamiento.

La geometría en la punta del indentador puede ser estándar, como es el caso de los indentadores Berkovich, Vickers y *cube-corner*; o puede ser diseñada y fabricada a medida según los requerimientos experimentales, como por ejemplo una punta plana o esfero-cónica con diámetros adecuados a las necesidades experimentales. En la Figura 3.11 se muestran imágenes de SEM para tres geometrías diferentes en la punta de un indentador. El diamante es, por excelencia en cuanto a propiedades mecánicas se refiere, el material más adecuado y por lo tanto el más utilizado para fabricar indentadores. Una introducción amplia y exhaustiva al método y a los ensayos de nano-indentación se puede encontrar en la referencia [230].

En este trabajo de investigación se utilizó la nano-indentación instrumentada como una herramienta de alta precisión para aplicar cargas y medir desplazamientos, todo en el contexto experimental de un ensayo de nano-compresión. Es común encontrar en la literatura el término nanoindentador para hacer referencia a los sistemas o equipos de nano-indentación instrumentada, por lo cual, a lo largo de este informe se empleará de forma indistinta ambas denominaciones para referirse a este equipo de caracterización mecánica.

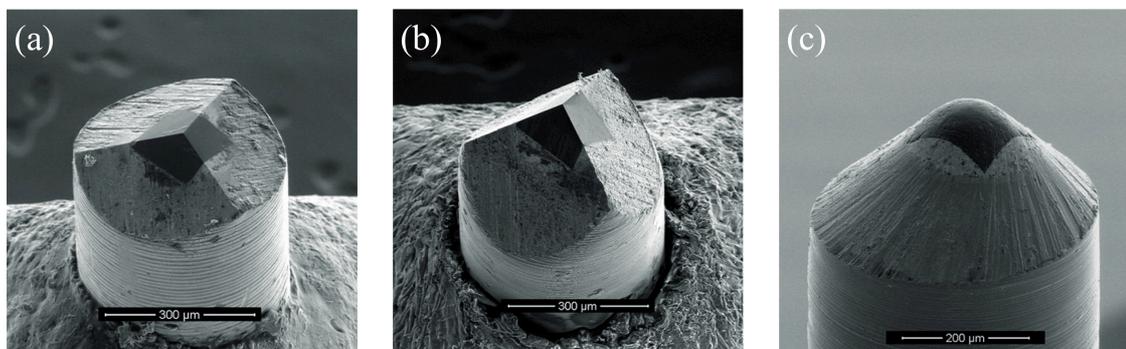


Figura 3.11 Imágenes de SEM que muestran la geometría en la punta de un indentador (a) Berkovich, (b) cube-corner y (c) esfero-cónica. Adaptado de [231].

En este trabajo se utilizó un nanoindentador TI 950 TriboIndenter[®] de la casa comercial Hysitron[®], equipado con un módulo de control avanzado Perfomech[®] y dos transductores de carga/desplazamiento; el 3D OmniProbe[™] para cargas altas (máxima hasta 10 N), y el xProbe para las cargas bajas (máxima hasta 10 mN). Este equipo cuenta con un sistema de visualización óptico (20X) conectado a una cámara CCD a color, y dos sistemas de posicionamiento, una platina *x-y* para las muestras, y un eje de desplazamiento en *z* para los transductores y la óptica. Los dispositivos de carga y posicionamiento están ensamblados sobre un marco de granito que suministra un esqueleto rígido, con capacidad de reducir frecuencias de resonancia y dar estabilidad térmica y mecánica al sistema. Este marco de granito está soportado sobre una unidad de aislamiento de vibraciones activa HERZAN (AVI series). Todo este conjunto se encuentra dentro de una cabina diseñada para reducir el ruido acústico, bloquear corrientes de aire y amortiguar variaciones de temperatura. (Figura 3.12). Adherido al marco de granito y cerca de los cabezales de carga, hay un sensor de temperatura que permite registrar de forma automática y periódica la temperatura en el interior de la cabina.

Los ensayos de nano-compresión que se presentan en este trabajo fueron ejecutados por medio del transductor de baja carga. Este dispositivo se basa en un MEMS que usa la fuerza electrostática para aplicar carga mecánica y medir desplazamiento de forma simultánea. En la Figura 3.13 se presenta un esquema de este sistema de transducción carga/desplazamiento cuyo desarrollo y patente pertenece a Hysitron[®]. El sistema consta de tres placas paralelas, dos fijas en los extremos, y una móvil en el centro. La placa del centro está conectada de forma directa al indentador, de manera que el movimiento de esta le transfiere al indentador un desplazamiento en la dirección normal. Antes de realizar los ensayos el sistema requiere de una calibración en el aire del MEMS, es decir, ejecutar un desplazamiento de la placa central del MEMS con el indentador en el aire, fuera de contacto. Este procedimiento permite construir una curva de calibración a partir de la cual se determinan los valores de carga y desplazamiento sobre las muestras. La carga mecánica y el desplazamiento son interpretados entonces por medio de señales eléctricas, fuerza electrostática y capacitancia, cuyo control y monitorización se realiza en la unidad Perfomech[®]. Esta unidad ofrece una alta velocidad de control (78 kHz), ya sea en función de la carga o el

desplazamiento. Este sistema también permite ajustar la velocidad de adquisición de datos a voluntad del usuario, en una razón de hasta 38 kHz.

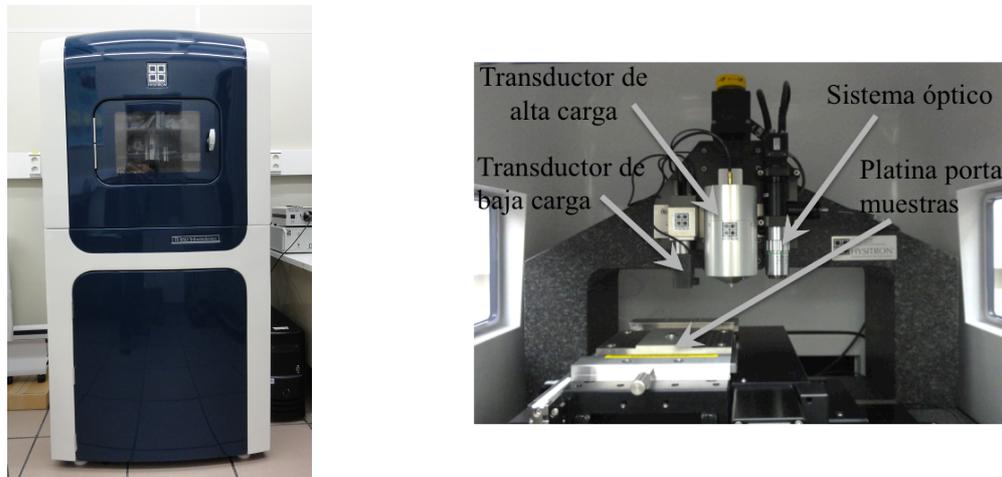


Figura 3.12 Equipo TI 950 TribolIndenter® de la casa comercial HYSITRON® disponible en el laboratorio del GIMF (izquierda). Principales componentes del sistema al interior de la cabina (derecha).

El transductor de baja carga se encuentra unido a un tubo piezoeléctrico (TriboScanner) que proporciona la capacidad de realizar imágenes topográficas *in-situ*, usando la punta del indentador como sonda de barrido (*in-situ* SPM: *Scanning Probe Microscopy*). Este modo de trabajo es de gran utilidad para realizar un posicionamiento fino (± 20 nm) del indentador, así como también para registrar imágenes topográficas antes y después de los ensayos.

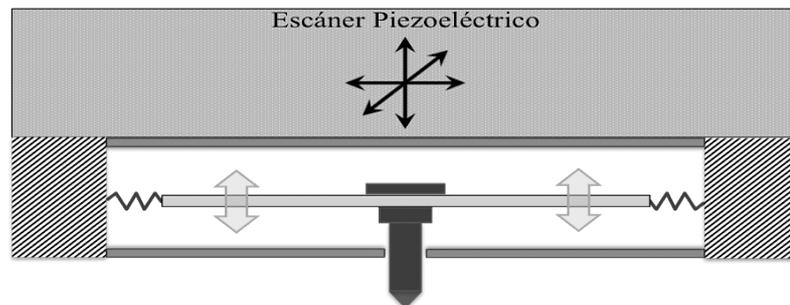


Figura 3.13 Esquema del sistema de transducción capacitivo de tres placas (MEMS) patentado por Hysitron®.

La alta precisión con la que se puede posicionar el indentador (± 20 nm), y la capacidad simultánea de aplicar cargas y medir desplazamientos con resolución nanométrica de 1 nN y 0.04 nm respectivamente, hacen posible la ejecución de ensayos mecánicos sobre las estructuras micro- y nano-métricas talladas por FIB, tal como fue propuesto originalmente por Uchic *et al* [17].

3.2.4 Pico- Indentación *in situ*-SEM

La pico-indentación instrumentada *in situ*-SEM permite visualizar por medio de los detectores de un microscopio SEM los eventos o fenómenos que ocurren durante un ensayo mecánico a escala micro- nanométrica. Estos sistemas permiten correlacionar las curvas de carga-desplazamiento medida por el picoindentador con las imágenes de SEM, facilitando el estudio de fenómenos físicos asociados a la interacción mecánica entre el indentador y la estructura del material evaluado. Esta interacción puede acarrear la creación y propagación de fracturas, el deslizamiento de planos cristalográficos, el delaminado de recubrimientos, o la transformación de una fase cristalina, entre otros procesos físicos. Este tipo de ensayos conducen a un mejor entendimiento de los procesos mecánicos a escala micrométrica y nanométrica.

En este trabajo se realizaron ensayos de nano-compresión dentro del SEM FEG JEOL 7000 (ver Figura 3.8). Se utilizó un equipo para pico-indentación *in-situ* PI 85 SEM PicoIndenter de la casa comercial Hysitron[®], equipado con un módulo de control avanzado Perfomech[®] y un indentador de diamante con punta plana de 1 μm de diámetro. Este sistema cuenta con un sistema de transducción capacitivo de las mismas características al ya descrito en el apartado anterior (ver Figura 3.13). El módulo con el que se realizan estos ensayos esta constituido básicamente por un cabezal donde se encuentra el transductor, un vástago que se extiende horizontalmente desde el transductor y que soporta al indentador en su extremo opuesto, y una platina piezoeléctrica *x-y* sobre la cual se monta la muestra. En la Figura 3.14 se presenta una fotografía del módulo completo sobre la cual se indican sus principales componentes. La base de este módulo permite un acople directo a la platina de posicionamiento del SEM, con lo cual, una vez acoplado, todo el módulo puede moverse en translación (*x-y-z*), rotación e inclinación del plano horizontal por medio de los mandos del microscopio. Esto permite obtener la vista más apropiada de las estructuras a ensayar. Cabe resaltar que estas maniobras de movilidad están limitadas por los dispositivos que están en el interior de la cámara del microscopio, principalmente, los detectores y la lente objetivo.

A continuación se describe la metodología que se utilizó para realizar y analizar los ensayos de nano-compresión.

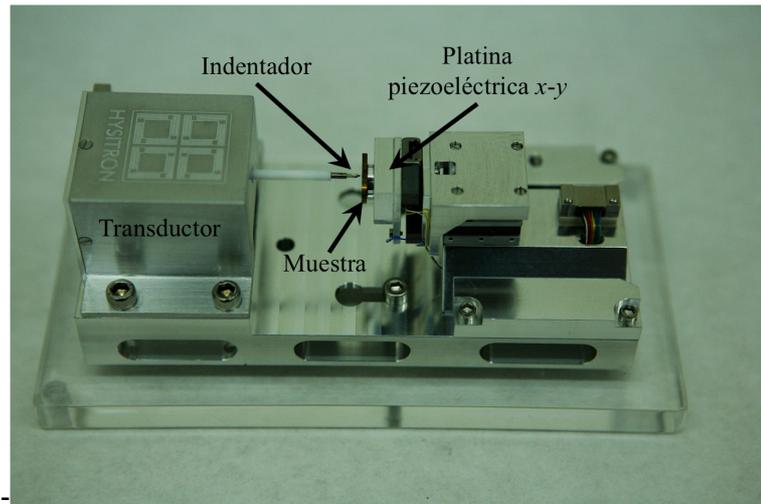


Figura 3.14 Módulo del sistema pico-indentador Hysitron® PI 85 SEM.

3.3 Metodología Experimental para los Ensayos de Nano-Compresión

3.3.1 Tallado de los pilares

Los pilares fueron tallados por remoción concéntrica de coronas (patrones anulares) a lo largo de una serie de pasos en los que se reducía gradualmente la corriente del haz de iones, con el fin de pulir las estructuras y obtener, dentro de lo posible, pilares cilíndricos de lados paralelos y una relación de aspecto cercana a 1:3 (diámetro:altura) para evitar efectos de flexión o curvatura durante los ensayos de nano-compresión [232]. Todos los pasos fueron ejecutados con un voltaje de aceleración de 30 kV, a excepción de una serie de pilares que se terminaron con pasos de 5 y 2 kV para comprobar efectos de implantación de Ga^+ y daño estructural.

El primer paso para el tallado de pilares consiste en limpiar el área sobre la cual se va a tallar. Este procedimiento se realiza con una corriente elevada (9.5 nA), barriendo el área rectangular propia de los aumentos a los que se este observado el sitio de interés. Esta limpieza revela *in situ* el daño estructural que deja el pulido mecánico, con lo cual se evita tallar pilares sobre rayas o defectos estructurales. Este procedimiento se realiza por un lapso de tiempo muy corto (<8 s). El siguiente paso, dependiendo de la sección transversal del pilar que se vaya a tallar, consiste en utilizar un patrón circular o cuadrado para delimitar una meseta sobre la cual se irá removiendo el material de forma concéntrica hasta obtener la estructura deseada. Los pasos finales de tallado se realizan con corrientes bajas, generalmente los últimos dos pasos se ejecutan con corrientes de 15 pA y 7.7 pA respectivamente. En la Figura 3.15 se presenta una secuencia de

imágenes de SEM tomadas durante el tallado de una disposición matricial de 2 x 3 pilares de sección circular.

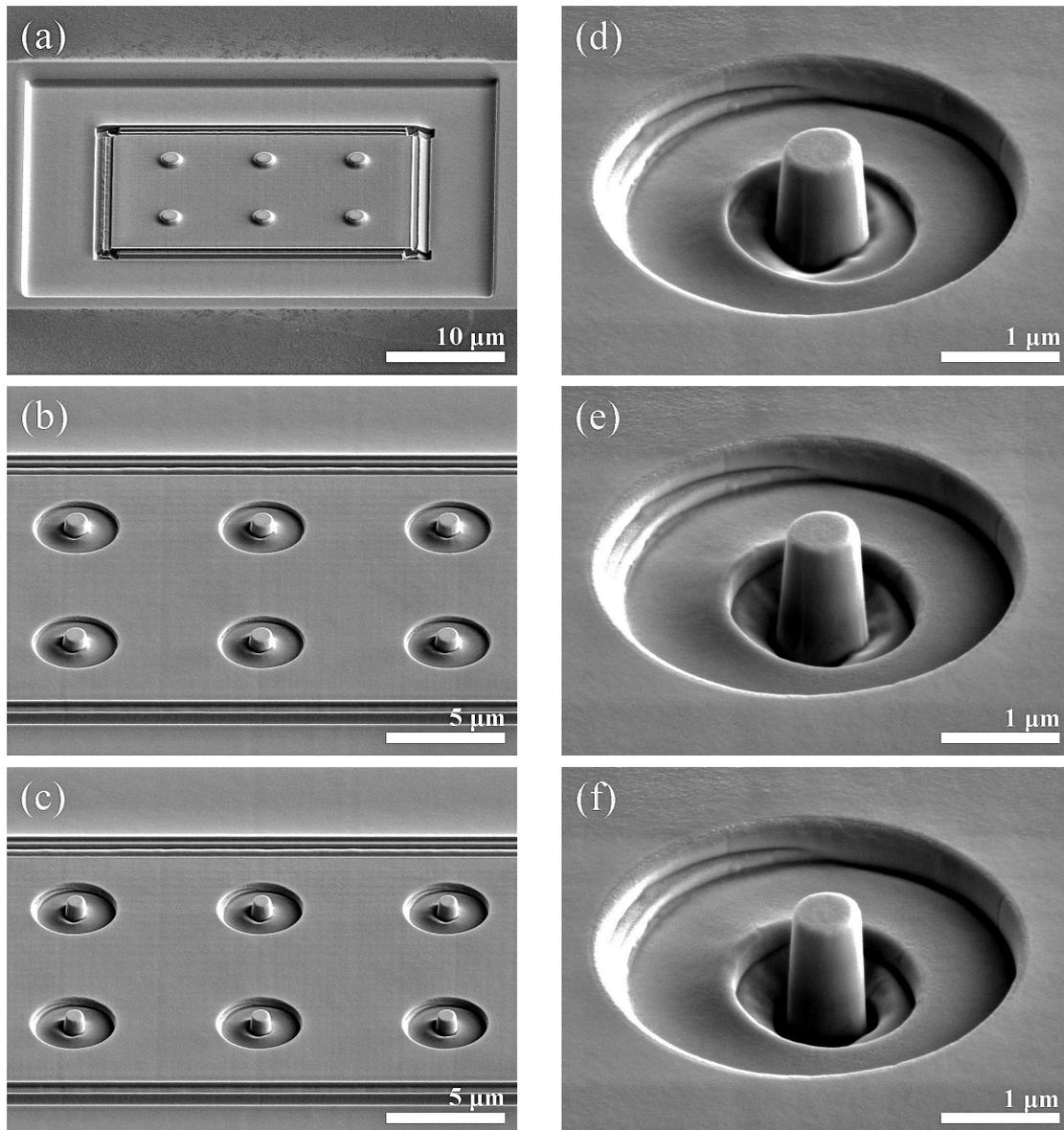


Figura 3.15 Micrografías de SEM tomadas durante el proceso de tallado de una disposición matricial de 2 x 3 pilares. La secuencia de (a)-(b)-(c) muestra el área de limpieza y la demarcación de las mesetas que dan origen a los pilares. La secuencia (d)-(e)-(f) muestra el tallado y acabado final de un pilar de 600 nm de diámetro.

En las micrografías de la secuencia (a) – (c) se observa el área rectangular de limpieza y la delimitación de las mesetas a partir de las cuales se inicia el tallado de los pilares. La secuencia de (d) – (f) presenta en detalle la reducción y acabado final de un pilar de 600 nm de diámetro. Como ya se mencionó al inicio, esta reducción y acabado se hace utilizando patrones de remoción anulares (anillos).

3.3.2 Ensayos de nano-compresión

Los ensayos de nano-compresión se realizaron con un indentador esfero-cónico de diamante de 2 μm de radio, bajo las siguientes consideraciones técnicas. La temperatura del laboratorio donde está situado el nanoindentador siempre estuvo regulada a un valor constante de 25 °C (sistema de aire acondicionado), registrándose en el interior de la cabina del nanoindentador una temperatura de 27 °C \pm 1. La electrónica del equipo se encendía un día antes de iniciar los ensayos, y las muestras se introducían en el equipo con al menos una hora de antelación. Estas prácticas tienen como objetivo minimizar la deriva térmica que puede causar un desplazamiento significativo del indentador con relación al punto sobre el cual se quiere ejecutar el ensayo.

El primer paso consiste en ubicar y enfocar por medio del sistema óptico las estructuras que van a ser ensayadas. Es de resaltar que durante el proceso de tallado por FIB se generan alrededor de las estructuras de interés patrones circulares o cuadrados de decenas de micrómetros que pueden ser fácilmente identificados con la óptica del nanoindentador. A partir de la imagen óptica, la platina x - y del sistema permite realizar una aproximación de baja precisión (\pm 5 μm) sobre un punto cercano al sitio de interés. Bajo esta acción, la platina x - y se desplaza para posicionarse bajo el cabezal que soporta al transductor de baja carga. A continuación, el cabezal desciende de forma controlada hasta que la punta del indentador contacta la superficie de la muestra en el punto que se indicó sobre la imagen óptica. Una vez que la punta del indentador está en contacto con la muestra, es posible activar el modo *in situ* SPM para levantar una imagen topográfica sobre la cual es posible posicionar el indentador con una mayor precisión (\pm 20 nm). El contacto inicial del indentador, y su posterior barrido, se realizó con una fuerza de contacto de 2 μN . A medida que se van identificando las estructuras de interés sobre el área de barrido, el posicionamiento del indentador puede ser ajustado utilizando la platina x - y para desplazamientos mayores a dos micrómetros (ajuste grueso), y el tubo piezoeléctrico TriboScanner para desplazamientos nanométricos (ajuste fino). Este procedimiento es iterativo, y a conveniencia. El área de barrido debe irse reduciendo hasta tener acotada la superficie de interés sobre la cual se desea realizar el ensayo, que en el caso particular, corresponde a la superficie de la corona de los pilares. Es de indicar que el centro de la imagen *in-situ* SPM corresponde al punto sobre el cual el

indentador ejecuta el ensayo planeado. En la Figura 3.16 se presentan dos imágenes que han sido tomadas usando el modo *in-situ* SPM durante un proceso de identificación y posicionamiento del indentador. En la primer imagen, Figura 3.16 (a), se muestra un barrido de $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ que contiene todos los pilares de una disposición matricial de 4×4 pilares. A partir de esta imagen los pilares pueden ser identificados (numerados) para, a continuación, proceder a posicionar el indentador sobre uno de ellos en particular y ejecutar un ensayo de nano-compresión. Este posicionamiento, como ya se mencionó, se logra ajustando convenientemente los desplazamientos de la platina x - y (ajuste grueso), y los desplazamientos x - y del tubo piezoeléctrico (ajuste fino), reduciendo el área de barrido gradualmente hasta contener solo el área de la corona del pilar de interés, tal como se muestra en el barrido de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ del la Figura 3.16 (b). La interfase gráfica del software muestra una ventana donde se observa un grafico, en tiempo real, del perfil de altura-desplazamiento que traza el indentador durante el barrido *in-situ* SPM. Este perfil facilita el posicionamiento del indentador en el centro de la corona de los pilares, ya que por medio de un cambio de 90° en la dirección del barrido (barrido horizontal \leftrightarrow barrido vertical), y el correspondiente ajuste en el centro de cada uno de los dos barridos ortogonales, es posible trazar una cruz virtual donde el punto central es donde se ejecuta el ensayo.

Los ensayos a realizar se establecen a partir de una función de carga que se crea con el software de operación del equipo usando segmentos lineales. Los ensayos realizados en este trabajo fueron ejecutados en el modo de control de carga, por lo cual, los segmentos lineales en una función de carga están definidos a partir de una carga mínima, una carga máxima, una velocidad de carga y una velocidad de descarga. A partir de dichos segmentos es posible crear una función de carga con diversos perfiles, por ejemplo, varios ciclos de carga-descarga en una función del tipo diente de sierra. Los parámetros y características de las funciones de carga utilizadas se indican previamente a la presentación de los respectivos resultados, ya que se realizaron estudios bajo diferentes funciones de carga.

Un vez que el indentador esta posicionado sobre el punto de interés, se ordena la ejecución de la función de carga. El sistema monitoriza la deriva antes de aplicar la función, es decir, mide la desviación o desplazamiento que sufre el indentador con relación al punto de interés fijado en el posicionamiento. Esta monitorización se realiza

por un tiempo de 40 segundos. Durante este tiempo, el indentador esta en contacto con el pilar aplicando una carga de $2 \mu\text{N}$. A continuación realiza un análisis de la razón de cambio de la deriva por un tiempo de 20 segundos. Si la razón de cambio en la deriva esta dentro del margen de $\pm 0.05 \text{ nm/s}$, el ensayo se realiza directamente. Si no es así, el sistema considera un ajuste lineal de la deriva registrada y lo utiliza como corrección durante el ensayo.

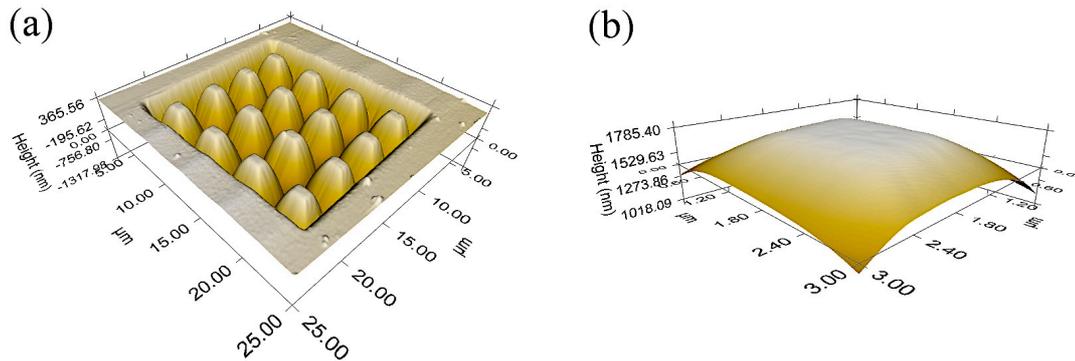


Figura 3.16 Imágenes tomadas en el modo *in-situ* SPM para lograr un posicionamiento fino del indentador antes de realizar ensayos de nano-compresión. (a) arreglo de pilares de pilares de sección cuadrada y (b) parte superior de uno de los pilares.

En la Figura 3.17 se presenta un conjunto de imágenes que ilustran un ensayo de nano-compresión sobre un pilar de sección circular, tal como el que se muestra en la micrografía de la Figura 3.17 (a). La Figura 3.17 (b) muestra el perfil de línea de una función de carga con dos segmentos que corresponden a un ciclo con carga máxima en $1250 \mu\text{N}$, y una velocidad de carga y descarga de $250 \mu\text{N/s}$. En la Figura 3.17 (c) se presenta el esquema de un ensayo de nano-compresión, indicando los dos parámetros que se registran para la construcción de curva de carga-desplazamiento, a saber, la carga mecánica F (μN), y el desplazamiento o profundidad Δh (nm). Dado que el transductor utilizado opera bajo un principio electrostático, estos dos parámetros también se registran en unidades de voltaje, con lo cual, junto al tiempo t (s) de evolución del ensayo, el archivo de datos que resulta de un ensayo de nano-compresión contiene cinco columnas, Δh (nm), F (μN), t (s), Δh (V), y F (V). Una característica que debe resaltarse del esquema de la Figura 3.17 (c) es que los pilares se tallan de forma tal que quedan expuestos dentro de un cráter (diámetro $\sim 20 \mu\text{m}$) o área libre que permita la entrada del indentador sin mas obstrucción o resistencia que la establecida por el pilar. A manera de ejemplo, en la Figura 3.18 se presenta una curva experimental que se obtiene a partir de un ensayo de nano-compresión sobre un pilar monocristalino de Cu-Al-Ni.

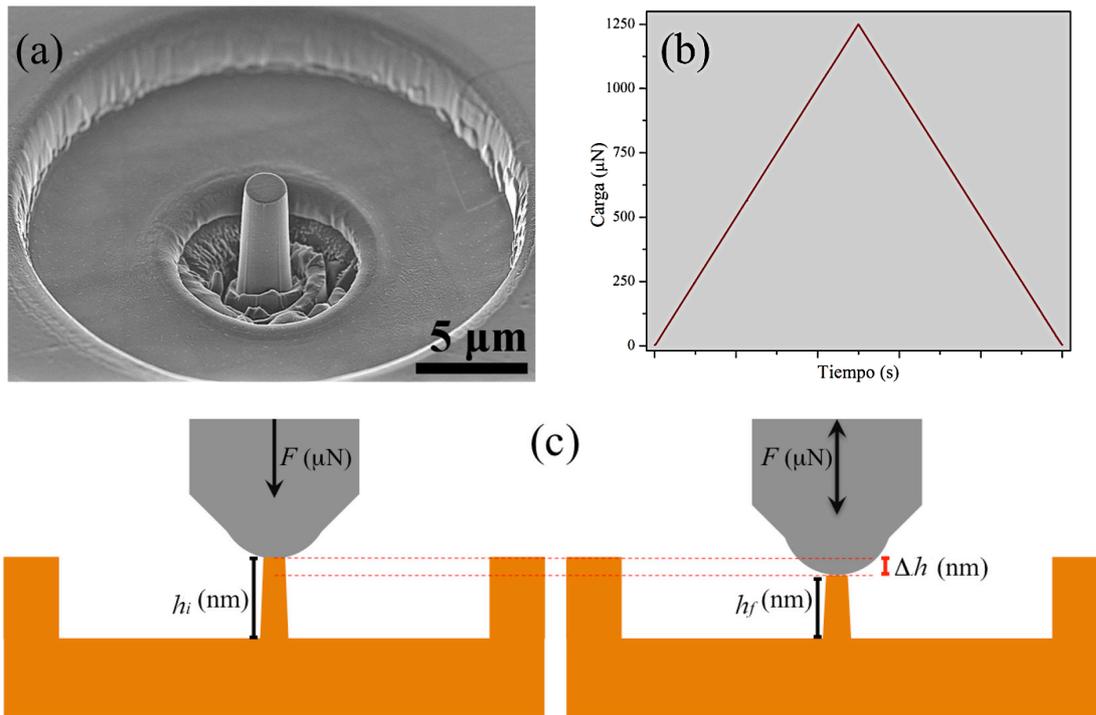


Figura 3.17 (a) Pilar de sección circular; (b) Perfil de una función de carga para un ciclo carga-descarga (carga máxima = 1200 μN , velocidad de carga y descarga = 250 μN); (c) esquema de un ensayo de nano-compresión donde se ilustra el indentador esfero-cónico sobre un pilar antes de la carga y después de la carga, indicando los parámetros de registro (h_i = altura inicial, h_f = altura final, Δh = desplazamiento, F = carga mecánica).

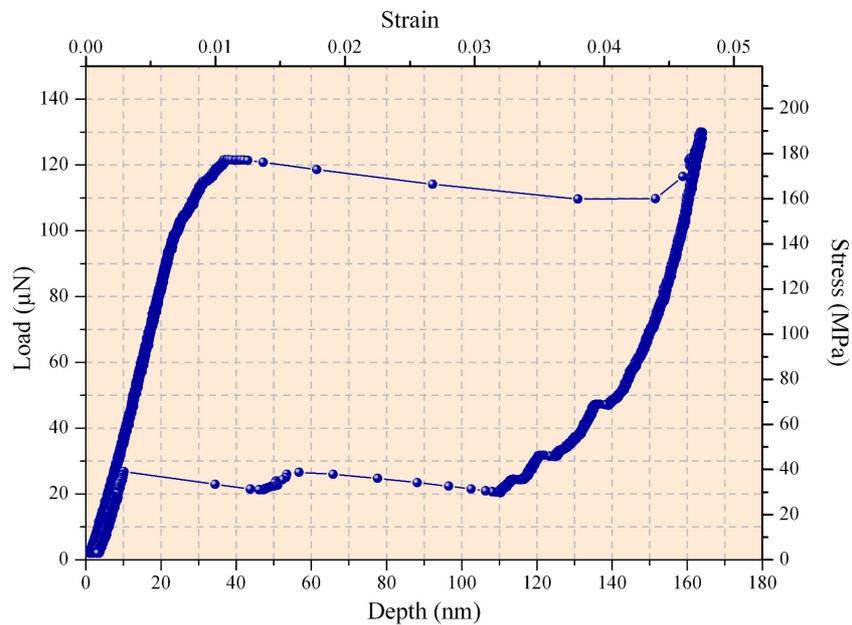


Figura 3.18 Ejemplo de una curva experimental obtenida a partir de un ensayo de nano-compresión sobre un pilar monocristalino de Cu-Al-Ni.

En el caso de los ensayo *in situ*-SEM, el posicionamiento de los pilares se logra desplazando la platina piezoeléctrica *x-y* que soporta a la muestra. Estos desplazamientos se ajustan de acuerdo a la las observaciones que, *in situ*, se hacen por

medio del detector de electrones secundarios del SEM. Este procedimiento es iterativo y se va evaluando por medio de la aproximación del indentador hacia la corona del pilar para observar y corregir el punto de coincidencia. Una vez que se observa que el indentador esta enfrentado a la corona del pilar, se procede a ejecutar el ensayo de nano-compresión de acuerdo a las consideraciones ya descritas. En este caso la adquisición de la curva de carga-desplazamiento esta acompañada y correlacionada con un video del ensayo. En la Figura 3.19 se presentan dos micrografías de SEM tomadas durante el proceso de posicionamiento del indentador. Nótese que el indentador, que esta en la parte inferior de las micrografías, en este caso es de punta plana, a diferencia del utilizado en los ensayos ejecutados en el TI 950.

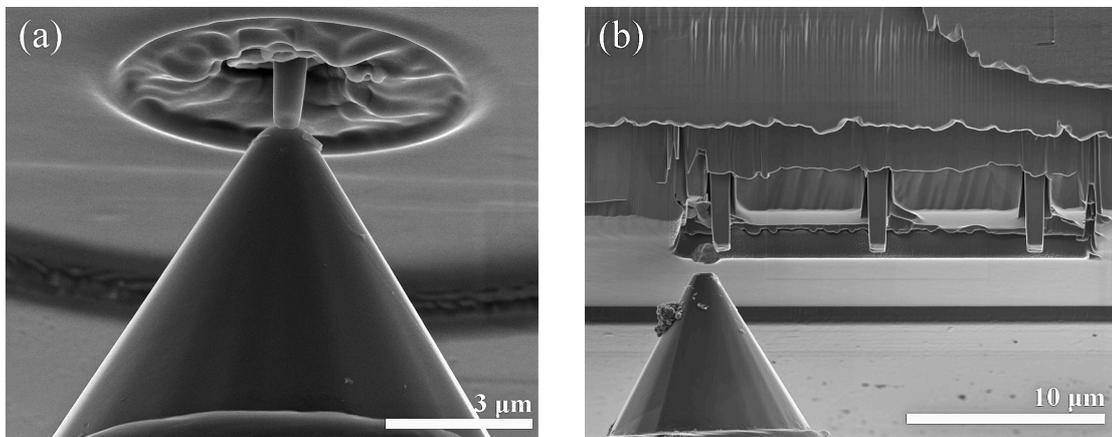


Figura 3.19 Micrografías de SEM tomadas durante el posicionamiento del indentador frente a la corona de los pilares de (a) sección circular y de (b) sección cuadrada durante un ensayo mecánico *in situ*-SEM.

Capítulo 4.

Fabricación y Caracterización Microestructural de Películas Delgadas de Cu-Al-Ni

Como ya se explicó en el capítulo de introducción, este trabajo de investigación comprende dos planteamientos para el estudio de la SMA de Cu-Al-Ni, ambos orientados a la futura integración de este material en la ingeniería de MEMS y NEMS. Dichos planteamientos se basan en el estudio de películas delgadas y el estudio de micro-pilares monocristalinos. En ese sentido, este primer capítulo de resultados experimentales contiene todo el trabajo desarrollado en torno al estudio de las películas de Cu-Al-Ni.

Este estudio se realizó a partir de una metodología de fabricación que consiste en depositar múltiples capas elementales como sistema precursor de las películas delgadas de la aleación ternaria. Las multicapas fueron depositadas sobre sustratos de Si/SiO₂ y de Si/Si₃N₄ usando la técnica de evaporación por bombardeo de electrones. Para inducir la difusión de los elementos en las diferentes capas y obtener la respectiva aleación, los sistemas de multicapas fabricados se sometieron a un tratamiento térmico de calentamiento y temple. El proceso de obtención de las películas delgadas se estudió en sus diferentes etapas por medio de una caracterización microestructural y composicional, donde fueron empleadas las técnicas de SEM y de TEM.

Las observaciones experimentales que se presentan a continuación están acompañadas de su respectivo análisis y discusión, concretándose en una serie de conclusiones al final del capítulo. Estos resultados han sido expuestos en diferentes eventos de divulgación científica y forman parte de dos publicaciones internacionales, una en el campo de las películas delgadas [233], y otra en el campo de la caracterización de materiales que está en proceso de publicación [234].

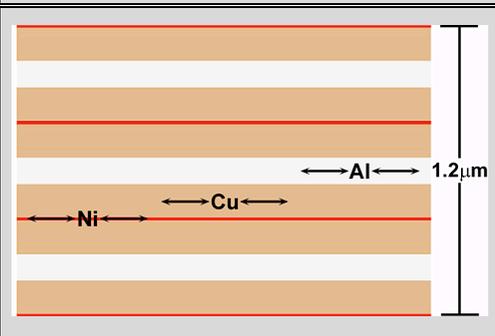
4.1 Fabricación y Preparación de las Muestras

4.1.1 Crecimiento de las Multicapas

Las películas de Cu-Al-Ni se obtuvieron a partir de un sistema de multicapas depositado sobre obleas de silicio monocristalino (100) de 4" de diámetro usando la técnica de evaporación por bombardeo de electrones (ver apartado 3.1.1).

Se trabajaron dos concentraciones diferentes, denominadas como C1 y C2, donde el contenido de cada uno de los elementos se regula por medio del espesor de sus respectivas capas. Las capas se depositaron consecutivamente de acuerdo a la configuración expuesta en la Tabla 4.1, donde también se presenta el espesor nominal de cada capa y el porcentaje en peso de cada elemento en las dos concentraciones. En ambos casos el espesor total y nominal del sistema de multicapas es de 1.2 μm . La disposición de las multicapas se diseñó con el propósito de evitar una proximidad inmediata entre el Ni y el Al, de manera que durante el proceso de aleado (tratamiento térmico) no se formara en primera instancia un compuesto intermetálico de Ni-Al, cuya estabilidad de formación es superior a la de la aleación ternaria deseada. Así mismo, dado que el Ni presenta una mayor nobleza en comparación con el Cu y el Al, se decidió poner capas de este elemento en los extremos del conjunto, con el fin de minimizar posibles alteraciones por oxidación.

Tabla 4.1 Configuración capas de Al, Cu y Ni con sus respectivos espesores y % en peso en las muestras C1 y C2.

Configuración multicapas	C1		C2		
	Espesor (Å)	% (peso)	Espesor (Å)	% (peso)	
	Al	1160	11.00	1088	10.20
	Cu	1354	84.86	1388	85.66
	Ni	132 66*	4.14	136 68*	4.14

*Espesores de Ni en los extremos del sistema de multicapas.

Los sistemas C1 y C2 se depositaron independientemente sobre obleas de silicio con dos tipos de recubrimiento, uno de óxido de silicio (SiO_2) y otro de nitruro de

silicio (Si_3N_4). Estos dos tipos de recubrimiento son ampliamente utilizados dentro de la industria de la microelectrónica, donde su función principal es actuar como dieléctricos y en algunos casos como barreras de difusión. En este estudio se evalúa la eficiencia de estos dos recubrimientos en cuanto a su actividad como barrera de difusión bajo las condiciones de aleado (tratamiento térmico) descritas más adelante.

El recubrimiento de SiO_2 se generó a partir de una oxidación controlada de la superficie de la oblea de Si. Este procedimiento se llevo a cabo dentro un reactor de cuarzo con atmosfera controlada de oxígeno y asistido por el calentamiento de un horno de resistencia eléctrica. Se procedió bajo condiciones estandarizadas de tiempo y temperatura para alcanzar un espesor de aproximadamente 200 nm de SiO_2 . Dicho proceso recibe el nombre de oxidación térmica en seco. Este recubrimiento se caracteriza por presentar un color dorado.

La capa de Si_3N_4 con un espesor de aproximadamente 200 nm se realizó por deposición química en fase de vapor usando un sistema de iguales características al usado en la oxidación térmica, pero con la variante de que en este caso se utilizó una atmosfera reactiva de diclorosilano (SiCl_2H_2) y amoníaco (NH_3). Este recubrimiento se caracteriza por presentar un color azul turquesa.

Previo a la deposición de las capas de SiO_2 y Si_3N_4 , las obleas se sometieron a un tratamiento de limpieza estándar conocido como proceso RCA. Este proceso consta de tres pasos, en los que las obleas son pasadas por diferentes baños químicos, siendo enjuagas con agua desionizada entre cada baño y al final. En la Figura 4.1 se presenta un diagrama de flujo para este proceso.

Finalmente se obtuvieron cuatro sistemas diferentes, denominados de acuerdo a su concentración como C1 y C2, agregando al final de este rótulo la letra O para las multicapas depositadas sobre los sustratos de Si/ SiO_2 (C1O y C2O), y la letra N para las multicapas depositadas sobre los sustratos de Si/ Si_3N_4 (C1N y C2N). En la Figura 4.2 se presenta un diagrama de flujo donde se indican los diferentes procedimientos que se llevaron a cabo para obtener los cuatro sistemas de multicapas.

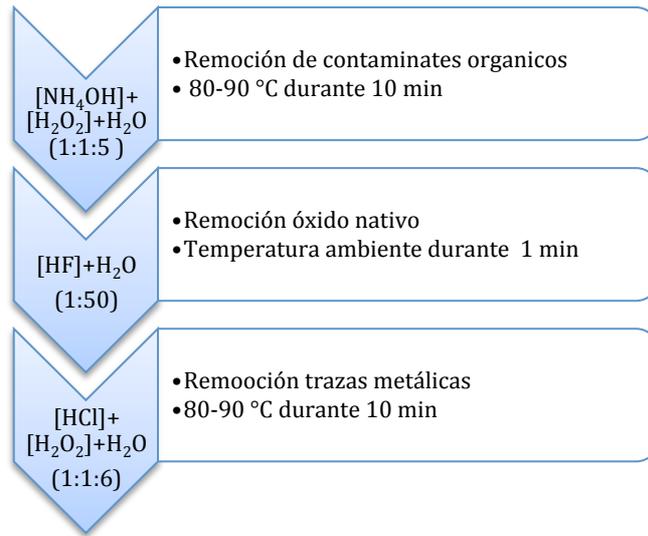


Figura 4.1 Diagrama de flujo para el proceso de limpieza estándar RCA. Entre cada baño reactivo se realiza un enjuague con agua desionizada.

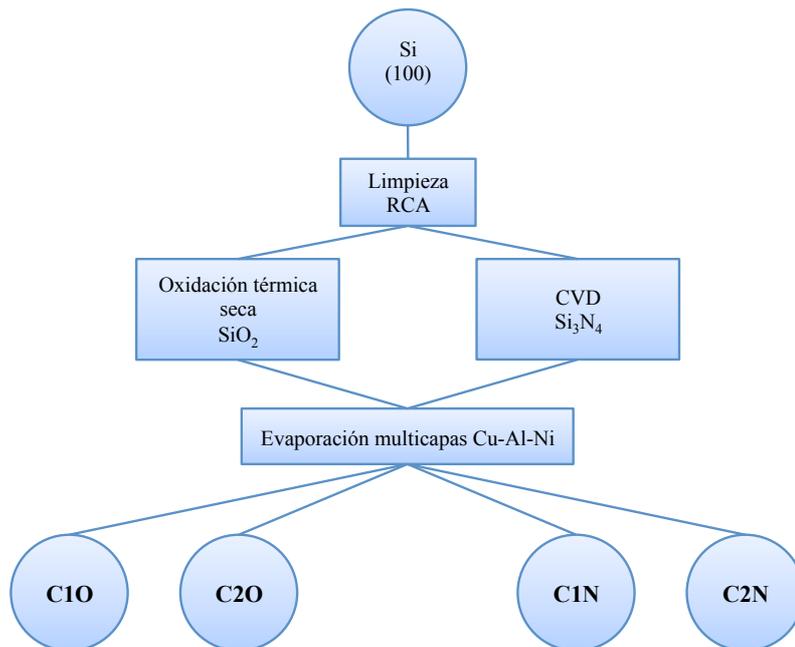


Figura 4.2 Diagrama de flujo para la obtención de las muestras estudiadas.

En la Figura 4.3 se muestra una fotografía de una de las obleas. En esta imagen se aprecian las dimensiones de la oblea y de los segmentos cortados para iniciar los procesos de aleado y caracterización.

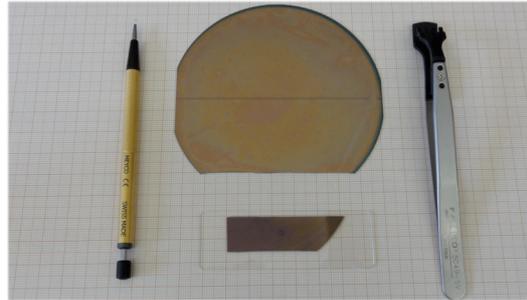


Figura 4.3 Fotografía de una oblea (centro) clivada con la ayuda de una cuchilla de diamante (izquierda). El fondo corresponde a papel milimetrado.

4.1.2 Aleado de las Multicapas (Tratamiento Térmico)

Los sistemas de multicapas fueron sometidos a un tratamiento térmico de una hora a 900 °C bajo atmósfera de argón de alta pureza (5N), culminando con un temple en agua con hielo. Este tratamiento se realizó dentro de un reactor de tubo de cuarzo que es calentado por un horno tubular de resistencia eléctrica y con control de temperatura *on-off*. Todo el sistema está dispuesto en orientación vertical. El reactor está conectado en la parte superior a una bomba de vacío rotatoria y a una conexión que suministra el gas argón de alta pureza. En la parte superior también se encuentra un mecanismo tipo pestillo que permite sujetar y liberar la muestra en un momento determinado. El extremo inferior del reactor presenta una brida ciega que se puede desmontar fácilmente justo antes de cumplir el tiempo de recocido. Esto permite que, al accionar el mecanismo de liberación en la parte superior, la muestra caiga a un recipiente que ha sido adecuado para el temple.

Durante el tratamiento térmico las muestras se contuvieron en un envoltorio hecho de lámina de hierro de 0.1 mm. Este envoltorio se sujetó al mecanismo de liberación tipo pestillo por medio de una cadena de alambre de cantal, ajustando la altura de manera que las muestras quedaran posicionadas en la mitad del horno tubular. A continuación, el reactor se sella y se realizan tres procesos de purga. Cada proceso de purga consiste de un periodo de vacío de media hora, seguido de una presurización con argón. En la tercera presurización con argón se inicia el calentamiento. El tiempo de recocido o tratamiento térmico se cuenta a partir del momento en que se alcanza una temperatura estable de 900 °C.

Este procedimiento se realizó con el objetivo de inducir la difusión en estado sólido de los elementos depositados en las diferentes capas y conseguir un aleado homogéneo. Finalmente, el tratamiento de temple se realiza para obtener una fase que experimente la transformación martensítica, eludiendo una posible descomposición a las fases cristalinas estables que no presentan dicha transformación. Las muestras tratadas térmicamente se rotularon agregando la terminación TT a su respectivo rotulo inicial.

4.1.3 Preparación de las Muestras para su Caracterización: Encapsulado, Lijado, Pulido y Decapado Iónico

Todas las muestras, tanto las multicapas como las tratadas térmicamente, fueron encapsuladas usando la resina epoxica EpoFix™ de la casa comercial Struers. Las muestras se acomodaron dentro de la capsula metalográfica de manera que su perfil o sección transversal quedara expuesta a la superficie (ver Anexo 1).

El lijado se realizó con papel abrasivo de carburo de silicio en una secuencia de numero de grano de 320, 800, 1200, y 4000. Se procuro que el tiempo en cada una de las lijas fuera el mínimo, chequeando visualmente la superficie de la muestra de manera que se note que el lijado esta siendo homogéneo en superficie, y que se han eliminando las rayas asociadas al tamaño de grano usado en el paso previo. Esta verificación se hizo con la ayuda de un microscopio óptico de luz visible.

El pulido se realizó en una sucesión de tres pasos, usando partículas de diamante con tamaños de grano de 6 μm , 3 μm y 1 μm respectivamente. Cada una de estas etapas de pulido se realizó por un tiempo de 15 minutos, usando lubricación constante de agua destilada sobre el paño de pulido. La parte final del pulido se ejecutó en dos etapas consecutivas de 30 minutos cada una, empleando alúmina desaglomerada de 0.3 μm y 0.05 μm respectivamente. Esta preparación metalográfica de lijado y pulido se llevó a cabo usando una pulidora Struers Abramin™, ajustando en todos los casos la presión del disco que sujeta las capsulas a un valor inferior al a los 30 N. Es importante resaltar que entre cada cambio de lija y de paño, el disco que soporta las capsulas se limpió en un baño de agua con ultrasonidos, con el propósito de remover las partículas abrasivas remanentes en superficie que puedan contaminar el siguiente paño o lija, que en todos los casos, corresponderá a un tamaño de partícula menor que el anterior.

Cuando fue necesario, para remover la capa de material estructuralmente deformado que deja en la superficie la acción mecánica del lijado y el pulido, las muestras fueron sometidas a un decapado por bombardeo iónico. Este procedimiento se realizó con un equipo PECS™ de Gatan Inc. bajo las condiciones presentadas en la Tabla 4.2. Estas condiciones de ataque fueron obtenidas después de un procedimiento de optimización que se presenta en el Anexo 1.

Tabla 4.2 Condiciones de decapado por bombardeo iónico optimizadas.

Parámetros	Magnitud
Ángulo inclinación muestra	75°
Corriente plasma (mA)	131
Voltaje (kV)	4
Rotación muestra (rpm)	25
Tiempo de ataque (min)	10

4.2 Caracterización de las Muestras

4.2.1 Microestructura de las Multicapas

En la Figura 4.4 se presentan imágenes representativas de SEM que exponen la microestructura observada a lo largo de las muestras C1N, C2N, C1O y C2O. Las micrografías (a), (b) y (d) de esta figura son imágenes tomadas usando el detector de BSE que es sensible al número atómico de los elementos presentes. En estas micrografías se puede apreciar claramente una configuración de capas a partir de la cual se puede inferir que, de acuerdo al contraste y a la secuencia de deposición diseñada y ejecutada, las bandas de color claro corresponden a las capas de Cu y de Ni, mientras que las tres bandas oscuras coinciden con las tres capas de Al (ver Tabla 4.1). En estas imágenes no es evidente la presencia de las capas de Ni, cuyo espesor es significativamente inferior al de las otras capas. Esta situación se puede atribuir a la proximidad inmediata que hay entre los números atómicos del Ni y el Cu, que sumado a la deformación mecánica que ha dejado del pulido en la superficie, hace que la fina capa de Ni se difumine entre las dos capas de Cu. La Figura 4.4 (c) se tomó con el detector SE que es sensible a la topografía. Esta imagen muestra igualmente una disposición de bandas claras y oscuras que coinciden con lo observado en las imágenes tomadas con el detector de BSE. En esta micrografía se observa un relieve donde se nota que la franja que contiene las multicapas se encuentra en una zona de nivel inferior con relación a la

superficie de la capsula epóxica. Este desnivel es una consecuencia que surge de la acción mecánica del lijado y pulido, donde la resina epóxica y la muestra presentan un rendimiento de desgaste diferente ante la abrasión mecánica.

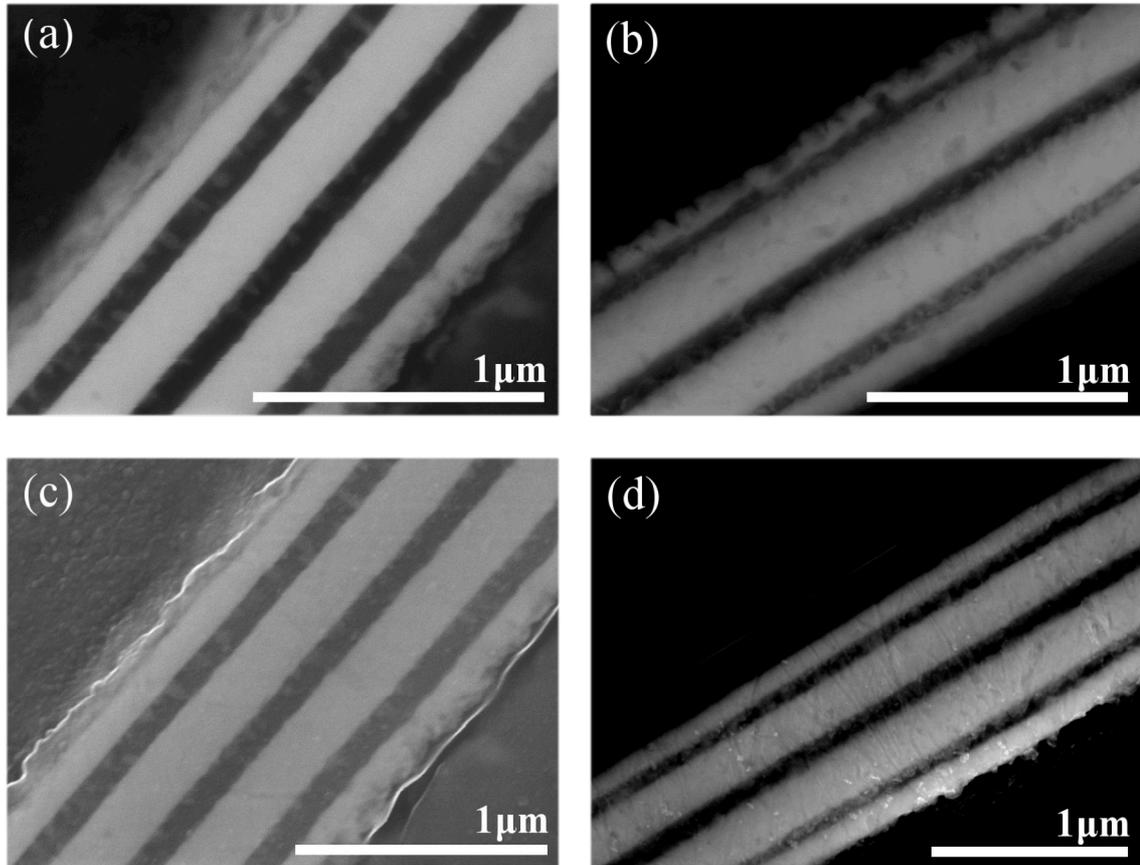


Figura 4.4 Micrografías de SEM tomadas sobre la sección transversal de las multicapas (a) C1N, (b) C2N, (c) C1O, (d) C2O. Las imágenes (a), (b) y (d) son tomadas con el detector BSE, la (c) fue tomada con el detector SE.

Para evidenciar la presencia de las capas de Ni se realizó un decapado por bombardeo iónico a una de las muestras, en concreto a la muestra C1N. En la Figura 4.5 se exponen dos micrografías de SEM tomadas con el detector de SE después de dicho procedimiento. Como se puede observar, la acción erosiva de los iones ha revelado una fina línea brillante en medio de lo que antes era una banda clara y homogénea. Esta diferenciación se debe a la desigualdad en el rendimiento de decapado que presentan los iones de argón sobre los diferentes elementos. Este comportamiento se hace evidente en las franjas que corresponden al aluminio, que por ser relativamente mas blando, presenta un ataque mas profundo que las capas de los elementos más pesados (Cu y Ni). De igual forma, el borde superior de las multicapas se observa más erosionado, esto como consecuencia de un efecto de borde que surge de la interfase muestra-resina que

da lugar a un ataque mas profundo en el material metálico. Sobre la micrografía de la derecha en la Figura 4.5 se rotula la naturaleza química de cada una de las capas. Esta caracterización confirma experimentalmente la presencia y disposición de todas las capas de acuerdo al diseño de disposición previsto. Todos los sistemas de multicapas mostraron una distribución de espesor homogénea a lo largo del sustrato, con un espesor total de aproximadamente $1.2 \mu\text{m}$, concordante con el valor nominal (ver Tabla 4.1).

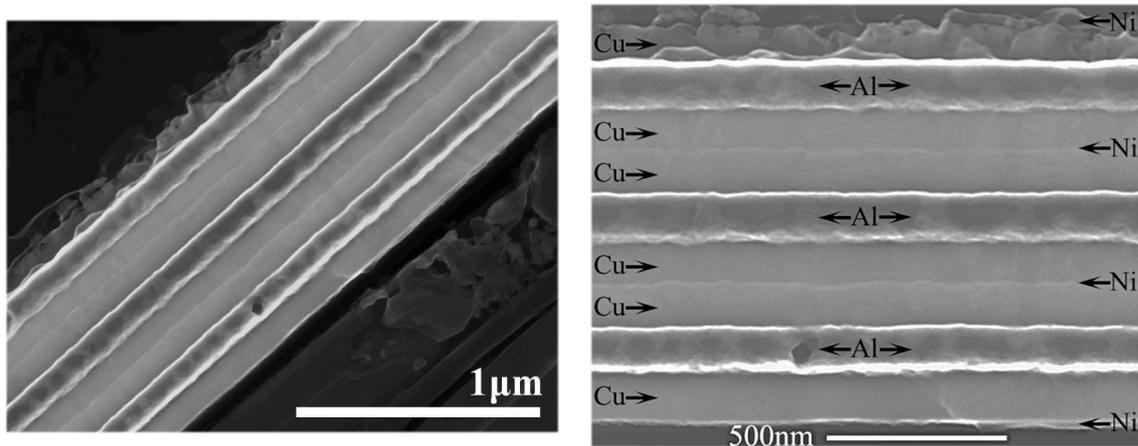


Figura 4.5 Imágenes de SEM tomadas con el detector de SE a la sección transversal de las multicapas de la muestra C1N después del decapado iónico. Se indica la naturaleza química de cada capa en la micrografía de la derecha.

4.2.2 Microestructura Post-Tratamiento Térmico

Las muestras C1OTT y C2OTT que corresponden a las multicapas depositadas sobre el sustrato de Si/SiO₂ presentaron una microestructura que evidencia la destrucción del formato de película delgada. En este caso se observó que ambos sistemas perdieron la homogeneidad en el espesor, dando paso a la formación de abultamientos del material en la superficie del sustrato y a la difusión de material metálico dentro de este último. También se observó la formación de unas estructuras embebidas tipo precipitado. Estas características sugieren que durante el tratamiento térmico se desencadenó una reacción química que desestabilizó la formación de la aleación ternaria.

En la Figura 4.6 (a) se expone una micrografía tomada con el detector de SE sobre la sección transversal de la muestra C1OTT. En esta se observa que el material permea la barrera de SiO₂ (señalada en la imagen con una flecha), formando cúmulos de material metálico en el interior del sustrato. De igual forma, en la micrografía de la Figura 4.6 (b), tomada con el detector de BSE en la muestra C2OTT, se observa la

formación de abultamientos sobre la superficie del sustrato que, de acuerdo a la apariencia brillante que exhibe, se trata de material metálico. En ambos casos se observó la presencia de estructuras granulares de color oscuro en el interior (precipitados) del material metálico.

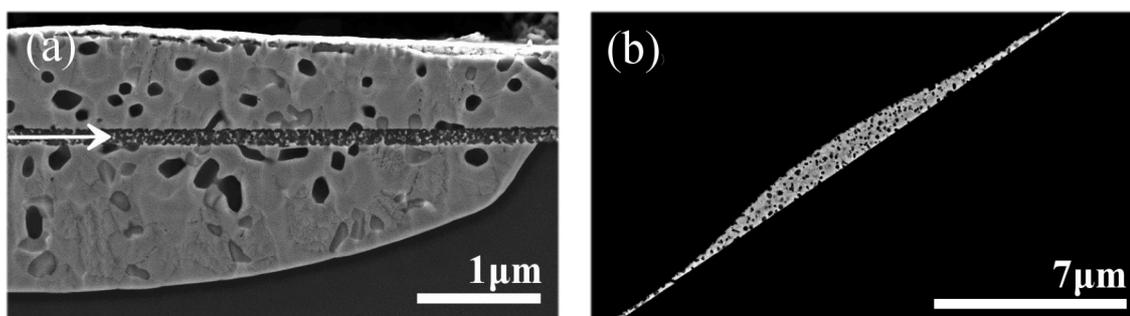


Figura 4.6 Imágenes de SEM tomadas a la sección transversal de las muestras depositadas sobre Si/SiO₂. (a) Detector de SE para C1OTT y (b) detector de BSE para C2OTT.

En la Figura 4.7 se presentan otras dos microfotografías donde se puede apreciar la microestructura que caracterizó a las muestras C1OTT y C2OTT. Estas microfotografías fueron tomadas con el detector de SE. En ambas se observa una apariencia porosa en la franja que corresponde al recubrimiento de SiO₂ (~ 200 nm). La presencia de las estructuras oscuras tipo precipitado fue generalizada en toda la extensión de sección transversal observada.

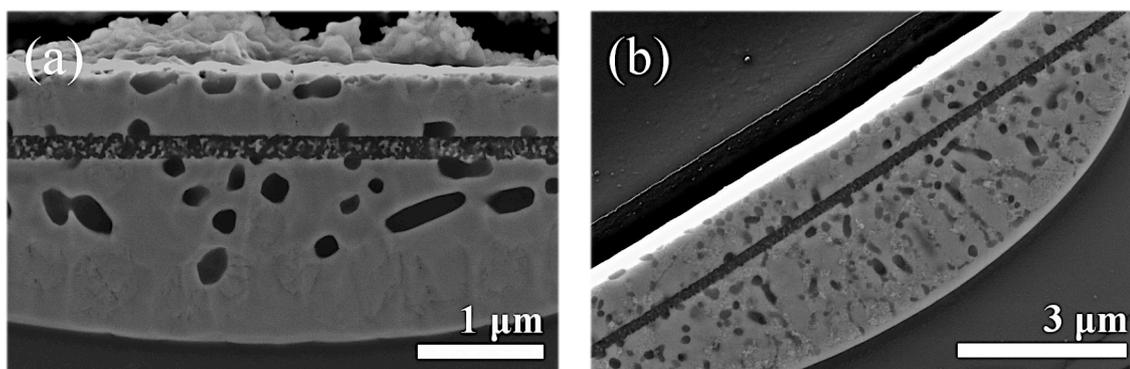


Figura 4.7 Imágenes de SEM representativas de la microestructura observada en la sección transversal de las muestras depositadas sobre Si/SiO₂. (a) C1OTT, (b) C2OTT.

Este tipo de microestructura irregular se observó exclusivamente en las muestras depositadas sobre el sustrato de Si/SiO₂. Esta situación indica que el recubrimiento de óxido presentó alguna actividad reactiva durante el tratamiento térmico. Una hipótesis que puede explicar este resultado es la de que el aluminio ha actuado como agente reductor del silicio presente en la capa de SiO₂. Esta deducción se fundamenta en que, a la temperatura en la que se realizó el tratamiento térmico (900 °C), la estabilidad

termodinámica del óxido de aluminio (Al_2O_3) es significativamente superior a la del óxido de silicio en cuestión, tal como se puede extraer del respectivo diagrama de Ellingham para óxidos [235, 236]. En este tipo de diagramas se representa la energía libre de Gibbs (ΔG) de formación de los óxidos en función de la temperatura. A una temperatura dada, la estabilidad de un óxido metálico frente a otro se definirá por el valor de ΔG . Termodinámicamente será más estable el óxido que presente un valor de ΔG más negativo [237]. Esta situación indica que la oxidación de un metal se dará de forma espontánea, a expensas de la reducción del metal cuyo óxido sea menos estable. Para este caso en particular, a $900\text{ }^\circ\text{C}$, el Al_2O_3 presenta un $\Delta G \approx -869\text{ kJ/mol}$, frente a un $\Delta G \approx -700\text{ kJ/mol}$ para el SiO_2 [236, 238]. Este desbalance favorece la oxidación del aluminio metálico, con la consecuente reducción del silicio presente en la capa de SiO_2 . La degradación del SiO_2 explica que el material metálico se haya desbordado hacia el interior del sustrato, tal y como se muestra en la Figura 4.6 (a). A partir de los contrastes observados en las micrografías obtenidas se puede inferir que, los precipitados oscuros que se han formado pueden corresponder al Al_2O_3 y al Si producto de la reacción redox. La caracterización de estos precipitados no se abordó dado que no representan interés para los propósitos de este trabajo de investigación.

A partir de lo observado se puede concluir que, el uso del recubrimiento de SiO_2 en los sustratos no es conveniente para obtener películas delgadas de la aleación ternaria de Cu-Al-Ni por medio del método de aleación de multicapas, dado que durante el tratamiento térmico necesario para la difusión en estado sólido y obtención de la fase metaestable, el oxígeno presente en este material puede activar la formación de óxidos metálicos más estables, en este caso, el Al_2O_3 . Vistos los anteriores resultados, estas muestras fueron descartadas y se continuó con la caracterización de las muestras depositadas sobre Si_3N_4 , tal como se expone a continuación.

En la Figura 4.8 (a) y (b) se presentan las micrografías de SEM que representan la microestructura observada en los sistemas depositados sobre el sustrato de Si/ Si_3N_4 , muestra C1NTT y muestra C2NTT respectivamente. Estas imágenes de sección transversal se tomaron con el detector de BSE para evaluar la homogeneidad en composición e identificar la microestructura asociada a la orientación cristalina. En estas imágenes se evidencia la transmutación que han sufrido las multicapas durante el

tratamiento térmico, dando lugar a una banda homogénea en el espesor y con una interfase película-sustrato bien definida. El espesor de esta banda resultante es de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$, lo cual concuerda con el espesor nominal de las multicapas precursoras ($1.2\ \mu\text{m}$). Una característica a resaltar es la microestructura de franjas contrastadas que se observa de forma recurrente en el interior y a lo largo de la banda. Esta microestructura es típica en las fases martensíticas, donde estas franjas corresponden a las variantes de martensita (ver apartado 2.1.1.1). A partir de esta observación se puede declarar que, una aleación en forma de película delgada se ha formado a partir de las multicapas, y que esta película formada exhibe una microestructura de variantes que denota la presencia de una fase martensítica.

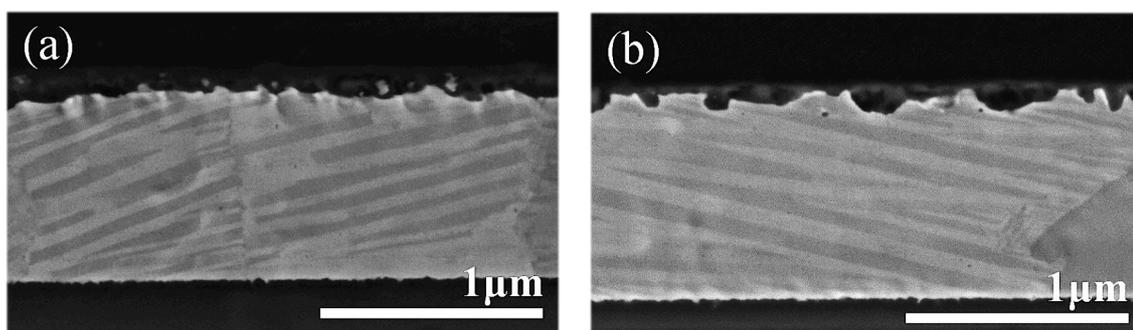


Figura 4.8 Micrografías de SEM tomadas con el detector de BSE. Sección transversal para las muestras tratadas térmicamente, (a) C1NTT y (b) C2NTT.

Es importante resaltar que las variantes observadas atraviesan todo el espesor de la película y están presentes a lo largo de toda la sección transversal observada. Esta última característica se observó principalmente para la muestra C1NTT, pues en la muestra C2NTT, además de la microestructura de variantes, también se observó la presencia de granos que, como se analizará a continuación (4.2.3), probablemente correspondan a la presencia de una fase diferente a la fase martensítica. En la Figura 4.9 se presentan dos micrografías de SEM tomadas con el detector de BSE en la sección transversal de la muestra C2NTT. Estas dos micrografías evidencian la presencia de los granos descritos anteriormente. Nótese la presencia de granos claramente delimitados y de color homogéneo que están junto a los que claramente presentan una microestructura interna de variantes. Dicho contraste, obtenido a partir del detector de BSE, es la que lleva a inferir la presencia de otra fase.

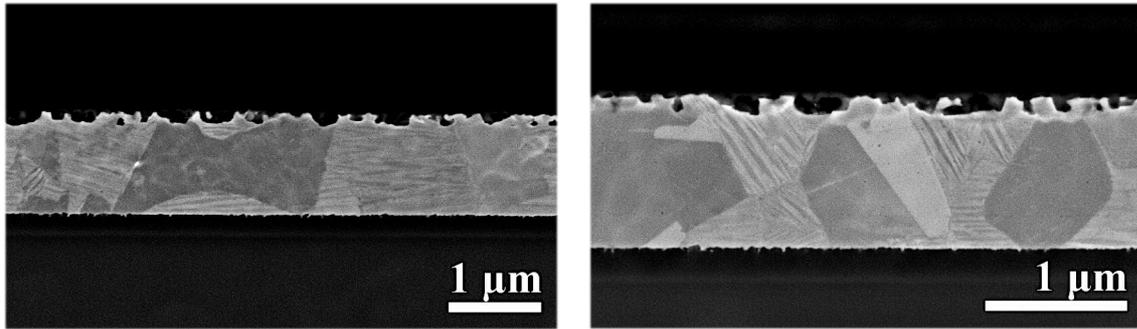


Figura 4.9 Micrografías de SEM tomadas con el detector de BSE a la sección transversal de la muestra C2NTT.

En la Figura 4.10 se presentan otras cuatro micrografías de SEM donde se destacan más características de la microestructura de variantes observada en la muestra C1NTT.

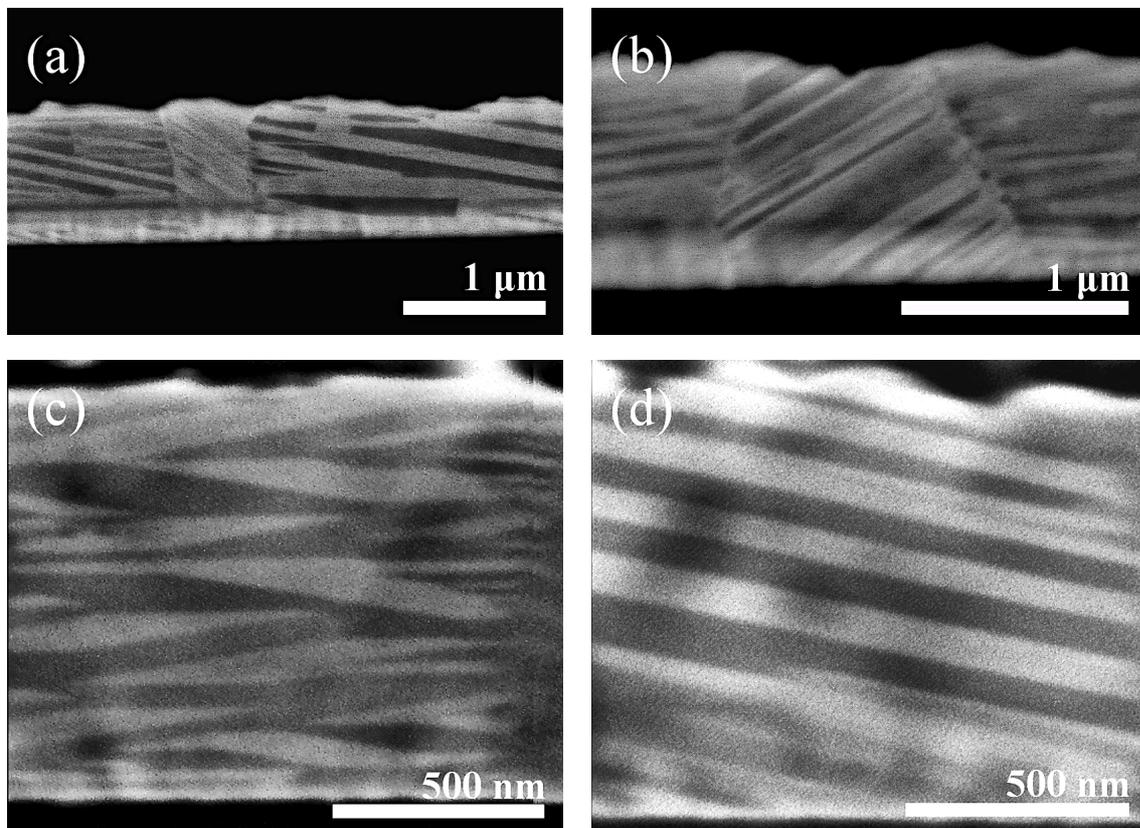


Figura 4.10 Micrografías de SEM tomadas con el detector de BSE. Sección transversal de las muestras tratadas térmicamente. (a), (b) variantes de martensita y fronteras de grano que cruzan todo el espesor de la película. (c) Estructuras autoacomodantes en forma de diamante y (d) variantes paralelas.

Dichas variantes están dentro de granos cuyas fronteras en su gran mayoría cruzan todo el espesor de la película, dando cuenta de una estructura de granos de tipo columnar (Figuras 4.10 (a) y (b)). A una mayor amplificación se puede observar que algunas variantes pueden tener una anchura en su corte con la superficie de unas pocas decenas de nanómetros (Figuras 4.10 (c) y (d)), y en algunas zonas se pueden observar

las típicas estructuras autoacomodantes en forma de diamante (Figura 4.10 (c)). Estas estructuras autoacomodantes afianzan la noción de que la aleación formada se encuentra en fase martensítica.

Se puede concluir a partir de los resultados anteriores que, el tratamiento térmico efectuado a los dos sistemas de multicapas depositados sobre los sustratos de Si/Si₃N₄ condujo a la formación de un sistema tipo película delgada de espesor homogéneo (~1 μm) a lo largo del sustrato. Adicionalmente se observó la presencia de una microestructura de granos que en su gran mayoría son de tipo columnar. Estos granos presentan en su interior una microestructura de variantes que son típicas de una fase martensítica. Esta microestructura de variantes se observó de forma repetitiva a lo largo de la sección transversal de la muestra C1NTT. La muestra C2NTT además de los granos con variantes también presentó granos que aparentemente pertenecen a otra fase. Esta última diferenciación microestructural entre las dos muestras se puede explicar a partir de su composición, tal como se expone a continuación.

4.2.3 Composición: Micro-Análisis de Rayos X (EDX)

Como ya se mencionó anteriormente, las muestras C1OTT y C2OTT se descartaron por que perdieron el carácter de película delgada y por ende no representan interés para el objetivo de este trabajo. Por tal motivo, los micro-análisis de EDX solo se realizaron sobre las muestras C1NTT y C2NTT.

Los espectros de EDX se tomaron con un voltaje de aceleración y una corriente del haz de electrones de 12 kV y 1 nA respectivamente. Estos parámetros de medida fueron ajustados teniendo en cuenta un balance entre el volumen de interacción para la radiación X y la excitación de las líneas de emisión K-α para el Cu y el Ni. Es de resaltar que las líneas de la serie L para el Cu y el Ni se superponen. En otras palabras, se ajustó el voltaje a un valor suficientemente alto como para excitar la emisión K-α, pero a su vez, lo suficientemente bajo para que el volumen de interacción no comprometa material externo al acotado por la sección transversal de la película, que como se ha visto, es de aproximadamente 1 μm. Estas condiciones de medida estaban justo sobre el límite de resolución espacial para el Al y el Si, siendo inevitable la

detección de una pequeña cantidad silicio (sustrato) en todos los puntos sondeados. En promedio, la cantidad de silicio detectada fue de aproximadamente 3 % en peso.

En la Tabla 4.3 y la Tabla 4.4 se presentan los resultados de la cuantificación para cinco puntos de análisis centrados a lo largo de la sección transversal de cada una de las muestras. En cada una de las tablas se incluye una micrografía tomada con el detector de BSE sobre la cual se indican los puntos donde fueron tomados los cinco espectros. Los resultados se presentan tanto en porcentaje en peso como en porcentaje atómico, junto con los respectivos valores medios y sus errores asociados. La pequeña cantidad de silicio detectada en cada uno de los puntos no se incluye en las tablas, pero corresponde a la diferencia para alcanzar el 100 %.

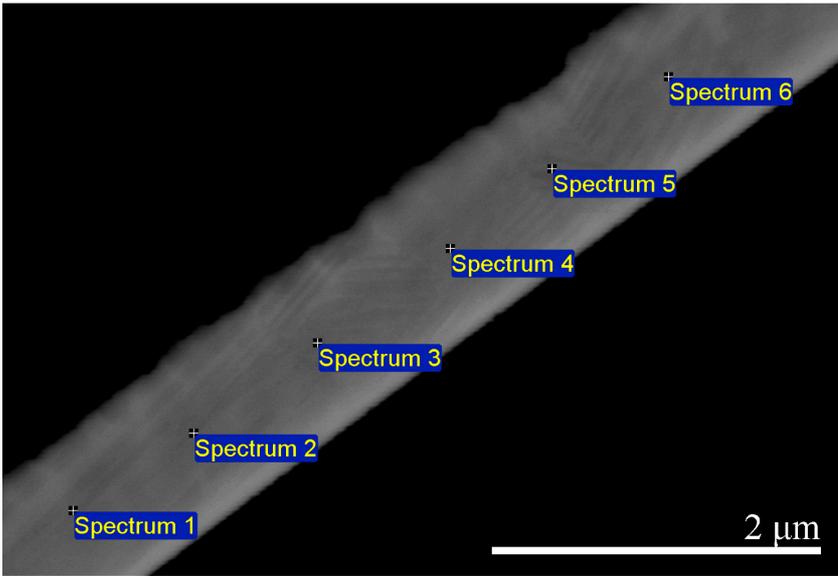
De estas medidas se debe destacar que la concentración evaluada en los diferentes puntos de la muestra C1NTT presentan una alta reproducibilidad, lo que significa que la concentración es homogénea a lo largo de la sección transversal, lo cual es consecuente con la regularidad microestructural de granos con variantes que se observó en su caracterización por SEM (ver Figura 4.8 y Figura 4.10). En esta muestra la concentración media de Al, que es el elemento que más influye en las temperaturas de transformación (ver apartado 2.1.2), se ha visto ligeramente incrementada con relación a los valores nominales (ver Tabla 4.1) en ~1%. Por otro lado, para la muestra C2NTT se observa que los puntos de análisis presentan evidentes variaciones de concentración a lo largo de la sección transversal evaluada, lo cual evidencia una falta de homogeneidad en concentración es consecuente con los dos tipos de microestructura que se observaron en esta muestra (ver Figura 4.9). A continuación se presenta el análisis realizado para explicar las variaciones en composición y microestructura observadas en la muestra C2NTT.

A partir del diagrama de fases expuesto en la Figura 2.10 (a), de la caracterización microestructural, y del análisis de la composición en los diferentes puntos que se presentan en la Tabla 4.4, se puede deducir que la muestra C2NTT presenta una mezcla de dos fases que provienen del dominio de coexistencia $\alpha+\beta$, lo cual hace probable que los granos que presentan variantes correspondan a la fase β_3' , y que los granos de color homogéneo correspondan a la fase α , que es rica en cobre. En este orden de ideas, los

espectros 1, 2 y 4 son representativos de fase β_3' , mientras que los espectros 3 y 4 que son ricos en Cu, son representativos de la fase α .

Tabla 4.3 Resultados del análisis EDX para la muestra C1NTT. Sobre la micrografía inserta en la tabla se señalan los puntos en donde se adquirieron los espectros que dieron lugar a los valores de composición en % atómico y % en peso relacionados en la tabla.

CINTT Espectro	% peso (% atómico)		
	Cu	Al	Ni
1	82.37 (71.44)	12.36 (25.24)	3.54 (3.32)
2	81.79 (71.63)	12.12 (25.00)	3.55 (3.37)
3	84.43 (72.09)	12.21 (24.56)	3.62 (3.35)
4	83.54 (72.15)	12.27 (24.96)	3.09 (2.89)
5	78.42 (70.64)	12.08 (25.63)	3.83 (3.73)
6	81.89 (71.63)	12.16 (25.04)	3.53 (3.34)
Media	82.07 (71.60)	12.20 (25.07)	3.52 (3.33)
Error medio	1.81	0.19	0.56



Si bien las concentraciones observadas en los puntos señalados anteriormente no corresponden a las concentraciones reales de estas dos fases, es importante señalar que esta situación se debe a que el volumen de interacción (para de interacción, ver Figura 3.7) de donde proviene la señal de rayos X es superior al volumen de las estructuras que conforman estas fases, con lo cual esta señal presenta contribuciones de ambas fases. No obstante, a partir de la tendencia observada en los valores de EDX, más el conocimiento del diagrama de fases, es posible indicar y atribuir la coexistencia de las fases α y β_3' .

Tabla 4.4 Resultados del análisis EDX para la muestra C2NTT. Sobre la micrografía inserta en la tabla se señalan los puntos en donde se adquirieron los espectros que dieron lugar a los valores de composición en % atómico y % en peso relacionados en la tabla.

C2NTT Espectro	% peso (% atómico)		
	Cu	Al	Ni
1	80.72 (72.22)	11.07 (23.32)	4.61 (4.46)
2	80.10 (71.85)	10.93 (23.09)	5.21 (5.06)
3	83.72 (78.68)	8.41 (18.61)	2.66 (2.70)
4	80.21 (73.03)	10.80 (23.17)	3.86 (3.80)
5	84.89 (78.68)	8.68 (18.95)	2.36 (2.37)
Media	81.93 (74.89)	9.99 (21.43)	3.74 (3.68)
Error medio	1.80	0.18	0.56

Aunque la composición obtenida en ambas muestras se desvió ligeramente de los valores nominales ajustados por medio de los espesores de las capas elementales, estos resultados demuestran que este método es viable para la obtención de películas de la aleación Cu-Al-Ni sobre sustratos de Si/Si₃N₄. Así mismo, es importante resaltar que el método es susceptible de refinamiento, a partir de estos y de posteriores experimentos de fabricación que se realicen bajo una misma línea instrumental de producción, ya que el error instrumental debe ser corregido a partir de curvas de calibración que permitan llegar a conseguir el nivel de precisión en composición que se exige para una SMA.

4.2.4 Identificación de Fases por EBSD y difracción de electrones en TEM

En vista de los buenos resultados en cuanto a la homogeneidad en microestructura y composición de la muestra C1NTT, se procedió a caracterizar la fase martensítica presente en esta muestra por medio de las técnicas de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) en el SEM, y la difracción de electrones en el TEM. La muestra C2NTT se descartó para estas caracterizaciones debido a que presentó la coexistencia de dos fases, lo cual no tiene interés para los objetivos que fundamentan este trabajo de investigación.

La caracterización por EBSD se realizó sobre la sección transversal expuesta en las imágenes de SEM presentadas anteriormente (ver Figura 4.10). En la Figura 4.11 (a) y (b) se presentan, respectivamente, el registro de uno de los patrones de EBSD y la correspondiente indexación de las líneas de Kikuchi. El reducido tamaño de las variantes de martensita, y la inclinación de estas con relación a la superficie de corte, impidió la posibilidad de realizar mapas de orientación cristalina. No obstante, la indexación de algunos patrones puntuales se pudo realizar de forma satisfactoria a partir de la simulación de líneas de Kikuchi (Figura 4.11 (b)) que corresponden a la estructura cristalina de la fase martensítica β_3' . El nivel de ajuste fue más que aceptable para una estructura monoclinica, con un MAD = 0.638. Esta evidencia permite señalar que la aleación formada en la muestra C1NTT contiene la fase martensítica β_3' .

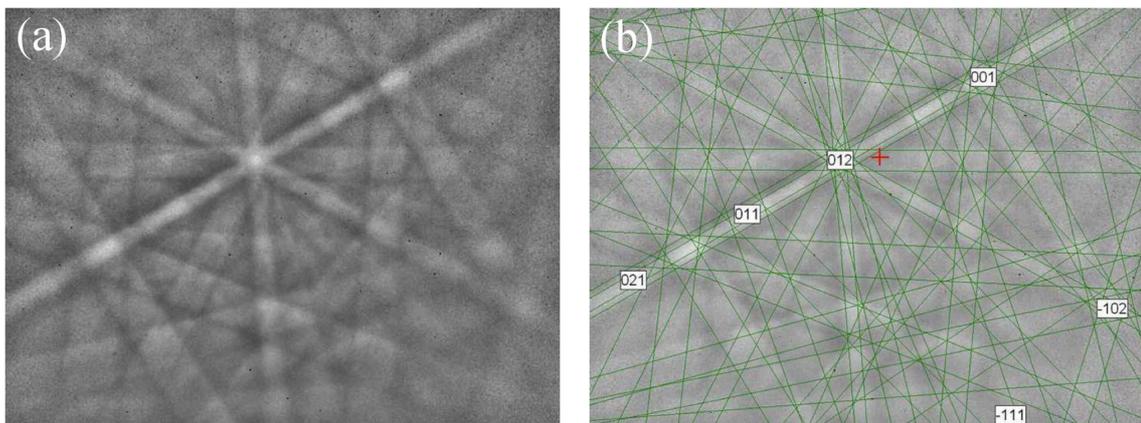


Figura 4.11 (a) Patrón de difracción de electrones retro dispersados (EBSD) tomado en la muestra C1NTT y (b) indexación a partir de líneas de Kikuchi simuladas para la fase martensítica β_3' (MAD=0.638).

Para corroborar la anterior información y complementar la caracterización microestructural de la muestra C1NTT, a continuación se presentan los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La caracterización microestructural por TEM se realizó sobre laminillas delgadas (*lamellas*) que se prepararon usando la técnica de FIB. Estas se extrajeron desde la sección transversal de la muestra C1NTT de manera tal que estas contuviesen en su plano de mayor extensión una sección longitudinal de la película. En la Figura 4.12 (a) se muestra la sección transversal de donde fueron extraídas las muestras. En la Figura 4.12 (b) se presenta una micrografía donde se observa el posicionamiento de la *lamella* para ser anidada y posteriormente soldada a la rejilla portamuestras de TEM.

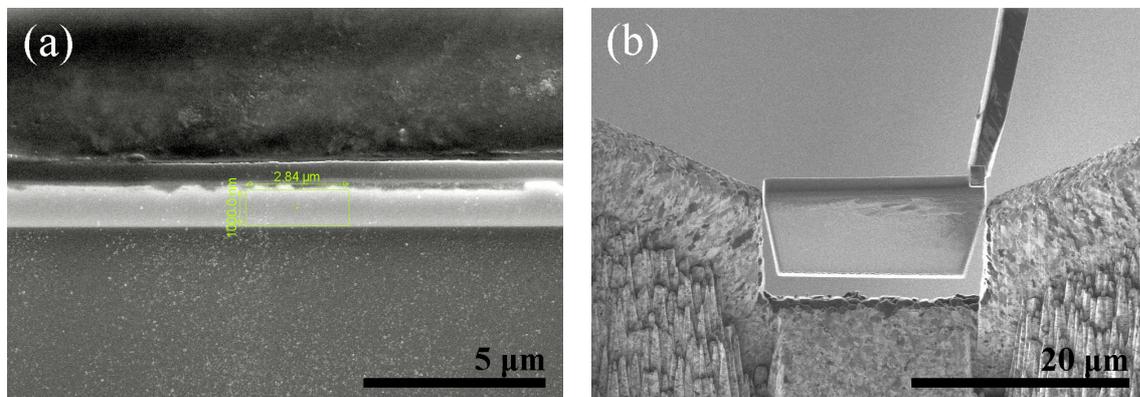


Figura 4.12 Preparación de la *lamella* para su posterior estudio mediante TEM. (a) Sección transversal de donde fue extraída la *lamella* (imagen de electrones). (b) Posicionamiento de la *lamella* con el micro-manipulador sobre la rejilla para su posterior fijación (imagen de iones).

En la Figura 4.13 se presentan dos micrografías frontales de la *lamella* cuando ya se ha soldado a la rejilla. En esta vista frontal se puede observar abiertamente la microestructura de la película, haciéndose evidente una microestructura de granos que, en su gran mayoría, tienen un tamaño superior a $1 \mu\text{m}$ en alguna de sus extensiones. Esta característica confirma lo que ya se había observado en la caracterización de la sección transversal (Figura 4.10 (a) y (b)), que es el predominio de una microestructura de granos columnares o granos planos. La otra característica microestructural que se corrobora a partir de estas micrografías es la presencia generalizada de variantes en el interior de los granos.

En la Figura 4.14 se presenta una micrografía ampliada de otra *lamella* que fue extraída de esta misma muestra (C1NTT). Esta micrografía se presenta para evidenciar la regularidad en cuanto a la microestructura de granos planos (columnares) y de

variantes de martensita, ya que finalmente las cuatro *lamellas* que fueron extraídas de dicha muestra exhiben las mismas características microestructurales expuestas en las Figura 4.13 y Figura 4.14. Todos los resultados de TEM que se exponen a continuación se obtuvieron a partir de la primera *lamella* presentada (Figura 4.13).

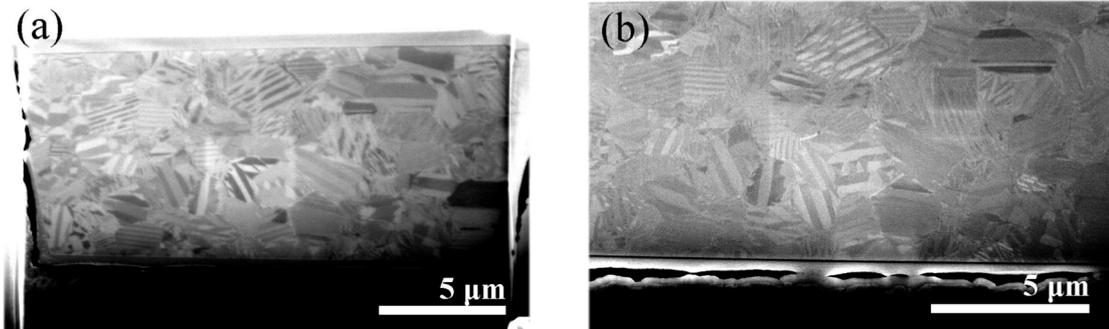


Figura 4.13 (a) y (b) Micrografías de SEM tomadas con señal de electrones secundarios a la parte frontal de la *lamella* anidada en rejilla para TEM.

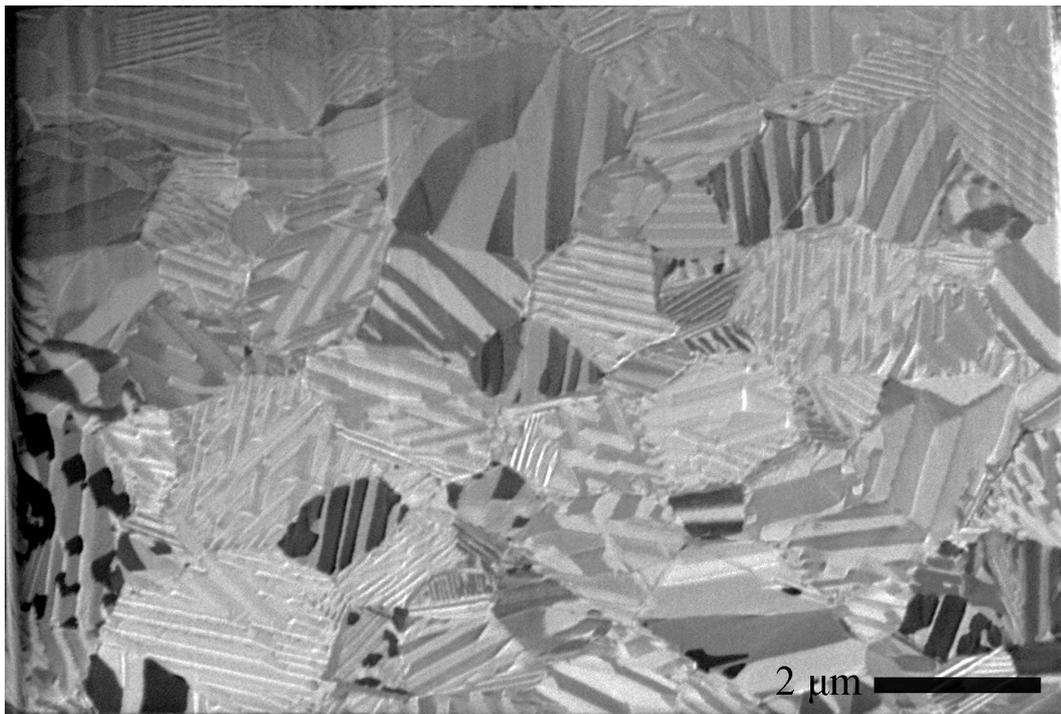


Figura 4.14 Micrografía de la parte frontal de una *lamella* extraída de la muestra C1NTT. La imagen fue adquirida a partir de la señal de iones en el equipo de FIB.

En la Figura 4.15 se presenta una micrografía de TEM que muestra una de las zonas de la *lamella* que fueron estudiadas. En esta imagen se señalan cinco granos de un total de 11 granos que fueron analizados a lo largo y ancho de la *lamella*. Por motivos

de espacio en esta memoria se presentan de forma representativa las caracterizaciones realizadas sobre los granos 1, 2, 3 y 6.

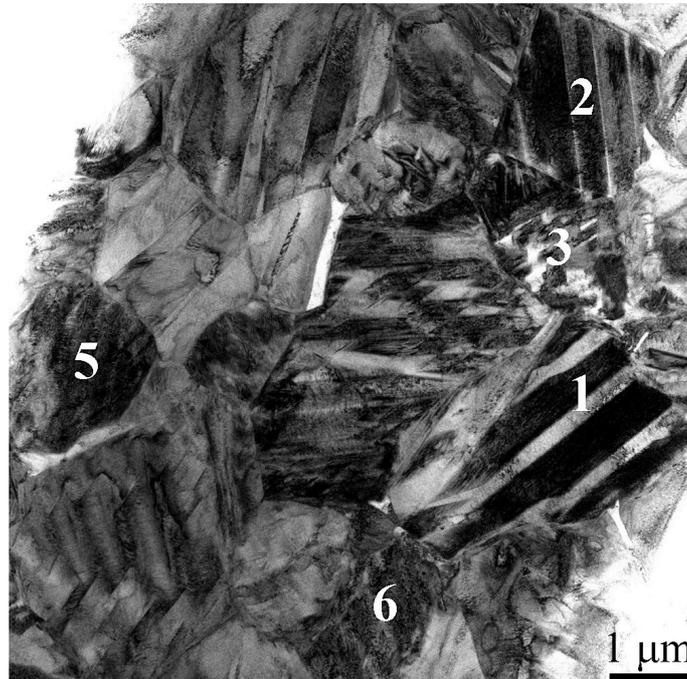


Figura 4.15 Micrografía de TEM que muestra una de las zonas de la lamella que fueron estudiadas. En esta imagen se rotulan cinco de los once granos que fueron analizados durante este trabajo de investigación.

En la Figura 4.16 (a) se muestra una micrografía de TEM para el grano 1. Sobre este grano se diferencian tres zonas oscuras que corresponden a la presencia de variantes de martensita que se encuentran en condición de difracción. Sobre la variante rotulada con la letra A se realizó una selección de área para obtener el patrón de difracción que se muestra en la Figura 4.16 (b). A partir de esta difracción de sección de área (SADP) se procedió a medir las distancias y ángulos interplanares para indexar las respectivas reflexiones o máximos de intensidad usando el software *CrystalMaker* [239]. El patrón de difracción coincide con el de la estructura cristalina monoclinica de la fase martensita β'_3 , pero la determinación del eje de zona presentó una ambigüedad que se describe a continuación.

Las dos posibles opciones de indexación se presentan en la Figura 4.17 (a) y (b). La primera de estas es para un eje de zona $[012]$ donde los máximos de difracción teóricos no se ajustan exactamente en las posiciones experimentales, lo cual puede ser consecuencia de una ligera distorsión en la red cristalina producto de la composición, pues en este caso, el contenido de Al es inferior al de la muestra en que fue determinada

la estructura patrón. También es posible que las tensiones internas que se generan por los tratamientos térmicos y la condición de adhesión al sustrato distorsionen ligeramente la red. Esta situación se verificó por medio del software JEMS [240], donde se modificó los parámetros de red hasta ajustar la posición de los puntos de difracción experimentales. Aunque el patrón simulado no se presenta, las variaciones en el parámetro de red para lograr el ajuste fueron: a = no se modificó, $b = 0.52006$ nm, $c = 0.41787$ nm y $\beta = 115.18^\circ$. Los parámetros de red sin modificar [241] están en el pie de la Figura 4.17.

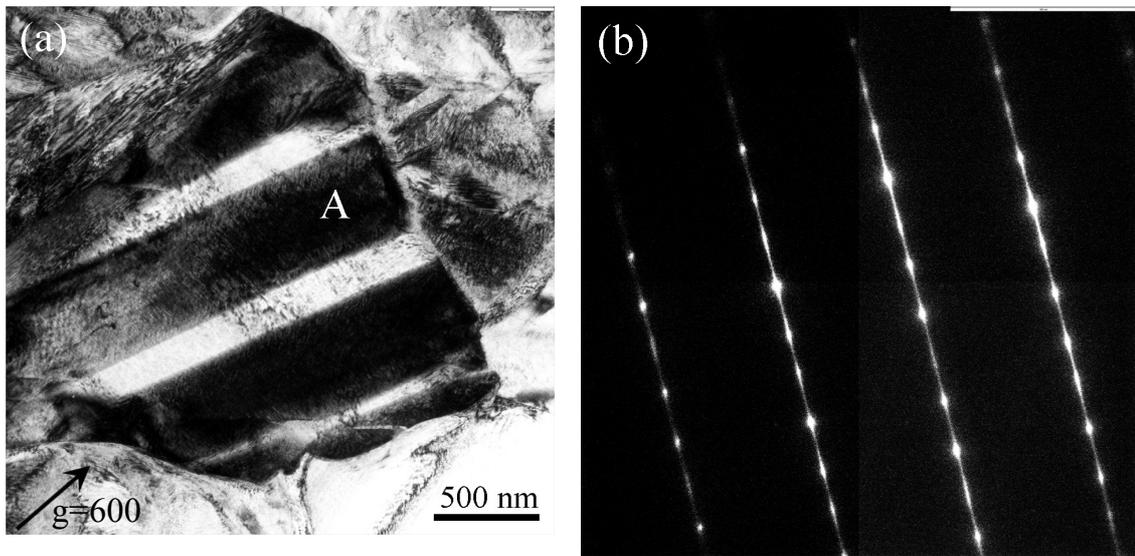


Figura 4.16 (a) Micrografía de TEM para el grano 1 sobre la cual se rotula una variante como A. (b) SADP de la variante A.

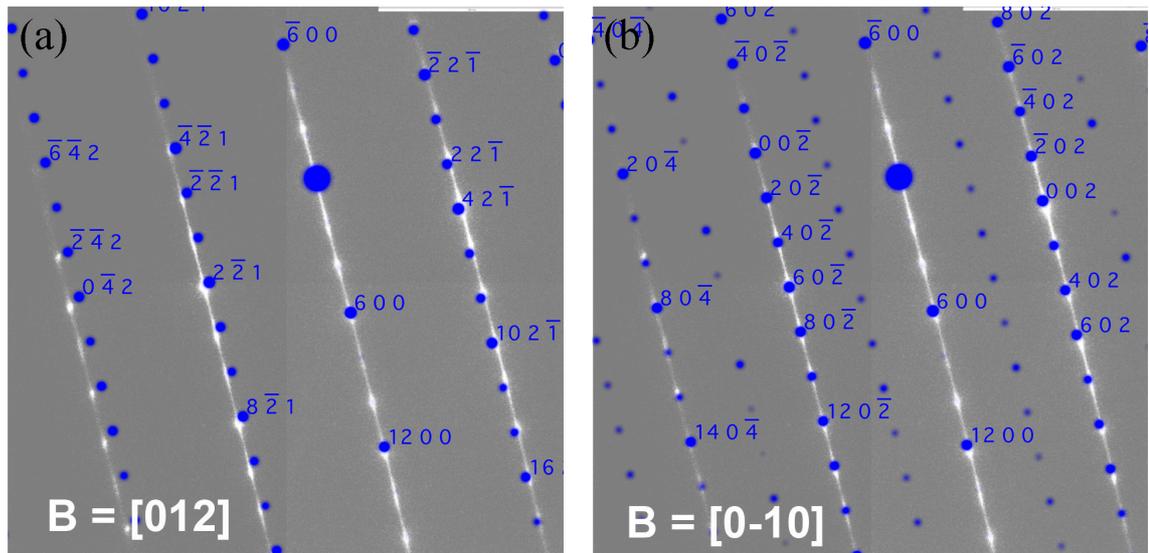


Figura 4.17 Simulación del SADP de la variante A del grano 1 a partir de la estructura monoclinica de la fase martensita β' , de simetría $C2/m$ y parámetro de red $a = 1.38017$ nm, $b = 0.52856$ nm, $c = 0.43987$ nm, $\beta = 113.6^\circ$ [241]. (a) para el eje de zona [012]. (b) para el eje de zona [0-10]. Ver texto para explicación.

La segunda opción de indexación corresponde a un eje de zona [0-10] donde los máximos de difracción se ajusta adecuadamente tanto en su relación de intensidades como en su posición, aunque en el patrón experimental no se observan los máximos de difracción extras presentes cuando hay orden a segundos vecinos, y que son de muy baja intensidad ($\leq 1\%$ con relación al máximo de mayor intensidad). Esta situación puede deberse al espesor de la muestra, ya que de acuerdo a todas las observaciones y análisis realizados sobre esta *lamella*, se ha estimado que su espesor es del orden de 130 nm, y esta condición interfiere de forma negativa sobre la intensidad de estos máximos de difracción extras, que de por sí ya son de intensidad muy débil. A partir de las dos situaciones expuestas anteriormente, y de los análisis realizados sobre otros granos de orientación diferente donde no fue necesario tener en cuenta la distorsión de la red para su respectiva indexación, se decidió realizar todas la indexaciones presentes en este informe con la celda sin distorsión, aludiendo al escenario donde el espesor de la muestra afecta la completa visualización de todos los máximos de difracción, y por ende, no veremos los máximos extras.

Como método complementario se realizó microdifracción sobre la variante A del grano 1 y se obtuvo total correspondencia con el eje de zona [0-10], tal como se presenta en la Figura 4.18. Igualmente en este caso los máximos de difracción extras no se observan, lo que está aún más justificado dado que en este método de difracción la intensidad del haz se ve muy disminuida con relación al método de selección de área.

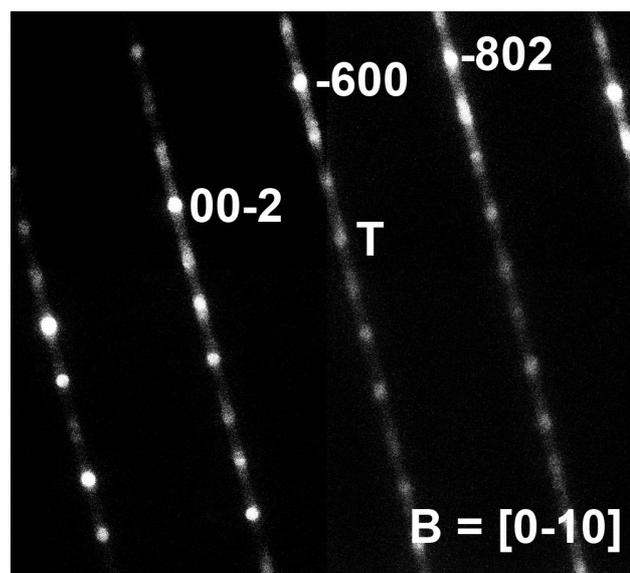


Figura 4.18 Microdifracción sobre la variante A del grano 1, indexada para el eje de zona [0-10].

Una característica que se debe destacar de los patrones de difracción anteriores es la presencia de líneas de intensidad (*streaks*) entre los máximos de difracción. Estas líneas están asociadas a faltas de apilamiento en los planos basales y ya han sido documentadas en estudios anteriores [241]. Dichas faltas de apilamiento se pueden observar claramente sobre las imágenes de TEM y se identifican por presentar las trazas discontinuas del plano basal en su corte con la superficie de la muestra (ver Figura 4.16 (a)).

En la Figura 4.19 (a) y (b) se presenta una imagen de TEM del grano 2 y su respectivo análisis de composición EDX.

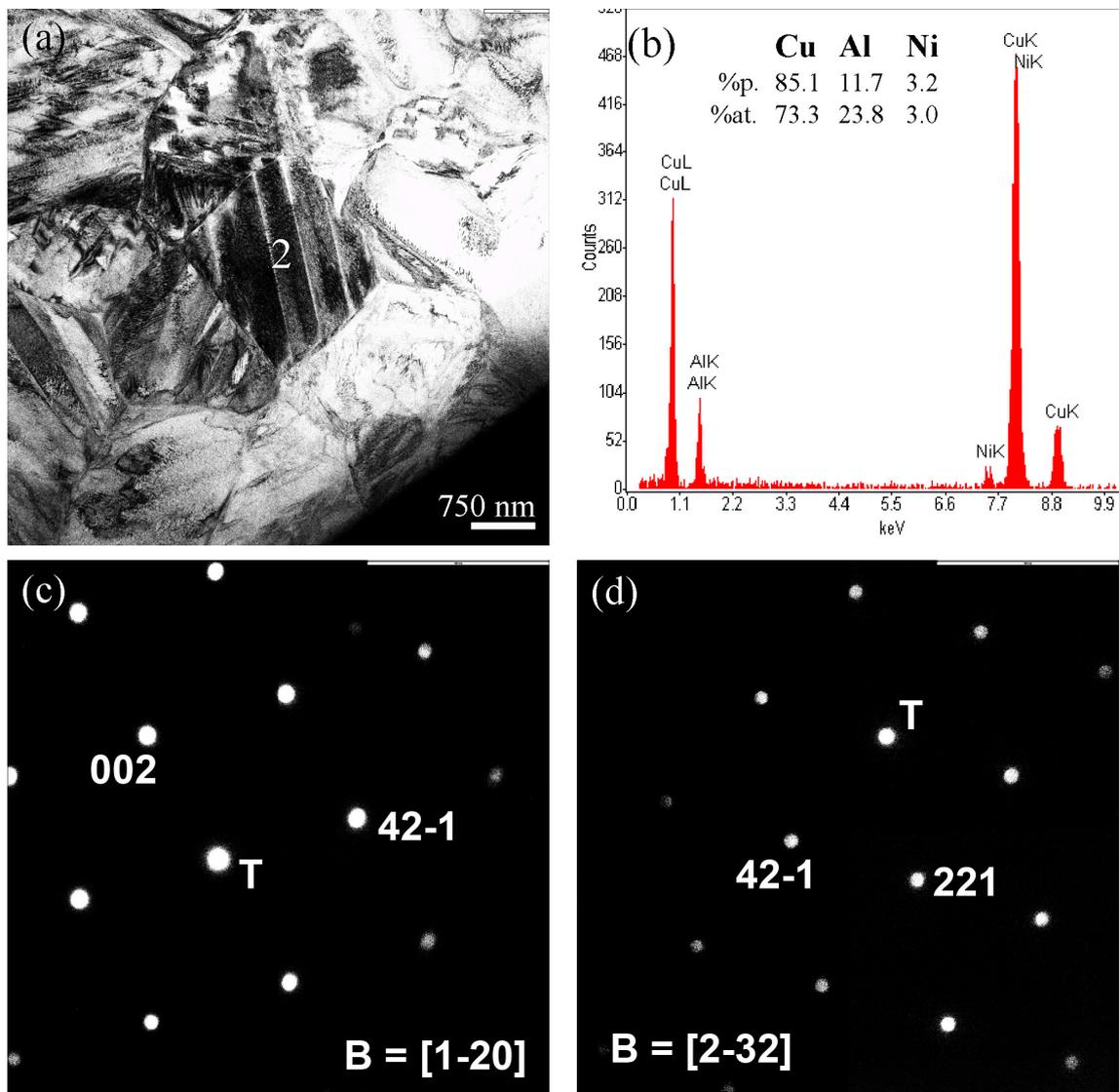


Figura 4.19 (a) Imagen de TEM para el grano 2. (b) micro-análisis EDX realizado sobre el grano 2. (c) Patrón de microdifracción eje de zona [1-20]. (d) Patrón de microdifracción eje de zona [2-32].

En este grano también se hace evidente una microestructura de variantes. Sobre este grano se realizó un análisis puntual de EDX que está en buen acuerdo con los resultados ya expuestos para muestra C1NTT en la Tabla 4.3. En la Figura 4.19 (c) y (d) se presentan dos patrones de microdifracción sobre una misma variante en condición de difracción (variantes oscuras). Estos dos patrones de microdifracción se obtuvieron experimentalmente rotando la muestra 16.13° , coincidiendo efectivamente con la relación angular entre los ejes de zona $[2-32]$ y $[1-20]$. Es preciso resaltar que en estos patrones los máximos de difracción están bien definidos (circulares) y no se observan las líneas de intensidad mencionadas anteriormente (*streaks*). Esto se debe a que los planos que están difractando no son del plano basal, y por ende, no presentan faltas de apilamiento

En la Figura 4.20 (a) se presenta una imagen de TEM para el grano 3. La Figura 4.20 (b) corresponde a un patrón de difracción de selección de área (SADP) sobre el grano 3 que presenta la difracción de dos variantes de martensita que están en condición de macla. La indexación para cada variante se presenta diferenciada por los índices en cursiva. A partir de este SADP se realizaron imágenes de campo oscuro (DF) seleccionando máximos de difracción para cada variante, tal como se señala sobre la figura con los dos círculos rojos numerados como 1 y 2. Las variantes en condición de difracción para el máximo de difracción 1 se revelan en la Figura 4.20 (c) por las zonas claras, mientras que las variantes en condición de difracción para el máximo de difracción 2 se determinan mediante las zonas claras de en la Figura 4.20 (d). Nótese la complementariedad entre estas dos últimas imágenes, es decir, las zonas blancas en (c), son oscuras en (d), y viceversa, lo cual indica que el grano presenta variantes de martensita con dos orientaciones diferentes.

De forma excepcional y puntual se observó la presencia de la fase martensita γ'_3 en el grano 3. En la Figura 4.21 se presenta el patrón de difracción observado y su respectiva simulación e indexación correspondiente al eje de zona $[-100]$ de la fase γ'_3 . Esta situación puede darse a partir de la nucleación de la martensita β'_3 , donde por causas particulares se inicia la nucleación con γ'_3 y a continuación vuelve a nuclearse fase β'_3 , dejando una mínima fracción de γ'_3 en la muestra. Esta situación se ha observado en estudios anteriores mediante ensayos *in situ*-TEM [98].

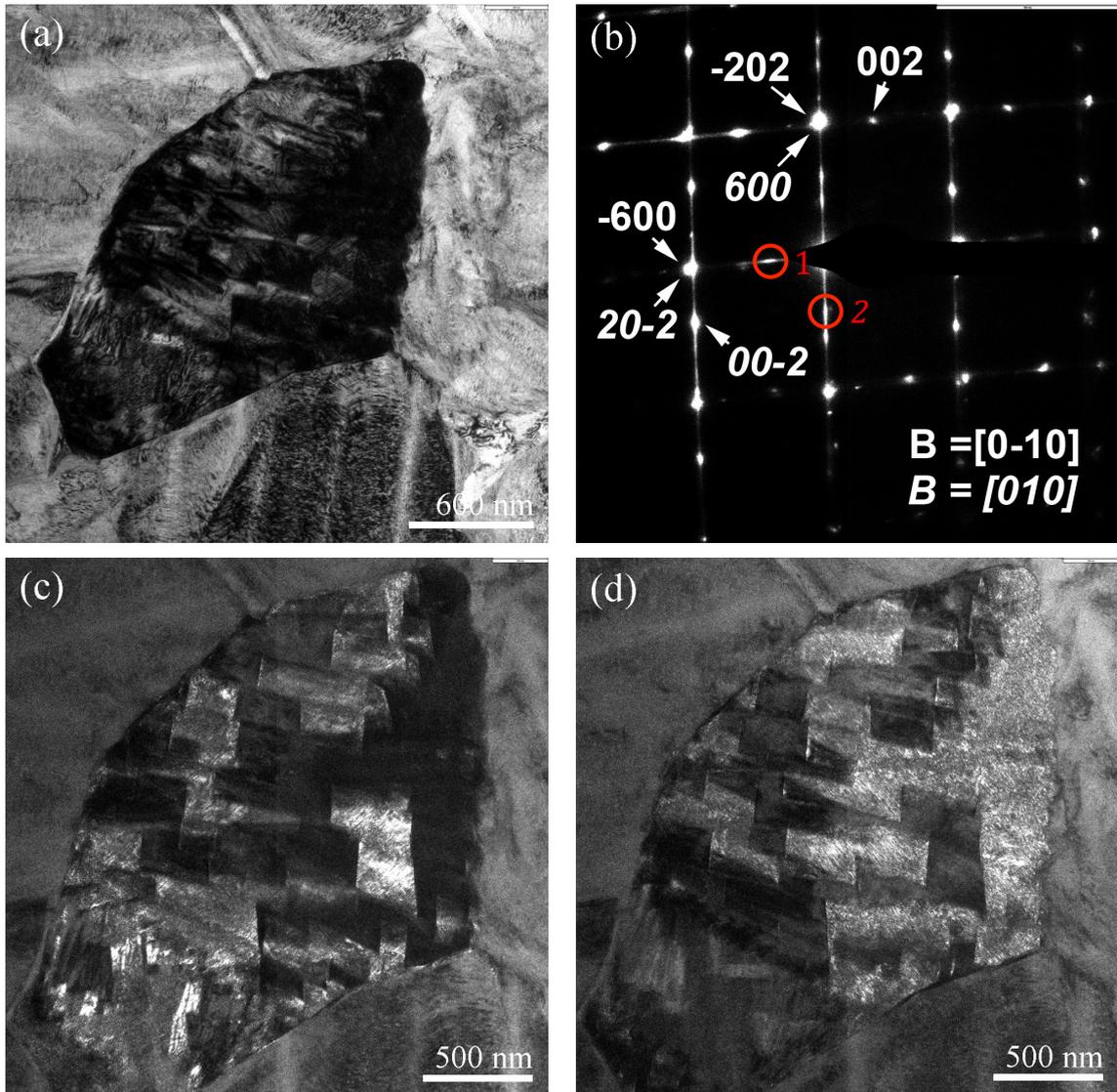


Figura 4.20 (a) Imagen de TEM del grano 3. (b) SADP indexado para las dos variantes que difractan. (c) campo oscuro a partir del máximo de difracción 1. (d) campo oscuro a partir del máximo de difracción 2.

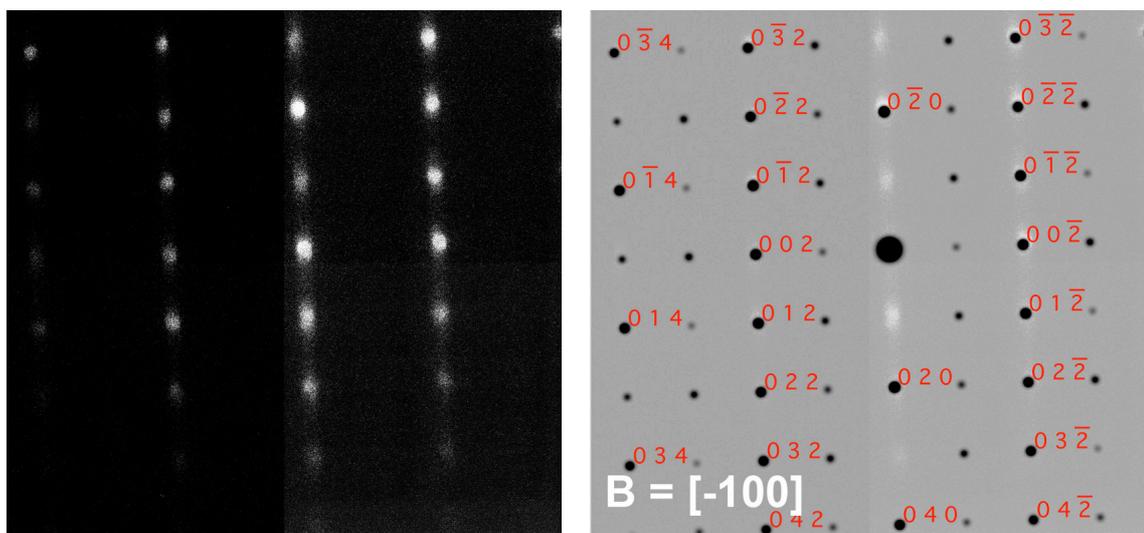


Figura 4.21 Patrón de microdifracción que de forma puntual fue obtenido en el grano 3 y su respectiva simulación e indexación correspondiente a martensita γ'_3 se presenta a la derecha.

Finalmente se presenta la caracterización del grano 6 en la Figura 4.22. Las dos primeras imágenes de esta figura corresponden respectivamente a una micrografía de TEM del grano en eje de zona, y a un patrón de difracción de selección de área obtenido a partir de este último. El patrón de difracción, como en el caso del grano anterior, también presenta la contribución de dos variantes que fueron indexadas individualmente mediante microdifracción sobre cada una de ellas, tal como se presenta en los respectivos patrones de la Figura 4.22 (c) y (d). En la parte inferior, Figura 4.22 (e) y (f), se presentan imágenes de campo oscuro y campo claro que revelan el dominio de las variantes que difractaron. La Figura 4.22 (e) es la imagen de campo oscuro que se obtuvo a partir del máximo de difracción indexado como 00-2, y la Figura 4.22 (f) corresponde a la imagen de campo claro en la que se observa la variante que no está en condición de difracción en la Figura 4.22 (e).

La caracterización microestructural realizada mediante TEM permitió identificar de forma generalizada la presencia de la fase martensita β'_3 en los once granos analizados en la muestra. Así mismo, se detectó de forma puntual la presencia de la fase γ'_3 . También se observó de forma recurrente la presencia de faltas de apilamiento en los planos basales. A partir de esta caracterización se procedió a realizar sobre esta *lamella* un ensayo de calentamiento *in situ*-TEM con el propósito de caracterizar las temperatura de transformación, ya que por motivos experimentales no fue posible realizar estudios de DSC para tal fin debido a la cantidad de muestra requerida, y a la condición de adhesión que las películas tenían al sustrato. A continuación se presentan los resultados del calentamiento *in situ*-TEM.

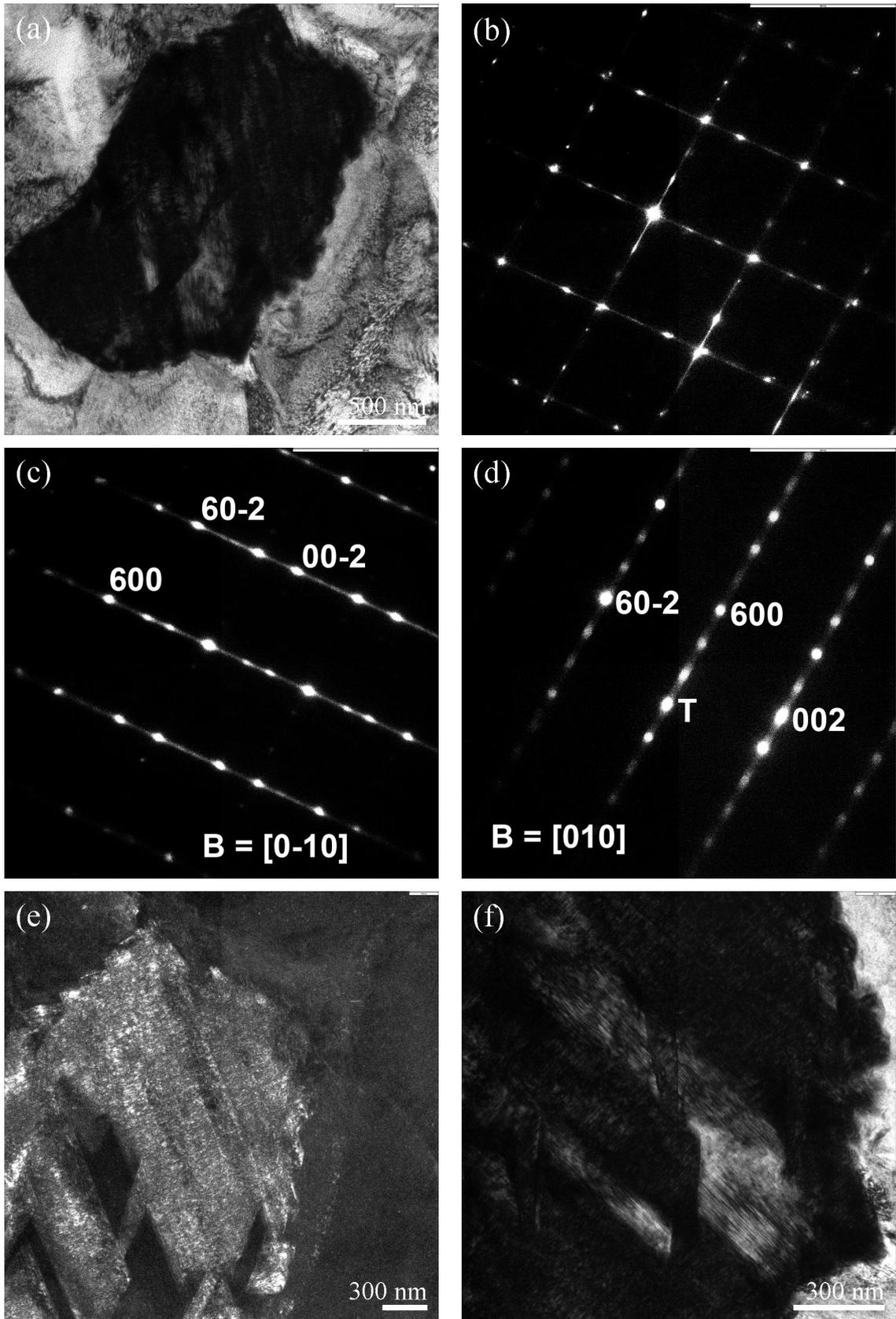


Figura 4.22 (a) Imagen de TEM para el grano 6. (b) SADP obtenido a partir del grano 6. (c) Microdifracción indexada eje de zona [0-10]. (d) microdifracción indexada eje de zona [010]. (e) Imagen de campo oscuro obtenida a partir del máximo de difracción 00-2. (d) Detalle de la imagen de campo claro donde se observa la región que no difracta en (e).

4.2.5 Ensayo de calentamiento *in situ*-TEM

El calentamiento se realizó por etapas de incremento de temperatura hasta alcanzar una temperatura máxima de 450 °C. Durante todo el proceso se trabajó en modo de imagen, y de forma visual y cualitativa se apreció el inicio de la transformación por medio de la movilidad de ondas \bar{g} en el interior de los granos. Esta situación se observó en el rango de temperatura de 230 °C – 260 °C, y aunque se hace más evidente en el video adquirido, en la Figura 4.23 (a) y (b) se presentan imágenes de dos estados de la muestra durante el calentamiento dentro del rango de temperatura antes indicado. Como primera aproximación, se puede decir que este experimento nos ha permitido acotar las temperaturas de interés para el subsiguiente ensayo de calentamiento *in situ* que se realizará sobre las otras *lamellas* extraídas a las que ya se ha hecho mención anteriormente.

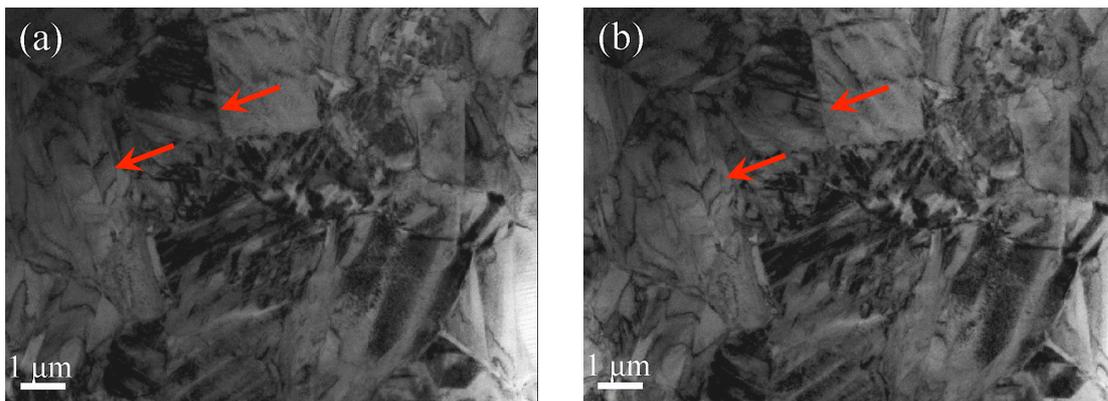


Figura 4.23 (a) Imagen del estado 1 de una zona de la lamella durante el calentamiento *in-situ*-TEM en el rango de 230 °C-260 °C. (b) imagen del estado 2.

Otra situación a destacar que se observó durante el calentamiento *in situ* fue el crecimiento de precipitados a partir del rango temperatura de 280 °C – 300 °C. Por el tamaño en el que empezaron a ser evidentes estos precipitados (~ 50 nm) es de suponer que su nucleación se inició a una temperatura inferior a 280 °C. Es probable que esta precipitación haya bloqueado de la transformación inversa, pues es de resaltar que, si bien la transformación se observó inicialmente con el retroceso de algunas variantes, finalmente la transformación no se dio de forma completa. En la Figura 4.24 (a), (b) y (c) se presenta una secuencia de imágenes de TEM tomadas durante el calentamiento y sobre las cuales se han indicado algunos de los precipitados. Es de apreciar como el tamaño de estos precipitados incrementa de una imagen a la otra.

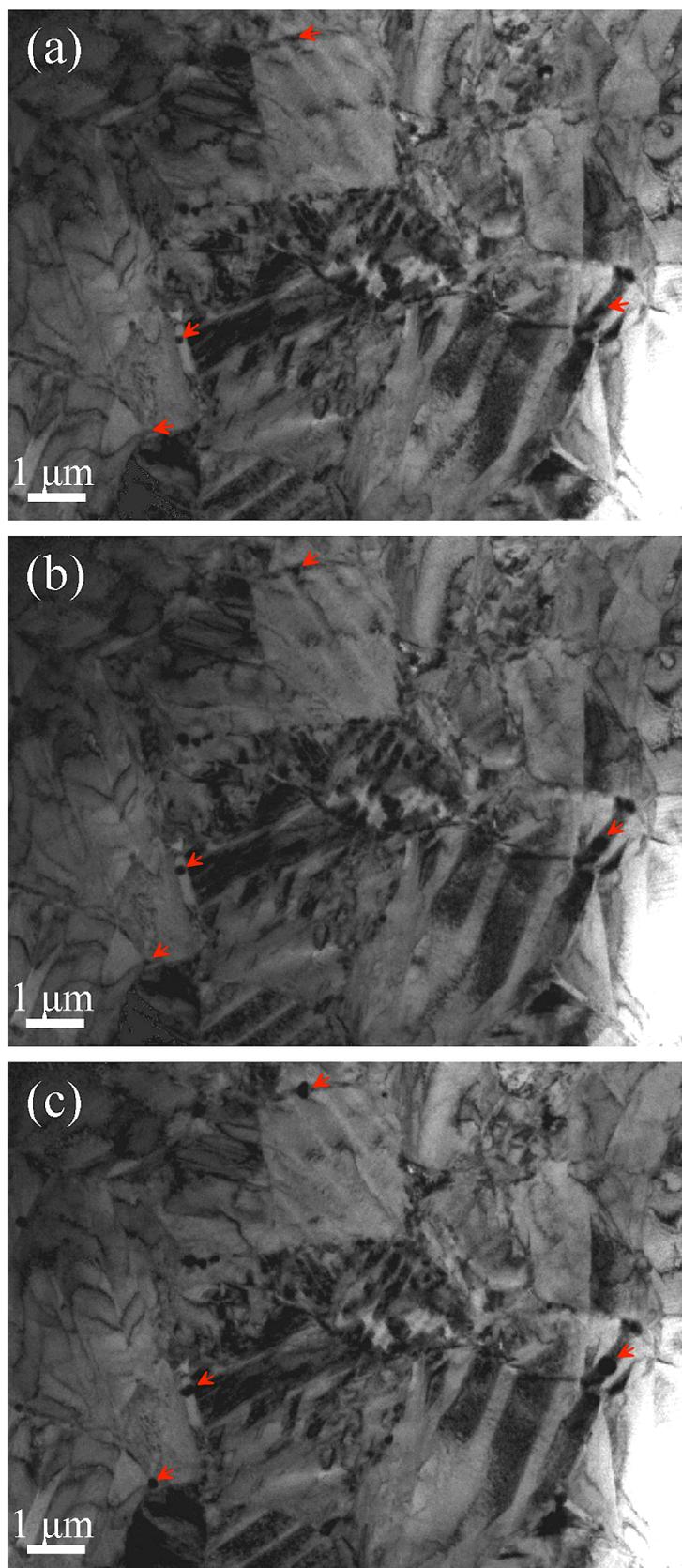


Figura 4.24 (a) (b) (c) Secuencia de imágenes tomadas durante en calentamiento *in situ*-TEM en el rango de temperatura 280 °C – 300 °C. Sobre estas imágenes se indica la presencia de precipitados que aumentan su tamaño a lo largo de la secuencia.

Después del calentamiento *in situ*-TEM la *lamella* fue caracterizada en modo STEM mediante HAADF y mapas cuantitativos de EDX. Esta caracterización se realizó en un microscopio electrónico de transmisión FEI Titan Cubed G2 60-300.

En la Figura 4.25 se presentan cuatro imágenes de HAADF representativas de la *lamella* post-calentamiento. En la Figura 4.25 (a) se presenta una vista general de una amplia zona de la *lamella* donde se puede apreciar la distribución de los precipitados que se formaron durante el calentamiento, los cuales se destacan por un notable contraste brillante. Este contraste brillante en una imagen de HAADF hace referencia a un material de mayor número atómico que el material del entorno que luce menos brillante. La mayor parte de los precipitados, como se puede apreciar en dicha imagen, se ubican en las fronteras de grano y puntos triples.

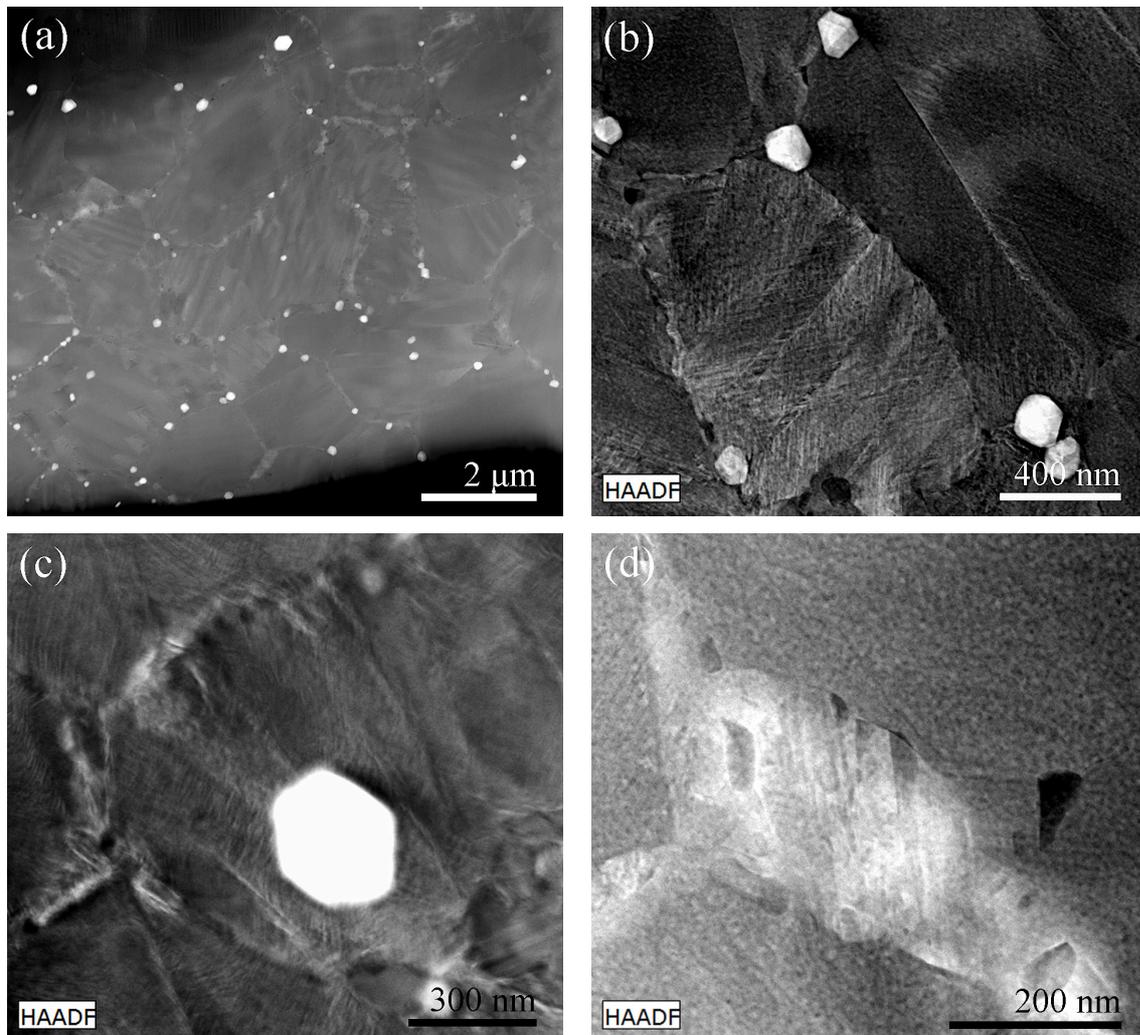


Figura 4.25 Imágenes HAADF después del calentamiento *in situ*-TEM. (a) Imagen amplia de la *lamella*. (b) Imagen granos y precipitados brillantes. (c) Imagen grano y precipitado brillante. (d) Imagen precipitados oscuros. Parámetros: Longitud de cámara en (a) L=115mm, 1024 px X 1024 px, en (b), (c) y (d) L=185 mm, 512 px X 512 px.

Las imágenes de la Figura 4.25 (b), (c) y (d) corresponden a imágenes HAADF de zonas más específicas, particularmente donde se observó la presencia de precipitados, tanto de contraste brillante como de contraste oscuro. Sobre estas últimas tres imágenes se realizaron mapas cuantitativos de composición EDX para identificar la naturaleza química de las diferentes estructuras observadas. A continuación se presentan en su respectivo orden las figuras que contienen los mapas de composición.

Las Figuras 4.26, 4.27 y 4.28 contienen una primera imagen (a) sobre la cual se muestran delimitadas y numeradas las diferentes zonas cuyas composiciones se indican en la tabla adyacente. Esta tabla contiene los valores de composición en porcentaje en peso (%p) y porcentaje atómico (%at) medidos en las zonas delimitadas. La zona 1, que se indica en la primera fila de cada una de las tablas, corresponde al análisis cuantitativo general de todo el cuadrante de la imagen. Las otras cuatro imágenes que componen estas tres figuras son los mapas en código de colores según la composición atómica. La imagen (b) es el mapa cuantitativo que muestra la contribución atómica de los tres elementos, igual al de la imagen (a). Las imágenes (c), (d) y (e) corresponden a los mapas de cada uno de los elementos de acuerdo al siguiente y respectivo código de colores, Cu (rojo), Ni (azul) y Al (amarillo).

Los resultados cuantitativos generales en la primera fila de cada una de las tablas de las Figuras 4.26, 4.27 y 4.28 están en buen acuerdo con los resultados que se obtuvieron en las medidas de EDX realizadas en el SEM, cuyos valores medios y sus respectivos errores se presentan en la Tabla 4.3. Dentro de cada uno de los mapas generales de estas tres figuras se delimitaron zonas de cuantificación que de acuerdo al código de colores se pueden dividir en tres clases, los precipitados brillantes, los precipitados opacos, y la matriz. La matriz es considerada en las zonas donde se observa una contribución más homogénea de todos los elementos, por ejemplo las zonas 2, 3 y 4 de la Figura 4.26 (a). Nótese que en estas zonas los tres elementos conservaron unas proporciones semejantes a las de la aleación ternaria en fase martensita, mientras que en las zonas de los precipitados las proporciones presentaron un desbalance hacia mayores contenidos de Cu y Al en los precipitados brillantes (ej. zona 2 Figura 4.27), y mayores contenidos de Ni y Al en los precipitados opacos (ej. zona 8 Figura 4.28).

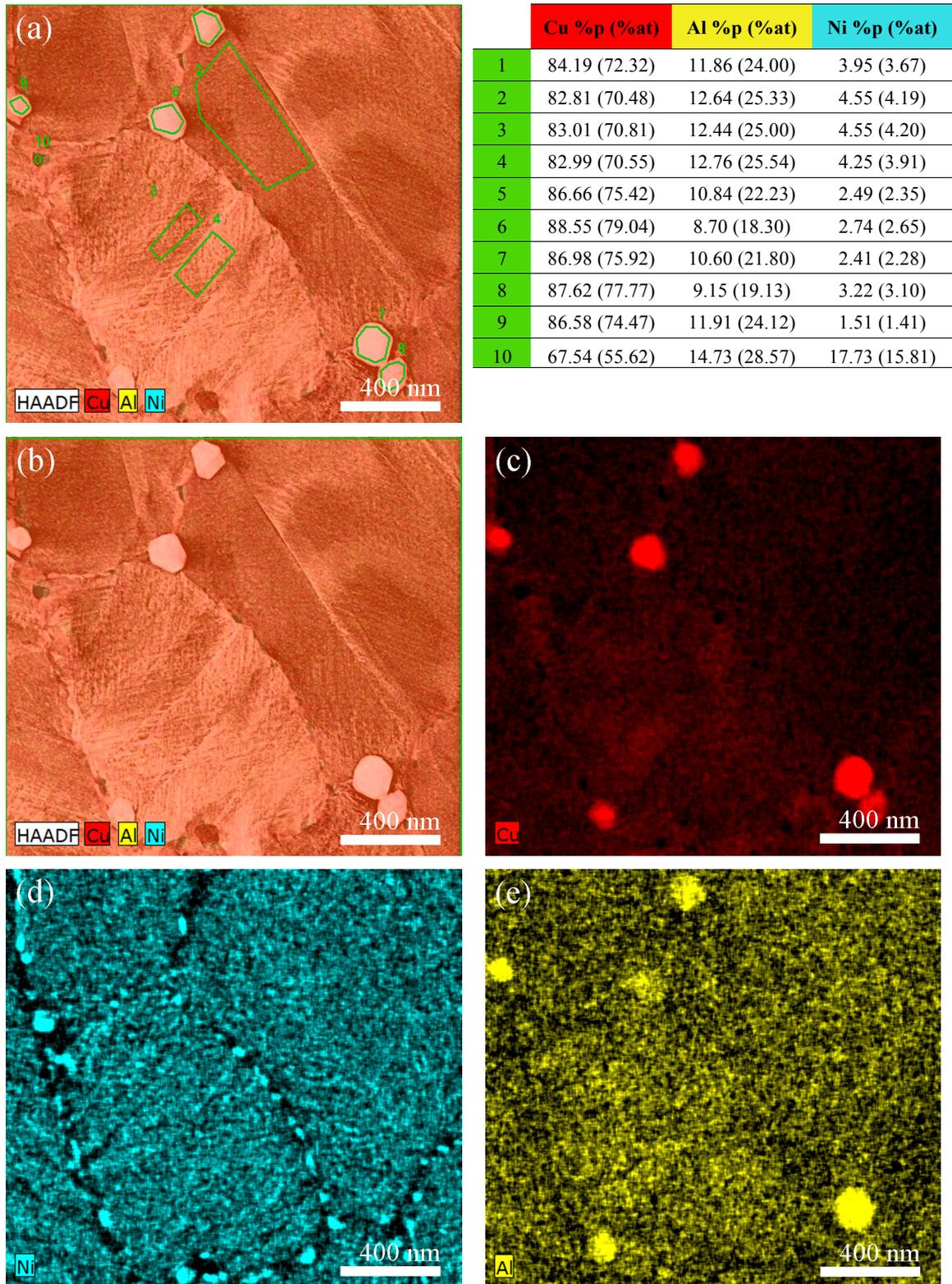


Figura 4.26 Análisis de composición EDX de la lamella después del calentamiento *in situ*-TEM. Sobre la imagen (a) se delimitan y numeran las zonas que fueron analizadas en composición. A su lado una tabla que contiene los valores en %p y (%at) de cada zona. La zona 1 corresponde a todo el cuadrante de la imagen. Los mapas de colores relacionan: (b) la presencia en concentración atómica de todos los elementos (Cu-Al-Ni), (c) el contenido de Cu (rojo), (d) de Ni (azul) y (e) de Al (amarillo). Longitud de cámara =185 mm, resolución 512 px X 512 px, tiempo de exposición 2.9 ms/px, número de barridos 1, tiempo total ≈12 min

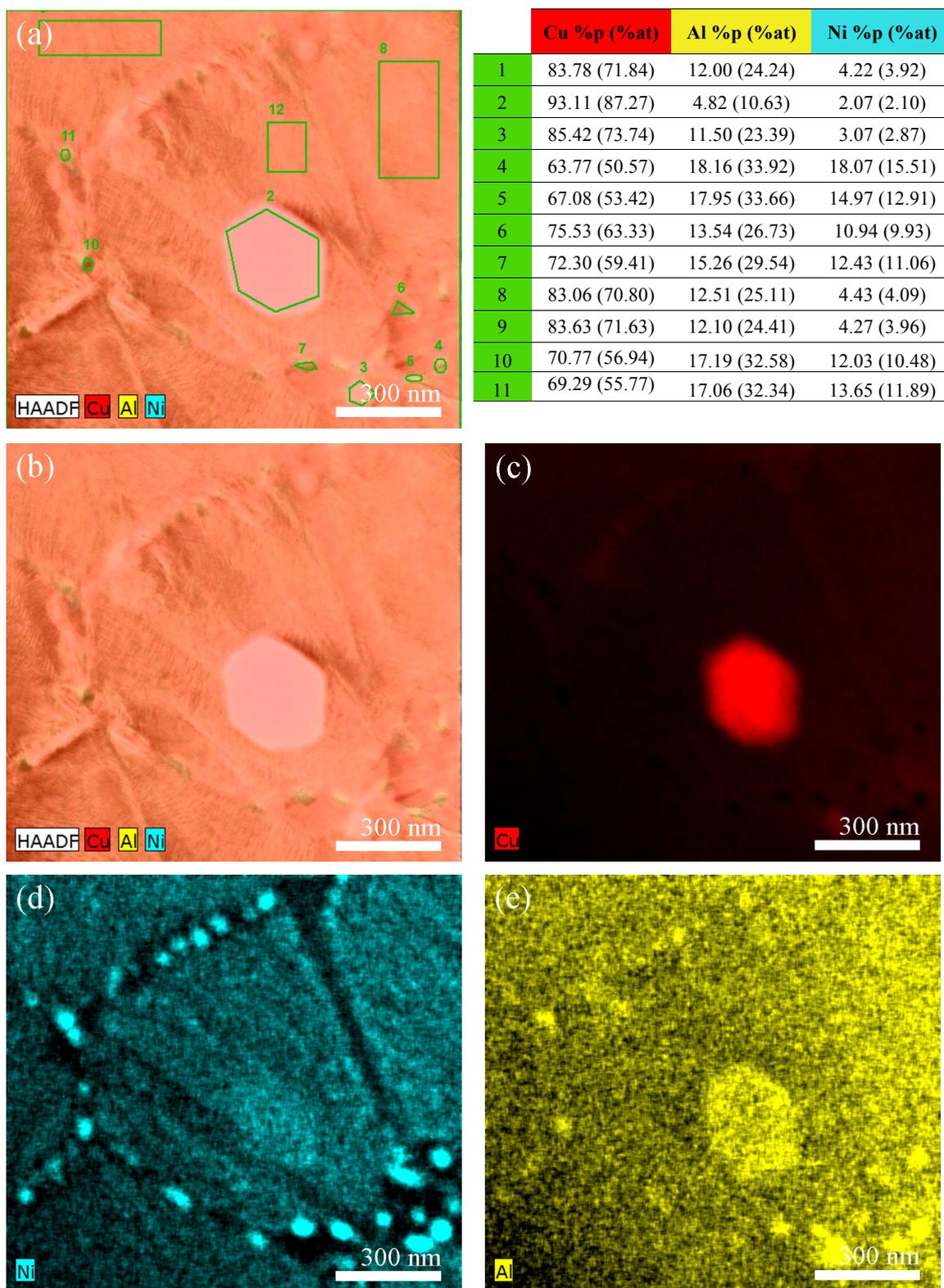


Figura 4.27 Análisis de composición EDX de la lamella después del calentamiento *in situ*-TEM. Sobre la imagen (a) se delimitan y numeran las zonas que fueron analizadas en composición. A su lado una tabla que contiene los valores en %p y (%at) de cada zona. La zona 1 corresponde a todo el cuadrante de la imagen. Los mapas de colores relacionan: (b) la presencia en concentración atómica de todos lo elementos (Cu-Al-Ni), (c) el contenido de Cu (rojo), (d) de Ni (azul) y (e) de Al (amarillo). Longitud de cámara =185 mm, resolución 512 px X 512 px, tiempo de exposición 23 μ s/px, numero de barridos 126, tiempo total \approx 12 min.

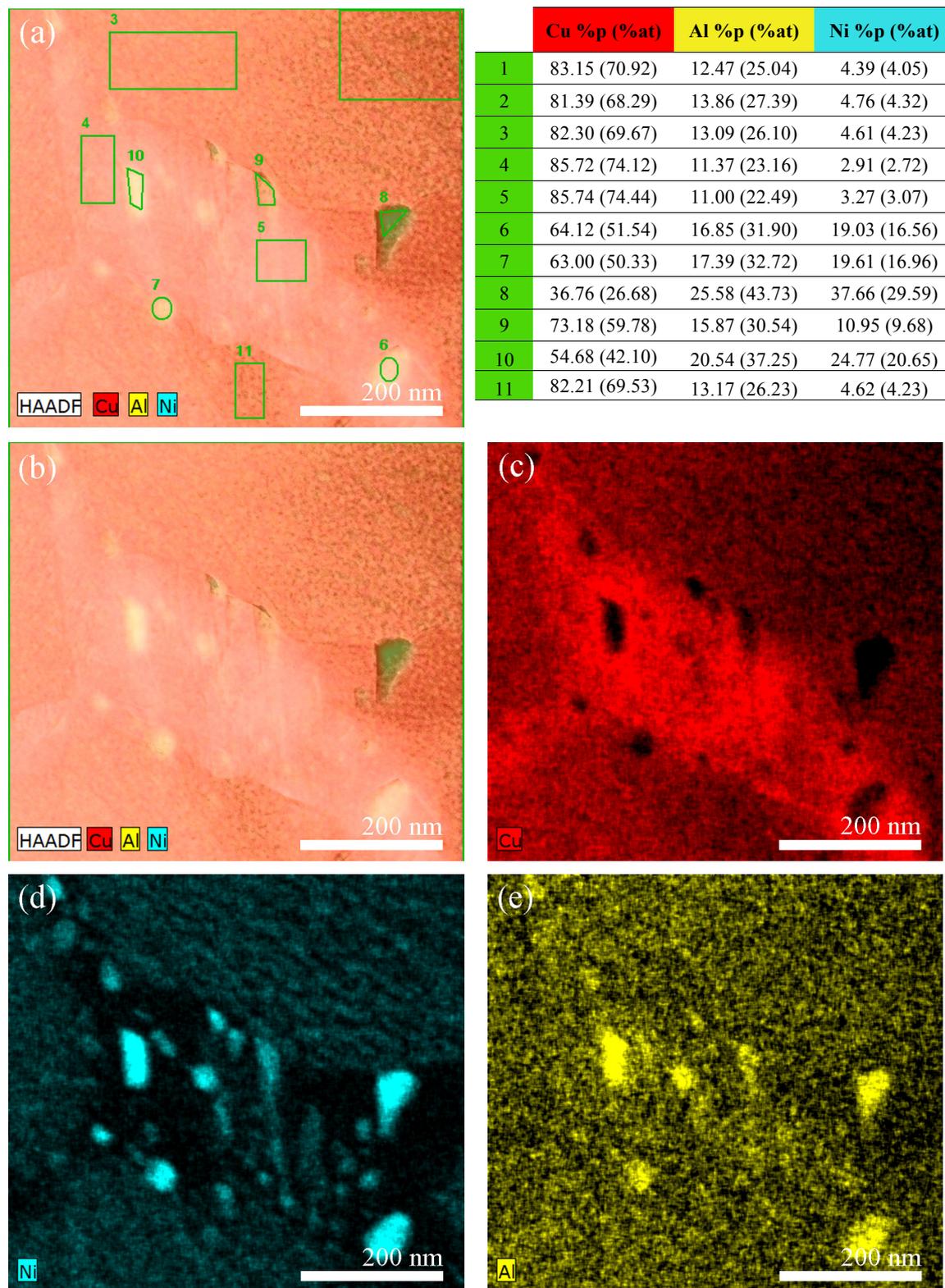


Figura 4.28 Análisis de composición EDX de la lamella después del calentamiento *in situ*-TEM. Sobre la imagen (a) se delimitan y numeran las zonas que fueron analizadas en composición. A su lado una tabla que contiene los valores en %p y (%at) de cada zona. La zona 1 corresponde a todo el cuadrante de la imagen. Los mapas de colores relacionan: (b) la presencia en concentración atómica de todos los elementos (Cu-Al-Ni), (c) el contenido de Cu (rojo), (d) de Ni (azul) y (e) de Al (amarillo). Longitud de cámara =185 mm, resolución 512 px X 512 px, tiempo de exposición 23 μ s/px, número de barridos 126, tiempo total \approx 12 min.

De los mapas y análisis cuantitativos de EDX se puede concluir que, el calentamiento *in situ*-TEM estimuló la formación de dos tipos de precipitados en las fronteras de grano y puntos triples, unos que son ricos en Cu-Al, como se puede apreciar especialmente en la Figura 4.26 y Figura 4.27, y otros, de menor tamaño con relación a los anteriores, que son ricos en Ni-Al, tal como se puede observar en los mapas del Ni de las tres figuras. Esta situación se corresponde con una descomposición eutectoide en la que, de acuerdo a las composiciones que se midieron y al diagrama de fases pseudo-binario expuesto en figura 2.10, el material se descompone a una fase α de base Cu-Al, y al compuesto intermetálico NiAl. Es de resaltar que este último compuesto intermetálico presenta una alta estabilidad una vez se dan las condiciones termodinámicas para su formación.

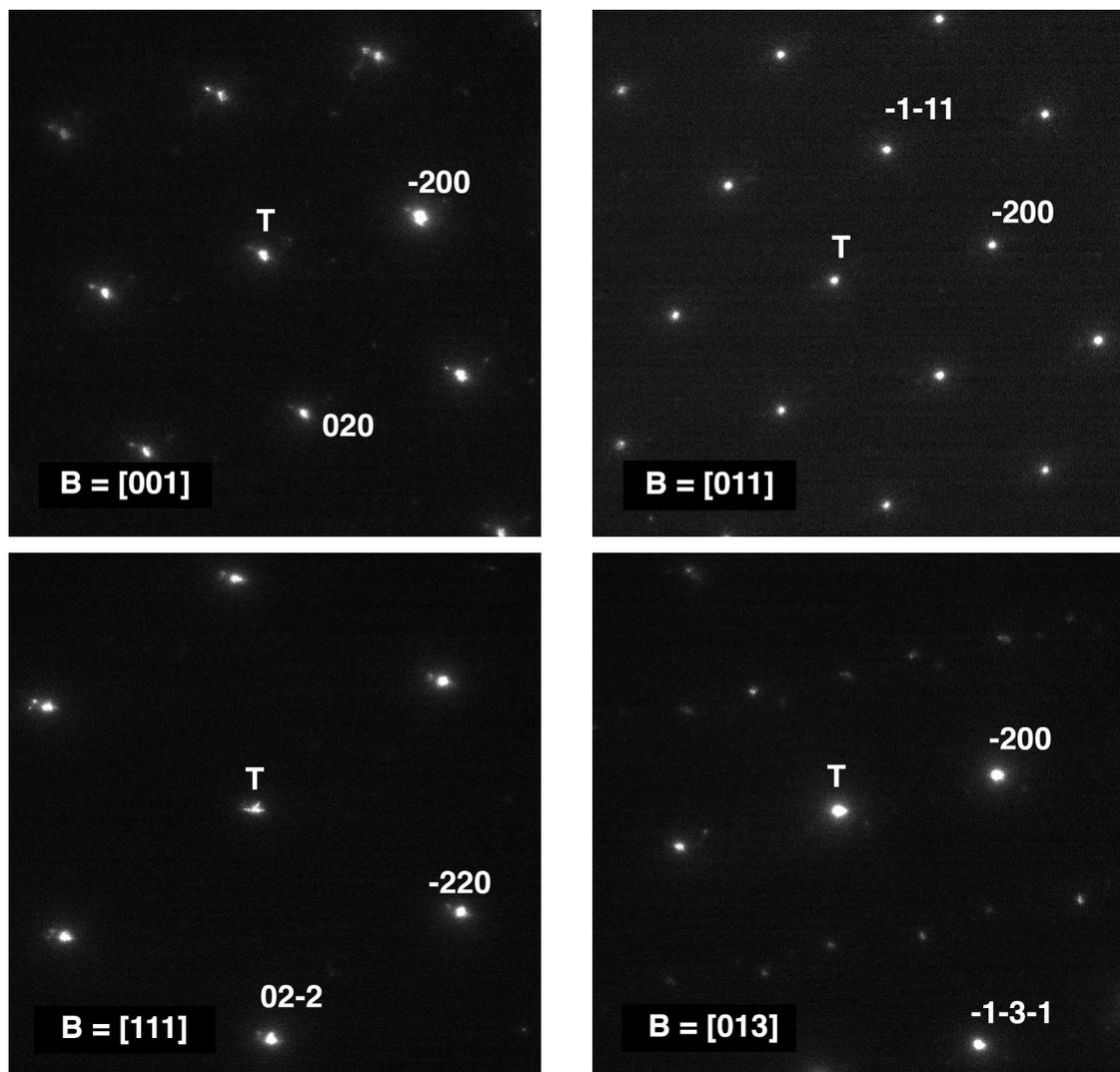


Figura 4.29 Patrones de microdifracción para cuatro ejes de zona correspondientes al precipitado de fase α que se presenta en la Figura 4.25 (c).

En la Figura 4.29 se presentan cuatro patrones de microdifracción en haz paralelo efectuados en el microscopio TITAN para cuatro diferentes ejes de zona obtenidos a partir del precipitado central de la Figura 4.25 (c). La indexación de estos patrones de difracción permitió confirmar que la naturaleza estructural de estos precipitados corresponde efectivamente a la fase α , tal como ya se había discutido anteriormente.

4.3 Conclusiones

Dos sistemas de multicapas, C1 y C2, fueron depositados cada uno sobre sustratos de Si/SiO₂ (C1O, C2O) y de Si/Si₃N₄ (C1N, C2N) usando la técnica de evaporación por bombardeo electrónico (*e-beam evaporation*). La microestructura de las multicapas se confirmó experimentalmente, evidenciando la presencia y disposición de todas las capas de acuerdo al diseño de deposición previsto. Todos los sistemas de multicapas mostraron una distribución de espesor homogénea a lo largo del sustrato con un espesor total de aproximadamente 1.2 μm .

El tratamiento térmico empleado para inducir la difusión en estado sólido y generar el aleado de las multicapas reveló una inestabilidad química frente al sustrato de Si/SiO₂, ya que la microestructura observada en la sección transversal de las muestras C1OTT y C2OTT presentó una clara destrucción del formato de película delgada, observándose una distribución irregular de material metálico con presencia generalizada de precipitados en su interior que llegó a permear el sustrato en algunos sitios. Esta situación se atribuyó a una reacción de reducción-oxidación en la que la barrera de SiO₂ actuó como agente oxidante del Al.

El tratamiento térmico empleado para inducir la difusión en estado sólido y generar el aleado de las multicapas depositadas sobre el sustrato de Si/Si₃N₄ dio lugar a la formación de una película delgada, donde las muestras C1NTT y C2NTT presentaron en su sección transversal un espesor homogéneo a lo largo del sustrato de aproximadamente 1 μm . La microestructura de estas muestras se caracterizó por presentar granos columnares o planos donde las fronteras de grano atravesaban en su gran mayoría todo el espesor de la película. Estos resultados demuestran que la capa de Si₃N₄ actúa de forma efectiva contra la difusión durante el tratamiento térmico para el aleado de las multicapas.

La microestructura de los granos en la muestra C2NTT evidenció la presencia de dos fases. Algunos granos presentaron microestructura de variantes de martensita y otros un contraste estructural homogéneo. Los análisis puntuales de composición EDX mostraron una dispersión de concentraciones a lo largo de la sección transversal de la película que estaba asociada a la presencia de los dos tipos de granos descritos. A partir del diagrama fases y de las observaciones experimentales descritas se concluye que la muestra C2NTT presenta una coexistencia de fase martensítica y la fase α .

Los granos en la muestra C1NTT presentaron una microestructura generalizada de variantes de martensita. Los análisis puntuales de composición EDX en esta muestra revelaron una distribución en concentración homogénea a lo largo de la sección transversal evaluada. Esta homogeneidad en composición es consistente con la regularidad microestructural de variantes de martensita observada tanto en la sección transversal, como en el plano expuesto por la *lamella* que se extrajo de esta muestra para los estudios de TEM. La concentración media en porcentaje en peso evaluada por EDX fue de Cu 82.07-Al 12.20-Ni 3.52 y en porcentaje atómico de Cu 71.60-Al 25.07-Ni 3.33.

La identificación de la fase martensítica se llevo a cabo por medio de EBSD y por difracción de electrones en la muestra C1NTT. Ambas técnicas de caracterización estructural confirmaron la presencia de la fase martensítica β_3' .

El estudio de calentamiento in situ-TEM sobre la *lamella* de la muestra C1NTT permitió identificar de forma cualitativa el inicio de la transformación de fase inversa dentro de un rango de temperatura de 230 – 260 °C. El sobrecalentamiento de la *lamella* por encima de 280 °C generó la formación y crecimiento de dos tipos de precipitados que se ubicaron preferencialmente en las fronteras de grano y puntos triples. Un tipo de precipitados ricos en Cu-Al que se identificaron como fase α , y otros de menor tamaño con relación a los primeros ricos en Al-Ni que corresponderían al compuesto intermetálico NiAl.

La metodología experimental desarrollada y los resultados obtenidos en el marco de este estudio son referente para una futura caracterización más extensa de las muestras C1NTT y C2NTT. Así mismo, esta experiencia es una base para mejorar y diseñar los

próximos experimentos que, con relación a la fabricación de películas delgadas serán desarrollados por el GIMF en su correspondiente línea de investigación.

Capítulo 5.

Ensayos Mecánicos a Escala Nanométrica sobre Micro- y Nano- Pilares de Cu-Al-Ni

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización microestructural y micromecánica efectuada a los diferentes pilares monocristalinos de Cu-Al-Ni que fueron tallados mediante FIB. Los resultados se presentan con su respectiva discusión y análisis a lo largo de cinco secciones.

En la primera sección de introducción se presentan las propiedades termomecánicas del monocristal de Cu-Al-Ni sobre el cual se tallaron los pilares, se definen los parámetros físicos que fueron evaluados y se describe la metodología utilizada para la obtención y tratamiento de los datos asociados a los ensayos de nano-compresión. Las cuatro secciones restantes corresponden respectivamente a los siguientes estudios: Efecto del tamaño sobre la superelasticidad; Evaluación de la superelasticidad en función del ciclado y su reproducibilidad en el tiempo; Evaluación de la superelasticidad en función de la frecuencia de ciclado y la amplitud de deformación; y por último, Ensayos mecánicos *in situ*-SEM. Al final del capítulo se presenta el sumario de conclusiones que se recogen a lo largo de todo el capítulo. Los resultados que se presentan en este capítulo han sido publicados de forma parcial en revistas de divulgación internacional [207, 208].

5.1 Introducción

5.1.1 Presentación general del monocristal de Cu-Al-Ni

Todos los pilares que fueron objeto de estudio en esta tesis doctoral fueron tallados sobre la superficie (001) de un monocristal de Cu-14Al-4Ni (% en peso). El lingote monocristalino se sometió a un tratamiento térmico de 900 °C durante 30 minutos, concluyendo con un temple en agua con hielo. Dicho tratamiento se hace para obtener a temperatura ambiente la fase de alta temperatura (fase austenita metaestable, ver Figura 2.10). Las temperaturas de transformación características de esta aleación se determinaron por DSC y son: $M_s = 252$ K (-21.15 °C), $M_f = 242$ K (-31.15 °C), $A_s = 273$ K (-0.15 °C), y $A_f = 285$ K (11.85 °C). En consecuencia, esta aleación se encuentra en fase austenita a temperatura ambiente (~ 25 °C), lo que la hace susceptible de exhibir el efecto superelástico que esta asociado a la transformación martensítica inducida por tensión mecánica (ver sección 2.1.1.1). Después del tratamiento térmico se cortaron laminas de ~ 3 mm de espesor que fueron lijadas y pulidas mecánicamente hasta alúmina de 0.05 μm de acuerdo a una preparación metalográfica convencional. Después del pulido mecánico las muestras eran llevadas al FIB para tallar pilares monocristalinos con orientación [001] de acuerdo al procedimiento que se describe en el apartado 3.3.1.

En la Figura 5.1 se presenta la respuesta superelástica del monocristal en cuestión a un ensayo de compresión a escala macroscópica en la dirección [001]. El perfil de este ciclo es semejante al de ensayos previos realizados sobre aleaciones de similares características, y es un ejemplo típico de la formación de la fase martensítica γ_3' [82, 97]. El ensayo se realizó en una maquina Instron 5967 con una velocidad de desplazamiento de 0.01 mm/s y a una temperatura de 23.8 °C. Sobre el ciclo se destacan los siguientes parámetros: la tensión crítica $\sigma_c = 125.8$ MPa, el módulo elástico de la fase austenita $E_A = 17.53$ GPa, y el factor de pérdidas $\eta = 0.181$. Estas medidas caracterizan el material en bloque, y para efectos comparativos con relación a los resultados obtenidos en los posteriores ensayos de nano-compresión es necesario aclarar que: 1) la σ_c a 27 °C, que es la temperatura a la que se realizan los ensayos de nano-compresión, se estima en 132 MPa; este dato se obtiene a partir de la pendiente de la relación de Clausius-Clapeyron que para este tipo de sistemas materiales se ha estimado en 2.3 MPa/K [103, 104]. 2) el módulo E_A medido presenta una desviación de 6 GPa

con relación al valor de 23.5 GPa reportado en la literatura [104]; esta desviación se atribuye a la imprecisión en el registro del desplazamiento de la muestra, ya que no fue posible utilizar un extensómetro para tal fin, y el desplazamiento se registro a partir del movimiento del puente de carga de la maquina de ensayos. 3) el η medido (ver ecuación 2.3) es una magnitud adimensional que sirve directamente como indicador de referencia para las comparaciones posteriores.

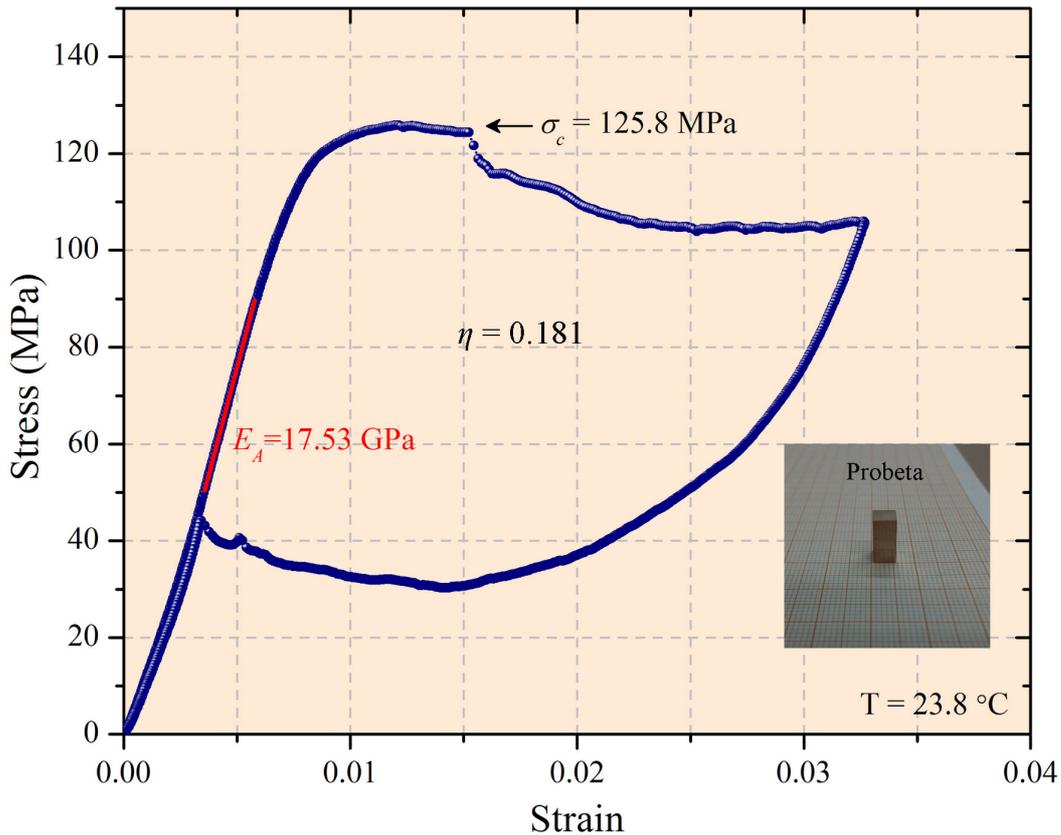


Figura 5.1 Curva de tensión-deformación (Stress-Strain) obtenida a partir de un ensayo de compresión ejecutado sobre la dirección [001] de una muestra monocristalina de la aleación Cu-14Al-4Ni. La imagen insertada corresponde a la probeta de dimensiones 5.23 mm x 5.30 mm x 11.0 mm que fue ensayada.

Para caracterizar de forma intrínseca el comportamiento mecánico de la aleación bajo los ensayos de nano-compresión y poder realizar análisis cuantitativos y comparativos, es necesario transformar las curvas de carga mecánica (F (μN)) en función del desplazamiento (Δh (nm)) que se obtienen directamente del sistema de nanoindentación instrumentada a curvas de tensión mecánica (σ (MPa)) en función de la fracción deformada (ϵ), tal como se presentó a manera de ejemplo en la Figura 3.18. La metodología que se utilizó para dicho tratamiento de datos se describe a continuación.

5.1.2 Tratamiento de los datos de nano-compresión

Como se mencionó en el apartado 3.3.2, el sistema de nanoindentación instrumentada arroja un fichero de datos que se compone de cinco columnas, de las cuales, las dos primeras corresponden a los datos de Δh (nm) y F (μN). Estos datos se convierten respectivamente a tensión σ (MPa) y deformación ε por medio de las ecuaciones 5.1 y 5.2. La tensión se obtiene dividiendo los datos de carga F por el área de la sección transversal A_i del pilar, y la fracción deformada ε se obtiene dividiendo los datos de desplazamiento Δh por la altura h_i del pilar. Este es un procedimiento convencional para los ensayos mecánicos, pero la dificultad en experimento de nano-compresión reside en medir de forma adecuada los parámetros A_i y h_i .

$$\sigma = \frac{F}{A_i} \quad (5.1)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_i} \quad (5.2)$$

Las áreas de sección transversal A_i de los pilares se obtuvieron a partir de las imágenes de SEM, atendiendo al razonamiento que se expone a continuación. Dado que el diámetro de los pilares varía ligeramente a lo largo de toda su altura (*taper*, en inglés), siendo sensiblemente menor en la corona y mayor en la base, se estableció una metodología estándar que permitiese medir un diámetro d_i para calcular el área transversal efectiva A_i en todos los pilares. Se debe aclarar que no se usa el área circular plana visible en la corona de los pilares porque el efecto de bordes redondeados que se genera durante el tallado por FIB hace que esta superficie sea menor al área transversal efectiva que soporta la carga mecánica durante el ensayo de nano-compresión. Usar dicha área introduciría un error de sobreestimación en la tensión σ . Por otro lado, considerar una sección transversal a la altura media de cada pilar puede introducir un error de subestimación en la tensión σ , ya que para algunos pilares, particularmente los mas pequeños, esta sección puede ser significativamente mayor al área transversal efectiva que soporta la carga del indentador en la parte superior del pilar. Los efectos de redondeado y desviación en el paralelismo en los laterales de un pilar son una consecuencia del tallado por FIB, que como ya se mencionó en el apartado 3.1.2, se hacen más notorios cuando el tamaño del pilar se reduce.

Considerando lo anterior, y con el fin de obtener valores de tensión σ consistentes para poder realizar análisis comparativos entre los diferentes pilares, se decidió tomar el área de la sección transversal bajo la corona de cada pilar de acuerdo a la metodología que se ilustra en la Figura 5.2. Los pilares dentro del SEM se inclinaron 45° con relación a la horizontal para medir sobre su vista frontal el diámetro d_i , trazando una línea horizontal justo por debajo de su corona plana, tal como se indica sobre la micrografía de la Figura 5.2 (a). Esta medida, de acuerdo al esquema geométrico de la Figura 5.2 (b), corresponde al diámetro que tiene cada pilar a una profundidad h_c , que es igual al radio r_c del círculo que describe su corona.

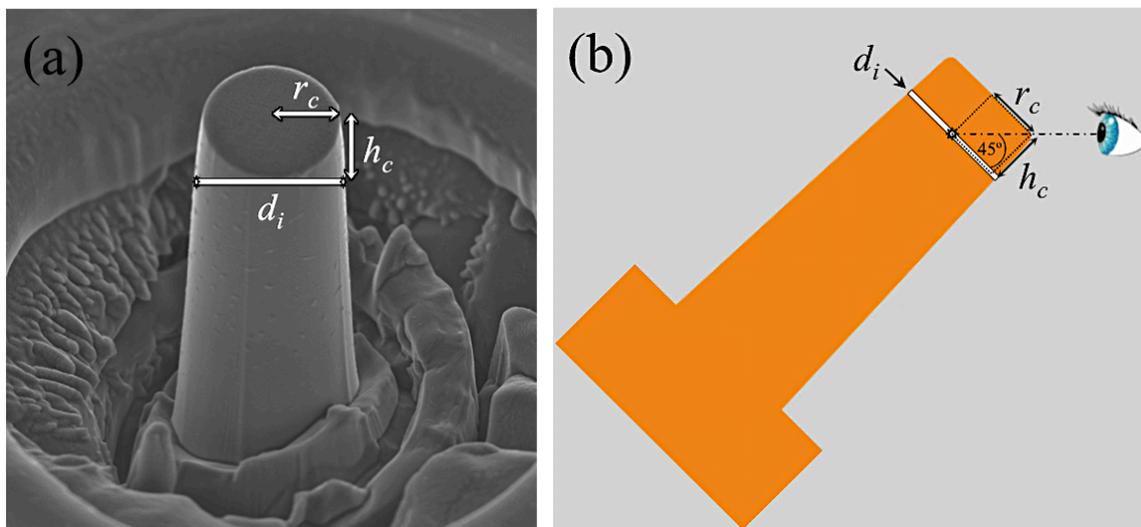


Figura 5.2 (a) Imagen de SEM de la vista frontal de un pilar inclinado 45° con relación a la horizontal; se indica la altura a la cual se midió el diámetro d_i y se señala el radio r_c en la corona del pilar. (b) Esquema de la vista lateral del pilar inclinado 45° sobre la cual se indica la profundidad h_c a la que se mide el diámetro d_i ($r_c = h_c$).

Con este método de medida se está considerando una sección transversal representativa de la parte superior de cada pilar, que es donde la carga mecánica se hace efectiva para inducir la transformación. Así mismo, se minimiza la introducción de errores asociados a la disparidad que se da entre la forma de los pilares más pequeños y los más grandes. Las medidas del diámetro fueron tomadas con un error de ± 10 nm. Los datos de carga crítica L_c fueron medidos con un error de ± 0.3 % para los pilares que exhibieron un inicio de la transformación abrupto, y con un error de ± 1 % para los pilares cuyo inicio de la transformación fue menos abrupto. Usando la teoría clásica de errores, la tensión crítica $\sigma_c = L_c/A_i$ ha sido estimada con un error de ± 4 % para los pilares pequeños (de hasta 262 nm de diámetro) y con un error de ± 2 % para los pilares más grandes (2000 nm de diámetro). En vista de estos datos, y teniendo en cuenta el error del ± 3 % que surge del estudio de reproducibilidad del comportamiento superelástico

que se presenta a continuación en el apartado 5.1.3, se ha considerado una barra de error general de $\pm 7\%$ para todos los datos de tensión crítica evaluados, a excepción de los datos de una serie de pilares que fueron tallados a 5 kV, cuyo error asociado fue de $\pm 10\%$ (ver Anexo 2).

Para calcular la fracción deformada ε se hace necesario medir con precisión la altura h_i de cada pilar. Estas medidas se ven dificultadas por las irregularidades que se generan en la base de algunos de los pilares durante el proceso de tallado por FIB. Para solventar esta dificultad y obtener valores de ε consistentes, fue necesario aplicar nuevamente un método de estimación estándar a todos los pilares. El método consistió en evaluar numéricamente una altura efectiva h_i en cada pilar hasta que la pendiente del primer tramo lineal de carga se ajustara al módulo elástico de la fase austenita en la respectiva dirección cristalográfica, que para este caso es de $E^A_{[001]}=23.5$ GPa [104]. Este procedimiento se fundamenta en el hecho de que este es un parámetro físico intrínseco del material; y que en trabajos anteriores se ha confirmado el buen acuerdo que hay entre dicho valor reportado y el que se ha medido en micro-pilares monocristalinos [20]. A partir de las consideraciones anteriores, las curvas de superelasticidad obtenidas exhiben valores de deformación típicos de este material bajo la orientación [001][97].

En la Figura 5.3 se presenta un ciclo superelástico experimental en Carga-Desplazamiento (Figura 5.3 (a)) y en Tensión-Deformación (Figura 5.3 (b))[‡]. El ciclo en ambos gráficos se presenta dividido por áreas sombreadas que componen el balance energético de un ensayo de nano-compresión, es decir, el área bajo la curva de carga corresponde a la energía máxima o total que el indentador aplica sobre el pilar; el área bajo la curva de descarga corresponde a la energía que el pilar retorna al sistema; y el área dentro del ciclo de histéresis corresponde a la energía que se disipa durante el ensayo. En la curva L-D estos valores de energía son absolutos, y en la curva S-S son valores de energía por unidad de volumen. Independientemente del tipo de representación del ciclo, L-D o S-S, estas áreas o valores energéticos se relacionan entre sí para obtener el factor de pérdidas $\eta = \Delta W / \pi W_{max}$ (Ecuación 2.3), que como ya se

[‡] Para conservar la rotulación original que ofrece el sistema de medida en los ejes y utilizar la misma nomenclatura de las publicaciones internacionales, las gráficas serán presentadas de ahora en adelante con sus rútilos en inglés, Load-Depth y Stress-Strain, y se hará referencia a ellas con las abreviaturas L-D y S-S respectivamente.

describió en el marco teórico, es un parámetro adimensional. Se indican también sobre estas gráficas los parámetros del módulo elástico de la fase austenita (E^A) y el módulo elástico aparente de la fase martensita inducida (E^M), así como también el inicio de la transformación directa en carga crítica L_c y tensión crítica σ_c .

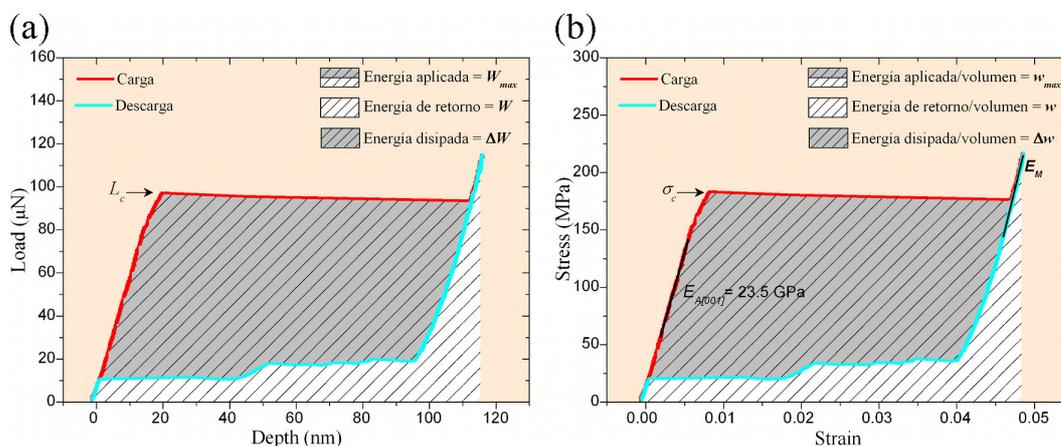


Figura 5.3 (a) Ciclo superelástico experimental en el plano Load-Depth (Carga-Desplazamiento) sobre el cual se resaltan las áreas que corresponden a la energía máxima aplicada W_{max} , la energía de retorno W , y energía disipada ΔW . (b) Ciclo superelástico en el plano Stress-Strain (Tensión-Deformación) donde las anteriores energías están dadas por unidad de volumen. Se indican también los módulos elásticos de ambas fases y el inicio de la transformación directa en carga crítica L_c y tensión crítica σ_c . La correlación entre ambos planos se indica en el texto.

Después de caracterizar el monocristal masivo, señalar los parámetros de interés en relación a la superelasticidad, y definida la metodología a para el tratamiento de los datos de nano-compresión, se procedió a determinar la reproducibilidad de la tensión crítica σ_c para inducir la transformación martensítica durante los ensayos de nano-compresión en pilares de tamaño micrométrico, tal como se presenta a continuación

5.1.3 Reproducibilidad de la tensión crítica σ_c en micro-pilares

Para evaluar la reproducibilidad de la tensión crítica σ_c se tallaron 25 pilares de dimensiones semejantes, todos acomodados en una disposición matricial de 5 x 5. El diámetro promedio fue $d_i = 1.0 \mu\text{m}$. En la Figura 5.4 (a) se presenta una micrografía de SEM para el conjunto de pilares antes de ser ensayados, y en la Figura 5.4 (b) se presenta un imagen después de ser ensayados. En esta última imagen se hace evidente el deterioro ocasionado sobre las coronas de cada pilar como consecuencia de los ensayos y del barrido del indentador. El barrido del indentador genera la acumulación de detritus en los bordes de las coronas, y la carga de compresión genera una sutil huella en la zona plana de cada corona.

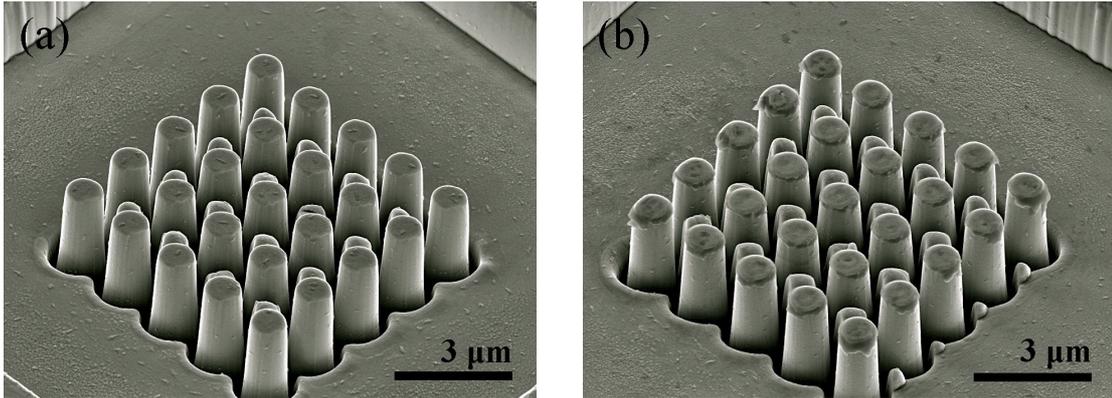


Figura 5.4 (a) Micrografía SEM de la disposición matricial de 5 x 5 pilares de sección circular ($d_i = 1.0 \mu\text{m}$) antes de ser ensayados en nano-compresión. (b) micrografía SEM de la disposición de pilares después de los ensayos de nano-compresión.

Se aplicaron cargas máximas de $350 \mu\text{N}$ y $300 \mu\text{N}$, con una velocidad de carga y descarga de $70 \mu\text{N/s}$. En la Figura 5.5 se presenta la respuesta superelástica de cada uno de los pilares durante el primer ciclo de carga.

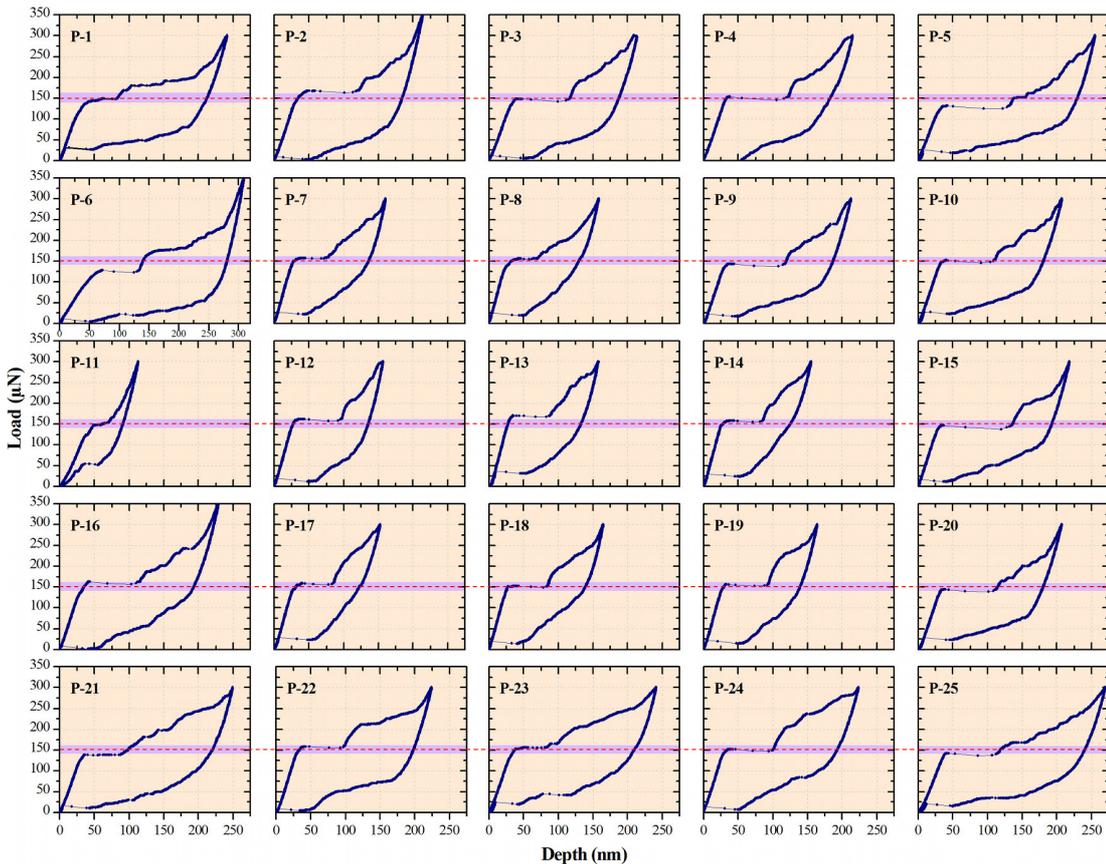


Figura 5.5 Disposición matricial que corresponde a la respuesta superelástica de cada uno de los pilares, desde P-1 al P-25. La línea roja punteada y la banda magenta indican respectivamente el valor medio de la L_c y su error, $L_c = 151 \pm 10 \mu\text{N}$.

Nótese que en esta figura los ciclos que están en el interior de la matriz presentan un menor desplazamiento que los ciclos del marco exterior. Este efecto se debe a la

cercanía que tienen entre sí los pilares y al tamaño y forma del indentador. Al inicio del ensayo la punta del indentador esta en contacto con la corona del pilar de interés, pero se debe recordar que el indentador tiene una forma esfero-cónica, donde sus laterales pueden entrar en contacto con los pilares vecinos cuando progresa la deformación por nano-compresión. Dicho contacto es más significativo en el caso de pilares con mayor número de vecinos próximos. En todo caso, a partir de estas gráficas se hace evidente que todos los pilares experimentaron la transformación martensítica inducida por tensión. La carga crítica L_c promedio se situó en $151 \mu\text{N} \pm 10 \mu\text{N}$. Este valor se indica sobre la figura por medio de las líneas rojas punteadas y la desviación por medio de las bandas color magenta.

En la Figura 5.6 se representa el valor de la tensión crítica σ_c correspondiente a cada uno de los pilares. El valor promedio de σ_c fue de $187 \text{ MPa} \pm 12 \text{ MPa}$. Esta magnitud se indica sobre la gráfica con una línea roja y su error por una banda color magenta. De esta imagen se destaca que el 80 % de los puntos caen dentro de la banda de error del valor medio, y si se considera la barra de error de cada punto, entran el 92 % de los datos. Estos resultados evidencian una alta reproducibilidad de la tensión crítica σ_c , cuyo margen de desviación con relación al valor medio es del $\pm 3 \%$. Esta desviación se ha tenido en cuenta a para obtener la barra de error general de $\pm 7 \%$ considerada en la estimación de la tensión crítica σ_c de todos los pilares ensayados, tal como se describió en el apartado anterior.

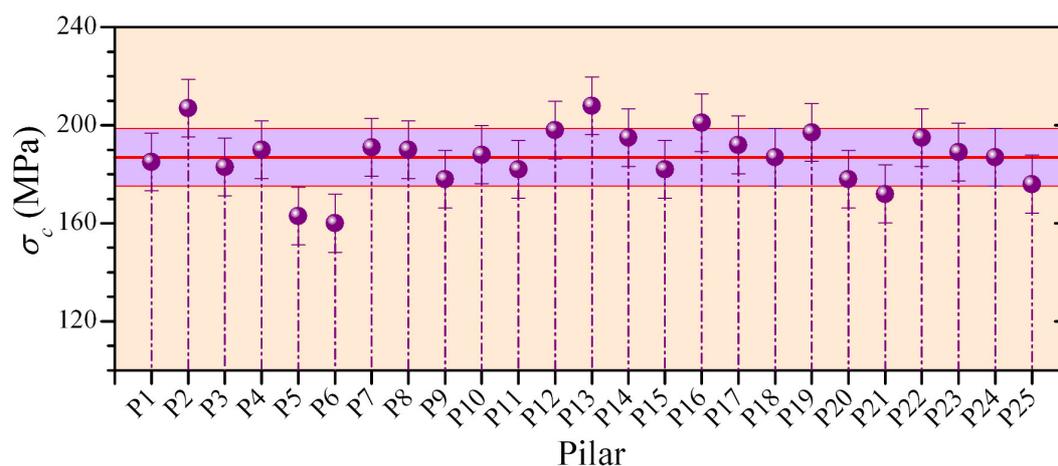


Figura 5.6 Tensión crítica σ_c para cada uno de los pilares de la Figura 5.5. La línea roja y banda color magenta indican respectivamente el valor medio de σ_c y su error, $\sigma_c = 187 \pm 12 \text{ MPa}$.

La caracterización e información procedimental descrita en esta sección introductoria demarca la base para el desarrollo y buen entendimiento de los estudios que sobre la superelasticidad del Cu-Al-Ni a escala nanométrica se presentan a continuación.

5.2 Efecto del Tamaño Sobre la Superelasticidad

El efecto del tamaño sobre la superelasticidad se evaluó utilizando a la tensión crítica σ_c como parámetro indicador. En este estudio fueron ensayados por nano-compresión un amplio número de pilares de sección circular, con diámetros situados entre el rango micro-métrico y nano-métrico, todos ellos con una relación de aspecto (diámetro:altura) que estuvo entre 1:3 y 1:5, tal como se recomienda para los ensayos de nano-compresión [232]. La desviación en el paralelismo de los laterales de los pilares se situó entre 2° y 4°. Este efecto, como ya se ha mencionado con anterioridad, está asociado al método de tallado por FIB y se acentúa al reducir el tamaño de los pilares o reducir el voltaje de aceleración del haz de iones.

En el apartado 2.2.1 se hizo referencia a los diferentes estudios que se han desarrollado para investigar la influencia que puede llegar a tener la contaminación de Ga y la deformación de la red cristalina en las paredes de los pilares sobre el notable y bien conocido efecto, *smaller is stronger*, que en plasticidad de metales alude a la situación en la que “cuanto más pequeño, más fuerte”. La evidencia experimental muestra que dicho efecto persiste aun que las muestras hayan sido fabricadas por otro método diferente al FIB, y que en todo caso la influencia de una posible contaminación y/o amorfización cristalina no tienen un aporte significativo al mencionado efecto. No obstante, en esta investigación se realizaron procedimientos de verificación para evitar cualquier artefacto experimental proveniente del proceso de tallado de los pilares y garantizar la fiabilidad y reproducibilidad de los datos que aquí se presentan. Para tal efecto, se tallaron pilares de diferentes tamaños en tres diferentes laboratorios y equipos de FIB, tal como se referencia en el capítulo de técnicas experimentales. Es posible argumentar que dichos artefactos de fabricación no dependen del equipo de tallado sino de las condiciones de tallado, particularmente del voltaje de aceleración de los iones y de su intensidad. Al respecto, y como ya se mencionó en el capítulo de técnicas experimentales, las condiciones estándar de tallado utilizadas en este trabajo fueron de

30 kV de aceleración, con una reducción en la intensidad del haz de iones entre cada etapa del tallado de 80 pA, 40 pA y 24 pA, finalizando con dos pasos consecutivos de corrientes de 15 pA y 7.7 pA para pulir las paredes de cada pilar. Se debe resaltar que todos estos pasos de pulido se hacen con el haz de iones en incidencia rasante con relación a las paredes del pilar, lo cual minimiza el impacto de una posible contaminación y deformación estructural. En el Anexo 2 se presenta un análisis a partir del cual se estima la concentración por contaminación de Ga en un valor inferior al 0.1% atómico. Adicionalmente y como método de verificación se tallaron una serie de pilares utilizando un voltaje de aceleración de 5 kV bajo corrientes de similar magnitud a las ya descritas. Por último, y debido a que estamos evaluando la tensión crítica σ_c de una SMA cuyas temperaturas de transformación son sensibles a ligeras variaciones de composición y concentración, es posible argumentar que una pequeña cantidad de Ga que contamine al pilar podría reducir dramáticamente sus temperaturas de transformación, llevando a un consecuente incremento de σ_c a temperatura ambiente. Este aspecto se evaluó por medio de un estudio adicional que se presenta en el Anexo 2, para el que se fabricaron una serie de aleaciones de Cu-Al-Ni-Ga con diferentes concentraciones de Ga. El análisis completo de la potencial influencia que tiene el Ga sobre la σ_c de la aleación de Cu-Al-Ni se presenta detalladamente en dicho anexo, del cual se extrae la conclusión de que efectivamente la σ_c de esta aleación se altera por la contaminación con Ga de acuerdo a una estimación de 100 MPa por cada 1% de Ga en peso, lo que en ningún caso, aún en la más exagerada e hipotética contaminación de Ga (1%) que por medio de FIB se pueda introducir en un pilar, esta contaminación no tiene la influencia suficiente como para modificar la σ_c en la magnitud observada en el presente estudio y que se expone continuación.

5.2.1 La superelasticidad a escala micrométrica

Como primera aproximación al estudio del efecto del tamaño, a continuación se presenta la respuesta superelástica de pilares con diámetro en el rango micrométrico, en concreto, para pilares de diámetro entre 0.9 μm y 2.1 μm .

En la Figura 5.7 y la Figura 5.8 se presentan las imágenes de SEM representativas de pilares con diámetros en el rango descrito. Debajo de cada micrografía de SEM se indica el diámetro efectivo d_i y se expone la respectiva respuesta superelástica del pilar

a su primer ciclo de nano-compresión. Esta respuesta se presenta graficada en L-D (curva azul) y en S-S (curva roja). Sobre la curva S-S de la Figura 5.7 (a) se indica el valor de la pendiente del primer tramo lineal de carga que esta de acuerdo al ajuste descrito en la introducción de este capítulo. En el recuadro inserto de la gráfica L-D de la Figura 5.7 (b) se exponen los dos puntos de inflexión que fueron considerados para indicar el inicio de la transformación martensítica inducida por tensión. En todos los casos se tomó el valor de tensión crítica σ_c al inicio de la meseta de transformación (*plateau*). En algunos casos se presentó un ligero indicio de transformación antes del *plateau* que fue registrado como primer *pop-in*, por su expresión en inglés (1^{er} *pop-in*).

Como era de esperarse, las gráficas de la respuesta superelástica muestran como la carga crítica L_c disminuye cuando el diámetro del pilar se reduce, mientras que la tensión crítica σ_c se mantiene en torno a un valor medio de 179 MPa.

Para observar el comportamiento de la tensión crítica en función del diámetro de los pilares en la escala micrométrica, en la Figura 5.9 se presenta la distribución de los valores de la tensión crítica σ_c medida en pilares con diámetros entre 0.9 μm y 2.1 μm . En esta gráfica también se incluyen datos de otros trabajos de similares características sobre esta misma aleación [20, 205, 206], así como también se incluye el valor medio de σ_c obtenido a partir de la caracterización de la matriz de 5 x 5 pilares que se presentó en la introducción a este capítulo. Este último dato se indica sobre la figura por medio de un círculo de color cian, el cual se encuentra en buena correspondencia con la distribución plana que tiene la σ_c en este rango de diámetros, y cuyo valor medio de 179 MPa se indica sobre la Figura 5.9 por medio de una línea gris. A partir de esta observación se puede concluir que la tensión crítica σ_c en función del diámetro no experimenta ninguna variación considerable dentro del rango micrométrico, para diámetros de 0.9 μm , o mayores.

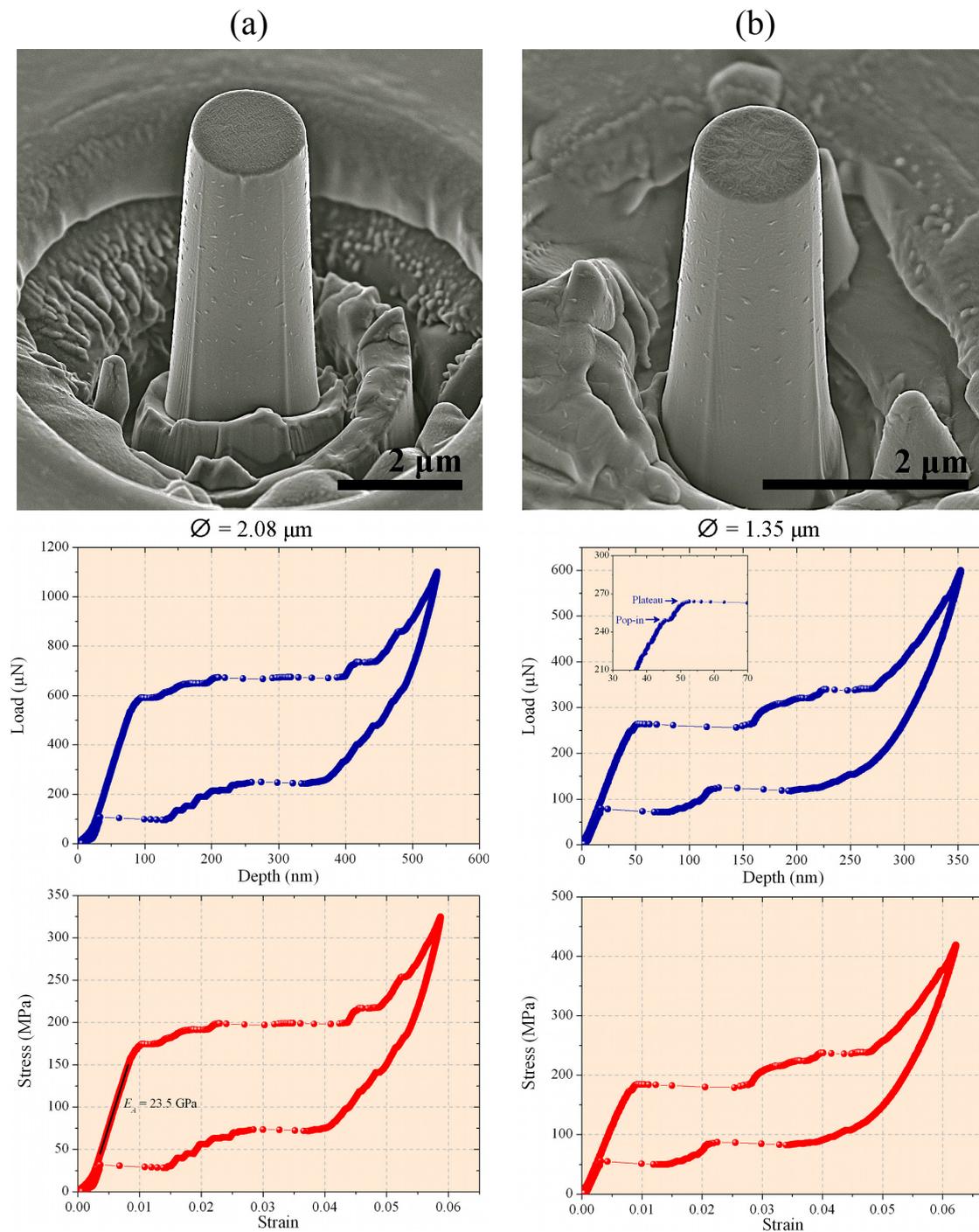


Figura 5.7 (a) Micrografía de SEM para un pilar de $2.08 \mu\text{m}$ de diámetro con su respectiva respuesta superelástica en L-D y S-S en su parte inferior. (b) Micrografía de SEM para un pilar de $1.35 \mu\text{m}$ de diámetro con su respectiva respuesta superelástica en L-D y S-S en su parte inferior. En el recuadro inserto de la gráfica L-D (b) se indica la presencia de un *pop-in* antes de iniciarse la transformación martensítica (*plateau*). En la gráfica S-S (a) se indica el módulo elástico E_A de la fase austenita (ver apartado 5.1.2).

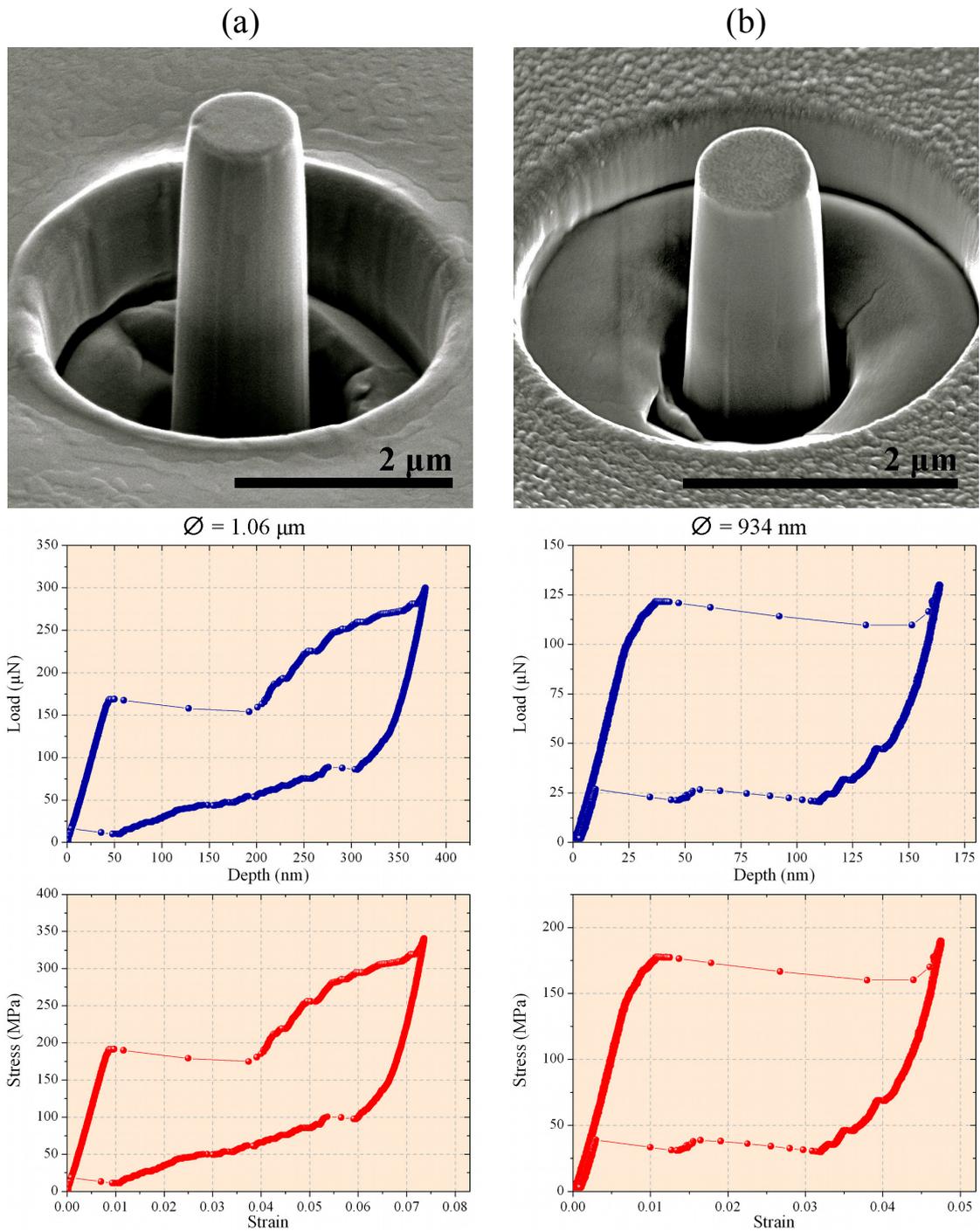


Figura 5.8 (a) Micrografía de SEM para un pilar de 1.06 μm de diámetro con su respectiva respuesta superelástica en L-D y S-S en su parte inferior. (b) Micrografía de SEM para un pilar de 934 nm de diámetro con su respectiva respuesta superelástica en L-D y S-S en su parte inferior.

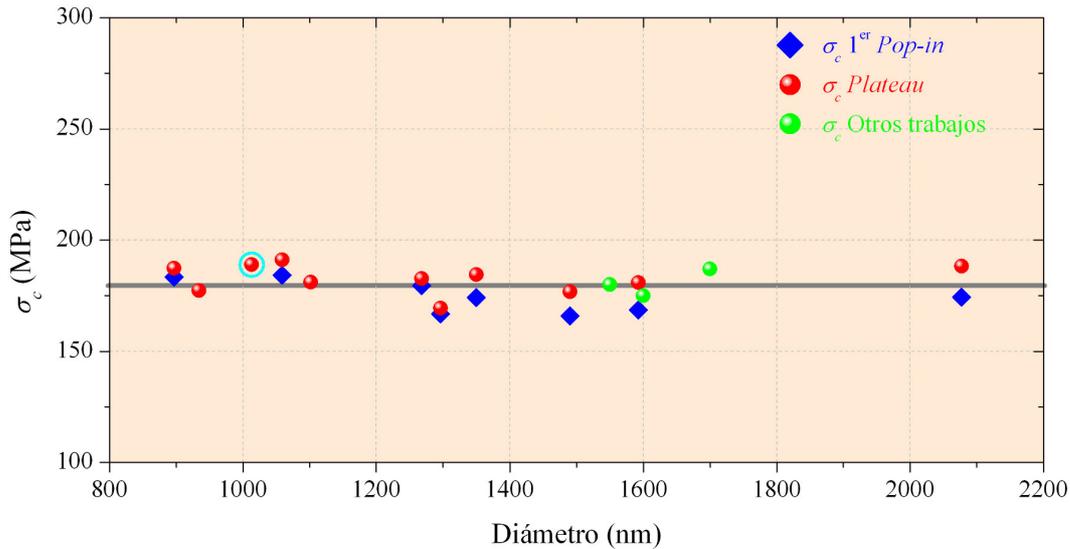


Figura 5.9 Valores de la tensión crítica σ_c en función del diámetro para el rango micrométrico de 0.9 μm - 2.1 μm . El valor medio de σ_c que se indica por medio de la línea gris es de 179 MPa. Los puntos verdes son de otros trabajos [20, 205, 206].

5.2.2 Efecto del tamaño sobre la superelasticidad a escala nanométrica

Con el mismo formato de figura expuesto en el caso anterior, a continuación se presentan algunas imágenes de pilares con diámetros en el rango de 900 nm a 250 nm junto a su respectiva respuesta superelástica al primer ciclo de nano-compresión. Las Figuras 5.10, 5.11, 5.12 y 5.13 componen esta muestra de pilares y de gráficas de donde se hace evidente que todos los pilares en este rango de diámetro exhibieron un ciclo superelástico completo y definido. Como era de esperar, en estos ciclos se puede observar que la carga crítica L_c disminuye con el diámetro del pilar. En estos pilares la carga crítica se alcanza a unas pocas decenas de μN , con una deformación asociada a la transformación de tan solo unas cuantas decenas de nanómetros. Una vez se alcanza la L_c la transformación tiene lugar a una alta velocidad, tal como se indica sobre la Figura 5.13 (b), donde una deformación de más del 4 % ocurre en tan solo 1.2 ms. Este rápido colapso del pilar hace que el indentador pierda el contacto momentáneamente con su corona, lo cual se registra como una aparente disminución de la carga durante la meseta de transformación. A esta escala también se hace evidente que el primer ciclo deja una deformación residual de 2 a 3 nm; la cual probablemente esta relacionada con el aplanamiento de la rugosidad presente en la superficie de la corona del pilar. El segundo ciclo cierra completamente y no se observa deformación o huella alguna sobre la corona del pilar, aún siendo éste ciclado a más de 100 ciclos.

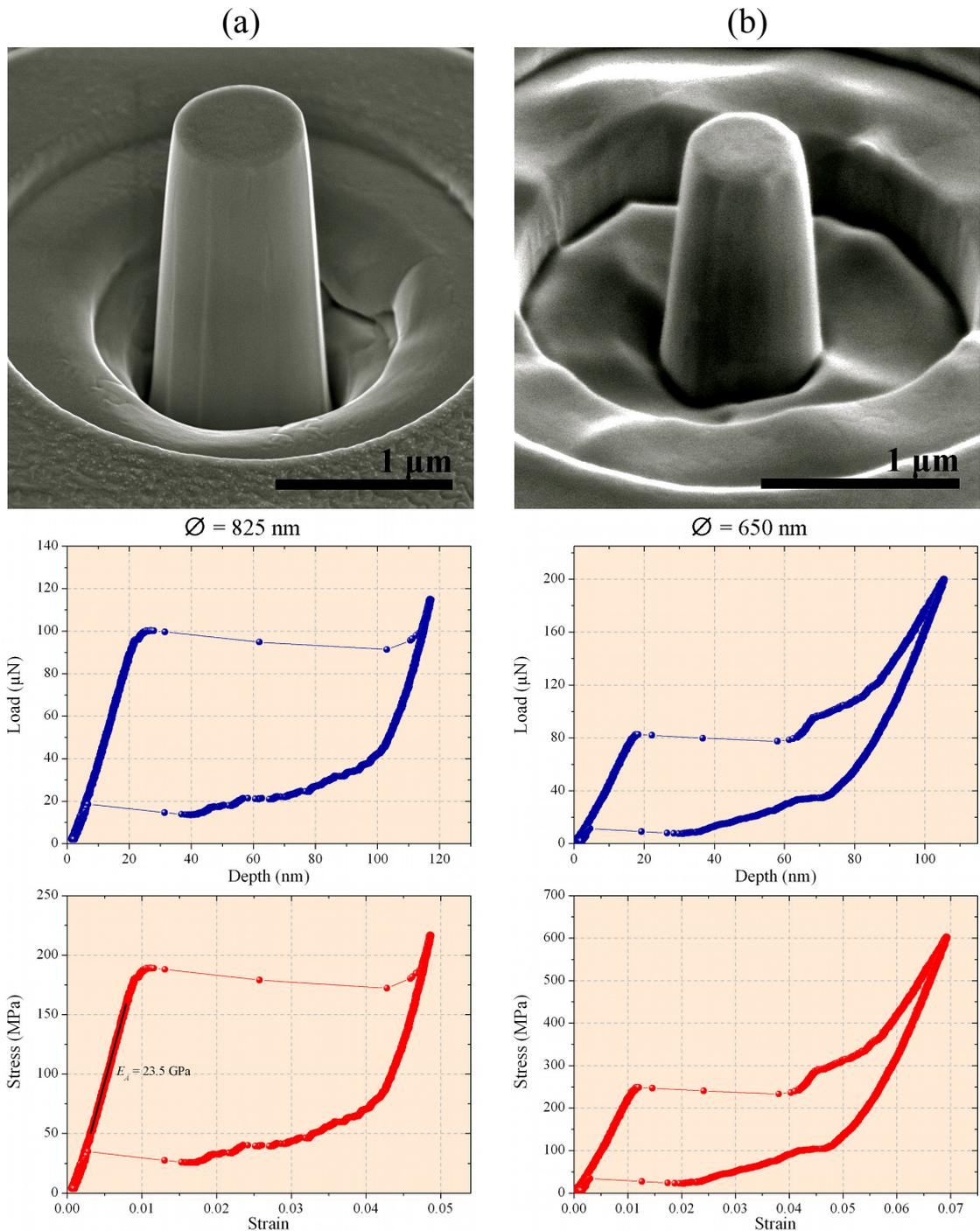


Figura 5.10 (a) Micrografía de SEM para un pilar de 825 nm de diámetro con su respectiva respuesta superelástica en L-D y S-S en su parte inferior. (b) Micrografía de SEM para un pilar de 650 nm de diámetro con su respectiva respuesta superelástica en L-D y S-S en su parte inferior.

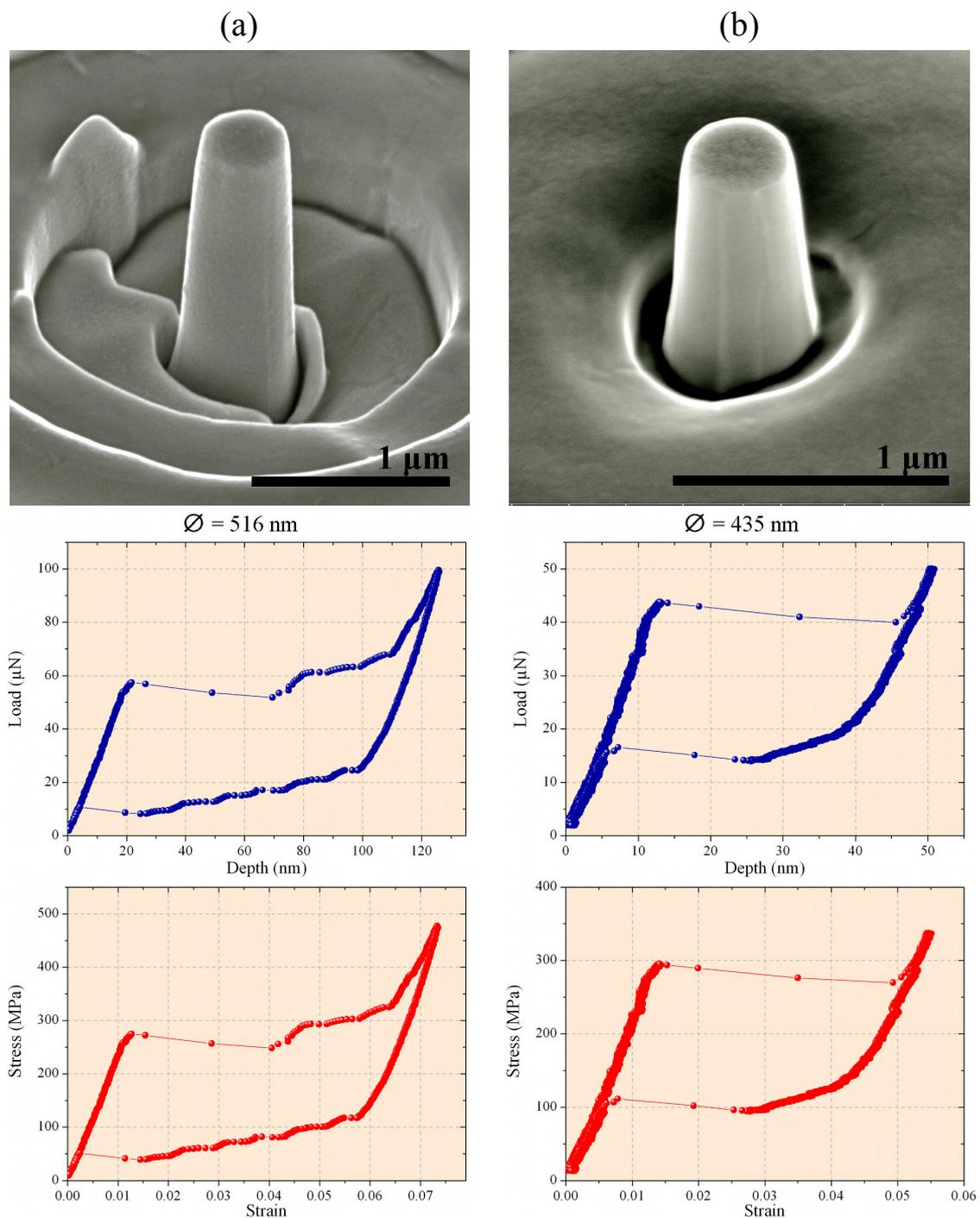


Figura 5.11 a) Micrografía de SEM para un pilar de 516 nm de diámetro con su respectiva respuesta superelástica en L-D y S-S en su parte inferior. (b) Micrografía de SEM para un pilar de 435 nm de diámetro con su respectiva respuesta superelástica en L-D y S-S en su parte inferior.

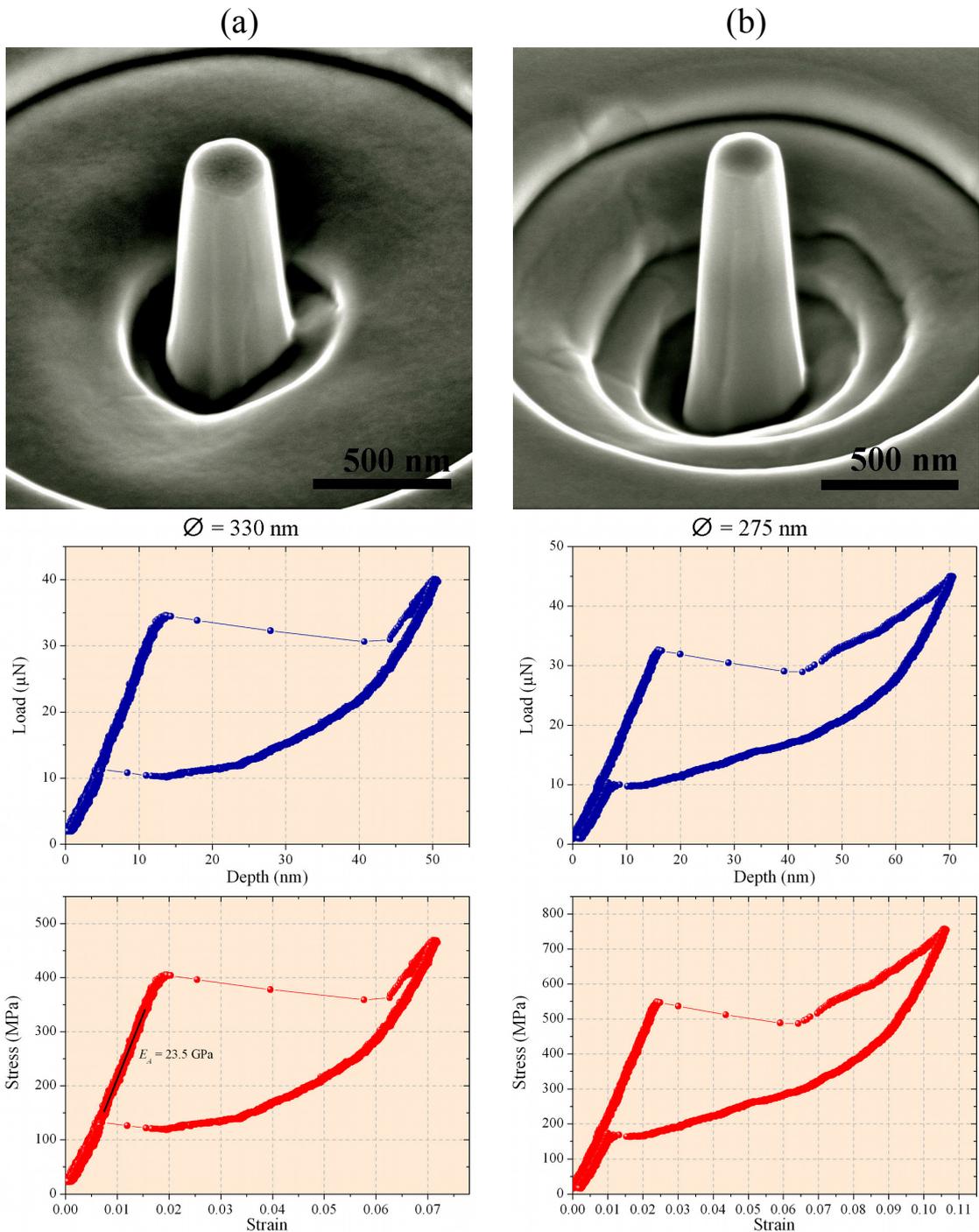


Figura 5.12 a) Micrografía de SEM para un pilar de 330 nm de diámetro con su respectiva respuesta superelástica en L-D y S-S en su parte inferior. (b) Micrografía de SEM para un pilar de 275 nm de diámetro con su respectiva respuesta superelástica en L-D y S-S en su parte inferior. En la gráfica S-S (a) se indica el módulo elástico E_A de la fase austenita (ver apartado 5.1.2).

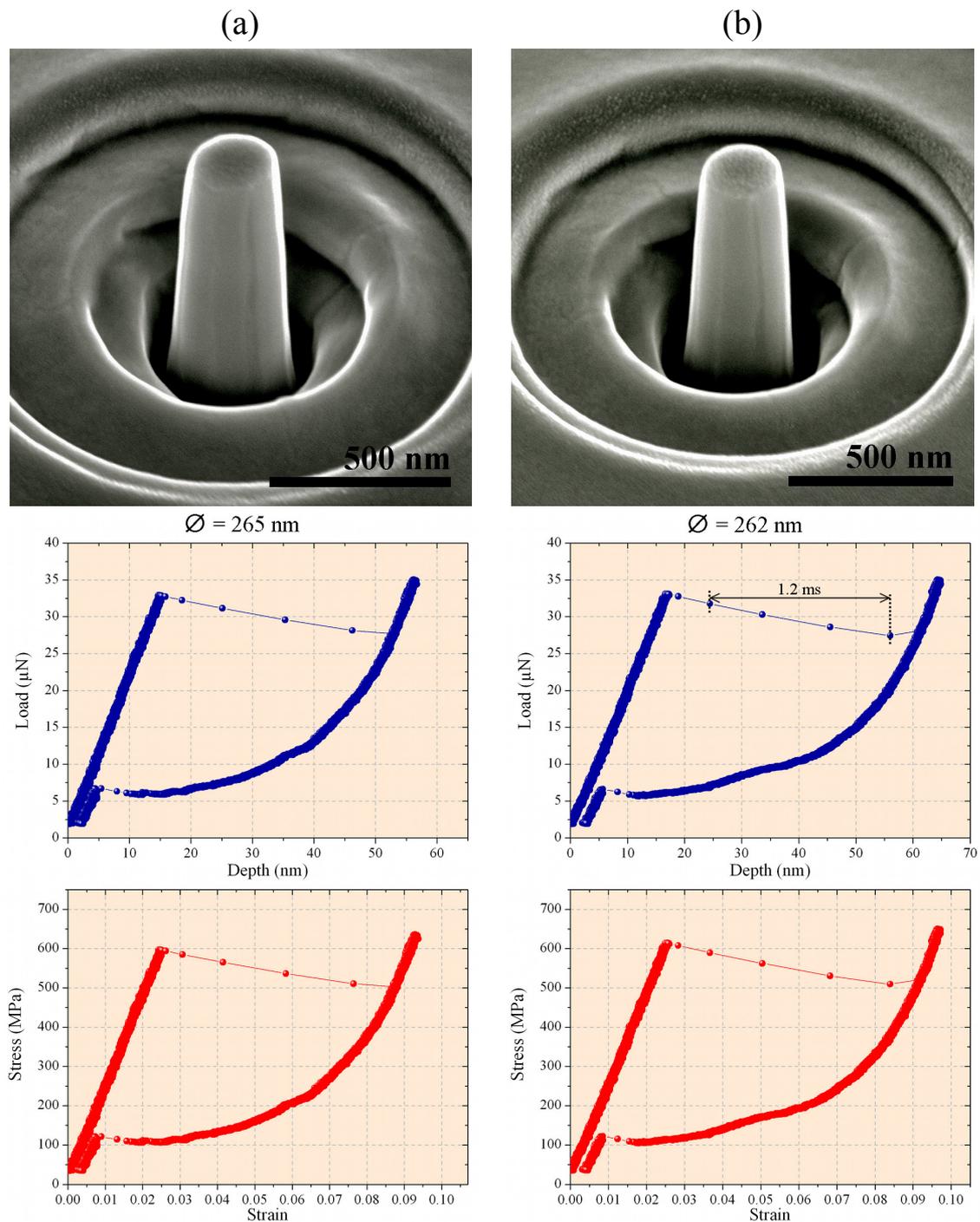


Figura 5.13 a) Micrografía de SEM para un pilar de 265 nm de diámetro con su respectiva respuesta superelástica en L-D y S-S en su parte inferior. (b) Micrografía de SEM para un pilar de 262 nm de diámetro con su respectiva respuesta superelástica en L-D y S-S en su parte inferior. En la gráfica L-D (b) se indica el tiempo que tarda el pilar en deformar 30 nm durante la transformación. Este tiempo es de 1.2 ms y la deformación asociada es de aproximadamente el 4%.

La notable reproducibilidad del comportamiento superelástico a esta escala dimensional se presenta en el Anexo 3. Por otro lado, en las gráficas S-S de las anteriores figuras se observa que la tensión crítica σ_c , factor de seguimiento en este estudio, rompe la tendencia mostrada en el anterior rango (ver Figura 5.9) y experimenta un incremento considerable al reducir el diámetro del pilar. Esto evidencia que existe un efecto del tamaño sobre la σ_c de acuerdo al análisis que se expone a continuación.

En la Figura 5.14 se presenta una gráfica donde se exponen todos los datos de la σ_c que fueron registrados en función del diámetro durante el primer ciclo de nano-compresión.

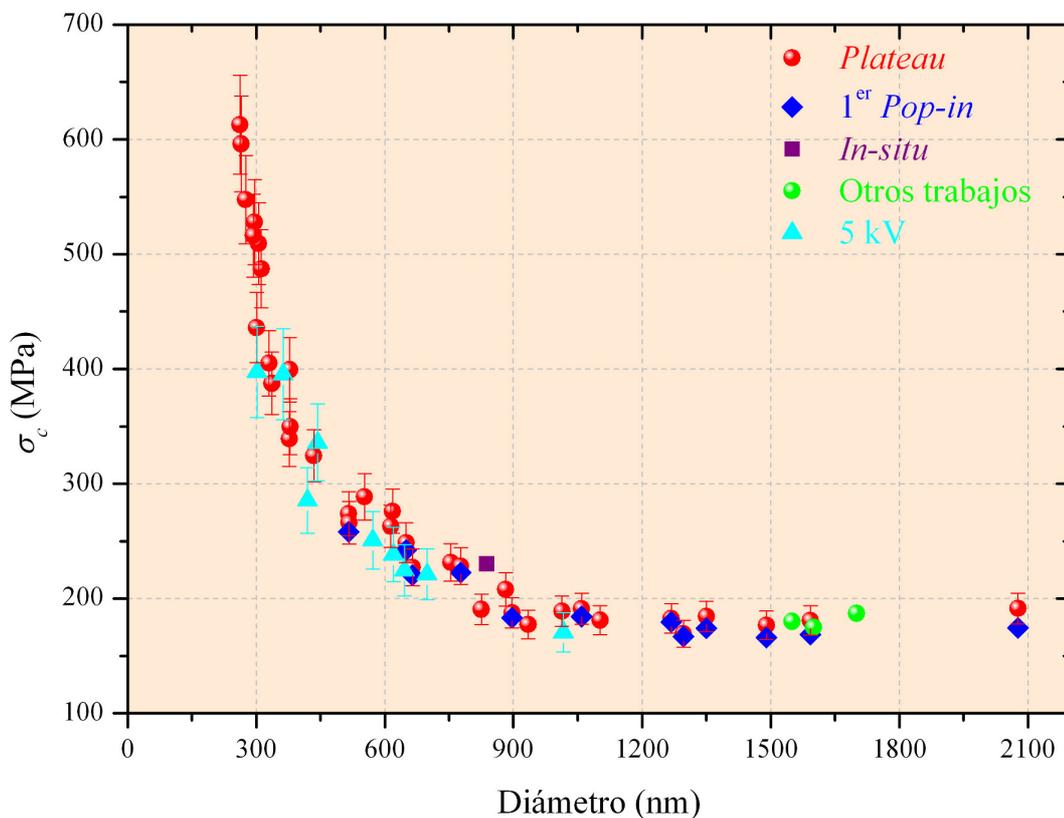


Figura 5.14 Tensión crítica σ_c para inducir la transformación martensítica durante el primer ciclo en función del diámetro de los pilares. Los datos de tensión expuestos corresponden a: el inicio de la meseta de transformación (puntos rojos), el 1er *pop-in* (rombos azules), el ensayo *in situ*-SEM (cuadrado púrpura) [257], otros trabajos sobre esta misma aleación (puntos verdes) [20, 205, 206], y a los pilares tallados a 5 kV (triángulos azules).

Los puntos rojos corresponde al inicio de la meseta de transformación (*plateau*) y los rombos azules al primer *pop-in*, tal como se indicó anteriormente. Por motivos de comparación se han incluido en esta gráfica tres datos (puntos verdes) obtenidos en trabajos anteriores [20, 205, 206] realizados sobre esta misma aleación. También se

incluye un dato (cuadrado púrpura) que se obtuvo por medio de un ensayo *in situ*-SEM [257]. Como se indicó al inicio, en este estudio se evaluó la posible influencia del Ga sobre la tensión crítica σ_c , de manera que una serie de pilares fueron tallados con un haz de iones de 5 kV para minimizar la posible deformación estructural (amorfización) e implantación de Ga. Los datos de estos pilares se incluyen en la gráfica por medio de los triángulos color cian. De esta gráfica se debe destacar que todos los puntos describen una curva que evidencia de forma clara la existencia de un efecto del tamaño sobre la tensión crítica σ_c para inducir la transformación martensítica.

Considerando el análisis de la influencia del Ga sobre las temperaturas de transformación (Anexo 2), y viendo que los datos de σ_c para los pilares de 5 kV (triángulos azules) están en muy buen acuerdo con la tendencia expuesta por los otros puntos, es preciso resaltar que, la influencia de los posibles efectos colaterales del tallado por FIB, como lo son implantación de Ga y la deformación estructural de las paredes de los pilares, no presentan una influencia relevante sobre el extraordinario comportamiento que en función del tamaño exhibe la tensión crítica σ_c .

Este sustancial incremento de σ_c con la reducción del tamaño se puede atribuir en una primera aproximación a la ausencia o escasez de defectos que actúen como puntos preferenciales para la nucleación heterogénea de la fase martensita, por ejemplo sobre dislocaciones [85], como ya se había sugerido en trabajos previos [21]. Sin puntos de nucleación preferencial, las variantes de martensita se ven condicionadas a nuclear de forma homogénea dentro de la red cristalina de la fase austenita, lo cual representa una mayor inversión de energía, que se traduce en el incremento de σ_c . En trabajos previos [206], y como se verá más adelante en el siguiente estudio de este capítulo, se ha observado que durante múltiples ciclos la σ_c de un pilar tiende a disminuir hasta un valor de estabilización. Este comportamiento se ha interpretado como consecuencia de la formación de una red de dislocaciones que se crea durante el ciclado y que puede evolucionar de forma progresiva en la región de la corona, justo bajo la huella que por deformación plástica puede generar la punta esfero-cónica en pilares de diámetro ≥ 1 μm . Esta red de dislocaciones que se establece por entrenamiento a través del ciclado, constituye los puntos de nucleación preferencial que facilitan la transformación martensítica inducida por tensión mecánica. Para verificar si este efecto del ciclado

sobre la σ_c tiene la misma influencia en todos los pilares estudiados, se seleccionó una serie de pilares dentro de todo el rango de diámetros para ser ciclados más de 100 ciclos, y en algunos casos, más de 200 ciclos. Efectivamente durante este ciclado se observó una ligera reducción de la σ_c , la cual llegó a ser estable antes del ciclo 100. Un ejemplo de la evolución de estos ciclos se presenta en el Anexo 3. En la Figura 5.15 se presenta una gráfica donde se muestra la evolución de la σ_c desde el primer ciclo (puntos rojos), al ciclo 50 (puntos verdes), y hasta el ciclo 100 (puntos azules). En esta gráfica se indica por medio de una línea horizontal azul el valor de la tensión crítica medida en la región asintótica donde no se evidencia efecto del tamaño, esta es, $\sigma_0 = 165$ MPa. De igual forma se indica con una línea gris el valor de la tensión crítica medida en el monocristal masivo, $\sigma_B = 132$ MPa. En esta gráfica se puede ver que con el ciclado hay una ligera disminución de σ_c , como era de esperar, pero lo más notable e importante, es que el efecto del tamaño sobre σ_c perdura por encima de los 100 ciclos.

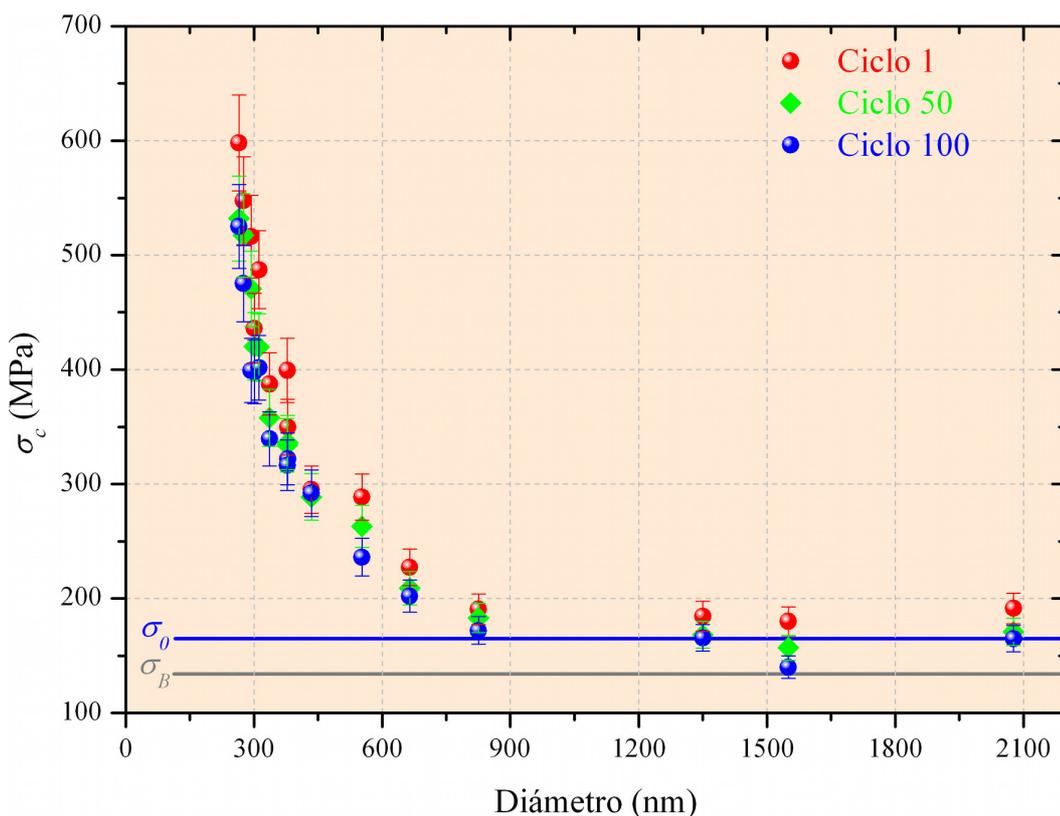


Figura 5.15 Tensión crítica σ_c en función del diámetro; para el primer ciclo (puntos rojos), el ciclo 50 (punto verdes) y el ciclo 100 (puntos azules). La evolución de σ_c se estabilizó antes del ciclo 100 (ver Anexo 3). La tensión crítica medida en la región asintótica donde no hay influencia del tamaño fue de $\sigma_0 = 165$ MPa (línea horizontal azul). También se indica la tensión crítica medida en el monocristal masivo $\sigma_B = 132$ MPa (línea horizontal gris).

Es importante indicar que en los pilares grandes, >1500 nm de diámetro, se observa una pequeña deformación plástica en la corona (huella), lo cual lleva a que la tensión crítica disminuya progresivamente durante el ciclado hasta alcanzar los valores observados en el monocristal masivo, tal como ya se había descrito anteriormente [206]. En los pilares con diámetro inferiores a 900 nm no se observa ninguna huella en la corona, lo cual indica que en este caso el indentador esfero-cónico distribuye la tensión de forma más homogénea en la superficie de estos pilares, alcanzándose la tensión crítica para la transformación primero que la tensión necesaria para introducir una deformación plástica. Estos resultados muestran que el ciclado de los pilares no destruye ni altera la tendencia que exhibe el efecto del tamaño sobre la tensión crítica σ_c .

Para analizar el efecto del tamaño observado en la Figura 5.14 se debe hacer referencia al proceso o fenomenología atómica que tiene lugar durante la transformación martensítica inducida por tensión mecánica. En este escenario, la fase austenita, de orden $L2_1$, experimenta un cizallamiento de los planos $\{101\}$ en las direcciones $\langle 10-1 \rangle$. Estos planos atómicos, y sus equivalentes por simetría, son los planos basales de la fase martensita. Cuando se aplica una tensión mecánica sobre la fase austenita, la nucleación de la fase martensita puede darse por medio de un cizallamiento uniforme de toda la red atómica (nucleación homogénea), o puede ser promovido por la presencia de una configuración atómica asociada a defectos pre-existentes en el cristal (nucleación heterogénea). En ensayos de tracción *in situ*-TEM se ha observado que la martensita nuclea fácilmente sobre dislocaciones hélice $\langle 111 \rangle$ de la austenita [85, 242]. Esto sucede por que el núcleo de las dislocaciones hélice $\langle 111 \rangle$ en metales de estructura BCC (incluyendo la B2 y redes ordenadas derivadas) se extiende sobre tres planos $\{110\}$. Esta disociación parcial de la dislocación sobre los planos $\{110\}$ genera una configuración atómica que, durante la carga mecánica, facilita o promueve el movimiento de los átomos a su condición de mínima energía en la fase martensita [85, 242].

Dado que ambos procesos de nucleación, homogéneo y heterogéneo, ocurren mediante una configuración atómica que es cercana a la configuración que adoptan los átomos en el núcleo de una dislocación, podemos considerar en una primera aproximación que, el efecto del tamaño sobre la tensión crítica σ_c para inducir la

transformación martensítica durante el efecto superelástico podría seguir la misma relación de la ley de crecimiento potencial empírica propuesta por Dou y Derby [180] para el efecto del tamaño sobre la plasticidad de metales a micro- y nano-escala:

$$\sigma_c = \sigma_0 + A * d^n \quad (5.3)$$

donde σ_0 es la tensión crítica de base, es decir, un valor constante e independiente del tamaño del pilar, d es el diámetro del pilar y A y n son constantes empíricas. En nuestro caso podemos considerar que el valor de la tensión crítica independiente del tamaño es $\sigma_0 = 165$ MPa, tal como se indicó por medio de la línea azul sobre la Figura 5.15. La otra opción sería considerar la tensión del monocristal masivo $\sigma_B = 132$ MPa, indicada también sobre la Figura 5.15 por medio de una línea gris. Esta última opción se descartó porque contempla el escenario donde la nucleación dominante es heterogénea, ya que: 1) en los pilares con diámetros menores a 900 nm no se observó deformación plástica asociada a la huella del indentador esfero-cónico aún después de 100 ciclos; 2) el valor de la tensión crítica del material masivo σ_B solo se alcanza con el ciclado de pilares de diámetro superior ($\approx 1.6 \mu\text{m}$) [206], donde se observa una ligera deformación plástica asociada a la huella del indentador esfero-cónico, la cual facilita la nucleación heterogénea sobre las dislocaciones introducidas, observándose la consecuente reducción de la tensión crítica a los valores reseñados para el monocristal masivo. Continuando con el planteamiento usado para la plasticidad [178, 180] conviene refinar la tensión por medio del factor de Schmid, de manera que se resuelve la componente de tensión efectiva sobre la dirección y planos cristalográficos involucrados en el proceso de cizallamiento que ocurre durante la transformación martensítica inducida por tensión. Tradicionalmente, y según las reglas de selección para el crecimiento la fase martensita en ensayos mecánicos macroscópicos, se ha utilizado el factor de Schmid asociado al plano de habita entre la fase austenita y la fase martensita [104]. No obstante, en ensayos de superelasticidad *in situ*-TEM se ha observado que a escala sub-micrométrica las reglas de selección para la nucleación de la fase martensita están determinadas por el factor de Schmid asociado al plano basal de esta fase [243], de manera que:

$$m_{basal} = \sin \phi * \cos \lambda \quad (5.4)$$

donde ϕ el ángulo entre el plano basal y la dirección de la tensión aplicada, y λ el ángulo entre la dirección de cizallamiento y la tensión aplicada. Ahora, la componente de tensión crítica efectiva $\tau_{c(RSS)}$ (Resolved Shear Stress) para la nucleación de la fase martensita debe estar dada por:

$$\tau_{c(RSS)} = \sigma_c * m_{basal} \quad (5.5)$$

teniendo en cuenta esta relación matemática, el modelo potencial empírico que describe el efecto del tamaño sobre la tensión crítica efectiva es:

$$(\tau_c - \tau_0)_{RSS} = A * d^n \quad (5.6)$$

En nuestro caso, la tensión se aplicó sobre la dirección [001], y como ya se mencionó anteriormente, el plano basal de la fase martensita en el Cu-Al-Ni es paralelo a la familia de planos {011}, siendo la dirección de cizallamiento la <10-1> (hay cuatro sistemas equivalentes). Estos sistemas de cizallamiento tienen el máximo valor del factor de Schmid, $m_{basal} = 0.5$, y en consecuencia, son los que controlan la transformación inducida por tensión mecánica. Este modelo se aplicó a los datos experimentales de tensión crítica para el primer ciclo y el ciclo 100, obteniendo la gráfica que se presenta en la Figura 5.16. En esta gráfica se puede ver que en ambos casos el modelo ajusta la tendencia de los datos experimentales de forma notable, obteniéndose una pendiente $n = -2.02 \pm 0.09$ en el caso de la σ_c medida durante el primer ciclo, y una pendiente $n = -2.04 \pm 0.11$ para el caso de la σ_c medida durante el ciclo 100. A partir de estos dos resultados se puede concluir que el exponente de la ley de crecimiento potencial para el efecto del tamaño sobre la tensión crítica σ_c necesaria para inducir la transformación martensítica en el la SMA de Cu-Al-Ni es de $n = -2.0 \pm 0.1$. Este es un dato que resulta ser excepcional, no solo por que es la primera vez que se determina una ley de crecimiento potencial para el efecto del tamaño sobre la tensión crítica de la superelasticidad de una SMA, si no también porque este exponente resulta ser superior, en más de tres veces, al valor del exponente n observado en los casos del efecto del tamaño sobre la plasticidad de metales, donde los valores de n están entre -0.3 y -0.8 para muestras sin deformación previa [178, 180, 244, 245]. En la Figura 5.17 se muestra el buen acuerdo que hay en el ajuste del modelo empírico usando el exponente $n=-2.0$ sobre todos los datos de la Figura 5.14.

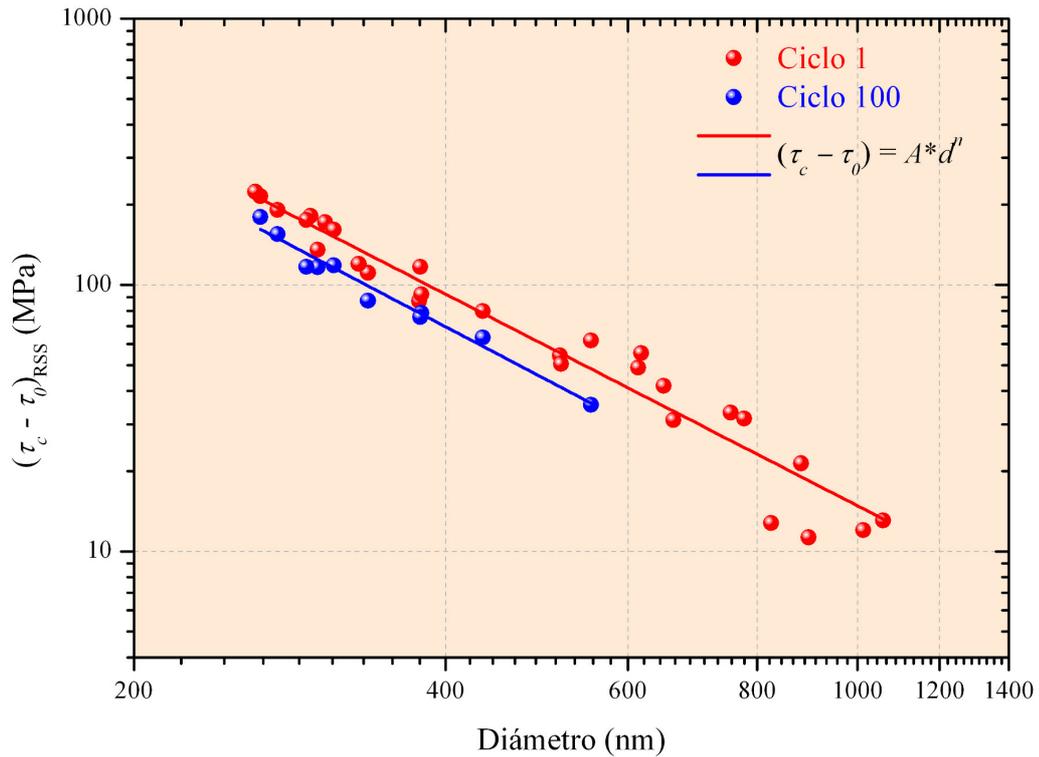


Figura 5.16 Gráfica en escala logarítmica de la ley de crecimiento potencial de acuerdo a la ecuación 5.6.

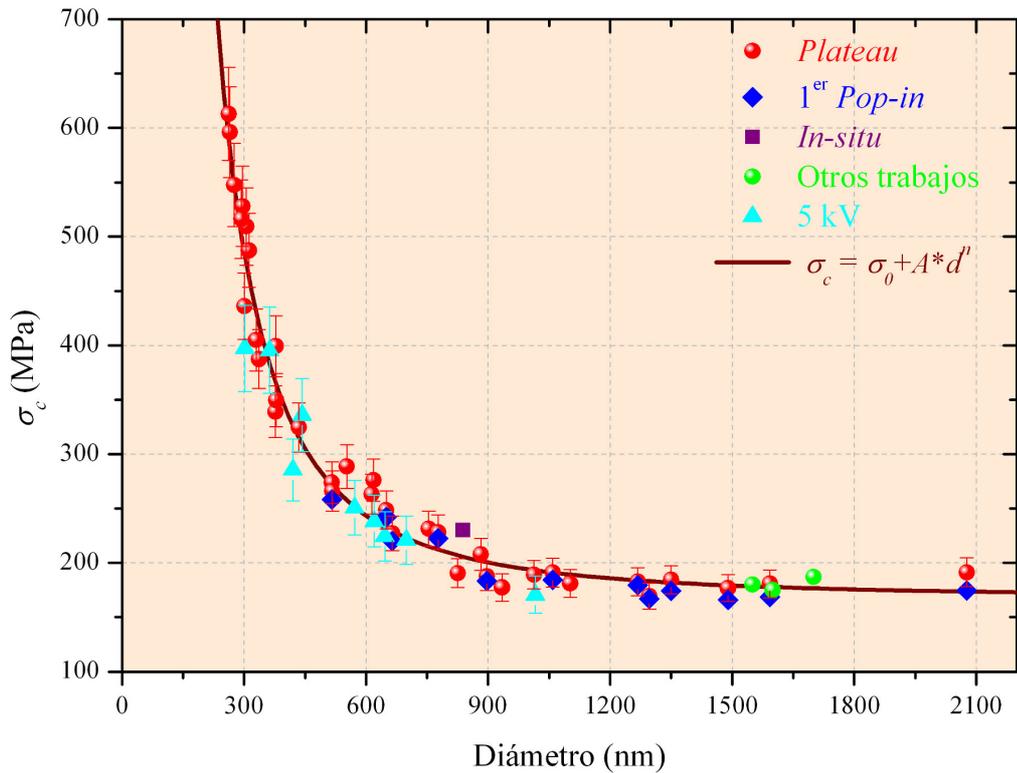


Figura 5.17 Tensión crítica σ_c para inducir la transformación martensítica durante el primer ciclo en función del diámetro de los pilares. Los datos de tensión expuestos corresponden a: el inicio de la meseta de transformación (puntos rojos), el 1er *pop-in* (rombos azules), el ensayo *in situ*-SEM (cuadro purpura) [257], otros trabajos sobre esta misma aleación (puntos verdes) [20, 205, 206], y a los pilares tallados a 5 kV (triángulos azules). La línea continua de color café representa el ajuste según la ley de crecimiento potencial $\sigma_c = \sigma_0 + A*d^n$, utilizando el exponente $n=-2$.

Ahora bien, ¿cuál es el significado físico del exponente n y del parámetro A ? Esta es una pregunta que en plasticidad, después de una amplia y variada cantidad de trabajos aun sigue sin tener una respuesta, por lo cual, de acuerdo a los resultados expuestos en este trabajo, también es una pregunta que queda abierta para el caso de la superelasticidad. No obstante, en este trabajo proponemos una explicación racional, por medio de un modelo elástico y atomístico que otorga significado físico al exponente n y al parámetro empírico A .

Como paso previo a la presentación del modelo que proponemos en este trabajo, primero debemos referirnos a las posibles explicaciones que se han dado al fenómeno del “*size effect*” en plasticidad de metales, ya que para la superelasticidad no hay hasta el momento ninguna propuesta. En el caso de la plasticidad se ha utilizado el concepto de “*dislocation starvation*” [246], el cual hace referencia a una escasez de dislocaciones en el cristal que exhibe un considerable incremento en la tensión de su límite elástico como consecuencia de la reducción del tamaño. Este concepto se fundamenta en la siguiente situación. Para deformar plásticamente un cristal sin dislocaciones, o con escasez de estas, es necesario crear nuevas dislocaciones, lo cual, desde el punto de vista de un cizallamiento directo y homogéneo de la red, requiere de tensiones elevadas, que son cercanas a los valores teóricos [247]. Un concepto similar ya se ha propuesto por nuestro grupo para explicar el efecto del tamaño sobre la superelasticidad [21]. La escasez de defectos para una nucleación heterogénea de la fase martensita dentro de un volumen reducido lleva a una situación en la cual esta fase debe nuclear de forma homogénea, por medio de un cizallamiento directo de la red de la fase austenita. Esto requiere de una mayor inversión de energía, es decir, un aumento de la tensión crítica σ_c . En ambos casos, plasticidad y superelasticidad, el desarrollo de una red de dislocaciones ligada a la deformación plástica puede generar la destrucción o un fuerte detrimento del efecto del tamaño que se ha observado [206, 244]. Sin embargo, incluso en pilares donde no se ha visto una deformación plástica, se ha observado una ligera disminución en la tensión crítica σ_c durante el proceso de ciclado, tal como se presenta en la Figura 5.15. Esta situación sugiere que durante el ciclado se crean otra clase de defectos atómicos diferentes a las dislocaciones perfectas de una deformación plástica. Estos defectos facilitan la nucleación de la fase martensita de una forma proporcional en cada uno de los pilares, de manera que se conserva un evidente efecto del tamaño, tal

como se puede observar la Figura 5.15 y en la Figura 5.16. De hecho, existen en la literatura trabajos de dinámica molecular y ensayos de tensión *in situ*-TEM donde se describe la formación de faltas de apilamiento asociadas a dislocaciones parciales generadas en la superficie, las cuales median en un mecanismo de deformación dado por la vía de la nucleación y propagación de maclas, esto es así en nano-hilos de metales FCC libres de defectos [248, 249, 250]. Además, las simulaciones numéricas para la nucleación de dislocaciones en cristales libres de defectos han mostrado que este proceso se da con preferencialmente sobre dislocaciones parciales [251]. Un estudio reciente de ensayos de tracción uniaxial *in situ*-TEM sobre nano-hilos de Pd libres de defectos evidencia una conexión directa entre la plasticidad incipiente y la nucleación de dislocaciones parciales sobre superficies libres [252]. En lo que concierne a las SMAs, simulaciones de dinámica molecular han descrito la formación de faltas de apilamiento al inicio de la transformación martensítica, iniciadas por el movimiento correlacionado de un grupo de átomos en un periodo de tiempo muy corto [253]. Teniendo en cuenta los antecedentes presentados en el párrafo anterior, y considerando el comportamiento observado a partir de los datos experimentales, a continuación ofrecemos una interpretación argumentada para explicar el efecto del tamaño sobre la tensión crítica σ_c , y su ligera evolución en el ciclado.

En un pilar libre de defectos o escaso de estos ($d \leq 900$ nm), el primer ciclo de superelasticidad procede de una nucleación homogénea de la fase martensita, lo cual, como se ha observado, requiere de una tensión mecánica superior a la que convencionalmente se observa en un material masivo con una densidad de defectos promedio. Durante la transformación inversa de este primer ciclo (descarga mecánica), la red de la fase martensita revierte el proceso de cizalla que la originó para dar lugar nuevamente a la red de la fase austenita. Durante este proceso, algunas faltas de apilamiento de la fase martensita podrían quedar estabilizadas en la superficie del pilar, por ejemplo, como consecuencia de la delgada capa de óxido que lo recubre. Estas faltas de apilamiento, que a escala atómica quedarían retenidas en la superficie del pilar, actuarían como puntos de nucleación preferencial durante los subsiguientes ciclos de transformación. Esto se traduce en una ligera disminución de la tensión crítica con relación a la que fue necesaria durante el primer ciclo de transformación. No obstante, dado que en el pilar no se ha generado una deformación plástica, la red de la fase

austenita continua siendo libre de defectos o escasa de estos, con lo cual, la tensión necesaria para inducir el cizallamiento homogéneo de esta red sigue siendo relativamente alta, y el efecto del tamaño sigue estando presente. A continuación se presenta un modelo cuantitativo para la nucleación homogénea de la fase martensita, a partir del cual se predice el exponente $n = -2$ observado.

5.2.3 Modelo elástico y atomístico para el efecto del tamaño sobre la superelasticidad

La nucleación homogénea de la fase martensita puede ser inducida mecánicamente por medio de una distorsión paralela a la familia planos $\{011\}$ de la red cubica ($L2_1$) de la fase β (austenita). Estos planos se constituyen como los planos basales de la martensita ortorrómbica γ_3' . De acuerdo a las reglas de la elasticidad, cuando una tensión en compresión axial $\sigma_{zz} = -\sigma_{ap}$ se aplica sobre la dirección $[001]$ de un pilar, se produce una deformación en compresión $\varepsilon = -\sigma_{ap}/E$, y una deformación en expansión lateral (radial) $\varepsilon_{rr} = -\nu * \varepsilon_{zz} = \nu * \sigma_{ap}/E$ (en coordenadas cilíndricas y siendo ν el coeficiente de Poisson). Para ilustrar este mecanismo vamos a referirnos a la Figura 5.18 donde se hace una representación de los planos cristalográficos involucrados en el proceso de nucleación. Como consecuencia de la tensión aplicada σ_{ap} , la fase β experimentará una expansión en la dirección $[01-1]$ sobre el plano (011) , y todos los enlaces atómicos que son paralelos a esta dirección sufrirán un estiramiento elástico, Figura 5.18 (a). Cuando el desplazamiento elástico de los átomos en la fase β alcanza un valor U_M que corresponde a la posición de estos átomos en la fase martensita, algunos átomos en los planos b se moverán hacia delante para relajar los enlaces estirados, al tiempo que algunos átomos en los planos a colapsan espontáneamente para igualmente relajar los enlaces. Esto se indica por medio de las flechas de color gris sobre la Figura 5.18 (b). Este cizallamiento de los planos atómicos (011) será el responsable de la nucleación homogénea de la fase martensita, Figura 5.18 (c). Este mecanismo de nucleación homogénea explica el inicio abrupto de la meseta de transformación en algunos ciclos de superelasticidad, sobre los cuales también se observa, como ya se comentó anteriormente, una aparente caída de la tensión a consecuencia del rápido y repentino colapso del pilar. (ver Figura 5.13 (a) y (b)). El desplazamiento atómico crítico U_M sobre los planos (011) para inducir la transformación martensítica puede ser

calculado fácilmente a partir de la cristalografía de ambas fases, de manera que si se toma el parámetro de red de la fase β ($L2_1$) $a = 0.58216$ nm [243], este resulta ser $U_M = 1/6*(1/\sqrt{2})*a) = 0.0686$ nm. Sin embargo, atendiendo a las leyes de la elasticidad, para alcanzar este valor de desplazamiento crítico U_M cuya componente se extiende sobre la dirección [01-1], es necesario que el pilar exhiba un ensanchamiento o desplazamiento radial crítico U_{Mr} en la dirección [010]. Efectivamente, y como se verá más adelante, esta expansión lateral se ha observado por medio del estudio de ensayos mecánicos *in situ*-SEM que se presenta al final de este capítulo

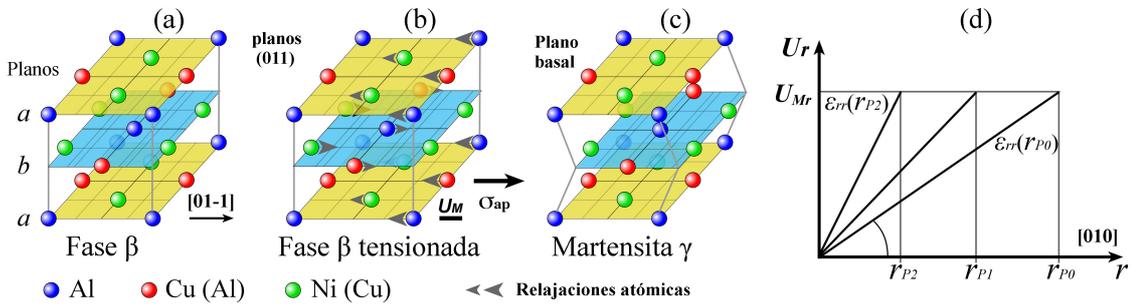


Figura 5.18 (a) Secuencia de apilamiento de tres planos atómicos (011) en la red de la fase β ($L2_1$). (b) Red de la fase β en estado de estiramiento elástico sobre la dirección [01-1] como consecuencia de la tensión σ_{ap} aplicada sobre la dirección [001] que causa un desplazamiento U_M . Las flechas de color gris indican el movimiento de relajación atómico durante el cizallamiento responsable de la transformación martensítica. (c) Red de la fase martensita γ_3' después de la relajación atómica de los enlaces paralelos a la dirección [01-1]. (d) Esquema de la dependencia de una deformación radial ϵ_{rr} sobre el radio de los pilares, $\epsilon_{rr}(r) = \partial U_r / \partial r = U_{Mr} / r$, necesaria para alcanzar la condición crítica en la red que conduce a la transformación martensítica inducida por tensión mecánica.

El mecanismo de nucleación expuesto en el párrafo anterior exhibe un efecto del tamaño de acuerdo al siguiente análisis. En ausencia de cualquier limitación en el cristal, y para una tensión mecánica externa σ_{ap} dada, el desplazamiento radial U_r en los pilares esta dado por $U_r = (\nu * \sigma_{ap} / E) * r$, siendo este una función lineal de r , tal como se representa en la Figura 5.18 (d). Este planteamiento indica que el desplazamiento radial crítico U_{Mr} será alcanzado para un radio r_0 , de manera que para radios por encima de este valor ($r > r_0$) la nucleación puede tener lugar de forma espontanea a una tensión aplicada $\sigma_{apc}(r_0)$. En otras palabras esto significa que la nucleación homogénea de fase martensita puede darse a una tensión crítica constante en pilares cuyo radio sea igual o superior al valor de r_0 , y por lo tanto, este valor debe ser determinado para el modelo. Para este propósito debemos hacer notar que la deformación elástica radial ϵ_{rr} corresponde a la pendiente de la función lineal de r en el esquema de la Figura 5.18 (d), de manera que $\epsilon_{rr}(r) = \partial U_r / \partial r$. Visto esto, si ahora consideremos la nucleación

dentro de un volumen confinado, por ejemplo en un pilar de radio $r_{p1} < r_0$, vamos a ver que para alcanzar el desplazamiento radial crítico U_{Mr} la deformación $\varepsilon_{rr}(r_{p1})$ debe ser mayor que $\varepsilon_{rr}(r_0)$, y en consecuencia, $\sigma_{apc}(r_{p1})$ debe ser mayor a $\sigma_{apc}(r_0)$; y si el tamaño de los pilares se sigue reduciendo, $r_{p2} < r_{p1} < r_{p0}$, la tensión crítica aumentará, $\sigma_{apc}(r_{p2}) > \sigma_{apc}(r_{p1})$, tal como se ilustra en el esquema de la Figura 5.18 (d). Es bajo estas condiciones en las que aparece el efecto del tamaño sobre la tensión crítica para inducir la transformación martensítica. Para cuantificar este efecto debemos encontrar cual es la razón de cambio para que la deformación elástica radial $\varepsilon_{rr}(r_p)$ alcance el desplazamiento crítico U_{Mr} cuando el radio r_p se reduce. Este es un proceso derivativo de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \varepsilon_{rr}(r_p)}{\partial r_p} = \frac{\partial}{\partial r_p} \left(\frac{U_{Mr}}{r_p} \right) = -\frac{U_{Mr}}{r_p^2} = \frac{\nu}{E} * \frac{\partial \sigma_{apc}(r_p)}{\partial r_p} \quad (5.7)$$

A partir de la anterior relación matemática podemos encontrar la derivada $d\sigma_{apc}(r_p)$, la cual puede ser expresada en incrementos, y si además, cambiamos los radios r_p por los diámetros d_p y tenemos en cuenta las correspondientes proyecciones, finalmente obtenemos que la tensión crítica cambia en función del diámetro de acuerdo al siguiente modelo matemático:

$$\sigma_{apc}(d_p) = \sigma_{apc}(d_0) + \frac{2\sqrt{2} * E * U_M}{m_b * \nu} * (d_0 - d_p) * \frac{1}{d_p^2} \quad (5.8)$$

En esta ecuación se diferencian dos términos en relación al diámetro de los pilares, uno cuadrático ($1/d_p^2$), y otro lineal ($1/d_p$). Cuando d_p se aproxima a d_0 el termino cuadrático empieza a ejercer el control de la tendencia y es cuando se observa el inicio del efecto del tamaño sobre la tensión crítica. Para contrastar este modelo de nucleación homogénea con los resultados experimentales de la Figura 5.14 hemos utilizado los valores numéricos de $E=23.5$ [104], $\nu=0.47$ [254], $m_b=0.5$ y $U_M=0.0686$, así como también el exponente $n=-2$ que se predice este modelo y que coincide con el valor empírico obtenido a partir de la ley empírica de crecimiento potencial. Para el ajuste se dejaron libres dos parámetros, la tensión crítica independiente del tamaño $\sigma_{apc}(d_0)$, y el diámetro de límite inferior a partir del cual se inicia el efecto del tamaño d_0 . En la Figura 5.19 se presenta nuevamente la gráfica de los datos experimentales,

pero ahora exhibiendo el ajuste del modelo que se ha desarrollado. Los valores que se obtuvieron a partir de este ajuste son: $d_0 = 1740 \pm 40$ nm, y $\sigma_{apc}(d_0) = 180 \pm 7$ MPa, con un coeficiente de determinación $R^2=0.99$.

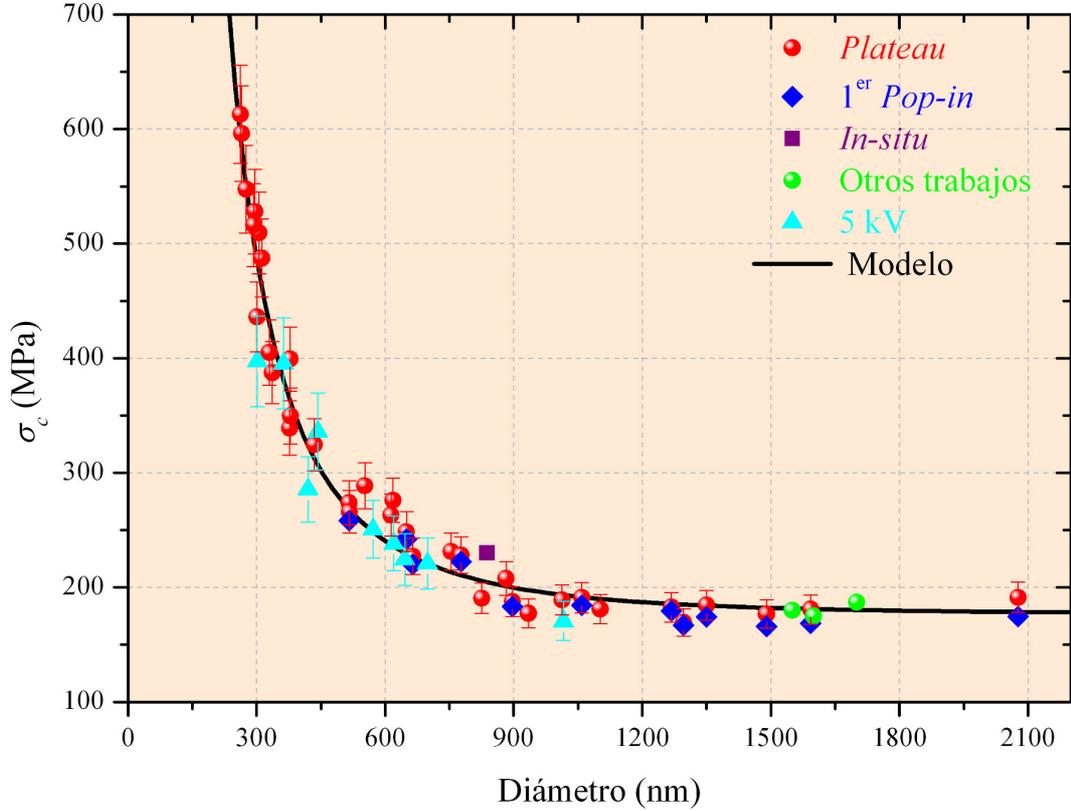


Figura 5.19 Tensión crítica σ_c para inducir la transformación martensítica durante el primer ciclo en función del diámetro de los pilares. Los datos de tensión expuestos corresponden a: el inicio de la meseta de transformación (puntos rojos), el 1^{er} pop-in (rombos azules), el ensayo *in situ*-SEM (cuadrado púrpura) [257], otros trabajos sobre esta misma aleación (puntos verdes) [20, 205, 206], y a los pilares tallados a 5 kV (triángulos azules). La línea continua de color negro representa el ajuste según el modelo propuesto en la ecuación (5.8).

Como se puede ver este modelo ajusta muy bien el efecto observado, y a la luz de los datos experimentales, los valores obtenidos para d_0 y $\sigma_{apc}(d_0)$ son realmente razonables. Esto nos permite concluir que el modelo propuesto describe muy bien el efecto del tamaño sobre la tensión crítica de la superelasticidad a escala nanométrica. Cuando el diámetro de los pilares es $d < d_0/2$ se observa un incremento de la tensión crítica de forma acusada, justo cuando el termino cuadrático tiene un firme dominio del comportamiento. El modelo propuesto ofrece además un significado físico al coeficiente empírico A de la ecuación (5.6), al tener un coeficiente que se compone de constantes físicas (ver comparativamente las ecuaciones (5.6) y (5.8)). Por otra parte, no tiene sentido físico que la tensión crítica tienda asintóticamente al infinito, con lo cual, para efectos prácticos de este modelo, es preciso indicar que el limite inferior de

aplicación esta condicionado por la deformación plástica, es decir, la tensión crítica aumentara con la reducción del tamaño hasta el punto en que su magnitud alcance el límite de deformación elástica en cualquiera de las dos fases. Como veremos mas adelante en el estudio de amplitud, una serie de pilares fueron sometidos a cargas elevadas, de manera que la fase martensita inducida llegase a sufrir una deformación plástica. En algunos casos esta deformación plástica se observó a tensiones superiores a los 1200 MPa, con lo cual, esto significa que el efecto del tamaño podría ser visto hasta una reducción en el diámetro de pilares de hasta 175 nm. El mecanismo descrito en este estudio es consistente a la luz de los resultados experimentales, y obviamente puede ser afectado por fluctuaciones locales de temperatura y tensión, cuya importancia sobre los procesos de nucleación en el caso de la plasticidad incipiente han sido descritos recientemente [252].

En conclusión, en este trabajo hemos demostrado experimentalmente la existencia de un notable efecto del tamaño sobre la tensión crítica necesaria para inducir la transformación martensítica (efecto superelástico) en la SMA de Cu-Al-Ni. Así mismo, se comprobó que este efecto perdura durante un ciclado a más de 100 ciclos. Se presenta una interpretación física que se fundamenta en la nucleación homogénea de la fase martensita, a partir de la cual se propone un modelo atomístico de carácter elástico que permite cuantificar completamente el efecto del tamaño observado. En conjunto, estos resultados representan un aporte significativo al estudio de las SMAs a escala nano-métrica, ya que los datos experimentales aquí recolectados, y la interpretación que de estos se ofrece, constituyen una contribución novedosa a esta campo de la ciencia de los materiales. Así mismo, estos aportes pueden ser un referente para el estudio de otros sistemas materiales. Finalmente, desde el punto de vista tecnológico, estos resultados estimulan el interés hacia el diseño y desarrollo de nuevas estrategias que posibiliten la integración de las SMAs en la ingeniería de los MEMS y NEMS, así como también en el desarrollo de tecnologías emergentes.

5.3 Evaluación de la superelasticidad en función del ciclado y su reproducibilidad en tiempo

La evaluación de la superelasticidad en función del ciclado y su reproducibilidad en el tiempo se efectuó a partir de una disposición matricial de 4 x 4 pilares de sección

cuadrada y dimensiones similares. En la Figura 5.20 se hace una presentación del conjunto de pilares antes de iniciar el estudio.

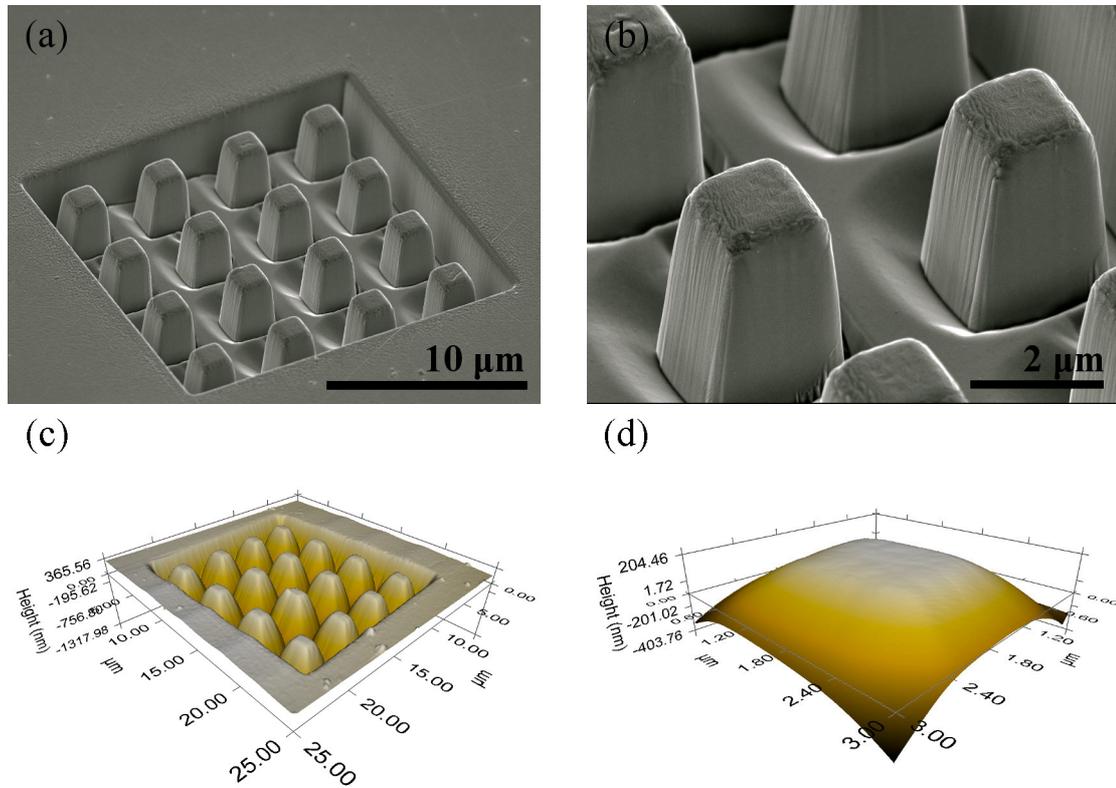


Figura 5.20 Pilares antes de los ensayos. (a) micrografía de SEM para el conjunto matricial de 4 x 4 pilares de sección cuadrada. (b) Primer plano de dos pilares que muestra la regularidad geométrica de los pilares. (c) Imagen del conjunto de pilares tomada por medio del modo *in-situ* SPM de sistema de nanoindentación instrumentada. (d) superficie de la corona de uno de los pilares tomada por medio del modo *in-situ* SPM.

La Figura 5.20 (a) y (b) son micrografías de SEM que corresponden, respectivamente, a una vista general del conjunto de pilares y a un primer plano de dos de estos pilares. La Figura 5.20 (c) y (d) son imágenes tomadas por medio del modo *in-situ* SPM del nanoindentador y corresponden, respectivamente, a una vista general del conjunto de pilares y a la corona de uno de estos. Es de resaltar que la resolución espacial de las imágenes *in-situ* SPM es reducida debido a que estas imágenes se construyen por medio de la punta esfero-cónica de 2 μm de diámetro. Las dimensiones en promedio de estos pilares son de 1.7 μm x 1.7 μm x 3.3 μm , lo que corresponde a un volumen promedio de 9.5 μm^3 . Los pilares fueron numerados del 1 al 16 para su identificación durante el estudio.

A todos los pilares se les aplico una primera función de carga compuesta de ocho ciclos de carga-descarga, distribuidos de acuerdo a las siguientes cargas máximas: dos ciclos de 500 μN , dos de 750 μN , dos de 1000 μN y dos de 1250 μN . La velocidad de

carga y descarga para todos los ciclos fue de 500 $\mu\text{N/s}$. Esta función de carga se denominó como función de pre-ajuste, y el objeto de su aplicación fue el de evaluar la carga máxima con la cual realizar el posterior ciclado de los pilares, al tiempo que también permitía estabilizar la huella que por deformación plástica se genera en la corona de cada pilar. En la Figura 5.21 se presenta de forma representativa uno de los pre-ajustes de carga aplicado particularmente al pilar número 16.

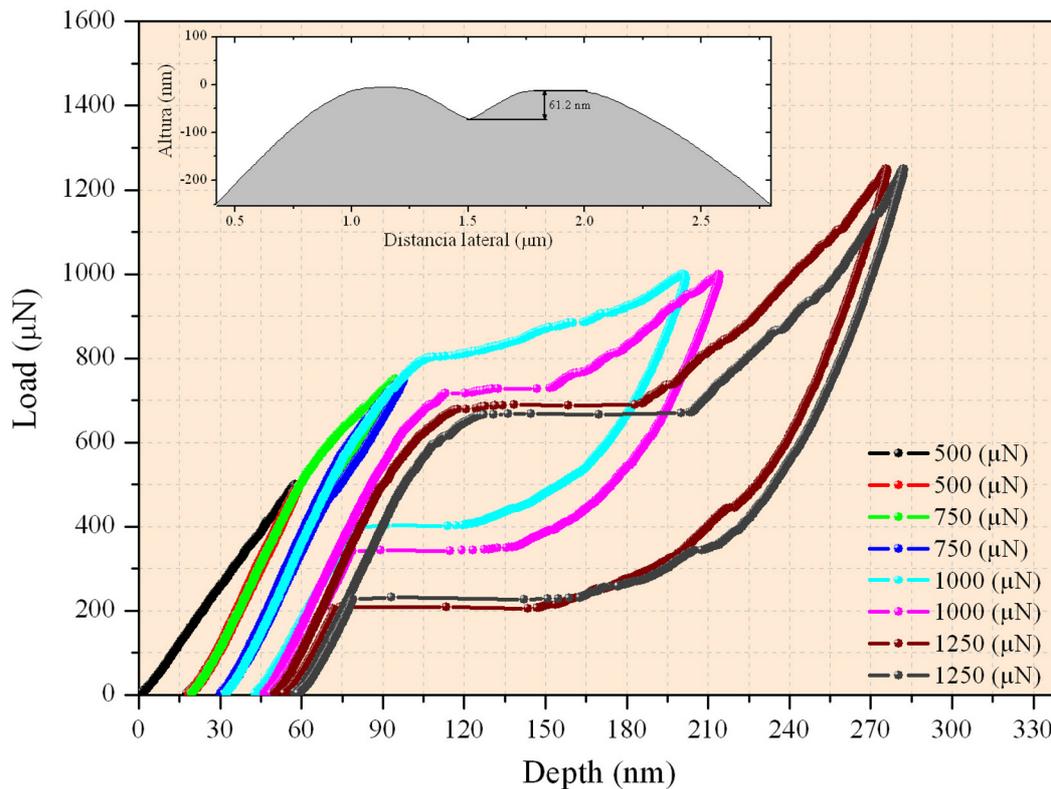


Figura 5.21 Respuesta mecánica del pilar P-16 a la función de pre-ajuste de carga que esta compuesta por parejas de ciclos con cargas máximas de: 500 μN , 750 μN , 1000 μN y 1250 μN . El recuadro inserto corresponde al perfil de la huella que queda en la corona del pilar después de aplicar la función de pre-ajuste.

En esta gráfica se observa como cada ciclo genera un desplazamiento remanente que con el incremento de carga tiende a disminuir hasta el punto de ser nulo, es decir, hasta cerrar el ciclo completamente (último ciclo de 1250 μN). Este desplazamiento remanente es la deformación plástica o huella que genera la punta del indentador en la corona de estos pilares. En la gráfica inserta de la Figura 5.21 se presenta el perfil de la huella y se señala su profundidad, cuya magnitud coincide con el desplazamiento remanente observado en el pre-ajuste. En este caso la profundidad de la huella es de aproximadamente 60 nm. En general, la profundidad de la huella en todos los pilares estuvo entre 40 nm y 60 nm.

5.3.1 Superelasticidad en función del ciclado

Después de aplicar la función de pre-ajuste a cada uno de los pilares se inicio la evaluación de su respuesta superelástica en función del ciclado, contando los ciclos a partir del primer ciclo después del pre-ajuste. La función de carga utilizada en el proceso de ciclado fue de 20 ciclos con carga máxima en 1250 μN y una velocidad de carga y descarga de 500 $\mu\text{N/s}$. Este numero de ciclos por función de carga daba al sistema el tiempo suficiente para la corrección automática de la deriva, no obstante, entre cada ejecución de la función de carga se verificó, y corrigió si era necesario, el posicionamiento de la punta sobre la corona del pilar.

Para evaluar la superelasticidad a lo largo del ciclado se tomó como parámetro de seguimiento al factor de perdidas η (Ecuación (2.3)), que como ya se precisó en el capítulo 2 y en la introducción a este mismo, es un indicador que pondera la cantidad de energía disipada por unidad de volumen durante un ciclo de carga-descarga. Este parámetro también puede ser tratado como un índice de amortiguamiento mecánico. En la Figura 5.22 se presentan las gráficas que muestran la respuesta superelástica de cada uno de los pilares en el primer ciclo. En esta figura se hace evidente que todos los pilares experimentaron la transformación martensítica inducida por tensión, exhibiendo una recuperación total de la deformación (ciclo cerrado). En promedio la meseta de transformación (*Plateau*) en estas gráficas esta en torno a los 700 μN y el desplazamiento máximo cercano a los 240 nm. A pesar de estos parámetros de convergencia, la forma de cada ciclo se hace particular en cada uno de los pilares, lo cual hace referencia a la individualidad de su estructura interna, que puede variar ligeramente entre estos por la presencia de defectos cristalinos, como dislocaciones creadas durante el pre-ajuste, así como también posibles defectos superficiales propios de cada pilar.

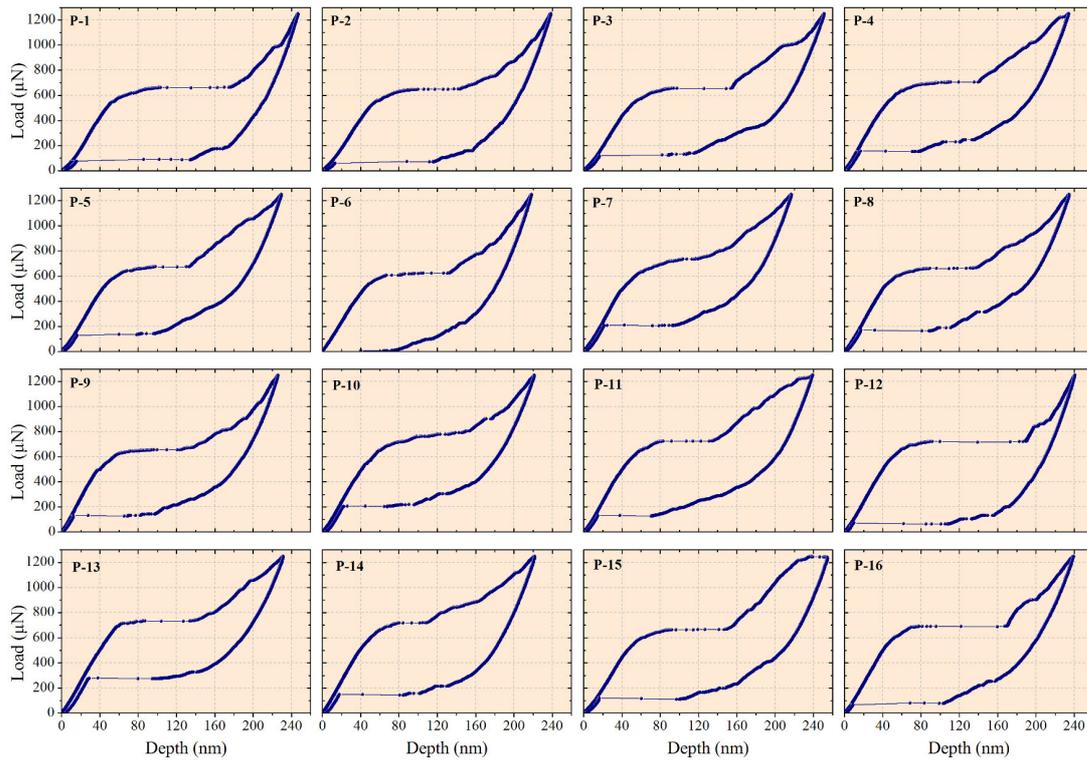


Figura 5.22 Gráficas que corresponden a la respuesta superelástica del primer ciclo de carga en cada uno de los pilares del conjunto matricial de 4 x 4 pilares.

En la Figura 5.23 se presenta el histograma de distribución del factor de pérdidas η para todos los pilares. El valor medio de este parámetro en el ciclo uno es de 0.18 ± 0.02 , tal como se indica sobre dicha figura. Considerando las barras de error en cada uno de los pilares se tiene que todos entran dentro de la banda de desviación del valor medio de η , lo cual indica una alta reproductividad en la capacidad de amortiguación mecánica de este material.

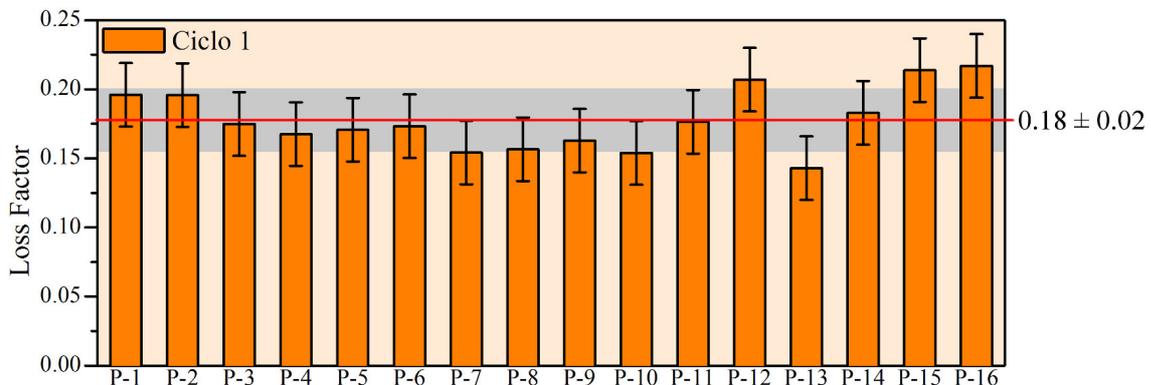


Figura 5.23 Histograma que muestra la distribución del factor de pérdidas η para el primer ciclo. El valor medio de η es de 0.18 ± 0.02 , tal como se indica con la línea roja horizontal y la banda de error de color gris.

El ciclado se realizó en todos los pilares hasta el ciclo 200, revelando los dos tipos de comportamiento que se describen a continuación. El primero de estos hace referencia

a los pilares 2, 5, 6, 9, 11 y 12. Estos pilares presentaron un comportamiento anómalo por medio del cual la fase martensítica se vio estabilizada a temperatura ambiente, lo cual generó en estos pilares una respuesta mecánica característica del efecto goma (ver apartado 2.1.1.3). Visto este comportamiento, y con el objetivo de revertir la estabilización de la fase martensítica y recuperar el comportamiento superelástico en dichos pilares, se procedió a calentar la muestra ligeramente utilizando un cautín eléctrico. Este procedimiento se realizó de forma cualitativa, es decir, tocando los extremos del bloque monocristalino (muestra) con la punta del cautín caliente, de manera que su temperatura, la del monocristal, se incrementara ligeramente con relación a la temperatura ambiente. Efectuado este procedimiento, la muestra se dejó dentro del nanoindentador por un periodo de aproximadamente 12 horas (una noche), con el propósito de que su temperatura se estabilizara nuevamente a la temperatura ambiente. Al reiniciar el ciclado en estos pilares, efectivamente se observó la recuperación del comportamiento superelástico, es decir, todos los pilares retornaron a la fase austenita (fase β_3). En los pilares 2, 6, 11 y 12 el comportamiento de estabilización mecánica de la fase martensítica fue recurrente, mientras que los pilares 5 y 9 mostraron una recuperación del comportamiento superelástico estable hasta el ciclo 210. En la Figura 5.24 (a) y (b) se presenta de forma gráfica el comportamiento descrito, en este caso para los pilares 5 y 9 respectivamente. En el cuadrante superior de estas figuras se muestra el proceso de estabilización progresiva de la fase martensita que finalmente da una respuesta mecánica pseudoelástica tipo efecto goma, tal y como se muestra de forma individual en los recuadros insertos. En los cuadrantes inferiores se presentan los ciclos recuperados (C-#R), es decir, la respuesta superelástica que retorna después de haber calentado la muestra. Nótese por ejemplo que para el caso del pilar 9, el último ciclo que presentó efecto goma fue el ciclo 140 (cuadrante superior recuadro inserto), y que la recuperación del efecto superelástico en el cuadrante inferior se inicia en el ciclo 141-R. En los recuadros insertos en los cuadrantes inferiores se grafica el primer ciclo de los ensayos junto al primer ciclo recuperado después del calentamiento. Esta última comparación muestra que el efecto superelástico recuperado presenta una alta reproducibilidad en relación al primer ciclo. Es de resaltar que la meseta de transformación (*Plateau*) directa e inversa decaen en carga como consecuencia del

ciclado, lo que en estos materiales se conoce como proceso de entrenamiento (ver sección 2.1.1).

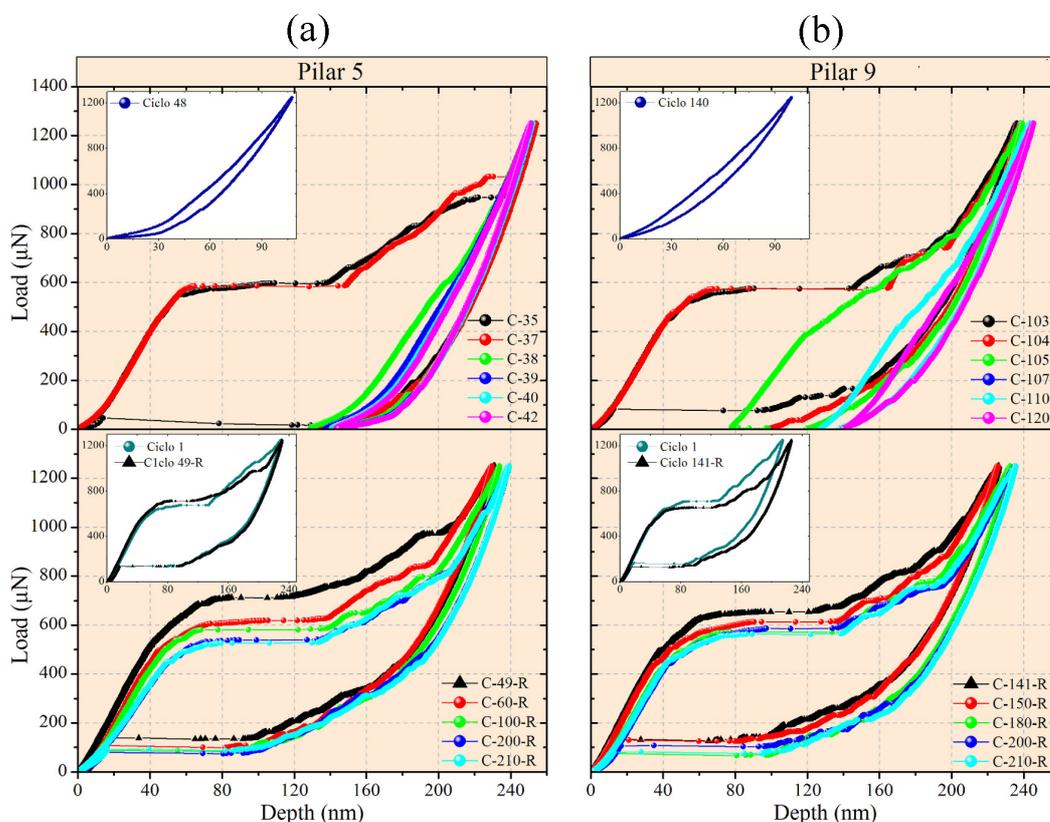


Figura 5.24 (a) Pilar 5, secuencia gráfica del proceso de estabilización mecánica de la fase martensítica (cuadrante superior) y recuperación del comportamiento superelástico estable hasta el ciclo 210 (cuadrante inferior). (b) Pilar 9, secuencia gráfica del proceso de estabilización mecánica de la fase martensítica (cuadrante superior) y recuperación del comportamiento superelástico estable hasta el ciclo 210 (cuadrante inferior).

Uno de los escenarios probables que puede explicar el comportamiento descrito en el párrafo anterior está asociado a una condición particular de defectos en la estructura cristalina de los pilares en cuestión, ya que casualmente estos tienen una proximidad inmediata entre sí que lleva a pensar que pueden tener defectos cristalinos en común. La explicación propuesta en la literatura [63, 255] sugiere que la fase martensita se estabiliza por medio de un mecanismo de anclaje. Este mecanismo apunta a que durante la transformación inversa, que ocurre durante la descarga mecánica, algunas variantes pueden anclarse en torno al campo de tensiones que puede generar un defecto o cúmulo de defectos cristalinos. Esta situación puede ser aditiva en el caso de un ciclado continuo y terminar con la estabilización total de la fase martensita dentro del volumen de material ensayado, tal como se observó en nuestro caso, donde finalmente la respuesta mecánica pseudoelástica proviene de una reacomodación reversible de variantes de martensita que exhibe el comportamiento típico de una goma.

El estímulo térmico aplicado fue suficiente para liberar el anclaje de la martensita estabilizada y retornar a la fase que es estable a temperatura ambiente, fase β_3 . La condición estructural de algunos pilares (2, 6, 11, 12) llevó a que este fenómeno se repitiera durante el subsiguiente ciclado, mientras que en el caso de los pilares 5 y 9, el comportamiento superelástico se recuperó y persistió hasta el ciclo 210. Para estos dos últimos pilares se debe resaltar el decaimiento progresivo de la pendiente del primer tramo lineal de carga, tal como se puede observar en los cuadrantes inferiores de la Figura 5.24. Como se verá más adelante, este comportamiento no fue observado en el resto de pilares que igualmente fueron ciclados hasta 200 ciclos. Esta situación hace pensar que en el interior de estos pilares sigue coexistiendo una pequeña fracción de fase martensita, cuya presencia promueve el fácil crecimiento de esta fase durante la carga mecánica, lo cual genera el decaimiento de esta pendiente, así como también el decaimiento de la carga crítica de transformación, que para estos pilares terminó siendo cercana a 500 μN , mientras que como se verá más adelante, para los otros pilares de comportamiento normal esta caída de la carga crítica se estabilizó en un valor que fue cercano a los 600 μN .

A continuación se expone otro escenario probable que puede explicar el proceso de estabilización mecánica de la fase martensita. Esta explicación se fundamenta en el siguiente razonamiento y evidencia experimental. En un ensayo de compresión la energía que conduce la transformación martensítica proviene de la tensión mecánica aplicada, y esta energía se invierte en la generación y movilidad de las interfaces. Durante dicho proceso, una fracción de la energía aplicada es almacenada en el interior de la estructura en forma de energía elástica que permite el ajuste de las pequeñas diferencias de volumen y de forma que hay entre las fases. Esta energía elástica está asociada a la microestructura y a la orientación de las variantes de martensita, que en un monocristal macroscópico presentan formas y longitudes características ($\sim 5\text{--}200\ \mu\text{m}$) que son significativamente más pequeñas que el cristal. En muestras macroscópicas es bien conocido que esta energía elástica almacenada es un factor que promueve la reversión de la transformación cuando la tensión mecánica aplicada inicia su descarga [43]. En este orden de ideas, para estructuras con dimensiones semejantes a las dimensiones típicas de una variante, como es el caso de los micro-pilares aquí ensayados, las variantes pueden cruzar toda la estructura, relajando la energía elástica

de su frente de crecimiento en la superficie donde afloran. Esta liberación de la energía elástica en la superficie del pilar concede una mayor estabilidad a la fase martensita que se ha formado, con lo cual, al retirar la tensión mecánica la transformación inversa tendrá lugar a valores mas bajos de tensión [21]. Si esta condición coincide con la influencia de factores microestructurales, como los expuestos en el escenario del párrafo anterior, la fase martensita podría verse estabilizada (anclada) a una temperatura inusual, requiriendo así de un estímulo térmico para revertir a fase austenita, tal como fue el caso experimental que hemos descrito con anterioridad. Experimentalmente se ha observado por medio medidas de calorimetría adiabática que la transformación inversa se ve retrasada (estabilizada) como consecuencia de la relajación de tensiones internas [256]. Adicionalmente, y como veremos al final de este capítulo, se ha observado por medio de ensayos de nano-compresión *in situ*-SEM que efectivamente una variante de martensita pueden cruzar completamente la estructura de un pilar de dimensiones micrométricas [20, 257].

El otro comportamiento que se observó en el resto de los pilares durante el ciclado a 200 ciclos fue el comportamiento esperado, es decir, la exhibición del efecto superelástico de forma estable hasta el ciclo 200. En la Figura 5.25 (a), (b) y (c) se presentan los ciclos 1, 100 y 200 para los pilares 3, 8 y 15 respectivamente. En estas gráficas se observa el proceso de entrenamiento típico, por medio del cual la meseta de transformación (*Plateau*) directa cae en carga. Para el primer ciclo esta meseta es cercana a los 700 μN , y con en ciclado tiende a estabilizarse a un valor cercano a los 600 μN . Es evidente que en el ciclo número 100 dicha estabilización ya se ha alcanzado, dado que no existe una diferencia significativa entre las cargas asociadas a la meseta de transformación del ciclo 100 y del ciclo 200. En la Figura 5.25 (d) se presenta de forma comparativa el ciclo 200 para los pilares 3, 8 y 15. De esta gráfica se debe resaltar la notable reproducibilidad que hay en el efecto superelástico que exhiben estos pilares. De igual forma se destaca que la meseta de transformación se estabiliza en torno a los 600 μN para el ciclo 100. Nótese que para estos pilares no se observa el decaimiento de la pendiente del tramo lineal de carga como consecuencia del ciclado; como si ocurrió en el caso de los pilares donde se estabilizó la fase martensita.

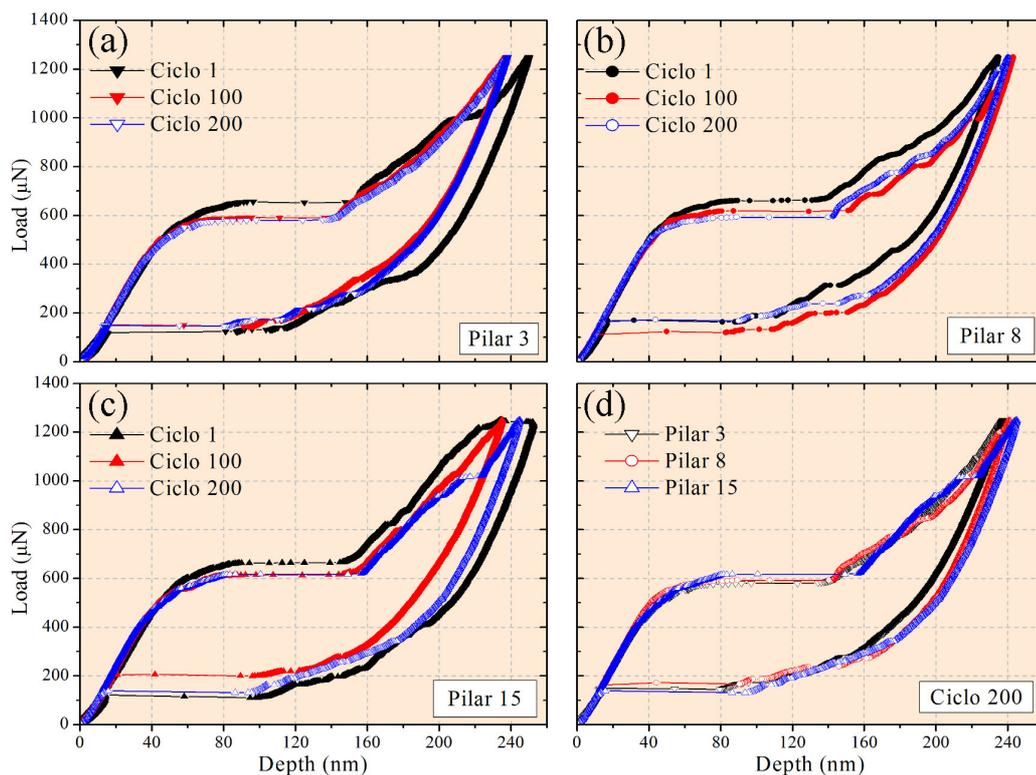


Figura 5.25 (a) Ciclos 1, 100 y 200 del pilar 3. (b) Ciclos 1, 100 y 200 del pilar 8. (c) Ciclos 1, 100 y 200 del pilar 15. (d) comparación del ciclo 200 de los pilares 3, 8 y 15.

En la Figura 5.26 se presentan de forma comparativa los dos histogramas de distribución para el factor de pérdidas η evaluado en el ciclo 1 y el ciclo 200. Se recuerda que los pilares 2, 6, 11 y 12 no llegaron al ciclo 200 en estado superelástico, y por tal motivo no tienen la respectiva columna en el histograma. El valor medio del η para el ciclo 200 es de 0.16 ± 0.02 , tal como se indica sobre la gráfica. Aunque este valor medio muestra una disminución de 0.02 con relación al valor observado en el primer ciclo, es claro que esta magnitud continua dentro de los márgenes de error, con lo cual es preciso indicar que, excluyendo a los pilares que presentaron el comportamiento anómalo, el factor de pérdidas η presenta una notable reproducibilidad dentro de un margen de 200 ciclos. Se debe recordar que una aleación similar ya se ha destacado por exhibir un potencial de amortiguación mecánica excepcional a escala nanométrica, donde el factor de pérdidas observado ha sido de $\eta = 0.190 \pm 0.003$ [21]. Si bien el valor medio η observado en este conjunto de pilares micrométricos después de 200 ciclos es ligeramente menor a este último valor, su magnitud sigue siendo notable para tales aplicaciones, más aún si se considera que se ha obtenido después de un ciclado importante, lo cual le confiere un valor adicional de fiabilidad.

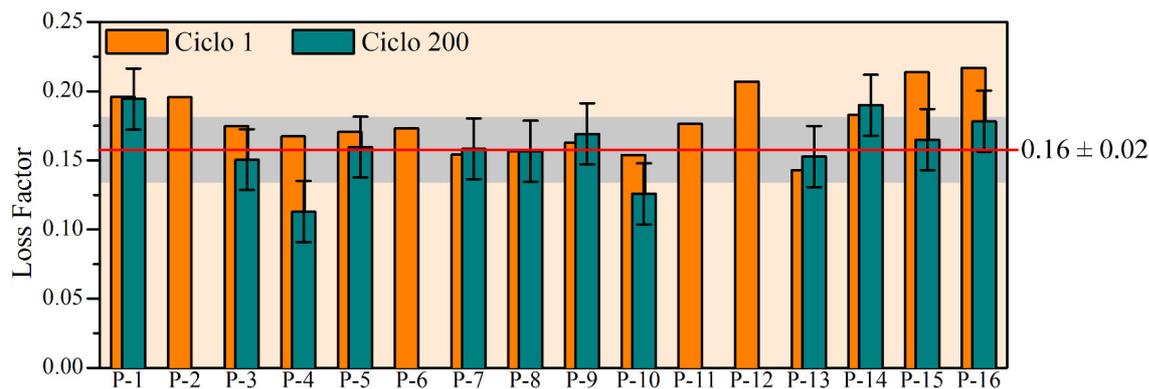


Figura 5.26 Histograma que muestra de forma comparativa la distribución del factor de pérdidas η evaluado en los ciclos 1 y 200. El valor medio de η para el ciclo 200 es de 0.16 ± 0.02 , tal como se indica con la línea roja horizontal y la banda de error de color gris.

En la Figura 5.27 se presenta, de acuerdo al formato inicial de la Figura 5.20, la apariencia microestructural de los pilares después del ciclado.

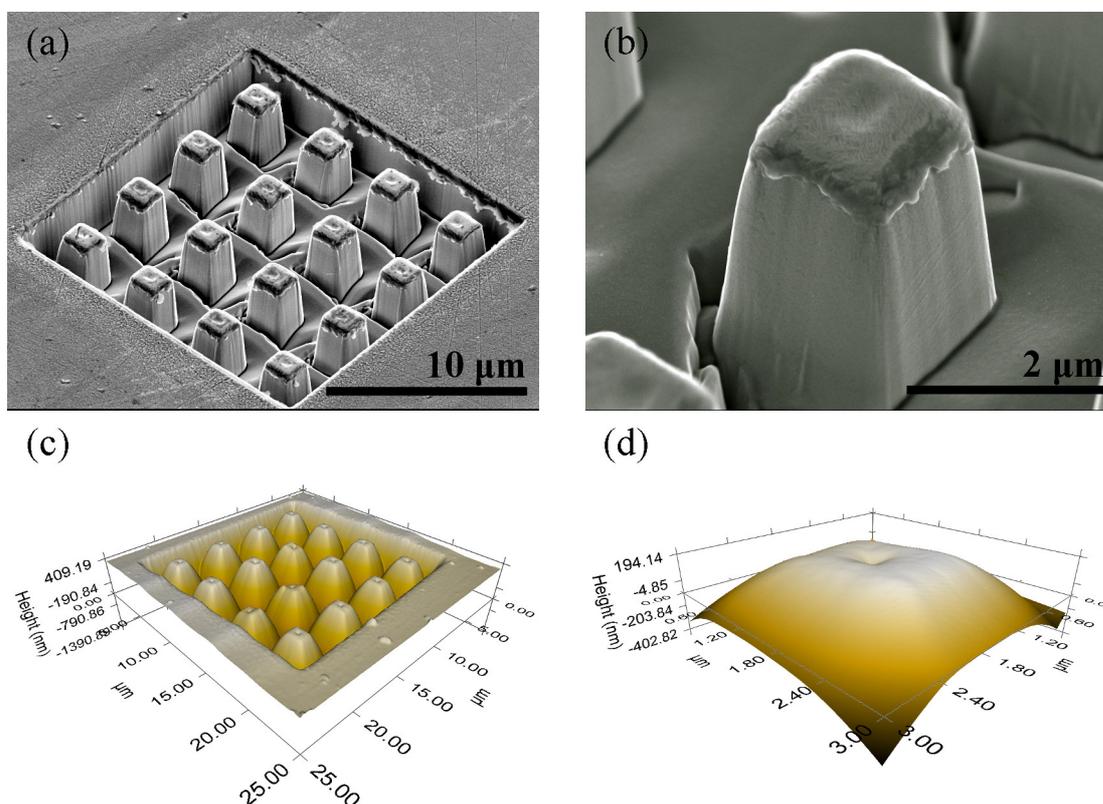


Figura 5.27 Imágenes de los pilares después de 200 ciclos. (a) Micrografía de SEM para el conjunto matricial de 4 x 4 pilares de sección cuadrada. (b) Primer plano que muestra en la huella la corona de un pilar. (c) Imagen del conjunto de pilares tomada por medio del modo *in-situ* SPM de sistema de nanoindentación instrumentada. (d) Superficie de la corona de uno de los pilares tomada por medio del modo *in-situ* SPM.

En estas imágenes se hace evidente la huella que por deformación plástica se ha generado en la corona de cada uno de los pilares. La anterior etapa de ciclado se realizó durante el mes de octubre del año 2012, y consistió básicamente en ciclar todos los pilares del conjunto hasta un mínimo de 200 ciclos, tal y como se ha presentado hasta

ahora. Adicionalmente, se seleccionaron de forma aleatoria varios pilares de entre los que presentaron el comportamiento superelástico de forma continua hasta el ciclo 200 para extender su ciclado hasta los miles de ciclos. Después de concluir esta etapa de ciclado en octubre de 2012, la muestra se guardó bajo vacío de bomba rotatoria ($\sim 1 \times 10^{-3}$ Torr) para iniciar el estudio de la reproducibilidad del efecto superelástico en función del tiempo, tal y como se presenta a continuación.

5.3.2 Reproducibilidad superelástica durante el ciclado y el tiempo

La reproducibilidad del efecto superelástico en el tiempo se evaluó en tres etapas de ciclado. La primera se desarrolló en octubre del 2012, la segunda en diciembre del 2013, y la tercera y última etapa en abril del 2016. En total, este estudio se extendió a lo largo de 42 meses (3.5 años). En la Tabla 5.1 se presenta un compendio de todos los ciclos ejecutados sobre cada uno de los pilares durante las tres etapas de evaluación, y el total de ciclos acumulados en cada uno de los pilares al final de este estudio.

Tabla 5.1 Compendio del número de ciclos ejecutados sobre cada uno de los pilares durante las tres etapas de ciclado y el total acumulado. A excepción de los pilares 2, 6, 11 y 12 donde se vio estabilizada la martensita (efecto goma), todos los pilares terminaron el estudio presentando una respuesta superelástica. Se destacan los pilares 1, 7 y 10 que fueron ciclados hasta miles de ciclos.

Pilar	Oct. 2012	Dic. 2013	Abr. 2016	Total
P-1	200	2820	2000	5020
P-2	36*	84*	40**	160*
P-3	200	26	200	426
P-4	200	32	100	332
P-5	210*	16	100	326*
P-6	152*	6**	20**	178*
P-7	1112	890	100	2102
P-8	208	26	100	334
P-9	350*	16	200	566*
P-10	2020	1010	200	3230
P-11	68*	6**	20**	94*
P-12	50*	0	20**	70*
P-13	200	16	200	416
P-14	200	16	200	416
P-15	200	16	120	336
P-16	200	16	200	416

* ciclos en superelástico y efecto goma, ** ciclos totalmente en efecto goma

Los números reseñados con un asterisco corresponden a una mezcla de ciclos asociados al efecto superelástico y al efecto goma. Estos están en su mayoría en la primer etapa y corresponden a los pilares que recuperaron el comportamiento

superelástico (P-5 y P-9) y a los que finalmente se quedaron con una respuesta en efecto goma. Los números marcados con doble asterisco corresponden a ciclos que en su totalidad son de respuesta en efecto goma. A excepción de los pilares 2, 6, 11 y 12, todos los pilares terminaron el estudio presentando un respuesta superelástica que fue reproducible a lo largo del tiempo de estudio. Esto significa un 75 % de fiabilidad respecto a la respuesta superelástica en este conjunto de pilares. De forma representativa se destaca el caso particular de los pilares 1, 7 y 10 que aparecen remarcados en la tabla. Estos pilares fueron seleccionados para realizar el estudio en función de miles de ciclos, y su respuesta exhibió una reproducibilidad excepcional, tal como se expone más adelante.

En la Figura 5.28 (a) (b) y (c) se hace una presentación representativa de los ciclos observados en los pilares 1, 7 y 10 durante las tres etapas de ciclado.

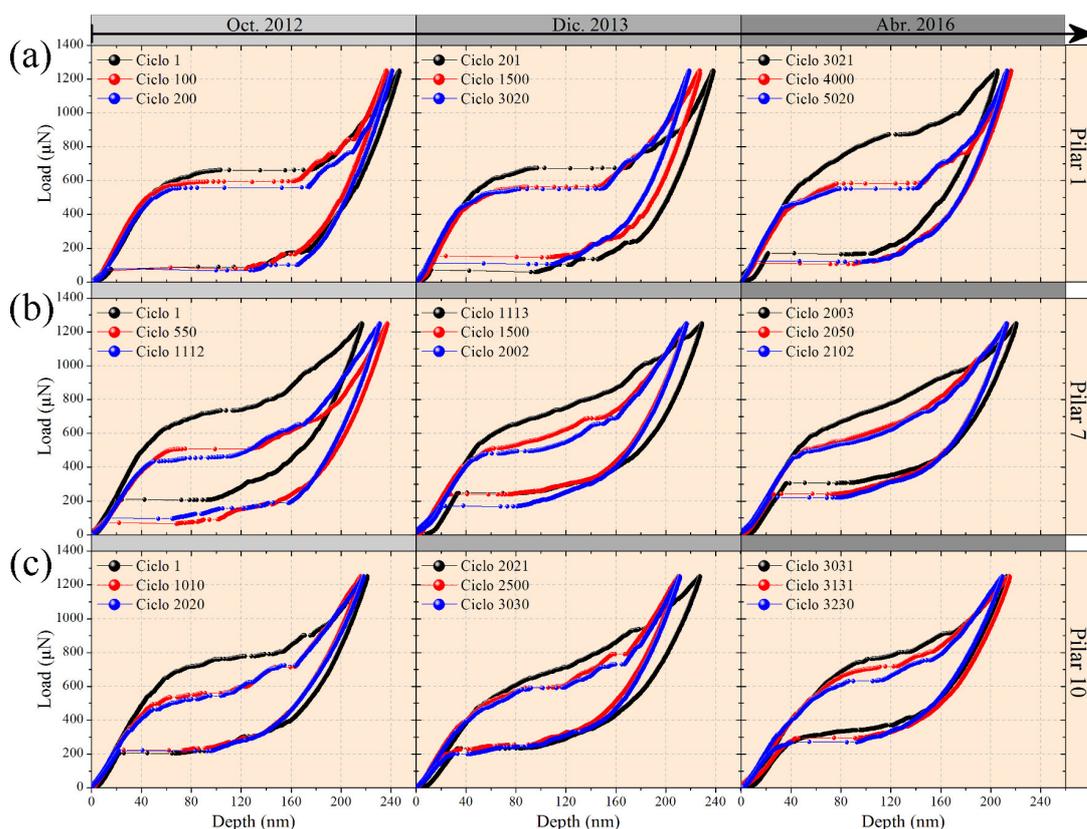


Figura 5.28 Ciclos representativos de las tres etapas de ciclado para (a) el pilar 1, (b) el pilar 7, y (c) el pilar 10.

Finalmente cada uno de estos pilares, P-1, P-7 y P-10, acumuló un total de 5020, 2102 3230 ciclos respectivamente. De estas gráficas se destaca la alta reproducibilidad del comportamiento superelástico durante el ciclado y su estabilidad en el tiempo. Nótese que el primer ciclo (ciclo negro) de las etapas en cada pilar presenta un

endurecimiento (tensión crítica y pendiente de transformación elevadas) con relación a los otros dos ciclos representados (ciclo rojo y azul). Estos dos últimos ciclos tienen una forma semejante en las tres etapas. En la primera etapa de ciclado el endurecimiento del primer ciclo se debe al inicio del entrenamiento del pilar y es una situación típica que se ha observado en las SMA. En el caso de las siguientes dos etapas se debe considerar que, aunque los pilares ya estaban entrenados y la muestra se guardó bajo vacío ($\sim 1 \times 10^{-3}$ Torr) durante los tiempos de reposo, una capa de óxido se pudo haber generado en la superficie de los pilares. En consecuencia, el endurecimiento que se observa en el primer ciclo de estas dos etapas se puede atribuir a la resistencia mecánica de esta capa de óxido, que se vence durante los primeros diez ciclos, recuperándose la forma del ciclo superelástico del pilar entrenado. Se debe recordar que los ensayos fueron ejecutados bajo una atmósfera no controlada (ambiente), y que la muestra estuvo en el equipo durante largos periodos de tiempo (máximo 4 días).

En la Figura 5.29 (a) y (b) se presenta la distribución del factor de pérdidas η durante las tres etapas de ciclado para los pilares 1 y 10. Los puntos negros corresponden al ciclado de octubre de 2012, los rojos al de diciembre de 2013, y los azules al último ciclado en abril de 2016.

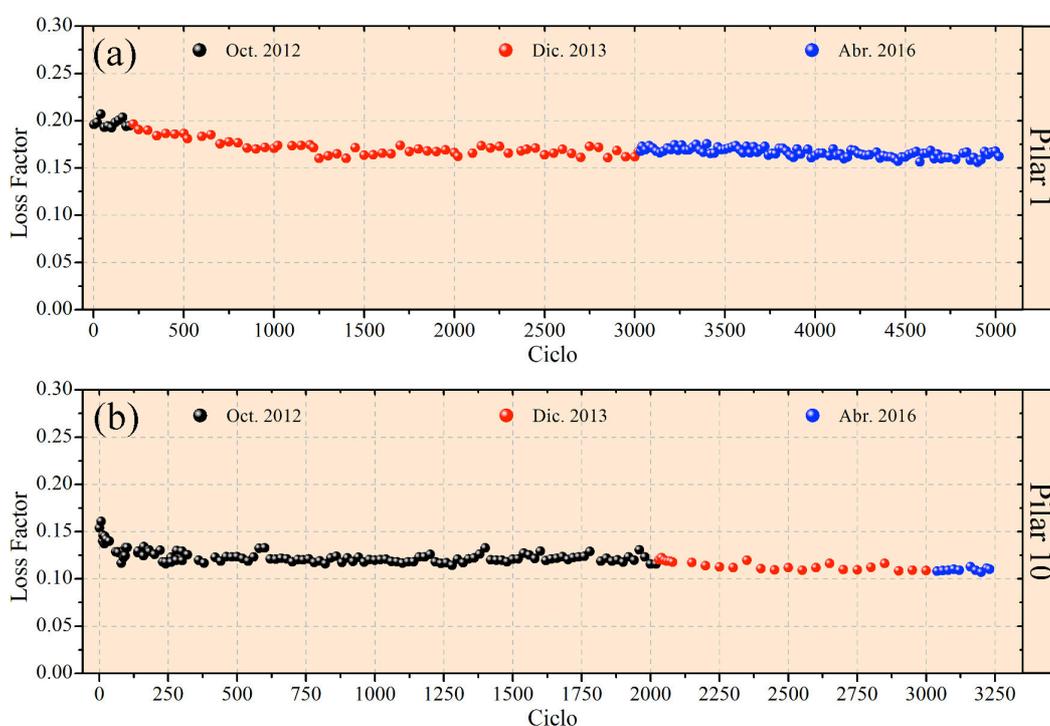


Figura 5.29 Distribución del factor de pérdidas η en función de los ciclos durante las tres etapas de ciclado. (a) pilar 1, (b) pilar 10.

Nótese que las etapas de ciclado entre estos dos pilares son complementarias en el orden de magnitud de los ciclos, es decir, en la primer etapa el pilar 1 se cicló hasta 200 ciclos y el pilar 10 hasta 2020 ciclos, mientras que en la última etapa el caso fue contrario, el pilar 1 se cicló hasta 2000 ciclos y el pilar 10 hasta 200 ciclos. De estas dos gráficas se debe destacar la notable reproducibilidad que tiene el factor de pérdidas η en el tiempo, observándose una notable continuidad entre las etapas de ciclado. En ambos casos se observa una ligera disminución de este parámetro durante los primeros ciclos. En el caso del pilar 1 este decaimiento se observa durante las dos primeras etapas y se extiende hasta el ciclo 1200, donde el factor de pérdidas se hace constante. Para el pilar 10 este decaimiento se observa durante la primer etapa y su estabilización se alcanza en los primeros 100 ciclos. Esta diferencia se puede atribuir a la particular identidad de cada uno de los pilares en cuanto a la estructura de defectos internos se refiere, y a las ligeras diferencias en la condición de contacto que se pueden presentar entre cada pilar y la punta esfero-cónica. No obstante, se puede observar que en ambos pilares la disminución del factor de pérdidas desde el primer ciclo hasta la tendencia de estabilización es de aproximadamente 0.05. Es de resaltar que a lo largo de los miles de ciclos ejecutados, estos pilares mantienen un elevado factor de pérdidas (coeficiente de amortiguamiento), $\eta > 0.1$, de manera que estas estructuras conservan un notable índice de mérito para aplicaciones de amortiguamiento (ver ref. [21] y su información suplementaria).

En la Figura 5.30 se presenta la evaluación del factor de pérdidas a lo largo de las tres etapas de ciclado en el caso particular de algunos de los pilares que experimentaron la estabilización mecánica de la fase martensita. Los puntos negros corresponden a los ensayos realizados en octubre de 2012, los rojos en diciembre de 2013, y los azules en abril de 2016. Nótese el comportamiento del pilar 2 (Figura 5.30 (a)), que presenta una caída en el factor de pérdidas entre los ciclos 30 y 40, se recupera y es estable hasta el ciclo 120 donde vuelve a caer. En el pilar 6 (Figura 5.30 (b)) este comportamiento también se observa, pero en este caso la recuperación es efímera, ya que durante los primeros diez ciclos después del calentamiento se vuelve a presentar la estabilización de la fase martensita. El caso del pilar 9 (Figura 5.30 (c)) es excepcional, ya que este presenta una estabilización de la fase martensita entre los ciclos 100 y 140, pero esta se revierte de acuerdo al procedimiento ya descrito y el comportamiento superelástico se

hace estable durante todas las etapas de ciclado. El pilar 5 también presentó este último comportamiento. En todos los casos se observa que de partida los pilares exhiben un factor de pérdidas característico del efecto superelástico, con valores medios que están en 0.19 ± 0.02 , 0.196 ± 0.009 y 0.17 ± 0.01 para los pilares 2, 6 y 9 respectivamente. De estas gráficas se destaca la caída abrupta y posterior recuperación del factor de pérdidas, cuya ocurrencia esta directamente asociada al proceso de estabilización de la fase martensita y posterior recuperación del efecto superelástico por medio del estímulo térmico, tal como se describió anteriormente. El factor de pérdidas asociado a la respuesta del efecto goma presentó valores medios de 0.08 ± 0.01 , 0.11 ± 0.01 y 0.062 ± 0.006 en los pilares 2, 6 y 9 respectivamente. Esto representa una reducción de la capacidad de amortiguación mecánica entre el 40 % y el 60 %.

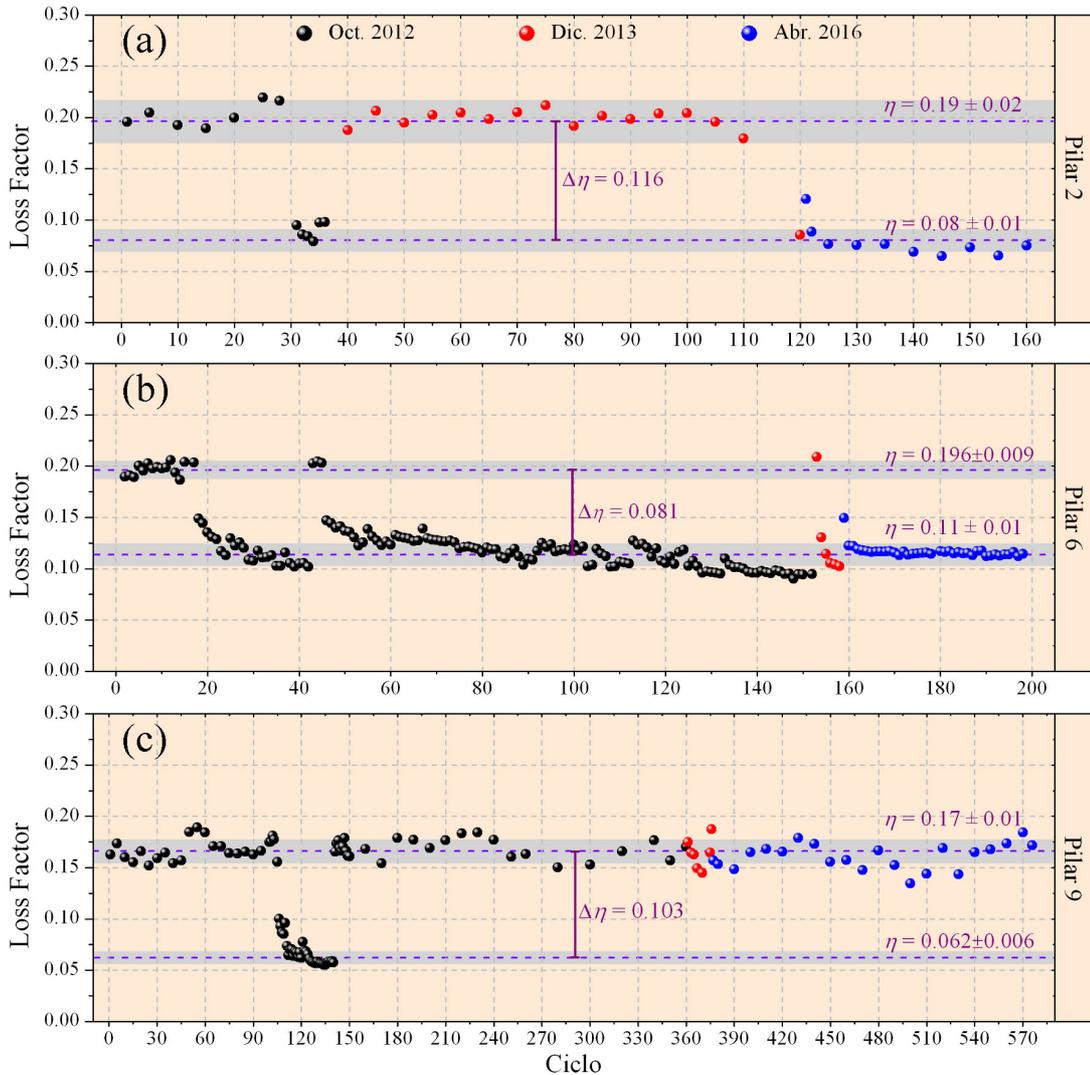


Figura 5.30 Evaluación del factor de pérdidas η a lo largo de las tres etapas de ciclado. (a) Pilar 2, (b) Pilar 6, (c) Pilar 9.

Si bien la estabilización de la fase martensita representa una disminución de la capacidad de amortiguación mecánica en estos pilares, se debe destacar que la magnitud de η en esta condición (fase martensita) sigue siendo considerable para tales efectos. Esto es importante si se tiene en cuenta que ahora no es necesario superar el límite que impone la carga crítica de transformación, pues es importante resaltar que el efecto superelástico solo puede disipar energía por encima de la carga crítica, es decir, una vez inducida la transformación.

En la Figura 5.31 se presenta una gráfica donde se desglosan las componentes energéticas involucradas en el comportamiento superelástico del pilar 1 a lo largo de las tres etapas de ciclado.

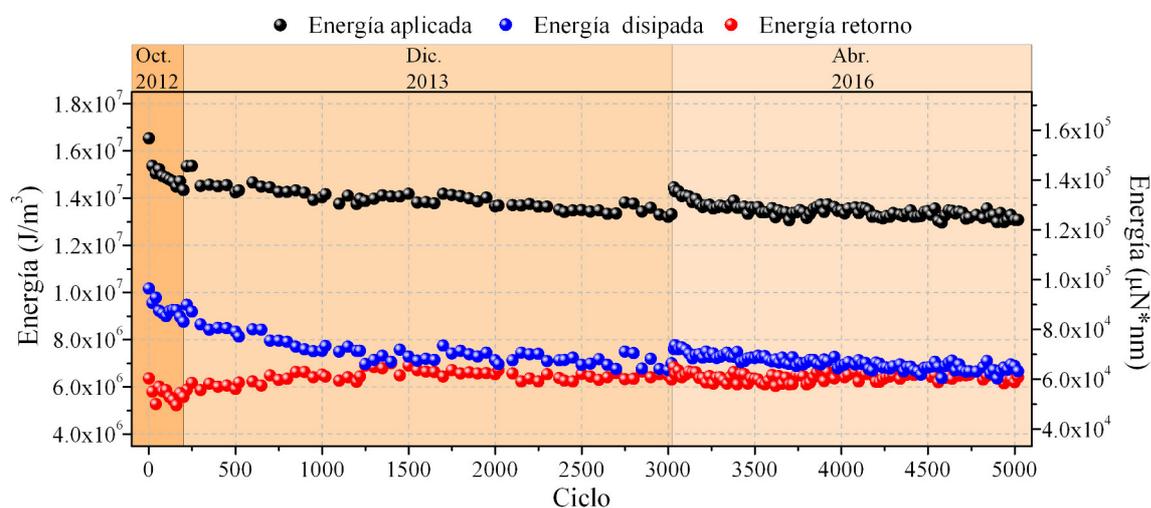


Figura 5.31 Componentes energéticas involucradas en el comportamiento superelástico del pilar 1 a lo largo de las tres etapas de ciclado. Los puntos negros corresponden a la energía mecánica total aplicada por el indentador; los puntos azules corresponden a la energía disipada por el pilar; y los puntos rojos corresponden a la energía que el pilar retorna al medio. La escala energética se da en J/m^3 (eje izquierdo) y en $\mu N \cdot nm$ (eje derecho).

Los puntos negros corresponden a la energía mecánica total aplicada por el indentador; los puntos azules corresponden a la energía disipada por el pilar; y los puntos rojos corresponden a la energía que el pilar retorna. El eje de la escala energética se presenta en energía por unidad de volumen (J/m^3) a la izquierda, y en fuerza por desplazamiento ($\mu N \cdot nm$) a la derecha. Estas últimas unidades corresponden a las respectivas áreas calculadas sobre los ciclos (ver Figura 5.3), mientras que las primeras corresponden a la respectiva conversión a Julios, dividiendo por el valor medio del volumen de los pilares que se indicó al inicio de esta sección. En esta gráfica se observa la tendencia de estas componentes energéticas durante las tres etapas de ciclado, la cual es consistente con la evolución en la forma de los ciclos, tal como expone de forma

representativa en la Figura 5.28 (c). A manera de ejemplo, nótese que la energía aplicada corresponde al área bajo la curva de la línea de carga, con lo cual, al inicio de cada etapa de ciclado en el tiempo esta se ve incrementada, tal como ya se describió para la Figura 5.28. La característica más importante de esta gráfica es que pone en evidencia la alta capacidad de trabajo por unidad de volumen que estas microestructuras monocristalinas pueden desarrollar de forma activa y/o pasiva ($1 \times 10^7 \text{ J/m}^3$); cuyo orden de magnitud coincide con el descrito por Krulevitch *et al* [185] para el caso de las películas de Ni-Ti. Se debe recordar que este elevado potencial de trabajo por unidad de volumen es una de las características que justifica la investigación de las SMAs a escala micro- y nanométrica, con el objetivo de explotar dicha cualidad en el desarrollo de nuevos dispositivos tecnológicos, como lo son los MEMS y NEMS.

En la Figura 5.32 se presentan tres micrografías de SEM donde se muestra el cambio de aspecto que sufrió el conjunto de pilares durante los 42 meses que duro todo el estudio.

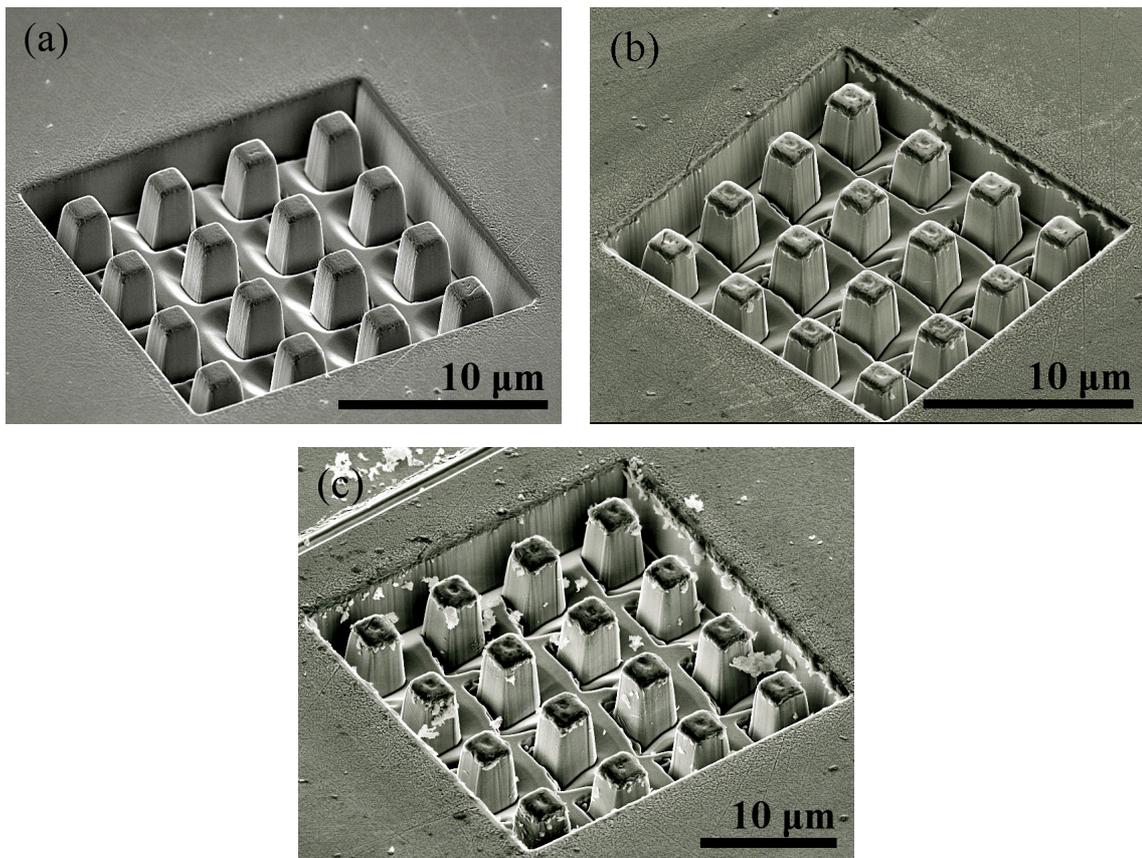


Figura 5.32 Micrografías de SEM que muestran el cambio de aspecto que sufrió el conjunto de pilares durante los 42 meses que duro todo el estudio. (a) Antes de ser ensayados (octubre de 2012), (b) después de la primer etapa de ciclado y (c) al final de la última etapa de ciclado (abril de 2016).

En conclusión, los resultados de este estudio demuestran que el efecto superelástico en micro-pilares monocristalinos de Cu-Al-Ni puede perdurar, sin detrimento significativo, durante más de 5020 ciclos de carga mecánica en compresión a una deformación constante de aproximadamente el 7 %. Este comportamiento superelástico mostró una reproducibilidad excepcional a lo largo de un periodo de tiempo de 42 meses (3.5 años). La capacidad de amortiguación mecánica que esta ligada al efecto superelástico se evaluó por medio del factor de pérdidas η . Para el primer ciclo, el valor medio de este parámetro en el conjunto de pilares fue de $\eta = 0.18 \pm 0.02$. A partir de los pilares que fueron ciclados a miles de ciclos se observó que esta magnitud puede decrecer ligeramente, hasta alcanzar su condición de estabilidad, pero manteniendo un valor de $\eta > 0.1$. Estadísticamente, durante todo el tiempo del estudio, el efecto superelástico presentó una fiabilidad del 75% dentro del conjunto de pilares evaluado. Se observó un comportamiento anómalo por medio del cual la fase martensita se vio estabilizada mecánicamente en algunos pilares (4 pilares), lo cual, al final del estudio, representó una pérdida de fiabilidad del 25 %. Se comprobó que la estabilización mecánica de la fase martensita se revierte fácilmente con un estímulo térmico (ligero calentamiento), recuperándose así el efecto superelástico. El factor de pérdidas η en los pilares que presentaron la estabilización mecánica de la fase martensita presentó un valor medio de $\eta = 0.09$. Por último, se debe resaltar que el efecto superelástico en micro-pilares monocristalinos de la SMA de Cu-Al-Ni puede perdurar en el tiempo por más de 42 meses (3.5 años), exhibiendo a lo largo de este periodo de tiempo más de 5020 ciclos superelásticos de deformación constante a $\sim 7\%$; ostentando en cada uno de estos ciclos una densidad de trabajo por unidad de volumen que se situó en el orden de $\sim 1 \times 10^7 \text{ J/m}^3$. La anterior información es un aporte significativo al estudio de las SMAs a escala micrométrica que, a su vez, enaltece el potencial que tiene la SMA de Cu-Al-Ni para posibles desarrollos tecnológicos en sistemas micro- y nano-métricos, como lo son los MEMS y los NEMS

5.4 Evaluación de la superelasticidad en función de la frecuencia y la amplitud.

5.4.1 Superelasticidad en función de la frecuencia

En la Figura 5.33 se presenta una micrografía de SEM que corresponde a un pilar de 378 nm diámetro sobre el cual se evaluó la superelasticidad en función de la frecuencia. Dicha evaluación se realizó sobre la tensión crítica para la transformación directa σ_c , y la tensión crítica para la transformación inversa σ_{As} . Otro parámetro de seguimiento fue la histéresis mecánica que surge de la diferencia entre las dos anteriores, $\Delta\sigma_{His} = \sigma_c - \sigma_{As}$. Es preciso indicar que este es un estudio preliminar, donde los resultados se presentan de forma descriptiva y su análisis e interpretación constituye una primera aproximación al entendimiento del comportamiento que se ha observado. En consecuencia, con este trabajo se plantea un nuevo tema a desarrollar dentro de la línea de investigación.

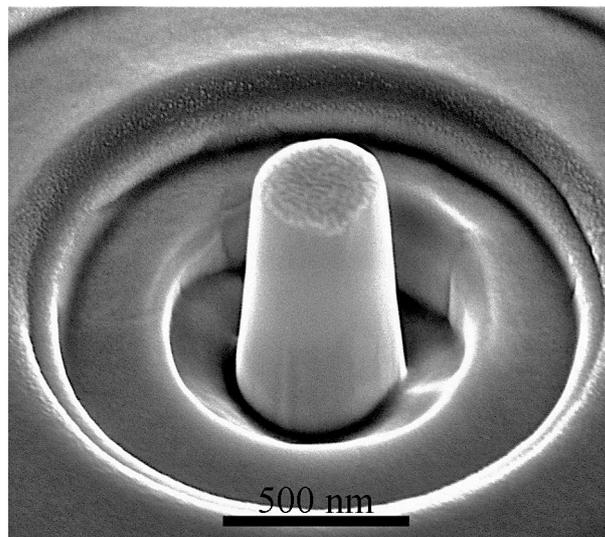


Figura 5.33 Pilar de 378 nm de diámetro efectivo sobre el cual se realizó el estudio de evaluación de la superelasticidad en función de la frecuencia.

Sobre el pilar de la Figura 5.33 se aplicaron funciones de carga compuestas de 10 ciclos, en total, 17 funciones con una carga máxima de 45 μN . Cada una de estas funciones (10 ciclos) tenía una frecuencia asociada. Las velocidades de carga y descarga fueron ajustadas en cada una de las funciones para obtener frecuencias de evaluación desde 0.02 Hz, hasta 14 Hz, en otras palabras, la frecuencia viene definida como el inverso del tiempo que asignamos al ciclo de carga y descarga. Por propósitos

estadísticos cada una de las funciones fue ejecutada por triplicado, dejando un tiempo de espera entre cada ejecución de 10 minutos para que el sistema pilar-punta se estabilizara térmicamente. Se debe recordar que la transformación martensítica inducida por tensión exhibe un efecto elastocalórico (ver apartado 2.1.1.1) que puede modificar la temperatura del pilar de un ciclo a otro, y en consecuencia, alterar la tensión crítica de transformación entre los ciclos, como efectivamente se evidenció en los resultados que se presentan a continuación.

En la Figura 5.34 se presenta un conjunto de gráficas donde se expone la respuesta superelástica del pilar a cuatro frecuencias representativas de toda la gama evaluada. En cada una de estas gráficas se representan de forma comparativa tres ciclos para una misma frecuencia. Estos ciclos se han rotulado con la letra C- y un número que identifica al ciclo dentro de la secuencia de diez ciclos que componen la respectiva función de carga (frecuencia). Los números que están entre paréntesis identifican al ciclo dentro del total de ciclos acumulados por el pilar. Es importante resaltar que este pilar ya tenía más de 180 ciclos acumulados en el momento de iniciar el estudio en frecuencia, lo que significa que su respuesta superelástica ya presentaba un entrenamiento mecánico. La Figura 5.34 (a) y (b) corresponde respectivamente a las frecuencias de 0.02 Hz y 0.5 Hz. En el caso de la frecuencia de 0.02 Hz se presentan comparativamente los ciclos 1, 2, y 5. Solo para esta frecuencia en particular se utilizó una función de cinco ciclos. Para la frecuencia de 0.5 Hz se comparan los ciclos 1, 5 y 10. Para las frecuencias de 7 Hz y de 14 Hz se presentan las dos gráficas comparativas, es decir, una donde se comparan los ciclos 1, 2 y 5, y la otra donde se comparan los ciclos 1, 5 y 10. Estas gráficas se presentan en este formato para mostrar la diferencia progresiva que surge entre la tensión crítica ($\Delta\sigma_c$) de diferentes ciclos de una misma frecuencia. En todas las gráficas de esta figura se aprecia como la tensión crítica σ_c del primer ciclo es mayor a la de los ciclos siguientes. También se indica la histéresis mecánica ($\Delta\sigma_{His} = \sigma_c - \sigma_{As}$) sobre el primer ciclo de cada frecuencia. Las ondulaciones sobre la forma de línea de los ciclos a 7 Hz y 14 Hz se deben a un proceso de oscilación resonante del transductor del nanoindentador que escapa al control electrónico del sistema.

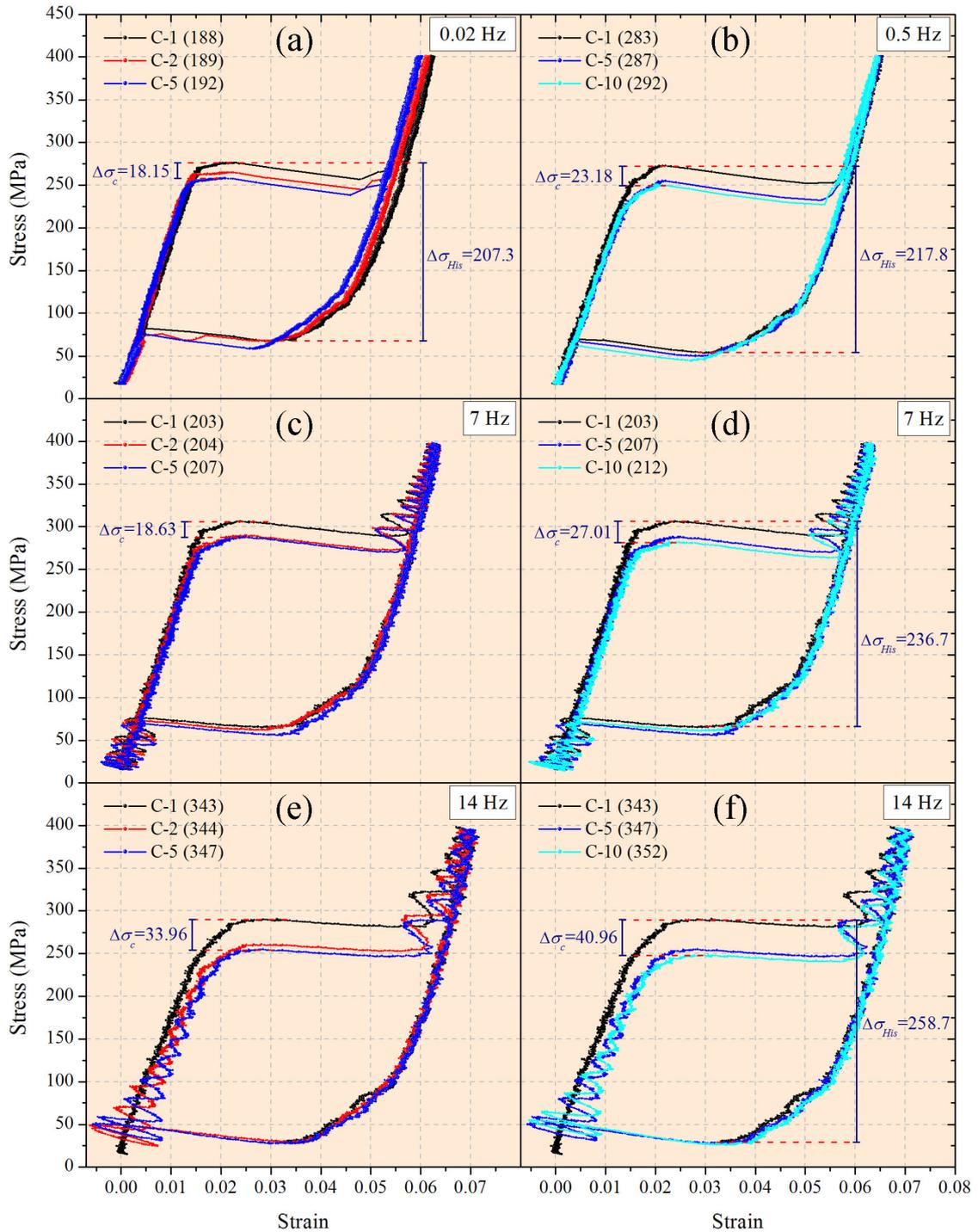


Figura 5.34 Gráficas donde se comparan ciclos representativos para diferentes frecuencias. (a) 0.02 Hz, (b) 0.5 Hz, (c)-(d) 7 Hz y (e)-(f) 14 Hz. El rotulo de C- corresponde al número del ciclo dentro de los diez ciclos de la función de carga (frecuencia). Entre paréntesis se indica el numero del ciclo sobre el total de ciclos acumulados por el pilar.

La evolución de los parámetros σ_c , σ_{As} y $\Delta\sigma_{His}$ a lo largo de los 10 ciclos de una función de carga (frecuencia) se expone en la Figura 5.35 (a), (b) y (c) para las frecuencias de 0.5 Hz, 7 Hz y 14 Hz respectivamente. Los puntos negros corresponden a σ_c , los rombos rojos a $\Delta\sigma_{His}$ y los puntos azules a σ_{As} .

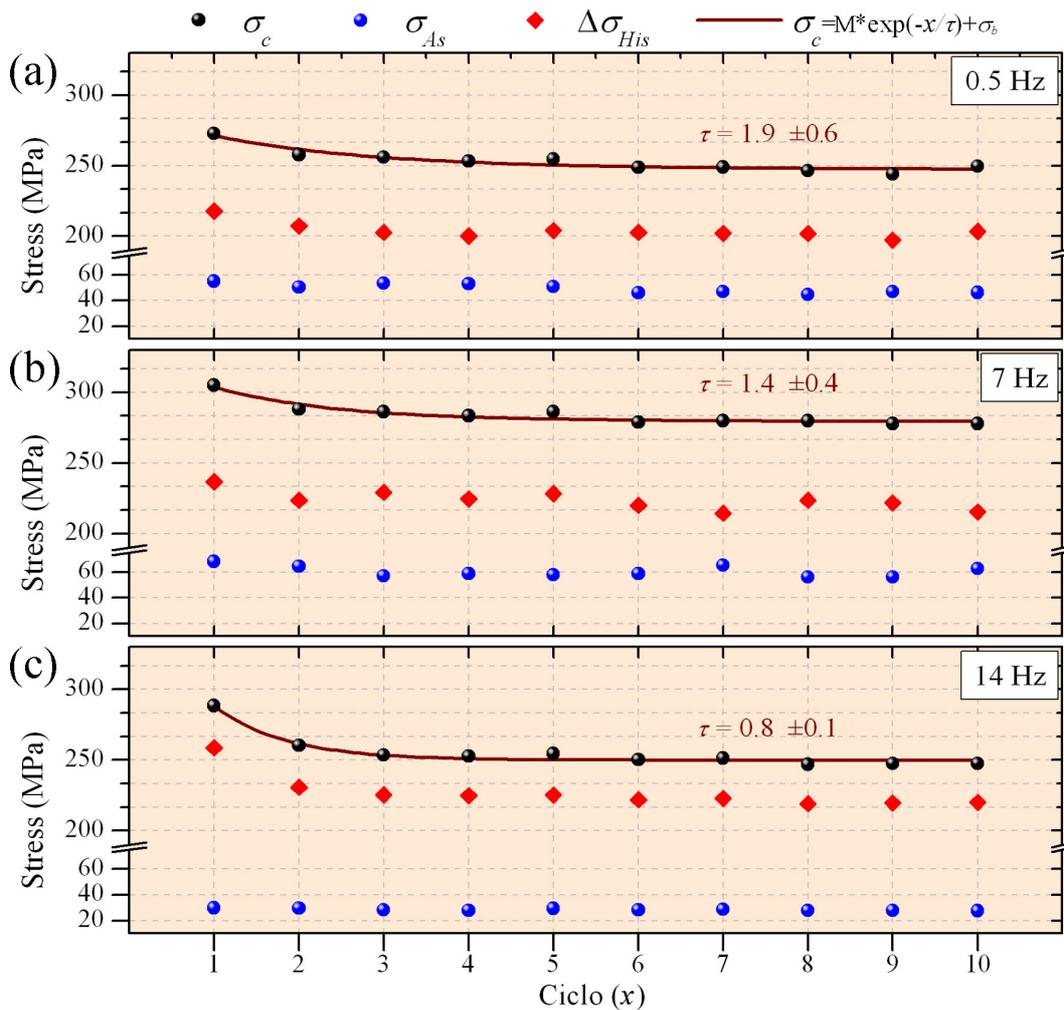


Figura 5.35 Evolución de las tensión crítica para la transformación directa σ_c (puntos negros), la transformación inversa σ_{As} (puntos azules) y la histéresis mecánica $\Delta\sigma_{His}$ (rombos rojos), en función de los ciclos de la función de carga asociada a las frecuencia de (a) 0.5 Hz, (b) 7 Hz y (c) 14 Hz. La evolución de la tensión crítica σ_c se ajustó a una función exponencial decreciente para obtener una constante τ que sirva para ponderar la razón de decrecimiento de σ_c .

De estas tres gráficas se destaca que la magnitud del parámetro σ_{As} permanece casi constante a lo largo de los 10 ciclos, mientras que el parámetro σ_c experimenta un decrecimiento que se extiende de forma proporcional al parámetro $\Delta\sigma_{His}$. Para analizar estos resultados hemos ajustado la tendencia decreciente de los datos de σ_c por medio de una función exponencial decreciente de la forma $\sigma_c = M \cdot \exp(-x/\tau) + \sigma_b$, donde M es una constante, σ_b es el valor al que tiende el decrecimiento de σ_c , x es el número de ciclo, y τ es una constante de tiempo que permite ponderar la rapidez con la que decrece σ_c . En este sentido, τ es inversamente proporcional a la velocidad de decrecimiento, cuanto menor sea el valor de τ , mayor será la rapidez de decrecimiento de σ_c . En diversos procesos de relajación se considera que el parámetro decreciente alcanza su

valor mínimo durante el transcurso de cinco veces la constante de tiempo (5τ). En este caso las unidades de la constante τ no son unidades de tiempo, son unidades de ciclo, ya que el ajuste está en función de los ciclos. En la Figura 5.35 se traza el ajuste exponencial por medio de una línea continua de color café, indicando en cada caso el respectivo valor de la constante τ . De forma gráfica se puede ver que la rapidez de decrecimiento de σ_c aumenta con la frecuencia, lo cual es consistente con los valores numéricos obtenidos para la constante τ , que para las frecuencias de 0.5 Hz, 7 Hz y 14 Hz, presentó respectivamente los valores de 1.94, 1.45 y 0.85. En la gráfica de 14 Hz, Figura 5.35 (c), se puede ver que el decrecimiento de la tensión crítica σ_c alcanza un valor constante a partir de cuarto ciclo, lo cual corresponde a un valor de aproximadamente cinco veces su constante de tiempo ($5\tau = 4.25$). Este mismo análisis es consistente para las otras dos gráficas (0.5 Hz y 7 Hz) expuestas en la Figura 5.35.

La caída progresiva de la tensión crítica σ_c se entiende como una condición por medio de la cual se hace cada vez más fácil inducir la transformación martensítica. Esta condición se puede explicar a partir de la pendiente de la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 2.2), donde se relaciona la tensión crítica con la temperatura ($d\sigma_c/dT$). De acuerdo a esta relación, la disminución de la tensión crítica está asociada a la disminución de la temperatura, con lo cual, esto significa que la temperatura del pilar se está reduciendo progresivamente de un ciclo a otro, y que para la frecuencia de 14 Hz esta caída de la temperatura es más rápida. Este fenómeno está asociado al efecto elastocalórico que surge al inducir la transformación martensítica por medio de un campo mecánico externo. Como ya se definió en capítulo 2, este efecto puede ser estudiado a partir del cambio de la entropía en condición isoterma, o del cambio de la temperatura en condición adiabática [47]. En nuestro caso, para poder aproximarnos a una condición isoterma debemos reducir la frecuencia de excitación al mínimo posible, la cual, en el equipo utilizado, es de 0.02 Hz. No obstante, aún así nos es experimentalmente inviable estudiar este efecto bajo esta condición, ya que es necesario medir el flujo de calor asociado a la transformación directa e inversa. Además, debe hacerse notar que la condición isoterma a dicha frecuencia sigue siendo muy lejana, ya que en la Figura 5.34 (a) se puede ver una caída importante en la tensión crítica, lo cual indica un cambio de temperatura. Por otro lado, nos podemos aproximar a una

condición adiabática por medio del aumento de la frecuencia de excitación, de manera tal que la disipación de energía térmica durante el proceso de transformación sea mínima, y en consecuencia, la temperatura del pilar cambie drásticamente, afectando así mismo a la tensión crítica que experimentalmente si podemos medir. En efecto, esta fue la metodología utilizada para estimar de forma indirecta el cambio de temperatura asociado al efecto elastocalórico observado y se acompaña del análisis que se presenta a continuación.

Para apreciar el comportamiento del cambio de la tensión crítica en función de la frecuencia, en la Figura 5.36 se presenta una gráfica donde se expone el cambio de la tensión crítica $\Delta\sigma_c$ entre el primer y quinto ciclo de cada una de las funciones de carga asociadas a las frecuencias.

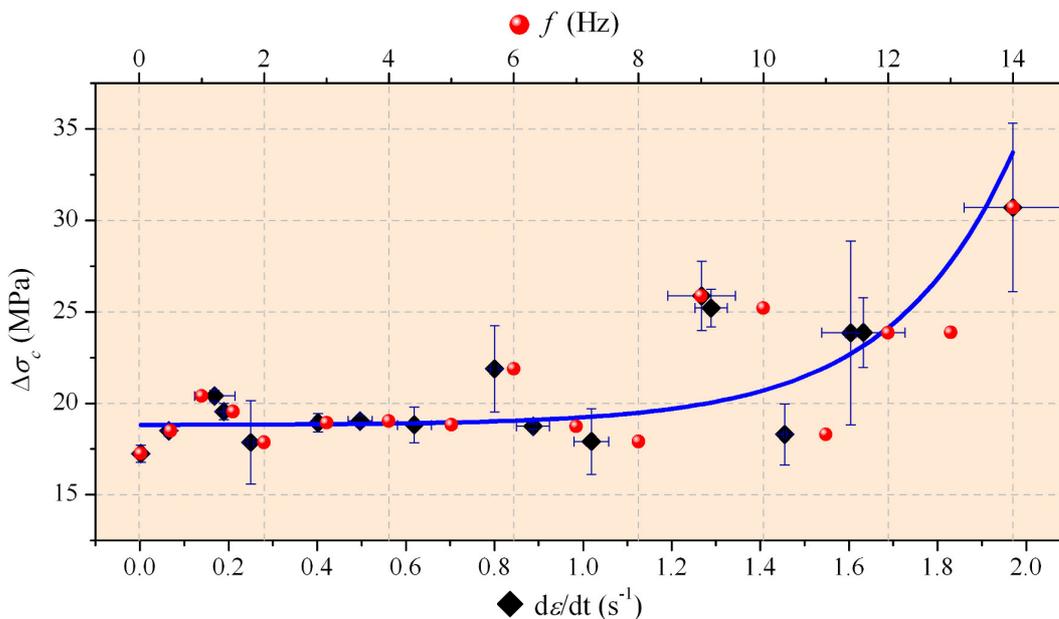


Figura 5.36 Diferencia entre la tensión crítica $\Delta\sigma_c$ del ciclo 1 y ciclo 5, en función de la frecuencia f (Hz) y de la velocidad de deformación $d\varepsilon/dt$ (s^{-1}). Los puntos rojos corresponden a la frecuencia impuesta por la función de carga, y los rombos negros corresponden a la velocidad de deformación que se obtuvo como respuesta. La línea azul se traza para indicar la tendencia observada en los puntos.

En esta gráfica, $\Delta\sigma_c$ se representa en función de la frecuencia en Hz (puntos rojos), y en función de la velocidad de deformación del pilar $d\varepsilon/dt$ en s^{-1} (rombos negros). En este caso debemos indicar que la frecuencia corresponde a la señal de excitación que se impone por medio del equipo, mientras que la velocidad de deformación corresponde a la respuesta que exhibe el pilar. La línea azul se traza solamente como indicador de la tendencia que presentan los puntos. En esta tendencia se puede observar un comportamiento casi constante de $\Delta\sigma_c$ hasta aproximadamente los

10 Hz, frecuencia a partir de la cual este parámetro experimenta un incremento acusado. En una primera aproximación podemos indicar que esta inflexión puede estar asociada a un cambio de régimen, entre unas condiciones que son cercanas al régimen isotermo y las que son cercanas al régimen adiabático. A partir del cambio en la tensión crítica asociado a la frecuencia de 14 Hz (máxima frecuencia evaluada), $\Delta\sigma_c = 31 \pm 5$ MPa, y considerando la relación de la pendiente de la ecuación de Clausius-Clapeyron descrita para la transformación $\beta_3 \rightarrow \gamma_3'$ bajo compresión en la SMA de Cu-Al-Ni, $d\sigma_c/dT = 2.3$ MPa/K [103, 104], hemos estimado el cambio de temperatura asociado al efecto elastocalórico observado en $\Delta T = 13 \pm 2$ °C, cuya magnitud esta en buen acuerdo con los valores reportados para la escala macroscópica [55].

En la Figura 5.37 se presenta la histéresis mecánica $\Delta\sigma_{His}$ en función de la frecuencia en Hz (puntos rojos), y en función de la velocidad a la que se aplica la tensión sobre el pilar, $d\sigma/dt$ en MPa/s (rombos negros). Se debe aclarar que en este caso el factor de perdidas η no se pudo utilizar como indicador de seguimiento, ya que su cálculo se dificultó por el efecto de la oscilación resonante que se presentó a altas frecuencias (ver Figura 5.34 (c), (d), (e) y (f)). Se decidió utilizar a la histéresis mecánica $\Delta\sigma_{His}$ como un parámetro de seguimiento que también puede interpretarse como un indicador de la fricción interna o capacidad de amortiguación mecánica.

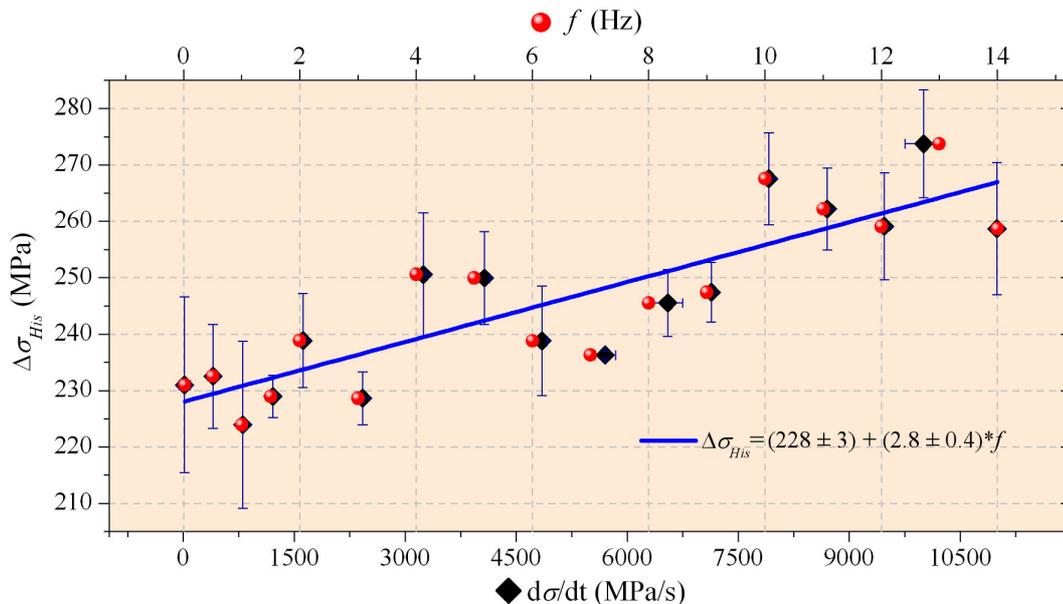


Figura 5.37 Histéresis mecánica $\Delta\sigma_{His}$ en función de la frecuencia f (Hz) y de la velocidad de aplicación de la tensión $d\sigma/dt$ (s^{-1}). Los puntos rojos corresponden a la frecuencia impuesta por la función de carga, y los rombos negros corresponden a la velocidad de deformación que se obtuvo como respuesta. La línea azul representa el ajuste lineal realizado de acuerdo a la ecuación expuesta en la gráfica.

De la gráfica que se presenta en la Figura 5.37 se puede observar que la histéresis mecánica $\Delta\sigma_{His}$ aumenta con la frecuencia del ciclado, es decir, $\Delta\sigma_{His}$ aumenta a medida que aumenta la velocidad a la cual se aplica la tensión mecánica sobre el pilar. Este comportamiento coincide con la teoría y los estudios que sobre fricción interna hay al respecto. Está ampliamente documentado que la fricción interna (también conocida como factor de pérdidas η) es proporcional a \dot{T} , donde este último parámetro es la velocidad con que se conduce la transformación martensítica, en el caso térmico, la rampa de enfriamiento o calentamiento [258, 259, 260]. En el caso particular de este estudio, la fuerza que conduce la transformación martensítica es la tensión mecánica, de manera que haciendo una analogía con los estudios de fricción interna en función de la temperatura tenemos que la fricción interna (η) es proporcional a $\dot{\sigma}$, que sería la velocidad con que se aplica la tensión sobre el pilar, o dicho de otra forma, la frecuencia de ciclado que se representa en la Figura 5.37. En esta gráfica se presenta un ajuste lineal a partir del cual se obtiene que la razón de cambio de la histéresis mecánica $\Delta\sigma_{His}$ con relación a la frecuencia es de aproximadamente 3 MPa*s. Es importante aclarar y resaltar que el parámetro de frecuencia en estos ensayos de nano-compresión no juega el mismo papel que la frecuencia ω en los ensayos de fricción interna [258], donde su equivalente es \dot{T} , la fuerza que conduce la transformación martensítica.

5.4.2 Superelasticidad en función de la amplitud de deformación

El estudio de la superelasticidad en función de la amplitud de deformación se realizó sobre una serie de pilares de diferente diámetro. En este estudio las cargas máximas de los ciclos de nano-compresión se incrementaron de forma progresiva para evaluar la amplitud de deformación en la respuesta superelástica de los pilares. En la Figura 5.38 se presentan tres niveles de amplitud (deformación) impuestos a cuatro pilares de diferente diámetro (desde los 2 μm hasta 275 nm) antes de sufrir una deformación plástica como consecuencia del incremento de carga. Es importante recordar que en los pilares de diámetros superiores a 900 nm ya existe una deformación plástica en la corona (huella del indentador), y que esta deformación se genera y estabiliza durante los primeros ciclos (ver Figura 5.21).

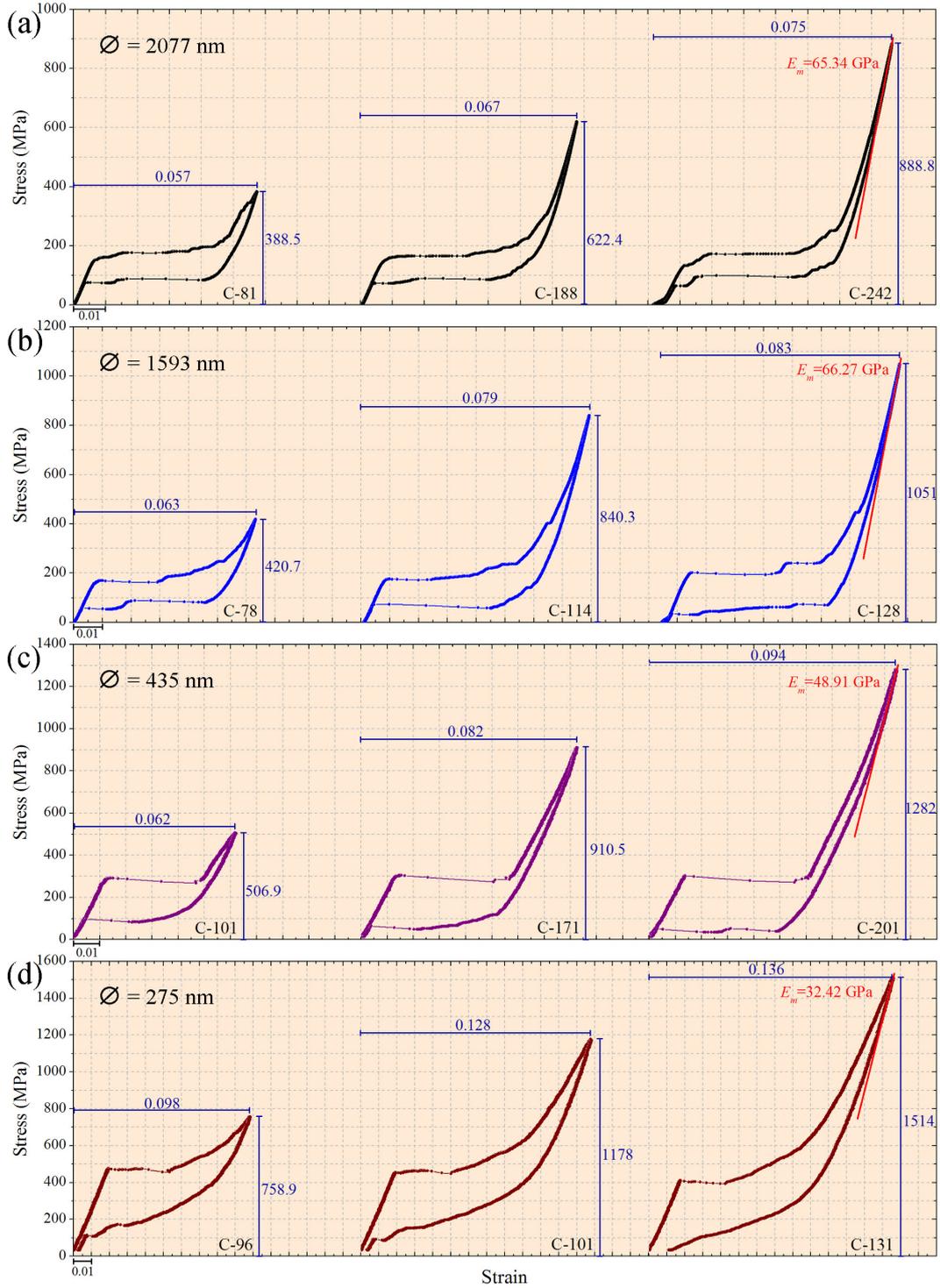


Figura 5.38 Tres niveles de amplitud de deformación impuesta a cuatro pilares de diferente diámetro, (a) 2077 nm, (b) 1593 nm, (c) 436 nm, (d) 275 nm. Junto a cada ciclo se indica la magnitud de deformación y tensión, así como también el número del ciclo sobre el total de ciclos acumulados por cada pilar. Sobre el ciclo de mayor amplitud de cada pilar se indica la pendiente del tramo lineal de descarga.

Sobre las gráficas de esta figura se indica el diámetro del pilar, las magnitudes de deformación y tensión de cada ciclo, así como también el número del ciclo correspondiente dentro del total de ciclos acumulados por el respectivo pilar. También

se señala la pendiente del tramo lineal de la descarga en los ciclos de mayor amplitud. El valor de esta pendiente corresponde a un módulo elástico aparente de la fase martensita. Nos referimos a un módulo elástico aparente porque este puede contener contribuciones de diferentes variantes de martensita, es decir, no corresponde a la respuesta elástica de un monocristal orientado de esta fase. Su señalamiento sobre las gráficas se hace con propósitos orientativos para ser considerados en posteriores estudios. De estas gráficas se destacan los altos niveles de deformación reversible, los cuales pueden alcanzar el 10 %. Así mismo, se destacan los altos niveles de tensión mecánica que se pueden aplicar antes de observar deformación plástica, en este caso, los valores están por encima de 1 GPa (Figura 5.38 (b), (c) y (d)) para los pilares de diámetro nanométrico.

En la Figura 5.39 se presenta el comportamiento particular de un pilar de diámetro efectivo $d_t=379$ nm.

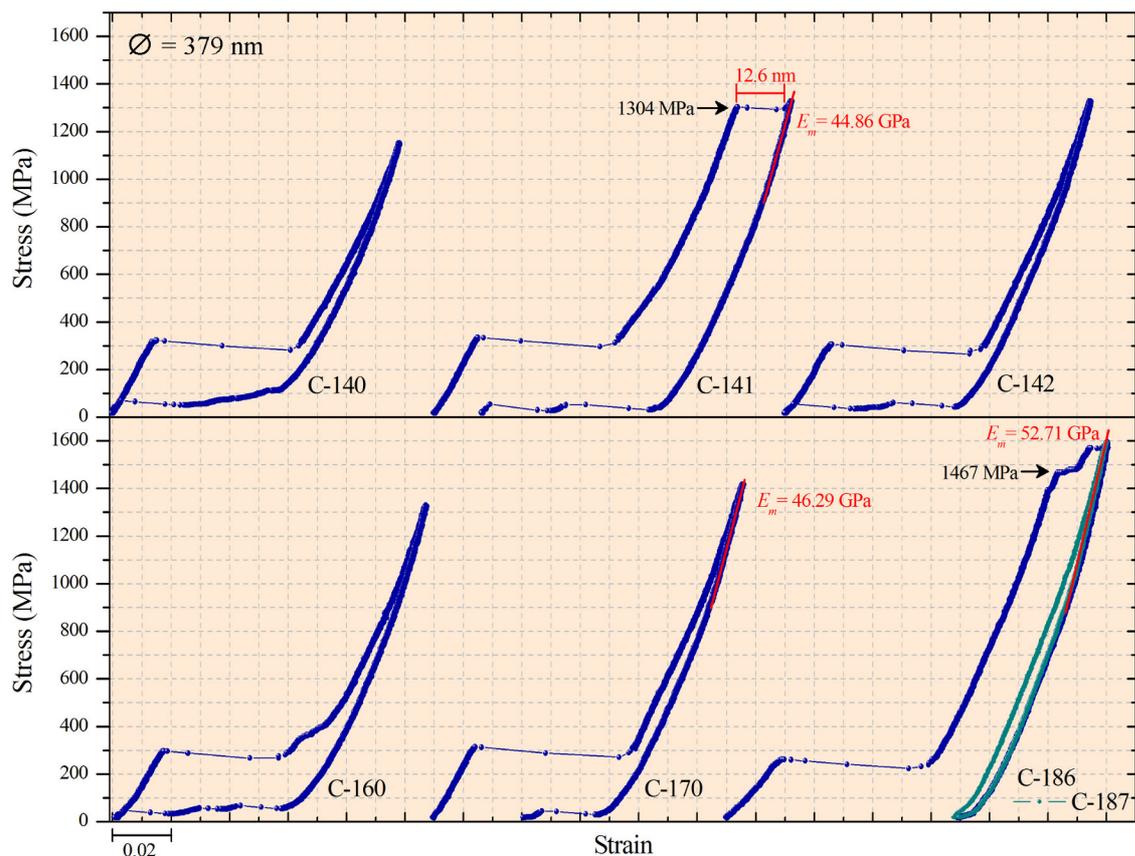


Figura 5.39 Respuesta superelástica al aumento de tensión mecánica sobre un pilar de diámetro $d_t=379$.

En este pilar se observa que a 1.3 GPa se da la primer señal de deformación plástica. Esta deformación se manifiesta por medio de un escalón (*pop-in* en inglés) de

aproximadamente 12 nm de desplazamiento, y que posteriormente no se recupera durante la descarga mecánica. Nótese que los tres ciclos de la parte superior de esta gráfica corresponden a la secuencia de ciclos C-140→C-141→C-142, y que la primera deformación plástica se induce en el C-141. Con esta referencia queremos destacar que la deformación plástica inducida a 1.3 GPa no suprime ni altera de forma significativa la respuesta superelástica de los ciclos siguientes, tanto es así que la respuesta superelástica se extiende hasta el C-160, tal y como se muestra en la secuencia inferior de esta figura. En esta secuencia inferior (C-160→C-170→C-186→C-187) se muestra un nuevo incremento de carga que termina inhibiendo la respuesta superelástica, generándose como consecuencia una respuesta pseudoelástica tipo efecto goma en el C-187.

En la Figura 5.40 se presentan diferentes ciclos donde se observó la primer señal de deformación plástica (*pop-in*) por el incremento de la tensión mecánica en cuatro pilares diferentes.

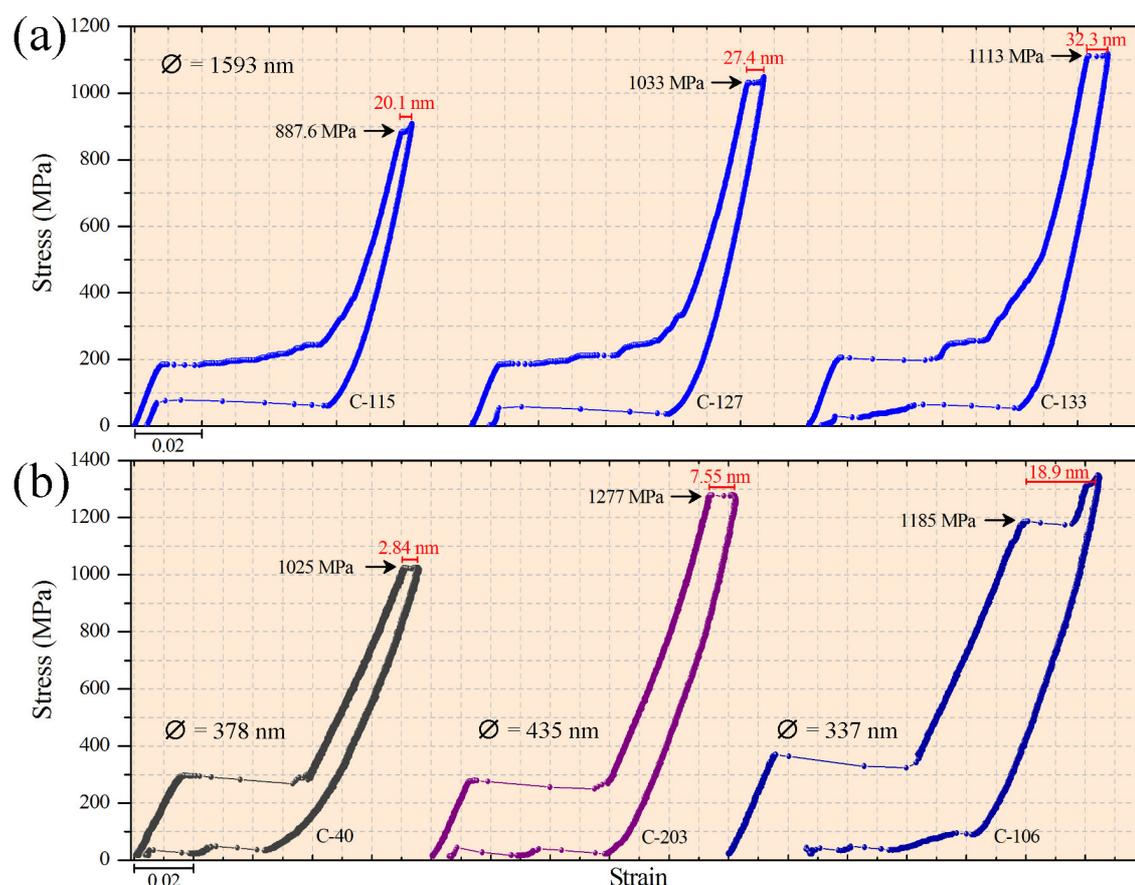


Figura 5.40 Ciclos superelásticos con amplitud hasta deformación plástica para cuatro pilares de diferente diámetro. (a) 1593 nm, (b), 378 nm, 435, y 337 nm.

En la Figura 5.40 (a) se muestran tres ciclos para un mismo pilar ($d_t=1.6 \mu\text{m}$). En este caso se observa nuevamente que la introducción de una ligera deformación plástica no suprime ni altera de forma significativa el comportamiento superelástico durante los ciclos de nano-compresión subsiguientes. Para este pilar, la primera señal de deformación plástica (*pop-in*) se observa a ~ 890 MPa. En la Figura 5.40 (b) se exponen tres ciclos que corresponden a tres diferentes pilares con diámetros inferiores a 500 nm. De esta figura se debe destacar que en estos pilares la primera señal de deformación plástica (*pop-in*) se da por encima de 1 GPa. Para poder explicar porque la deformación plástica en pilares micrométricos ($>1 \mu\text{m}$) se alcanza a tensiones más bajas que en los pilares de menor diámetro (< 500 nm) es necesario recordar que los ensayos de nano-compresión se realizaron por medio de un indentador esfero-cónico de $2 \mu\text{m}$ de radio. Esta condición geométrica del indentador lleva a que la carga mecánica sea transmitida sobre la corona de los pilares por medio de un frente convexo. Para los pilares de menor diámetro (< 500 nm) este frente de carga es prácticamente plano, lo cual significa una distribución de carga en su corona más homogénea. En el caso de los pilares de mayor diámetro ($> 1 \mu\text{m}$) este frente de carga representa una ligera concentración de tensión en la parte central del área de la corona, con lo cual, se hace relativamente más fácil introducir una ligera deformación plástica en el entorno de la huella ya existente creada durante el primer ciclado de pre-ajuste (ver Figura 5.21) estos pilares. En cambio, en los pilares con diámetros inferiores a 900 nm, aunque no se aprecia huella en la corona, cabe pensar que el pequeño *pop-in* observado corresponde a un ligero aplastamiento de la superficie superior del pilar (corona), ya que no se ha observado en el SEM ninguna evidencia de deformación en la superficie lateral de estos pilares.

Como observación final de este estudio de la superelasticidad en función de la amplitud de deformación se destaca la situación expuesta en la Figura 5.41. En esta figura se presenta la estabilización mecánica de fase martensita como consecuencia de una alta tensión mecánica (~ 1.2 GPa) aplicada sobre un pilar de diámetro efectivo $d_t=553$ nm. En la Figura 5.41 (a) se presenta la respuesta superelástica del ciclo C-200 de este pilar a una tensión mecánica cercana a los 320 MPa. En la Figura 5.41 (b) se presenta una secuencia de tres ciclos continuos donde se puede observa que la alta tensión mecánica (~ 1.2 GPa) induce la estabilización de la fase martensita, dando origen a una respuesta pseudoelástica tipo efecto goma para el ciclo C-209. Después de

este ensayo a alta carga, se ejecutaron nuevamente ciclos de nano-compresión a baja carga (~ 320 MPa), tal y como se puede ver en la secuencia de tres ciclos de la gráfica de la Figura 5.41 (c). De esta última gráfica se debe destacar que la respuesta superelástica se recupera *in situ* bajo una sucesión de ciclos de nano-compresión. Nótese que el primer ciclo (C-211) de esta serie de ensayos aún exhibe una respuesta pseudoelástica tipo efecto goma, pero en el ciclo inmediatamente siguiente el pilar retorna a su condición inicial (fase austenita), lo cual genera un desplazamiento del indentador que en la gráfica se interpreta como un desplazamiento hacia el componente negativo del eje horizontal (strain). Otra característica que se debe destacar de esta figura tiene que ver con el factor de pérdidas η . Nótese que este parámetro disminuye en aproximadamente el 36 % cuando la tensión máxima pasa de 320 MPa a 1200 MPa.

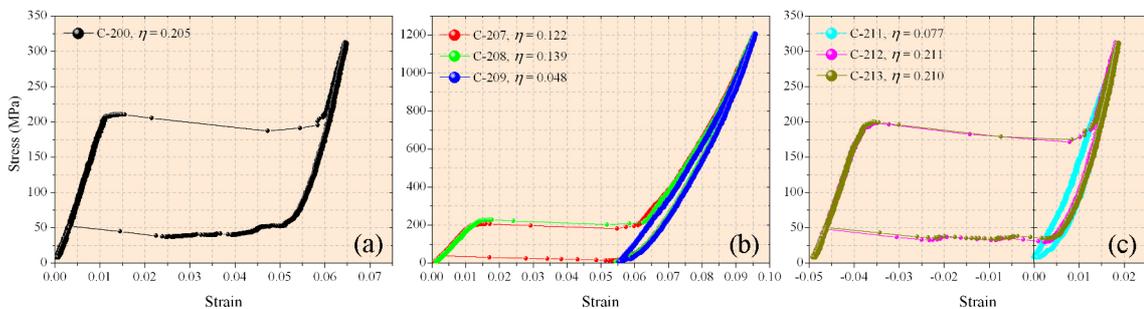


Figura 5.41 Estabilización mecánica de la fase martensita como consecuencia de un incremento importante de la tensión mecánica sobre un pilar de 553 nm de diámetro. (a) Ciclo superelástico a baja tensión (~ 320 MPa), (b) estabilización mecánica de la fase martensita (efecto goma) por incremento significativo de la tensión (~ 1200 MPa), (c) recuperación del comportamiento superelástico durante el ciclado del efecto goma a baja tensión (~ 320 MPa).

5.5 Ensayos *in situ*-SEM

En el marco de este trabajo de investigación se realizaron ensayos mecánicos *in situ*-SEM sobre pilares de sección circular y de sección cuadrada. Estos ensayos constituyen una primera aproximación al desarrollo de posteriores estudios de caracterización *in situ*, encaminados a desvelar los procesos y mecanismos que ocurren a escala micro- y nano-métrica con relación a la transformación martensítica en la aleación de Cu-Al-Ni, al tiempo que se obtiene información valiosa para la ingeniería de MEMS u otros posibles desarrollos tecnológicos. En este sentido, los resultados que se presentan a continuación son en su gran mayoría de carácter cualitativo, a excepción del primer ensayo de nano compresión sobre un pilar de sección circular [257], cuya tensión crítica de transformación fue utilizada en el estudio del efecto del tamaño (ver Figura 5.14). En la Figura 5.42 se presenta una imagen de captura de pantalla que

corresponde al final de un ensayo de nano-compresión *in situ*-SEM. A la izquierda de esta figura se presenta la respuesta superelástica del pilar, y a la derecha una micrografía de SEM del pilar y la punta de diamante. La imagen de SEM en este caso se toma en el modo video, por lo que presenta una menor definición. Se debe recordar que, a diferencia de la punta esfero-cónica utilizada en los anteriores ensayos (realizados en el nanoindentador TI-950), la punta utilizada en estos ensayos de nano-compresión *in situ*-SEM es plana, con un diámetro de 1 μm .

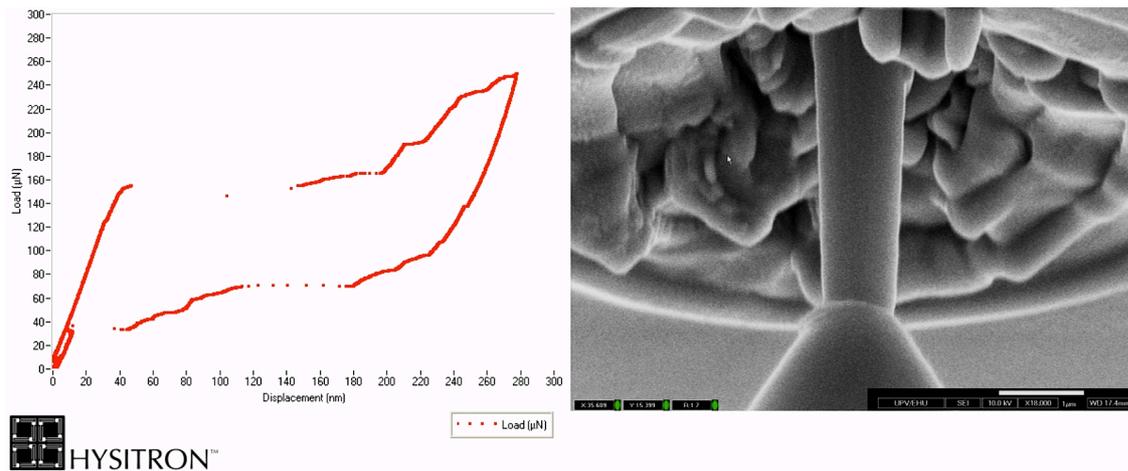


Figura 5.42 Ensayo de nano-compresión *in situ*-SEM de un pilar de sección circular con diámetro efectivo $d_i = 838$ nm. (Izquierda) Respuesta superelástica. (Derecha) Micrografía de SEM del pilar y la punta.

En la Figura 5.43 se presentan dos micrografías de SEM tomadas en estado de carga mecánica estacionaria para poder usar una barrido electrónico más lento (mayor definición) durante el ensayo de nano-compresión.

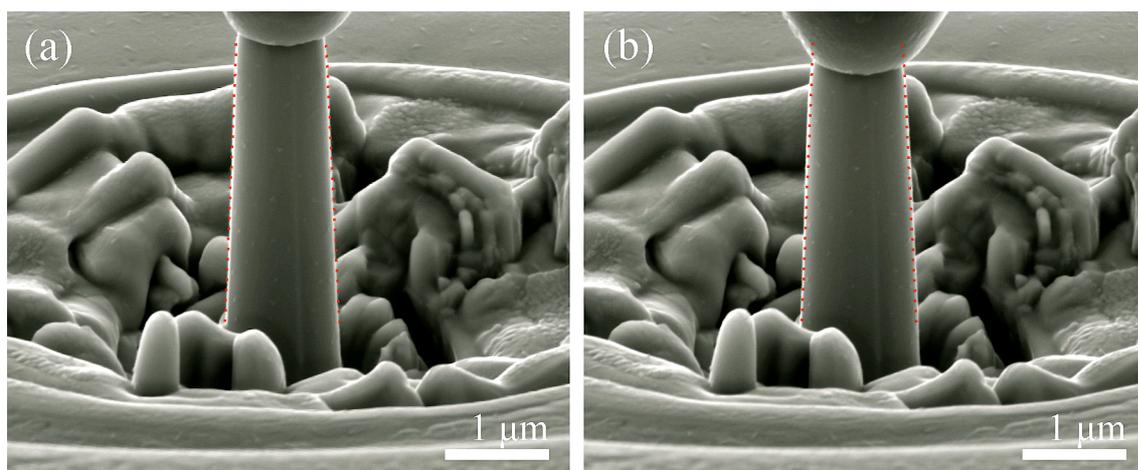


Figura 5.43 Imágenes de SEM tomadas durante un ensayo de nano-compresión sobre un pilar de sección circular. (a) contacto punta-pilar antes de aplicar la carga (b) contacto punto-pilar durante la carga máxima. En ambas micrografías los puntos rojos corresponden a la delimitación de la silueta del pilar bajo condición libre de tensión mecánica externa. En la micrografía (b) se observa como la silueta del pilar desborda ligeramente la delimitación de los puntos rojos cuando la carga máxima es aplicada.

La Figura 5.43 (a) corresponde a la condición de contacto punta-pilar sin carga mecánica, y la Figura 5.43 (b) corresponde a la condición punta-pilar bajo carga mecánica máxima (250 μN). La silueta del pilar en condición de ausencia de carga mecánica se ha delimitado en ambas micrografías por medio de líneas punteadas rojas. Esta delimitación se hace para resaltar la deformación en compresión longitudinal y en expansión lateral que experimenta el pilar bajo carga la mecánica (Figura 5.43 (b)). A partir de estas imágenes podemos hacer una estimación del ensanchamiento del pilar de aproximadamente 60 nm.

Uno de los objetivos de los ensayos *in situ*-SEM es poder evidenciar los cambios microestructurales que se dan durante la transformación martensítica inducida por tensión mecánica. Desde el punto de vista experimental en un SEM, es conveniente tener una superficie plana para poder observar dichas características microestructurales que están asociadas a la red cristalina. En este sentido se tallaron pilares de sección cuadrada para los ensayos que se presentan a continuación. En la Figura 5.44 (a) y (b) se presentan imágenes de SEM tomadas durante un ensayo de nano-compresión sobre un pilar de sección cuadrada en las respectivas condiciones de contacto punta-pilar sin carga y punta-pilar bajo carga máxima (320 μN).

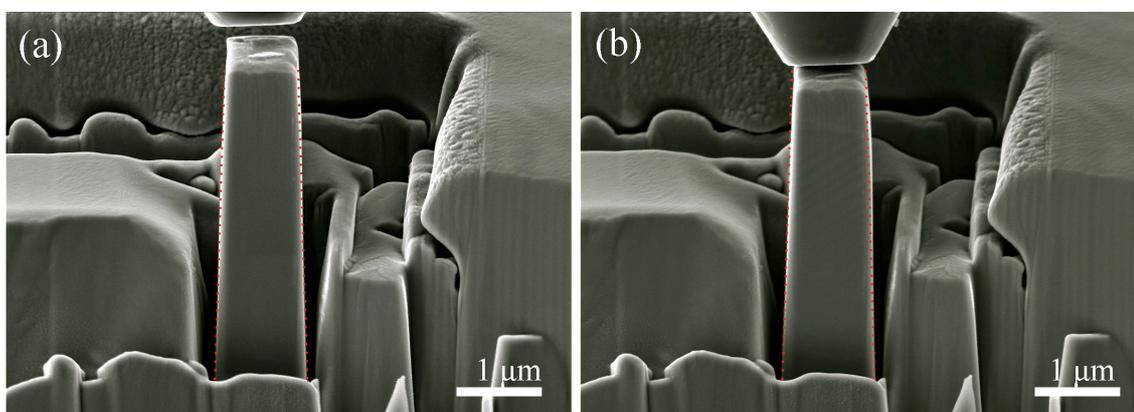


Figura 5.44 Imágenes de SEM tomadas durante un ensayo de nano-compresión sobre un pilar de sección cuadrada. (a) contacto punta-pilar antes de aplicar la carga (b) contacto punta-pilar durante la carga máxima. En ambas micrografías los puntos rojos corresponden a la delimitación de la silueta del pilar en condición libre de tensión mecánica externa. En la micrografía (b) se observa como la silueta del pilar desborda ligeramente la delimitación de los puntos rojos cuando la carga máxima es aplicada.

Igual que en el caso de los pilares de sección circular, en estas dos micrografías se ha delimitado con puntos rojos la silueta del pilar en ausencia de carga mecánica para hacer notar la deformación en compresión longitudinal y en expansión lateral. La información más relevante de este ensayo es cualitativa y proviene de la imagen del

pilar bajo carga, pues sobre su lateral frontal es posible observar la presencia de dos familias de variantes de martensita que atraviesan todo el cuerpo del pilar.

Esta característica se presenta de forma más detallada en las micrografías de la Figura 5.45, donde se señalan las dos orientaciones diferentes de las variantes (flechas sobre la izquierda) y su punto de intercepción (flecha sobre la derecha). Las tres imágenes de esta figura corresponden al mismo ensayo, solamente se cambia la configuración del contraste para revelar de forma más clara la presencia de las variantes. Desde el punto de vista cualitativo esta información es de gran utilidad para poder entender y argumentar los planteamientos expuestos en los estudios anteriores (efecto del tamaño y el ciclado), ya que es evidencia inequívoca de que las variantes de martensita pueden atravesar de forma homogénea todo el cuerpo del pilar, liberando en la superficie parte de su energía elástica, al tiempo que se promueve una posible estabilización de faltas de apilamiento en los puntos de la superficie donde estas variantes afloran. Así mismo, estos dos ensayos de nano-compresión *in situ*-SEM muestran la deformación lateral (ensanchamiento) que sufre el pilar bajo carga, la cual constituye un argumento clave para el desarrollo del modelo del efecto del tamaño sobre la tensión crítica para inducir la transformación martensítica.

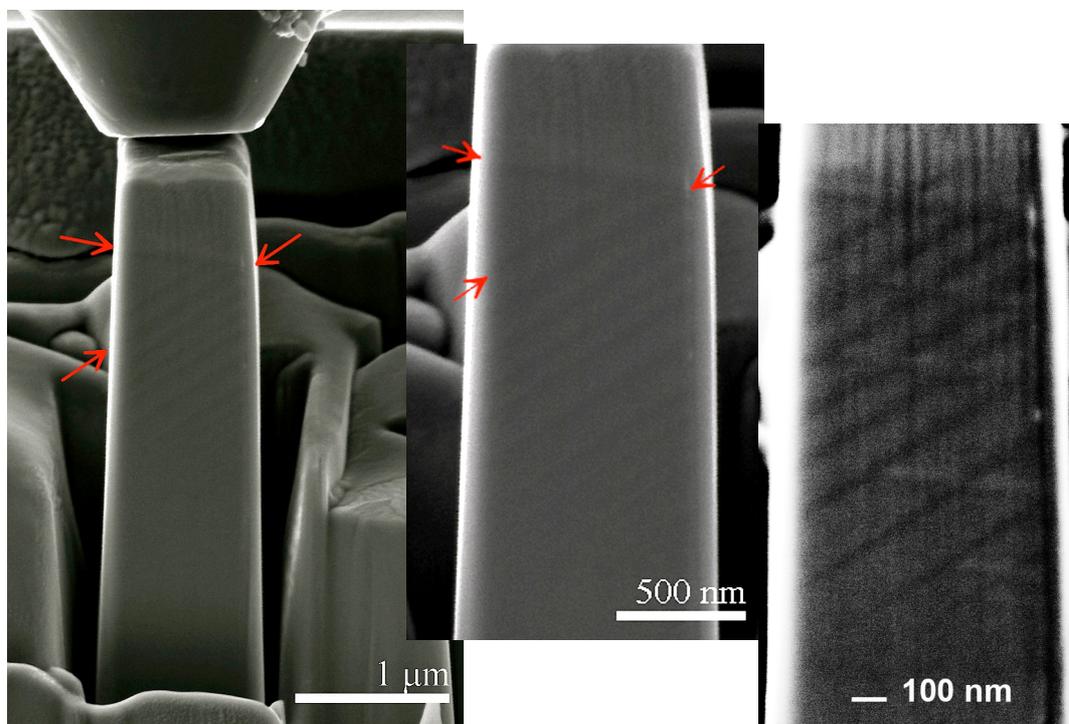


Figura 5.45 Detalle de la Figura 5.44 (b) donde se ve la presencia de dos familias de variantes de martensita que atraviesan todo el cuerpo del pilar. Las flechas rojas sobre la izquierda indican las diferentes orientaciones de las variantes y la flecha de la derecha indica el punto donde estas se interceptan. Misma imagen en diferentes contrastes.

El último ensayo mecánico *in situ*-SEM que se realizó en el marco de la presente memoria, se ejecuto sobre el anterior pilar de sección cuadrada y se resume en la imágenes de SEM de la Figura 5.46. Para este ensayo se desplazó lateralmente el pilar con relación a la punta de diamante, de manera que quedaran fuera de eje (Figura 5.46 (a)). En esta configuración, el desplazamiento uniaxial de la punta de diamante flexiona al pilar con uno de sus laterales (Figura 5.46 (b)). El desplazamiento final de la punta causo una flexión en el pilar de 31.5° fuera del eje, generando un desplazamiento de $1.3 \mu\text{m}$ (Figura 5.46 (c)). Al retirar la punta el pilar recupera completamente su posición inicial (Figura 5.46(d)). Este procedimiento se repitió tres veces con una recuperación total. En esta primera aproximación a los ensayos de flexión se observa que el desplazamiento reversible que pueden experimentar estas micro-estructuras bajo esta configuración es realmente notable, lo cual representa una característica de gran importancia para la ingeniería de los MEMS, donde estos desplazamientos pueden ser utilizados, por dar un ejemplo, en el desarrollo de micro-válvulas o micro-compuertas.

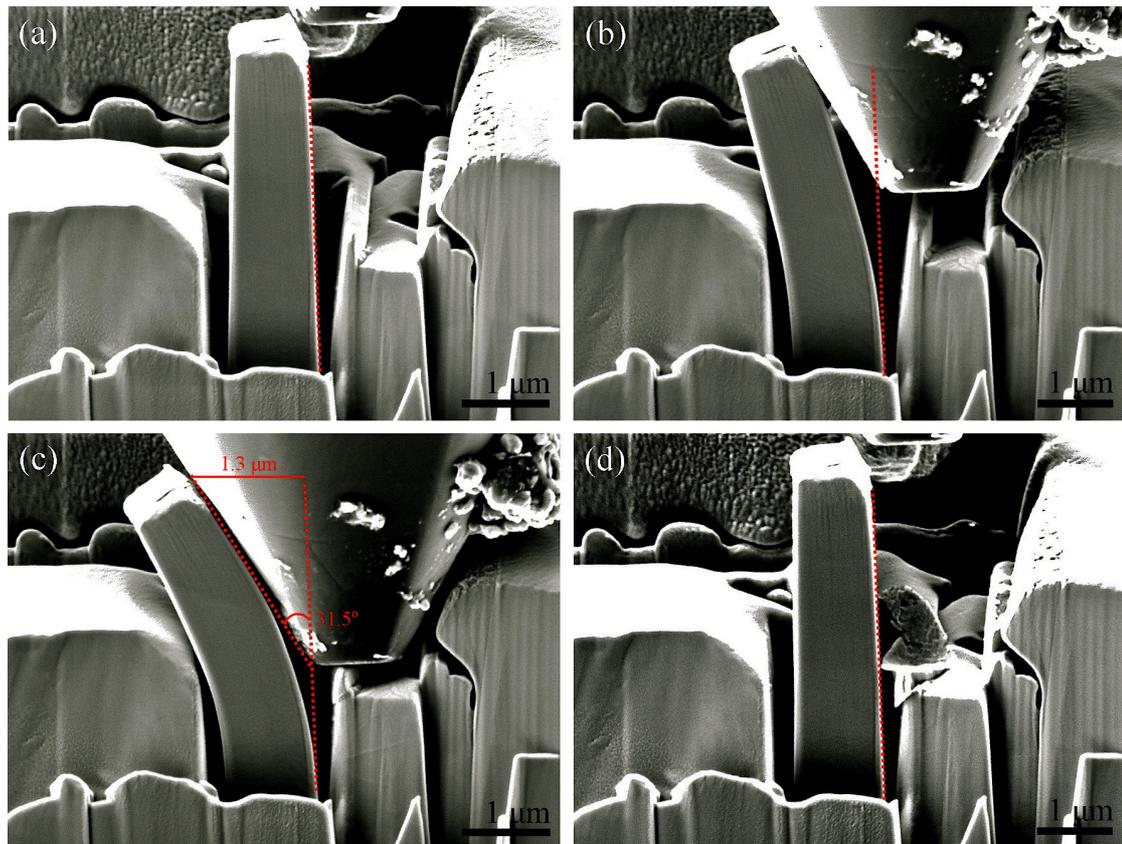


Figura 5.46 Ensayo de flexión *in situ*-SEM sobre un pilar de sección cuadrada. (a) punta y pilar fuera de eje. (b) avance uniaxial de la punta. (c) flexión final de 31.5° fuera del eje y $1.3 \mu\text{m}$ de desplazamiento lateral. (d) Recuperación total de defromación por flexion al retirar la punta.

En conclusión, los ensayos mecánicos *in situ*-SEM realizados en el marco de esta tesis permitieron evidenciar de forma directa la deformación longitudinal y transversal que sufre un pilar de diámetro sub-micrométrico durante un ensayo de nano-compresión, así como también el importante desplazamiento elástico durante un ensayo de flexión. Así mismo, también se evidenció que las variantes de martensita inducidas por medio de estos ensayos pueden cruzar de forma homogénea todo el cuerpo de estos pilares. Esta información cualitativa fue de gran utilidad en la interpretación de las medidas realizadas en los diferentes estudios, especialmente para la argumentación expuesta en el efecto del tamaño sobre la superelasticidad. Finalmente, a partir de estos ensayos, hemos explorado una nueva vía de caracterización por medio de los ensayos de flexión, donde hemos visto la posibilidad de alcanzar desplazamientos reversibles que son considerables.

5.6 Conclusiones

Se demostró experimentalmente que el tamaño, en escala de longitud, tiene un notable efecto sobre la tensión crítica σ_c necesaria para inducir la transformación martensítica (efecto superelástico) en la SMA de Cu-Al-Ni. Este efecto se hace evidente cuando el diámetro de los pilares monocristalinos de dicha SMA es inferior a 900 nm, y se manifiesta por medio de un incremento acusado de σ_c al reducir el diámetro de los pilares. Se verificó que este efecto del tamaño no se debe a artefactos generados durante el tallado de los pilares por medio del FIB; y se comprobó también que el efecto del tamaño persiste durante un ciclado de más de 100 ciclos de nano-compresión. Se presentó una interpretación física para el efecto del tamaño, que se fundamenta en la nucleación homogénea de la fase martensita, a partir de la cual se ha propuesto un modelo atomístico de carácter elástico que permite cuantificar completamente el efecto del tamaño observado.

Se estudió el efecto superelástico durante el ciclado y su reproducibilidad en el tiempo sobre un conjunto de 16 micro-pilares de sección transversal cuadrada y dimensiones semejantes. Los resultados muestran que la superelasticidad en micro-pilares monocristalinos de Cu-Al-Ni puede perdurar sin detrimento significativo durante más de 5020 ciclos de nano-compresión y con una deformación constante de aproximadamente el 7 %. Este comportamiento superelástico mostró una

reproducibilidad excepcional a lo largo de un periodo de tiempo de 42 meses (3.5 años). Se evaluó la capacidad de amortiguación mecánica del efecto superelástico por medio del factor de pérdidas η , que presentó valores superiores a 0.1, con buena reproducibilidad en el tiempo. Se midió la capacidad de trabajo por unidad de volumen que estas microestructuras monocristalinas pueden desarrollar de forma activa y/o pasiva, obteniendo valores del orden de $1 \times 10^7 \text{ J/m}^3$. Se observó un comportamiento anómalo por medio del cual la fase martensita se estabiliza mecánicamente en algunos pilares, dando lugar a un comportamiento pseudoelástico tipo efecto goma. Con relación al efecto superelástico, la capacidad de amortiguación del efecto goma, en términos del factor de pérdidas η , se ve disminuida entre un 40% y un 60%. La fiabilidad del efecto superelástico dentro del conjunto de pilares estudiado fue del 75 %.

Se estudió el efecto superelástico en función de la frecuencia (0.02 Hz – 14 Hz) en un pilar de diámetro efectivo d_i de 378 nm. Este estudio permitió observar y cuantificar el decaimiento de la tensión crítica σ_c como consecuencia del efecto elastocalórico que surge de la transformación martensítica. Se estimó el cambio de temperatura ΔT (enfriamiento) asociado al efecto elastocalórico en $13^\circ \pm 2^\circ$. Adicionalmente, se observó que la histéresis mecánica $\Delta\sigma_{His}$ se incrementa con el aumento de la frecuencia de ciclado. Los ensayos de nano-compresión en función de la amplitud de deformación permitieron observar que los pilares estudiados pueden alcanzar máximos de deformación reversible cercanos al 10 %, y soportar tensiones mecánicas de hasta 1.3 GPa sin experimentar deformación plástica. También se observó que la primera señal de deformación plástica (*pop-in* ~20 nm) se puede generar en pilares de diámetro micrométrico (~1.5 μm) a tensiones cercanas a los 900 MPa, mientras que en pilares con diámetros inferiores a los 500 nm esta deformación plástica inicial (*pop-in*) se observó dentro de un rango de tensiones de 1025 MPa y 1300 MPa. La introducción de una ligera deformación plástica (*pop-in*) no suprime ni afecta significativamente el posterior comportamiento superelástico de los pilares. El estudio de la superelasticidad en función de la amplitud de deformación también permitió observar que la fase martensita se puede estabilizar mecánicamente aplicando tensiones mecánicas elevadas (~1.2 GPa).

Se realizaron ensayos mecánicos *in situ*-SEM que permitieron evidenciar de forma directa la deformación longitudinal y transversal que sufre un pilar de diámetro sub-micrométrico durante un ensayo de nano-compresión, así como también la importante deformación elástica que se da durante un ensayo de flexión. También se evidenció que las variantes de martensita inducidas por medio de estos ensayos pueden cruzar de forma homogénea todo el cuerpo de estos pilares. Finalmente, a partir de estos ensayos, hemos explorado una nueva vía de caracterización por medio de los ensayos de flexión, donde hemos visto la posibilidad de alcanzar desplazamientos reversibles que son considerables

Conclusiones Generales

Se fabricaron películas delgadas ($\sim 1 \mu\text{m}$) de la SMA de Cu-Al-Ni a partir del aleado en estado sólido de multicapas elementales depositadas mediante la técnica de evaporación por bombardeo electrónico (*e-beam evaporation*), concluyendo que:

- ❖ El sustrato de Si/Si₃N₄ es adecuado para la fabricación de películas de la SMA de Cu-Al-Ni, ya que es estable durante el proceso de aleado en estado sólido de las multicapas. Por el contrario, el sustrato de Si/SiO₂ resultó no ser adecuado.
- ❖ La concentración final de las películas delgadas de la SMA de Cu-Al-Ni se puede ajustar de forma precisa por medio del control del espesor de las diferentes capas elementales.
- ❖ La microestructura de las películas delgadas se caracterizó por la presencia de granos en configuración columnar (granos planos), con una microestructura interna de variantes de martensita.
- ❖ Se determinó la presencia de la fase martensita β_3' por medio de técnicas de difracción de electrones (EBSD y TEM).
- ❖ La transformación de fase inversa ($\beta_3' \rightarrow \beta_3$) observada mediante calentamiento *in situ*-TEM tuvo lugar dentro de un rango de temperatura de 230 °C – 260 °C.
- ❖ El sobrecalentamiento ($> 280 \text{ °C}$) de la fase β_3' durante el calentamiento *in situ*-TEM condujo a la descomposición eutécticoide de esta fase, observándose esto por medio de la formación y crecimiento de dos tipos de precipitados que se ubicaron preferencialmente en las fronteras de grano y puntos triples. Precipitados ricos en Cu-Al que se identificaron mediante difracción de electrones como fase α , y otros de menor tamaño que corresponderían, según los mapas cuantitativos de EDX en modo STEM, al compuesto intermetálico NiAl.

La metodología experimental desarrollada y los resultados obtenidos en el marco del estudio de las películas delgadas es referente, y en este sentido, la técnica de *e-beam evaporation* se muestra como una técnica de fabricación viable para la obtención de películas de la SMA de Cu-Al-Ni.

La técnica de nanoindentación instrumentada es una técnica de caracterización mecánica de alta precisión y sensibilidad que permite realizar ensayos de nano-compresión a escala nanométrica sobre micro- y nano-pilares tallados por FIB. Esta metodología resultó ser de gran utilidad para observar y estudiar el comportamiento del efecto superelástico en la SMA de Cu-Al-Ni, permitiendo llegar a las siguientes conclusiones:

- ❖ Se demostró experimentalmente que hay un notable efecto de tamaño sobre la tensión crítica σ_c necesaria para inducir la transformación martensítica (efecto superelástico). Este efecto se manifiesta por medio de un incremento acusado de σ_c al reducir el diámetro de los pilares monocristalinos de dicha SMA por debajo de 900 nm, y sigue un crecimiento potencial de exponente $n = -2$. Se confirmó que la situación de que, “cuanto más pequeño, más fuerte” (*smaller is stronger*), vista inicialmente en plasticidad de metales, también es válida para la tensión crítica en la superelasticidad.
- ❖ Se ha elaborado una interpretación física para el efecto del tamaño sobre la superelasticidad que se fundamenta en la nucleación homogénea de la fase martensita. Para ello se ha propuesto un modelo atomístico de carácter elástico que permite cuantificar completamente el efecto del tamaño observado.
- ❖ El efecto superelástico es reproducible durante el ciclado y durante el tiempo. Los resultados muestran que la superelasticidad en micro-pilares monocristalinos de Cu-Al-Ni puede perdurar sin detrimento significativo por más de 5000 ciclos de nano-compresión a una deformación constante de aproximadamente el 7 %. Este comportamiento superelástico fue reproducible a lo largo de un periodo de tiempo de 42 meses (3.5 años).
- ❖ Se evaluó la capacidad de amortiguación mecánica del efecto superelástico por medio del factor de pérdidas η , presentando valores superiores 0.1 durante el estudio del ciclado y la reproducibilidad en el tiempo.
- ❖ Se observó un comportamiento anómalo por medio del cual la fase martensita se estabiliza mecánicamente bajo los ensayos de nano-compresión, dando lugar a un comportamiento pseudoelástico tipo efecto goma. Dicha estabilización se revierte fácilmente por medio de un estímulo térmico (calentamiento).

- ❖ Se estudió el efecto superelástico en función de la frecuencia del ciclado. Este estudio permitió observar y cuantificar el decaimiento de la tensión crítica σ_c como consecuencia del efecto elastocalórico que surge de la transformación martensítica. Se estimó el cambio de temperatura ΔT (enfriamiento) asociado al efecto elastocalórico en $13^\circ \pm 2^\circ$. Adicionalmente, se observó que la histéresis mecánica $\Delta\sigma_{His}$ se incrementa con el aumento de la frecuencia de ciclado.
- ❖ Los ensayos de nano-compresión en función de la amplitud de deformación permitieron observar que los pilares monocristalinos de la SMA de Cu-Al-Ni pueden alcanzar máximos de deformación reversible cercanos al 10 %, y soportar tensiones mecánicas de hasta 1.3 GPa sin experimentar deformación plástica.
- ❖ Durante los ensayos en amplitud de deformación, la primera señal de deformación plástica (*pop-in*) se observó a tensiones cercanas a los 900 MPa en pilares de diámetro micrométrico ($\sim 1.5 \mu\text{m}$), y en el rango de tensiones de 1000 – 1300 MPa para pilares con diámetros inferiores a los 500 nm. La introducción de una ligera deformación plástica (*pop-in*) durante un aumento de carga mecánica no suprime ni afecta significativamente al comportamiento superelástico.
- ❖ Se realizaron ensayos mecánicos *in situ*-SEM que permitieron evidenciar de forma directa la deformación longitudinal y transversal que sufre un pilar de diámetro sub-micrométrico durante un ensayo de nano-compresión, así como también el importante desplazamiento elástico que se produce durante un ensayo de flexión ($> 1 \mu\text{m}$). También se evidenció que las variantes de martensita inducidas por medio de los ensayos de nano-compresión pueden cruzar de forma homogénea todo el cuerpo de los pilares.

Finalmente se concluye que, desde el punto de vista de la ciencia básica, todos los resultados experimentales que se presentan en esta Tesis, junto a sus respectivas discusiones y análisis, constituyen un valioso aporte al entendimiento del comportamiento de las SMAs a escala micro- y nano-métrica. Al mismo tiempo se proporciona información que, desde el punto de vista de la ingeniería (metodologías de fabricación, y los datos de caracterización), llevar a la implementación de la SMA de Cu-Al-Ni tanto en MEMS, como en otros sistemas híbridos o compuestos.

Anexo 1. Decapado por Bombardeo Iónico

Esta técnica consiste en retirar material de la superficie de una muestra haciendo impactar partículas altamente energéticas, en este caso, iones de argón generados en un plasma. El material que se remueve revela una microestructura que depende de la naturaleza química y física de la muestra tratada (ej. peso atómico y estructura cristalina). En este proceso de decapado intervienen condiciones instrumentales como la intensidad, energía y ángulo de incidencia de los iones. Esta técnica se utilizó en el marco de ese trabajo de investigación para revelar la microestructura de las películas delgadas (Capítulo 4)

El equipo utilizado en este trabajo fue un PECS™ (*Precision Etching and Coating System*) modelo 682 de la casa comercial Gatan Inc.(Figura A-1.1), instalado en el SGIKer de microscopia electrónica y microanálisis de materiales de la UPV/EHU. Este equipo incorpora tres cañones para la generación de plasma. El cañón central es usado para la limpieza o decapado de las muestras, mientras los dos cañones laterales están dispuestos para realizar recubrimientos por medio de la pulverización catódica de cualquiera de los cuatro materiales disponibles en dos blancos duales que están dentro del equipo (blanco derecho: Grafito/Cromo; blanco izquierda Oro-Paladio/Wolframio). El sistema también incluye un sensor (balanza de cuarzo) que monitoriza el espesor de los recubrimientos, y una trampa de nitrógeno líquido que se usa para mejorar las condiciones de vacío y condensar los vapores que se puedan producir durante los procesos de decapado.

El voltaje de aceleración para la formación del plasma se puede ajustar en un rango que va desde los 1.3 keV a los 10 keV. La corriente de los iones es controlada individualmente para cada cañón por medio del flujo de gas, el cual se manipula por válvulas de aguja.

Dado ese conjunto de parámetros, al que se le suma el tiempo de ataque, fue necesario realizar una serie de ensayos para encontrar las condiciones óptimas de decapado. Dicho proceso de optimización se realizó utilizando la muestra C1NTT como muestra piloto. En este sentido, se llevaron a cabo diferentes ensayos, tomando como

punto de referencia un primer ensayo que llamamos PECS 0, cuyas condiciones se recogen en la Tabla A-1.1 junto a las de los demás ensayos realizados.



Figura A-1.1 Equipo PECS™ 682 utilizado en el decapado por bombardeo iónico de las muestras estudiadas.

Tabla A-1.1 Parámetros de los diferentes ensayos PECS realizados.

	Ángulo (°)	Corriente (mA)	Voltaje (kV)	Rotación (rpm)	Tiempo (min)
PECS 0	60	300	6	25	5
PECS 1	75	81	2.5	25	10
PECS 2	75	131	4	25	10

En la Figura A-1.2 se exponen las imágenes de SEM para la muestra piloto (C1NTT) antes del primer ataque (Figura A-1.2 (a) y (c)) y después de este (Figura A-1.2 (b) y (d)). Las imágenes (a) y (b) fueron adquiridas por medio de la señal de los electrones secundarios (SE), mientras que las imágenes (c) y (d) a partir de la señal de los electrones retrodispersados (BSE, COMPO). Se utilizaron las dos señales con el objetivo de hacer un seguimiento observando la imagen topográfica (SEI) y el contraste dado por la orientación cristalográfica (COMPO).

En las micrografías tomadas antes del ataque, Figura A-1.2 (a) y (c), se pueden observar las rayas que deja el pulido mecánico acabado con alúmina de 0.05 μm . Estas rayas, que son de algunas decenas de nanómetros de grosor en superficie, son

consecuencia de una deformación plástica superficial que impide observar la microestructura característica de nuestra muestra, por lo que es necesario remover dicha capa deformada por medio del decapado iónico.

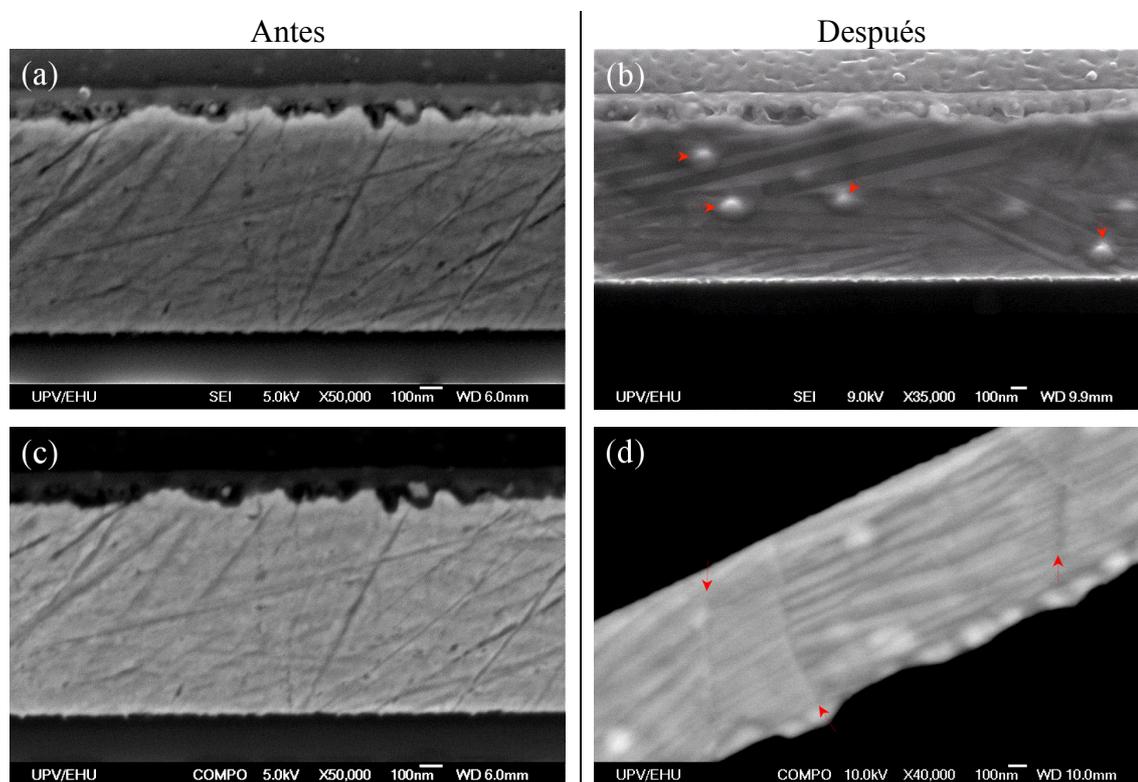


Figura A-1.2 Micrografías de SEM para la muestra piloto antes del tratamiento PECS 0 ((a) y (c)) y después de éste decapado ((b) y (d)). Las fotos (a) y (b) corresponden a imágenes del detector SE, y las (c) y (d) al detector BSE (COMPO).

Las micrografías tomadas después del ataque PECS 0 muestran que el tratamiento de decapado por bombardeo iónico efectivamente remueve el material de la superficie, eliminando las rayas del pulido mecánico y dejando expuesta la microestructura del material, que en este caso, muestra la presencia de variantes de martensita y fronteras de grano tanto en la imagen SE como en la BSE.

A partir de la micrografía SE (Figura A-1.2 (b)) se puede entender que el decapado es un proceso de ataque preferencial, ya que genera una topografía asociada a la orientación de las variantes de martensita. En la micrografía COMPO (Figura A-1.2 (c)) se contrasta la diferencia en orientación cristalina de las variantes y se revelan las fronteras de grano (flechas rojas).

Después del proceso PECS 0 también se hacen evidentes unas estructuras circulares con apariencia de gota en ambas micrografías, SE y COMPO (Figura A-1.2 (b) y (d)). Estas estructuras, que se indican sobre la micrografía de la Figura A-1.2 (b)

por medio de flechas rojas, son artefactos que surgen del proceso de decapado. La presencia de estos artefactos esta asociada a la redeposición de material como consecuencia de un ataque relativamente agresivo.

Bajo dicha hipótesis, se decidió aumentar el ángulo de la muestra con relación al cañón del plasma, así como también disminuir la corriente y el voltaje del ataque. En este sentido, la muestra se pulió nuevamente (Figura A-1.3 (a)) para ser sometida al proceso de decapado PECS 1 (ver Tabla A-1.1). Después de este tratamiento la muestra se observó al SEM, notándose que en esta ocasión el ataque fue menos pronunciado y las estructuras de redeposición no estaban, tal como se puede ver en la Figura A-1.3 (b). Este ataque se realizó durante 10 minutos, y en vista de que aún no se revelaban las variantes de martensita, y que todavía se notaban ligeramente las rayas del pulido mecánico, se realizaron otros 10 minutos de ataque bajo las mismas condiciones del PECS 1. Después de los últimos 10 minutos de ataque las variantes de martensita ya se hacen visibles, pero persisten algunas leves marcas del pulido, tal como se puede ver en la Figura A-1.3 (c). La Figura A-1.3 expone las micrografías tomadas durante las diferentes etapas del decapado bajo las condiciones del proceso PECS 1.

En vista de que las condiciones del ataque PECS 1 eran muy moderadas y demandaban mucho tiempo para obtener resultados favorables, se decidió potenciar el ataque aumentando el voltaje y la corriente. Este nuevo ataque se llamó PECS 2 (ver Tabla A-1.1). En la Figura A-1.4 se muestran los resultados obtenidos con este nuevo ataque. Se puede apreciar que las marcas del pulido mecánico han desaparecido completamente y la microestructura del material se observa mediante el detector de electrones secundarios (imagen SEI Figura A-1.4 (b)) y su contraste cristalino (imagen COMPO Figura A-1.4 (a) y (c)), exponiendo características microestructurales propias del material, tal como lo son las variantes de martensita y las fronteras de grano que son evidentes en las tres micrografías de la Figura A-1.4.

En vista de los resultados obtenidos después del proceso de decapado por bombardeo iónico bajo las condiciones PECS 2 (Figuras A-1.4 (a), (b) y (c)), se decidió adoptar este procedimiento como el proceso óptimo para este sistema material en particular.

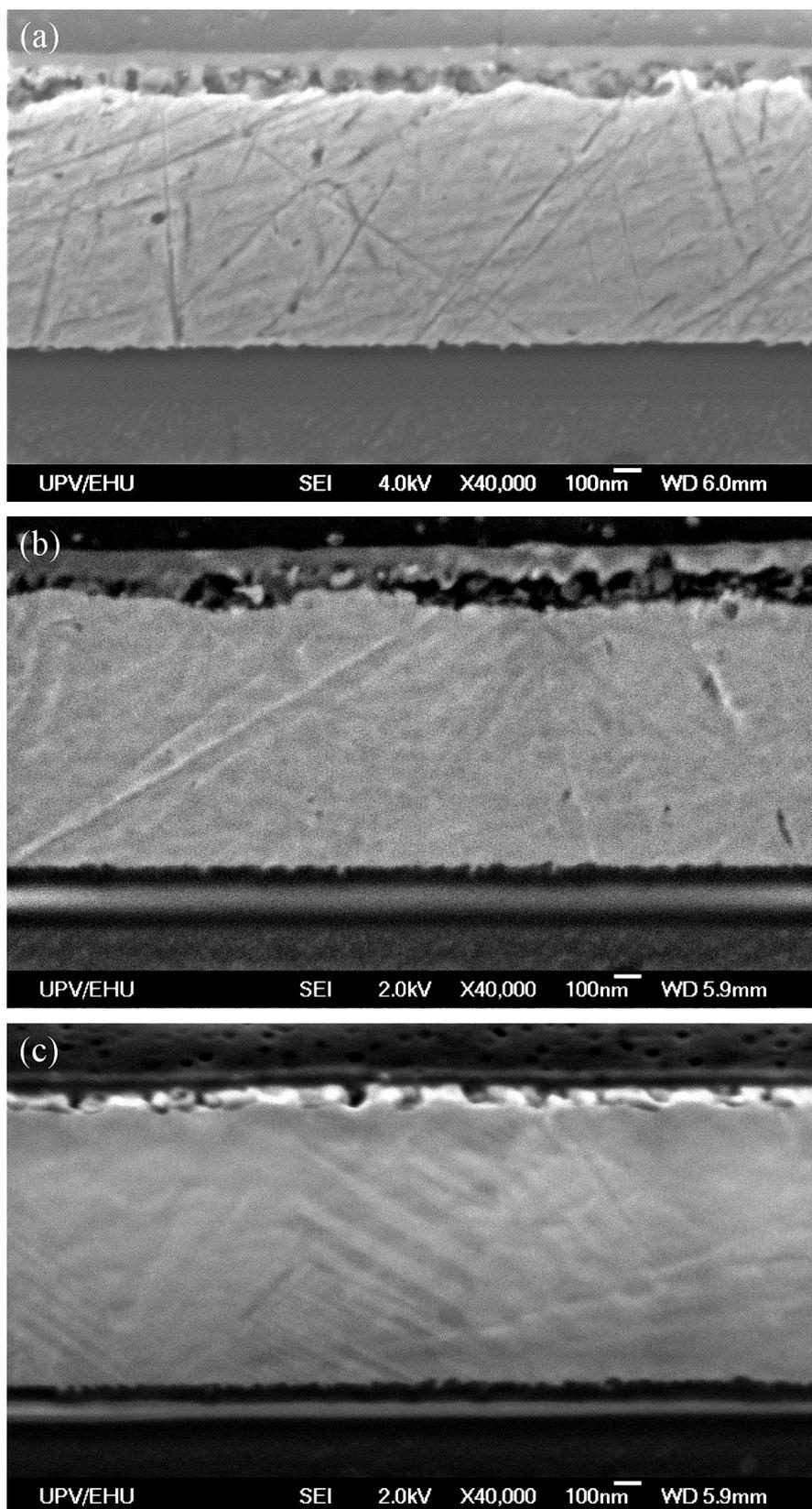


Figura A-1.3 Secuencia del ataque PECS 1 en dos etapas. (a) superficie inicial, muestra pulida mecánicamente antes del decapado ionico. (b) Después de la primera etapa PECS 1. (c) Después de la segunda etapa PECS 1.

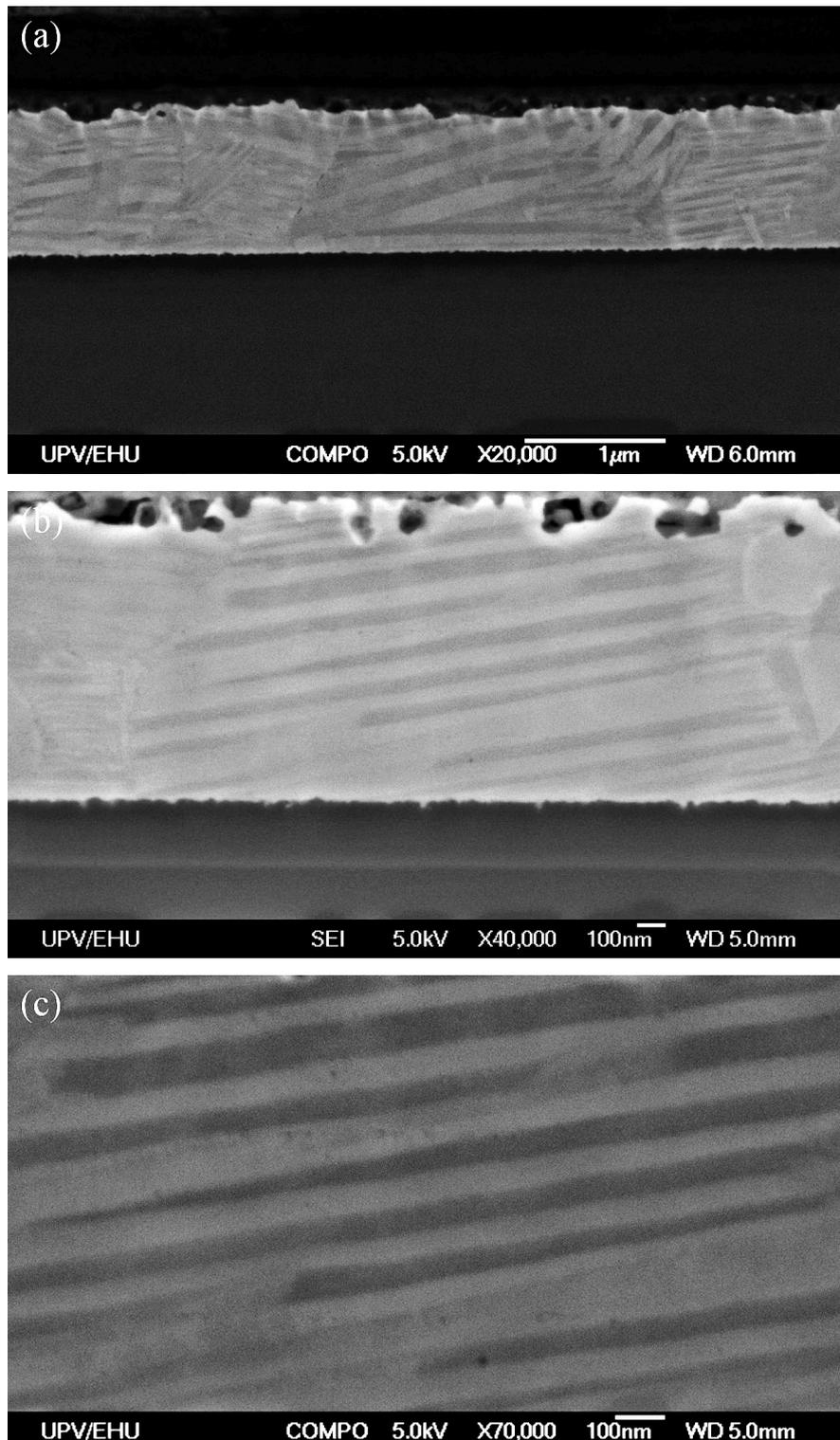


Figura A-1.4 Micrografías de la muestra C1NTT después del ataque PECS 2. En las tres micrografías se hace evidente la microestructura de variantes de martensita dentro de los granos (a) imagen COMPO, (b) imagen SE, (c) imagen COMPO.

Anexo 2. Análisis de una posible influencia del tallado por FIB sobre la tensión crítica

Un estudio riguroso del efecto que tiene el tamaño sobre la tensión crítica σ_c requiere de un análisis donde se evalué la posible influencia que puedan tener otros factores sobre dicho parámetro de interés (σ_c). Como ya se mencionó anteriormente en el capítulo de revisión bibliográfica (Capítulo 2), diversos estudios han considerado la potencial influencia que pueden tener los daños colaterales que están asociados al proceso de tallado por FIB, a saber, la deformación superficial de la red cristalina del pilar, y la contaminación por implantación de Ga^+ . En este sentido, durante el desarrollo experimental del presente trabajo de investigación se procedió con extrema cautela, considerando dichos aspectos de acuerdo al análisis que se expone a continuación.

Para revelar algún efecto secundario que pudiese estar asociado al procedimiento de fabricación de los pilares, se procedió a tallar una serie de pilares en tres centros de investigación diferentes, tal como se indica al final de la sección 3.1.2. Este procedimiento de verificación demostró que, independientemente del equipo de FIB utilizado, la tendencia del efecto del tamaño sobre la tensión crítica no se ve alterada, tal como se observó y comentó a partir de la Figura 5.14. Por consiguiente, se procedió a analizar los parámetros clave que pueden ser responsables de un posible daño o contaminación.

Estudios realizados sobre muestras monocristalinas de Cu han mostrado que en el corte o tallado de una pared por medio de FIB, bajo un voltaje de 30 kV y corrientes relativamente altas (1 nA), no se generan daños de amorfización importantes en la pared cuando el ángulo de incidencia de los iones es aproximadamente paralelo a ésta, es decir, un ángulo rasante [261]. Considerando que la muestra aquí estudiada presenta un contenido de Cu del 82 % en peso, y que las condiciones de tallado fueron de 30 kV en condición de haz rasante, y terminando el tallado de los pilares con corrientes de menor intensidad que las de la anterior referencia (7.7 pA), cabe esperar que las paredes de los pilares tallados presenten un comportamiento cercano al del estudio citado, con lo cual las paredes de los pilares no presentaran una amorfización notable en su superficie. De hecho, la amorfización superficial es una característica que puede llegar a impedir la transformación martensítica, y esta situación no se observó ni siquiera en los pilares de

menor diámetro durante un ciclado a cientos de ciclos , tal como se presenta en el siguiente anexo (Anexo 3).

En cuanto a una posible contaminación con Ga, hay tres parámetros que son claves para tener en cuenta, el ángulo de incidencia, el voltaje de aceleración, y la dosis de Ga^+ . Al respecto debemos reiterar que las paredes de los pilares aquí estudiados fueron talladas con el haz de iones en incidencia rasante para minimizar la profundidad de penetración de los iones en las paredes. Estudios de simulación computacional predicen una profundidad de penetración de los iones de Ga^+ en el Cu, a ángulo rasante, de cerca de 12 nm a 30 kV y menos que 5 nm a 5 kV [212, 219].

La concentración atómica del Ga por contaminación en las paredes laterales es proporcional a la dosis, cuyo significado denota la cantidad de partículas absorbidas por un sustrato y está medida en numero de iones por unidad de superficie [219]. La dosis es proporcional a la corriente del haz (medida en $\text{A}=\text{C/s}$), que para el caso de iones (Ga^+), es proporcional al número de iones por segundo (iones/s). Entonces la dosis también es proporcional al tiempo de tallado [212, 262], con lo cual, la concentración de Ga por contaminación es: $C_{\text{Ga}} \approx \text{dosis} \approx \text{tiempo de tallado}$. Kiener *et al.* [212] estudiaron, para diferentes condiciones de tallado y dosis, la posible contaminación que se genera durante el tallado por FIB en muestras monocristalinas de Cu [001]. Una de las conclusiones a las que llegaron fue que incluso a 30 kV, para una corriente de 50 pA y un tiempo de tallado de 1000 s, la concentración de Ga (medida con una alta precisión por medio de la técnica *Auger electron spectroscopy*) permanece por debajo del 1 % at., con un espesor de penetración inferior a los 3 nm (ver Figura 6a en [212]). Considerando estos resultados previos se ajusto la metodología experimental a desarrollar en este trabajo, con el objetivo de usar dosis inferiores. En este sentido, por ejemplo, para reducir el diámetro de un pilar de 900 nm a 600 nm (esto significa una corteza cilíndrica de 150 nm de espesor), se utilizó una corriente de 24 pA y un tiempo de pulido de 83 s, con un paso final de 27 s con 7.7 pA. Esto significa que la dosis empleada durante el tallado de los pilares estudiados en este trabajo es aproximadamente 20 veces menor que la dosis mínima indicada por Kiener *et al.* [114]. A partir de este análisis se puede concluir que en los pilares estudiados en este trabajo de investigación se puede esperar que la contaminación de Ga alcance unos nanómetros

de profundidad en las paredes, y que su concentración en porcentaje atómico no exceda el 0.1 %.

A pesar de la conclusión que se obtuvo a partir del anterior análisis, en este trabajo se realizó un experimento de verificación tallando pilares con un voltaje de 5 kV durante la reducción de los últimos 150 nm de su diámetro exterior, usando una corriente de 15 pA y un tiempo de tallado de 220 s. Bajo estas condiciones se espera una menor profundidad de penetración del Ga y una menor concentración de este elemento en los pilares. No obstante, a 5 kV el haz de iones presentan un mayor ensanchamiento que a 30 kV, lo cual disminuye la precisión en su focalización, llevando a que estos pilares presenten una mayor desviación en el paralelismo de sus laterales (cerca de 7°) con relación a los de los pilares acabados a 30 kV, donde esta desviación se situó entre 2° y 4° para los pilares de menor diámetro. Esta condición da lugar un ligero incremento del error sobre la medida de la sección transversal efectiva para estos pilares, cuya determinación se realizó bajo el mismo criterio de medida descrito en el apartado 5.1.2. Los ensayos de nano-compresión evidencian que los pilares tallados a 5 kV exhiben un comportamiento superelástico similar al de los tallados a 30 kV, y que su tensión crítica sigue la tendencia de estos últimos, tal como se puede ver en la Figura 5.14. En la Figura A-3.1 se muestra una micrografía de SEM para uno de los pilares tallados a 5 kV y su respectiva respuesta superelástica durante primer ciclo de nano-compresión. Este procedimiento experimental corrobora la conclusión del párrafo anterior donde la contaminación por Ga se considera mínima y su influencia despreciable frente al efecto del tamaño sobre la tensión crítica expuesto en la Figura 5.14.

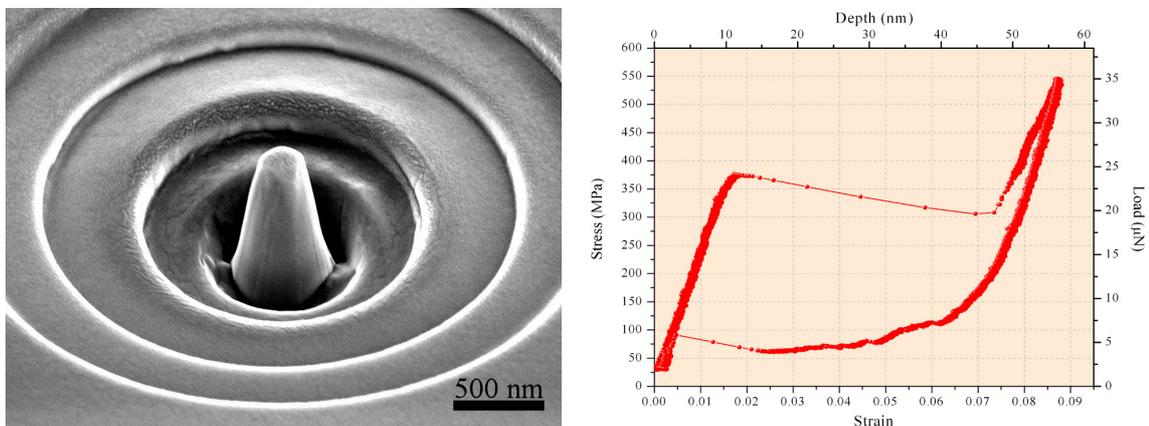


Figura A-3.1 Pilar tallado a 5 kV con su respectiva respuesta superelástica al primer ciclo de nano-compresión

La tensión crítica para inducir la transformación martensítica es un parámetro sensible a ligeros cambios de composición y concentración, por lo cual también se podría argumentar que una pequeña contaminación con Ga puede incrementar el valor de este parámetro, tal como se ha observado en el sistema Cu-Al-Be [263, 264], donde un 0.1 % en peso de Be representa una disminución en la temperatura de transformación M_s de 89 °C, con un consecuente incremento de la tensión crítica. En este sentido, y dado que la influencia del Ga sobre las temperaturas de transformación en el sistema Cu-Al-Ni-xGa no se encuentran descritas aun en la literatura, se desarrollo el siguiente estudio para cuantificar la influencia del Ga sobre estos parámetros de interés.

Se fabricó una serie de aleaciones del sistema cuaternario Cu-Al-Ni-xGa a partir de una aleación maestra de composición semejante a la del monocristal sobre el cual se tallaron los pilares. El lingote de esta aleación maestra se homogenizo y se corto en cinco trozos, de los cuales uno se conservo como muestra de referencia. Los otros cuatro trozos se utilizaron para fabricar aleaciones con una adición de Ga de 0.25, 0.5, 0.75 y 1 % en peso. Estas aleaciones se sometieron a un tratamiento térmico de 900 °C bajo atmosfera de argón durante un tiempo de 1800 s, finalizando con un temple en agua con hielo (este tratamiento fue igual al del monocristal estudiado). Posteriormente se determinaron las temperaturas de transformación de estas cinco aleaciones por medio de medidas de DSC.

En la Figura A-3.2 se muestra la gráfica de la temperatura de transformación M_s en función de la concentración de Ga en % peso. Efectivamente se observa una disminución de la temperatura M_s al aumentar la concentración de Ga. Los datos de esta gráfica se ajustaron a una relación lineal de pendiente $-45.4 \text{ K/Ga}\%_{\text{peso}}$. Ahora, teniendo en cuenta la pendiente de la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 2.2) en una aleación de Cu-Al-Ni similar a la estudiada, $d\sigma_c/dT = 2.2 \text{ MPa/K}$ [103, 104], tenemos que los resultados de este estudio predicen un incremento de la tensión crítica de aproximadamente 100 MPa por cada unidad porcentual de Ga en peso (100 MPa/1%_{peso}Ga). Si consideramos que la contaminación con Ga durante el tallado de los pilares no sobrepasa el 0.1 % atómico, según la estimación realizada anteriormente, es de esperar que esta contaminación con Ga cause una alteración no superior a los 10 MPa, magnitud que cae dentro del rango de las barrar de error de la Figura 5.14.

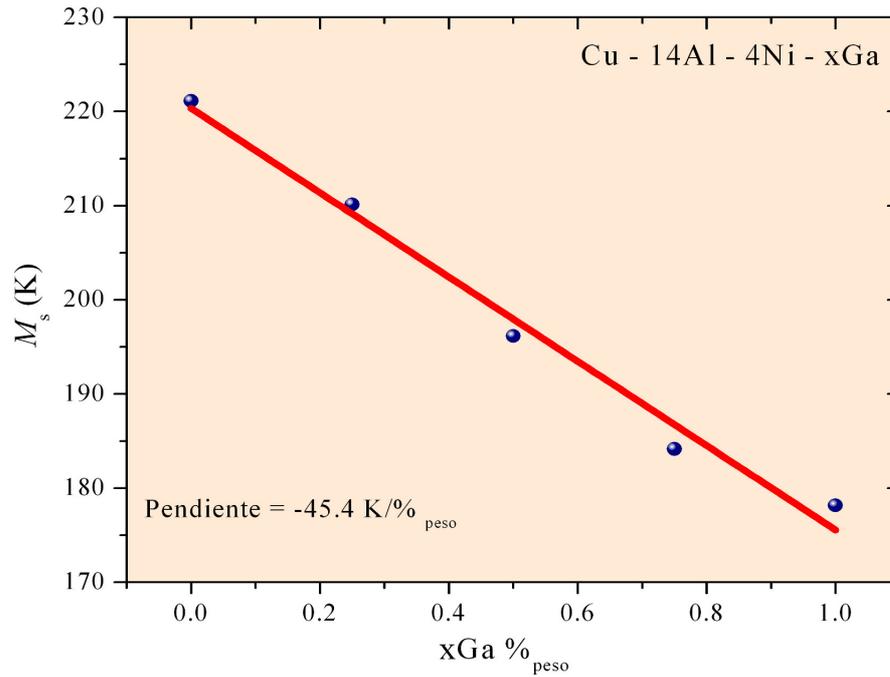


Figura A-3.2 Gráfica de la temperatura de transformación martensítica M_s en función de la concentración de Ga en porcentaje en peso para la aleación cuaternaria Cu-Al-Ni-xGa. El ajuste lineal permite obtener la constante de cambio de M_s en función de la concentración de Ga.

A partir de los análisis expuestos en este anexo se puede concluir que los posibles efectos secundarios del tallado mediante FIB (amorfización de la estructura y contaminación con Ga) no tienen una influencia significativa sobre el efecto del tamaño sobre la tensión crítica σ_c que se expone en el apartado 5.2.

Anexo 3. Ciclos superelásticos en serie hasta el Ciclo 200

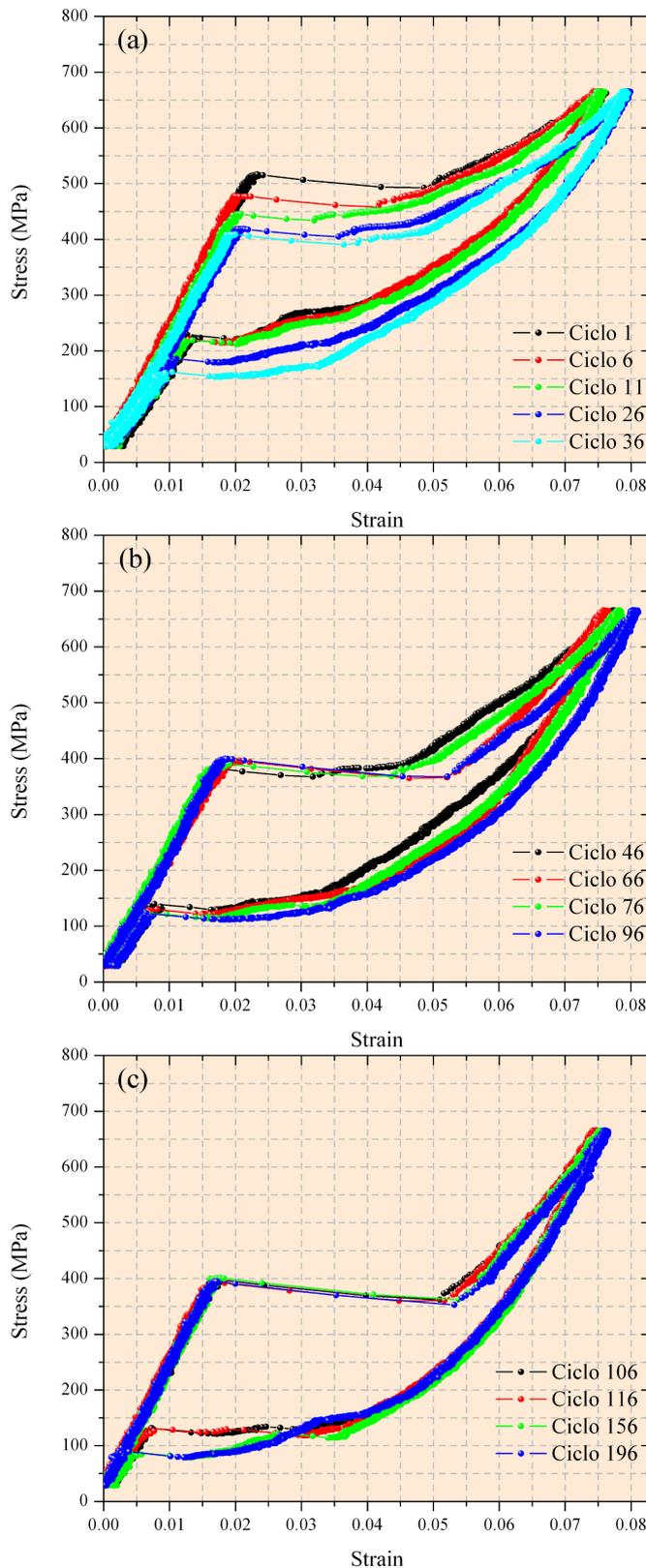


Figura A-2.1: Ejemplo de la reproducibilidad del comportamiento superelástico durante 200 ciclos de carga y descarga mecánica en un pilar de sección circular con diámetro efectivo $d_i = 293$ nm.

En cada una de las tres gráficas se indica el número del ciclo asociado a un código de colores. Estas tres series de ciclos están compuestas por el primer ciclo de la respectiva función de carga que estaba compuesta por un total de 5 ciclos. Se debe recordar que el efecto elastocalórico causa una ligera reducción de la tensión crítica de los ciclos subsiguientes al primero. Por tal motivo se extraen estos ciclos como ciclos representativos de la evolución del comportamiento superelástico durante el ciclado.

En la Figura A-2.1 (a) se observa un proceso de entrenamiento por medio del cual la tensión crítica disminuye durante el ciclado. Este comportamiento ya había sido descrito en pilares de mayor diámetro [206].

La tensión crítica σ_c evoluciona rápidamente durante los primeros 50 ciclos, alcanzando una tendencia de estabilidad se extiende hasta el ciclo 200, y sitúa a la σ_c entorno a los 400 MPa. A diferencia del caso descrito en la referencia [206], donde la σ_c en pilares de mayor diámetro cae hasta los valores observados en la muestra masiva. En ese caso, dicha situación se atribuyó a la deformación plástica que se genera en la corona de los pilares. Es de resaltar que el indentador esfero-cónico utilizado en los experimentos de este trabajo no genera huella (deformación plástica) en pilares de diámetros inferiores a 900 nm.

Referencias

- [1] R.P. Feynman: There's plenty of room at the bottom, (California Institute of Technology) *Eng. Sci.* **23**, 22–36 (1960), <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
- [2] G.E. Moore, Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics* **38** (8) 114–117 (1965)
- [3] U.S. Congress, *Office of Technology Assessment, Miniaturization Technologies, OTA-TCT-514*, Washington DC: U.S. Government Printing Office, November (1991)
- [4] B. Bhushan (ed.), *Handbook of Nano-technology*, 3rd Edition, Springer-Verlag Berlin (2010)
- [5] Z. Zhou, Z. Wang, L. Lin (ed.), *Microsystems and nanotechnology*, Chapter 16: Applications of Microelectro-Mechanical Systems, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2012)
- [6] https://www.bcgperspectives.com/content/articles/engineered_products_project_business_industry_40_future_productivity_growth_manufacturing_industries/
- [7] <http://www.forbes.com/sites/jacobmorgan/2014/05/13/simple-explanation-internet-things-that-anyone-can-understand/#4adb42668284>
- [8] [http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2015/568337/EPRS_BRI\(2015\)568337_EN.pdf](http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2015/568337/EPRS_BRI(2015)568337_EN.pdf)
- [9] http://www.yole.fr/iso_album/illus_mems_market_yole_june2016.jpg
- [10] <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-mems-market>
- [11] <https://technology.ihs.com/572629/mems-market-tracker-consumer-and-mobile-h1-2016>
- [12] http://www.yole.fr/iso_album/illus_wearableelectronics_5senses_yole_sep2015.jpg
- [13] S.M. Spearing, Materials issues in microelectromechanical systems (MEMS), *Acta Mater.* **48** 179–196 (2000)
- [14] M. Kohl, *Shape memory microactuators*, Springer-Verlag Berlin (2004)
- [15] J. Van Humbeeck, shape memory alloys: a material and a technology, *Adv. Eng. Mater.* **11** 837–850 (2001)
- [16] S. Miyazaki, Y.Q. Fu, W.M. Huang, *Thin Film Shape Memory Alloys Fundamentals and Device Applications*, Cambridge University Press (2009)
- [17] M.D. Uchic, D.M. Dimiduk, J.N. Florando, W.D. Nix, Sample dimension influence strength and crystal plasticity, *Science* **305** 986–989 (2004)

- [18] K. Otsuka, X. Ren, Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys, *Prog. Mat. Sci.* **50** 511–678 (2005)
- [19] C.P. Frick, S. Orso, E. Artz, Loss of pseudoelasticity in nickel-titanium sub-micron compression pillars, *Acta Mater.* **55** 3845–3855 (2007)
- [20] J.M. San Juan, M.L. Nó, C.A. Schuh, Superelasticity and shape memory in micro- and nano-scale pillars, *Adv. Mater.* **20** 272–278 (2008)
- [21] J.M. San Juan, M.L. Nó, C.A. Schuh, Nanoscale shape-memory alloys for ultrahigh mechanical damping, *Nat. Nanotechnol.* **4** 415–419 (2009)
- [22] V. Recarte, R.V. Pérez-Saez, E.H. Bocanegra, M.L. Nó, J. San Juan, Influence of Al and Ni concentration on the martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape memory alloys, *Metall. Mater. Trans. A* **33A** 2581–2591 (2002)
- [23] M.F. Horstemeyer, M.I. Baskes, A. Godfrey, D.A. Hughes, A large deformation atomistic study examining crystal orientation effects on the stress-strain relationship, *Int. J. Plasticity* **18** 203–229 (2002)
- [24] A. Ölander, An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys, *J. Am. Chem. Soc.* **53** 3829–3833 (1932)
- [25] A.B. Greninger, V.G. Mooradin, Strain transformation in metastable beta copper-zinc and copper-tin alloys (with discussion), *Trans. AIME* **138** 337–368 (1938)
- [26] G.V. Kurdyumov, L.G. Khandros, On the thermoelastic equilibrium on martensitic transformations, *Dokl Akad Nauk SSSR* **66(2)** 211–213 (1949)
- [27] L.C. Chang, T.A. Read, Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals the gold-cadmium beta phase, *Trans. AIME* **189(1)** 47–52 (1951)
- [28] M.W. Burkart, T.A. Read, Diffusionless phase change in the indium-thallium system, *Trans. AIME* **197(11)** 1516–1524 (1953)
- [29] E. Hornbogen, G. Wassermann, Über den Einfluss von Spannungen und das Auftreten von Umwandlungsplastizität bei der β_1 - β'' Umwandlung des Messing, *Z. Metallkd.* **47(6)** 427–433 (1956)
- [30] E. Hornbogen, A. Segmüller, G. Wassermann, Martensitische Umwandlung bei der Verformung von abgeschrecktem beta-1-Messing, *Z. Metallkd.* **48(7)** 379–384 (1957)
- [31] H. Pops, T.B. Massalski, Thermoelastic and burst-type martensites in copper-zinc beta-phase alloys, *Trans. AIME* **230(7)** 1662 (1964)
- [32] C.W. Chen, Some characteristic quantities of the martensite transformation of Cu-Al-Ni alloys, *Trans. AIME* **209**, 1202–1203 (1957)
- [33] W.J. Buehler, J.V. Gilfrich, R.C. Wiley, Effects of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi, *J. Appl. Phys.* **34** 1475–1477 (1963)

- [34] G.B. Kauffman, I. Mayo, The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications, *The Chemical Educator*, Springer-Verlag New York inc. **vol. 2** (1996)
- [35] W.J. Buehler, R.C. Wiley, *Nickel-based alloys*, US Patent N. 3,174,851 (1965)
- [36] T.W. Duerig, R. Zadno, *Engineering aspects of shape memory alloys*, (eds) T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stockel, C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., London p 370 (1990)
- [37] J.M. Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, application and opportunities, *Materials and Design* **56** 1078–1113 (2014)
- [38] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O’Handley, V.V. Kokorin, Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals, *App. Phys. Letters* **69** (13) 1966–1968 (1996)
- [39] A. Ziolkowski, *Pseudoelasticity of Shape Memory Alloys: Theory and Experimental Studies*, Butterworth Heinemann-Elsevier, Oxford UK (2015)
- [40] <http://icomat2014.com/>
- [41] *International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT-2014*, Edited by J. San Juan, A. López-Echarri, M.L. Nó, G.A. López, Materials Today: Proceedings Volume 2, Supplement 3, Pages S475-S998 (2015)
- [42] ISSN: 2199-384X (Print) 2199-3858 (Online)
- [43] K. Otsuka, C.M. Wayman (Eds.), *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge (1998)
- [44] J. Ortín, L. Delaey, Hysteresis in shape-memory alloys, *Int. J. Nonlinear Mech.* **37** 1275–1281 (2002)
- [45] J. Van Humbeeck, S. Kustov, Active and passive damping of noise and vibration through shape memory alloys: applications and mechanics, *Smart Mater. Struct.* **14** S171–S185 (2005)
- [46] ASTM International, Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis (2005)
- [47] E. Bonnot, R. Romero, L. Mañosa, E. Vives, A. Planes, Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape memory alloys, *Phys. Rev. Lett.* **100** 125901(4) (2008)
- [48] S. Quian, Y. Geng, Y. Wang, J. Ling, Y. Hwang, R. Radermacher, I. Takeuchi, J. Cui, A review of elastocaloric cooling: Materials, cycles and systems integrations, *Int. J. Refrig.* **64** 1–19 (2016)
- [49] P. Wollants, J.R. Roos, L. Delaey, Thermally and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics, *Prog. Mater. Sci.* **37** 227–288 (1993)

- [50] J. Ortin, A. Planes, Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations, *Acta Metall.* **36** (8) 1873–1889 (1988)
- [51] K. Tsuchiya, K. Tateyama, K. Sugino, K. Marukawa, Effect of aging on the rubber-like behavior in Cu-Zn-Al martensites, *Scripta Metall. Mater.* **32** No 2 259–264 (1995)
- [52] B. Graczykowski, P. Biskupski, B. Mroz, S. Mielcarek, M.L. Nó, J. San Juan, Elastic properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys studied by dynamic mechanical analysis, *Smart Mater. Struc.* **19** 015010 (2010)
- [53] C.M. Wayman, T.W. Duerig, An introduction to martensite and shape memory, *Engineering aspects of shape memory alloys*, Ed. T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel y C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., 3-20 (1990)
- [54] K. Otsuka, C.M. Wayman, Capítulo 2, Mechanism of shape memory effect and superelasticity, *Shape Memory Materials*, Ed. K. Otsuka. Y C.M. Wayman, Cambridge University Press, 27–48 (1998)
- [55] X. Moya, S. Kar-Narayan, N.D. Mathur, Caloric materials near ferroic phase transitions, *Nature* **13** 439–450 (2014)
- [56] Ll. Mañosa, A. Planes, M. Acet, Advanced materials for solid-state refrigeration, *J. Mater. Chem. A* **1** 4925–4936 (2013)
- [57] Ll. Mañosa, S. Jarque-Farnos, E. Vives, A. Planes, Large temperature and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys, *Appl. Phys. Lett.* **103** 211904 (2013)
- [58] J. Cui, Y. Wu, J. Muehlbauer, Y. Hwang, R. Radermacher, S. Fackler, M. Wuttig, I. Takeuchi, Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large ΔT using NiTi wires, *Appl. Phys. Lett.* 073904 (2012)
- [59] J. Tusek, K. Engelbrecht, D. Eriksen, S. Dall’Olio, J. Tusek, N. Pryds, A regenerative elastocaloric heat pump, *Nature Energy* **1** 16134 (2016)
- [60] J. San Juan, M. L. Nó, Damping behavior during martensitic transformation in shape memory alloys, *J. Alloy. Compd.* **355** (30) 65–71 (2003)
- [61] X. Ren, K. Otsuka, Origin of rubber-like behaviour in metal alloys, *Nature* **389** 579–582 (1997)
- [62] J. Jansen, J. Van Humbeeck, M. Chandrasekaran, N. Nwamba, L. Delaey, Stabilisation of martensite in Copper-Zinc-aluminium alloys, *J. de Physique, Colloque* **C4-43** 639 (1982)
- [63] T. Suzuki, R. Kojima, Y. Fuji and A. Nagasawa, Reverse transformation behaviour of the stabilized martensite in CuZnAl alloy, *Acta Metall.* **37** 163–168 (1989)
- [64] M. Zhu, D.Z. Yang, C.L. Jia, Nonbasal plane defects in 18R martensite and the effect of abnormal defects on thermoelastic martensitic transformation, *Metall. Trans. A* **20A** 1631–1636 (1989)

- [65] A. Abu Arab and M. Ahlers, The stabilization of martensite in CuAlZn alloys, *Acta Metall* **36** 2627–2638 (1988)
- [66] Y. Liu, D. Favier, Stabilisation of martensite due to shear deformation via variant reorientation in polycrystalline NiTi, *Acta. Mater.* **48** 3489–3499 (1993)
- [67] K. Otsuka, X. Ren, Mechanism of martensite aging effects and new aspects, *Mater. Sci. Eng. A* **A312** 201–218 (2001)
- [68] K. Otsuka, X. Ren, Mechanism of martensite aging effect, *Scripta Mater.* **50** 207–212 (2004)
- [69] S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, J. Van Humbeeck, Chemical and mechanical stabilization of martensite, *Acta Mater.* **52** 4547–4559 (2004)
- [70] L. Contardo, G. Guenin, Training and two way memory effect in Cu-Zn-Al alloy, *Acta Metall. Mater.* **38** (7) 1267–1272 (1990)
- [71] D. C. Lagoudas, *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*. Springer New York (2008)
- [72] G. Eggeler, E. Hornbogen, A. Yawny, A. Heckmann, M. Wagner, Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng. A* **378** 24–33 (2004)
- [73] S. Miyazaki, T. Imai, Y. Igo, K. Otsuka, Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys, *Metall. Trans. A* **17** 115–120 (1986)
- [74] N.B Morgan, C.M. Fried, A review of shape memory stability in NiTi alloys, *J. Phys. IV France* **11** 325–332 (2001)
- [75] H. Sehitoglu, R. Anderson, I. Karaman, K. Gall, Y. Chumlyakov, Cyclic deformation behavior of single crystal NiTi, *Mater. Sci. Eng. A* **314** 67–74 (2001)
- [76] H. Kato, T. Ozu, S. Hashimoto, S. Miura, Cyclic stress–strain response of superelastic Cu-Al-Mn alloy single crystals, *Mater. Sci. Eng. A* **264** 245–253 (1999)
- [77] C.N. Saikrishna, K.V. Ramaiah, S.K. Bhaumik, Effects of thermo-mechanical cycling on the strain response of Ni-Ti-Cu shape memory alloy wire actuator, *Mater. Sci. Eng. A* **428** 217–224 (2006)
- [78] R. Gastien, C.E. Corbellani, H. N. Álvarez Villar, M. Sade, F.C. Lovey, Pseudoelastic cycling in Cu-14.3Al-4.1Ni (wt.%) single cristal, *Mater. Sci. Eng. A* **349** 191–196 (2003)
- [79] C. Chluba, W. Ge, R. Lima de Miranda, J. Strobel, L. Kienle, E. Quandt, M. Wuttig, Ultralow-fatigue shape memory alloy films, *Science* **348** 1004–1007 (2015)
- [80] G.K. Kannarpady, A. Bhattacharyya, S. Pulnev, I. Vahhi, The effect of isothermal mechanical cycling on Cu-13.3Al-4.0Ni (wt.%) shape memory alloy single crystal wires, *J. Alloy. Compd.* **425** 112–122 (2006)

- [81] R. Delville, B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, D. Schryvers, Transmission electron microscopy investigation of dislocation slip during superelastic cycling of Ni-Ti wires, *Int. J. Plasticity* **27** 282–297 (2011)
- [82] A. Ibarra, J. San Juan, E.H. Bocanegra, M.L. Nó, Evolution of microstructure and thermomechanical properties during superelastic compression cycling in Cu-Al-Ni single crystals, *Acta Mater.* **55** 4789–4798 (2007)
- [83] T. Simon, A. Kröger, C. Somsen, A. Dlouhy, G. Eggeler, On the multiplication of dislocations in NiTi shape memory alloys, *Acta Mater.* **58** 1850–1860 (2010)
- [84] T. Ezaz, J. Wang, H. Sehitoglu, H.J. Maier, Plastic deformation of NiTi shape memory alloys, *Acta Mater.* **61** 67–78 (2013)
- [85] A. Ibarra, D. Caillard, J. San Juan, M.L. Nó, Martensite nucleation on dislocations in Cu-Al-Ni shape memory alloys, *Appl. Phys. Lett.* **90** 101907 (2007)
- [86] D.M. Norfleet, P.M. Sarosi, S. Manchiraju, M.F.X. Wagner, M.D. Uchic, P.M. Anderson, M.J. Mills, Transformation-induced plasticity during pseudoelastic deformation in Ni-Ti microcrystals, *Acta Mater.* **57** 3549–3561 (2009)
- [87] O. Benafan, R. Noebe, S.A. Padula II, D.W. Brown, S. Vogel, R. Vaidyanathan, Thermomechanical cycling of a NiTi shape memory alloy-macroscopic response and microstructural evolution, *Int. J. Plasticity* **56** 99–118 (2014)
- [88] K.C. Atli, B.E. Franco, I. Karaman, D. Gaydosh, R.D. Noebe, Influence of crystallographic compatibility on residual strain of TiNi based shape memory alloys during thermo-mechanical cycling, *Mater. Sci. Eng. A* **574** 9–16 (2013)
- [89] V. Recarte, R.B. Pérez-Saez, E.H. Bocanegra, M.L. Nó, J. San Juan, Dependence of the martensitic transformation characteristics on concentration in Cu-Al-Ni shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng. A* **A273-275** 380–384 (1999)
- [90] V. Recarte, Estudio de los Parámetros Microestructurales que Controlan la Transformación Martensítica en Aleaciones de Cu-Al-Ni con Memoria de Forma, *Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibersitatea*, (1997)
- [91] T.S. Sun, G.W. Lorimer, Microstructure and its development in Cu-Al-Ni alloys, *Metall. Trans. A* **21** 575–588 (1990)
- [92] Y.S. Sun, G.W. Lorimer, N. Ridley, Microstructure and its development in Cu-Al-Ni alloys, *Metall. Trans. A* **21A** 575–588 (1990)
- [93] J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, Determination of the next-nearest neighbour order in β phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys, *Appl. Phys. Lett.* **81** 1794–1796 (2002)
- [94] V. Recarte, O.A. Lambri, R.B. Pérez-Sáez, M.L. Nó, J. San Juan, Ordering temperatures in Cu-Al-Ni shape memory alloys, *Appl. Phys. Lett.* **70** 3513–3515 (1997)

- [95] L. Delaey, M. Chandrasekaran, Comments on “New description of long period stacking order structures of martensites in β -Phase alloys” by K.Otsuka, T.Ohba, M.Tokonami and C.M.Wayman, *Scripta Metall. Mater.* **30** 12 1605–1610 (1994)
- [96] C. Rodriguez, L.C. Brown, Transitions between stress-induced martensites in CuAlNi, *Metall. Trans. A* **7** 265–272 (1976)
- [97] V. Novák, P. Sittner, N. Záruba, Anisotropy of transformation characteristics of Cu-base shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng. A* **234-236** 414–417 (1997)
- [98] A. Ibarra, J. San Juan, E.H. Bocanegra, D. Caillard, M.L. Nó, “In-situ” and “Post-mortem” TEM study of the super-elastic effect in Cu-Al-Ni shape memory alloys, *Mat. Sci. Engin. A* **438-440** 787–790 (2006)
- [99] P. Sittner, V. Novák, Anisotropy of Cu-based shape memory alloys in tension/compression thermomechanical loads, *J. Eng. Mater-T ASME* **121** 48–55 (1999)
- [100] V. Novák, P. Sittner, J. Van Humbeeck, Martensitic transformations of Cu-Al-Ni single crystals in tensión/compression, *J. Pys. IV France* **11** 191–196 (2001)
- [101] V. Novák, J. Malimánek, N. Zárubova, Martensitic transformation in single crystals of Cu-Al-Ni induced by tensile stress, *Mater. Sci. Eng. A* **191** 193–201 (1995)
- [102] C. Rodriguez, L.C. Brown, The thermodynamics of stress-induced martensites in Cu-Al-Ni alloys, *Metall. Trans. A* **7A** 1459–1463 (1976)
- [103] C. Picornell, J. Pons, E. Cesari, Stress-temperature relationship in compression mode in Cu-Al-Ni shape memory alloys, *Mater. Trans. JIM* **45** (5) 1679–1683 (2004)
- [104] H. Horikawa, S. Ichinose, K. Morii, S. Miyazaki, K. Otsuka, Orientation dependence of $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ stress-induced martensitic transformation in a Cu-Al-Ni alloy, *Metall. Trans. A* **19A** 915–923 (1988)
- [105] S.M. Ueland, C.A. Suzuki, Superelasticity and fatigue in oligocrystalline shape memory alloy microwires, *Acta Mater.* **60** 282–292 (2012)
- [106] S.M. Ueland, Y. Chen, C.A. Schuh, Oligocrystalline shape memory alloys, *Adv. Fuct. Mater.* **22** 2094–2099 (2012)
- [107] V. Recarte, R.B. Pérez-Sáez, M.L. Nó, J. San Juan, Evolution of martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape memory alloys during low-temperature aging, *J. Mater. Res.* **14** No 7 2806–2813 (1999)
- [108] N. Suresh, U. Ramamurty, Aging response and its effect on the functional properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys, *J. Alloy. Compd.* **449** 113–118 (2008)
- [109] C. Picornell, J. Pons, E. Cesari, Stabilisation of martensite by applying compressive stress in Cu-Al-Ni single crystals, *Acta Mater.* **49** 4221–4230 (2001)

- [110] C. Picornell, J. Pons, E. Cesari, Mechanical stabilisation and anomalous behaviour of the stress-strain loops in Cu-Al-Ni single crystals, *Scripta Mater.* **54** 459–463 (2006)
- [111] P. Sittner, V. Novák, N. Zárubová, Martensitic transformations in [001] CuAlZnMn single crystals, *Acta Mater.* **46** 1265–1281 (1998)
- [112] S. Kustov, S. Golyandin, K. Sapozhnikov, E. Cesari, J. Van Humbeeck, R. De Batist, Influence of the martensite stabilization on the low-temperature non-linear anelasticity in Cu-Zn-Al shape memory alloys, *Acta Mater.* **50** 3023–3044 (2002)
- [113] S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, J. Van Humbeeck, Pinning-induced stabilization of martensite Part I. Stabilization due to static pinning of interfaces, *Acta Mater.* **52** 3075–3081 (2004)
- [114] S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, J. Van Humbeeck, Pinning-induced stabilization of martensite Part II. Kinetic stabilization in Cu-Zn-Al alloy due to pinning of moving interfaces, *Acta Mater.* **52** 3083–3096 (2004)
- [115] J.A. Walker, K.J. Gabriel, M. Mehregany, Thin-film processing of TiNi shape memory alloy, *Sensor Actuat. A* **21-A23** 243–246 (1990)
- [116] J.D. Busch, A.D. Johnson, C.H. Lee, D.A. Stevenson, Shape-memory properties in Ni-Ti sputter-deposited film, *J. Appl. Phys.* **68** 6224–6228 (1990)
- [117] F. Ciabattari, F. Fuso, E. Arimondo, Pulsed laser deposition of NiTi shape memory effect thin films, *Appl. Phys. A* **64** 623–627 (1997)
- [118] A. Camposeo, F. Fuso, M. Allegrini, E. Arimondo, A. Tuissi, Pulsed laser deposition and characterization of NiTi-based MEMS prototypes, *Appl. Phys. A* **79** 1141–1143 (2004)
- [119] K. Ikuta, M. Hayashi, T. Matsuura, H. Fujishiro, Shape memory alloys thin film fabricated by laser ablation, *IEEE Proceedings on Micro Electro Mechanical Systems, MEMS'94*, Oiso, Japan, 355–360 1994.
- [120] X.Y. Chen, Y.F. Lu, Z.M. Ren, S. Zhu, Fabrication of shape memory alloy thin films by pulsed-laser deposition, *J. Mater. Res.* **17** (2) 279–283 (2002)
- [121] D.S. Grummon, S. Nam, L. Chang, Effect of superelastically deforming NiTi surface microalloys on fatigue crack nucleation in copper, *MRS Proceedings* **246** 259–264 (1992)
- [122] M. Misina, Y. Setsuhara, S. Miyake, Ion assisted deposition of crystalline TiNi thin films by electron cyclotron resonance plasma enhanced sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 3629–3634 (1997)
- [123] E. Makino, M. Uenoyama, T. Shibata, Flash evaporation of TiNi shape memory thin film for microactuators, *Sensor Actuat. A* **71** 187–192 (1998)
- [124] F.M. Braz Fernandes, R. Martins, M.T. Nogueira, R.J.C. Silva, P. Nunes, D. Costa, I. Ferreira, R. Martins, Structural characterisation of NiTi thin film shape memory alloys, *Sensor Actuat. A* **99** 55–58 (2002)

- [125] H.Y. Noh, K.H. Lee, X.X. Cui, C.S. Choi, The composition and structure of TiNi thin film formed by electron beam evaporation, *Scripta Mater.* **43** 847–852 (2000)
- [126] T.M. Adams, S.R. Kirkpatrick, Z. Wang, A. Siahmakoun, NiTi shape memory alloy thin films deposited by co-evaporation, *Mater. Lett.* **59** 1161–1164 (2005)
- [127] A.P. Jardine, Y. Horan, H. Herman, Cavitation erosion resistance of thick film thermally sprayed Ni-Ti, *MRS Proc.* **213** 815–820 (1991)
- [128] R. Hassdorft, J. Feydt, P. Pascal, S. Thienhaus, M. Boese, T. Sterzl, B. Winzek, M. Noske, Phase formation and structural sequence of highly-oriented MBE-grown NiTiCu shape memory thin films, *Mater. Trans.* **43** 933–938 (2002)
- [129] R. L. Villart y R. J. Atmur, United State Patent 20040252005 (2004), Disponible en <http://www.freepatentsonline.com/y2004/0252005.html>.
- [130] J. Cui, S. Yong, O. Olugbenga, Y. Furuya, J. Hattrich-Simpers, R.D. James, A. Ludwig, S. Thienhaus, M. Wuttig, Z. Zhang, I. Takeuchi, Combinatorial search of thermoelastic shape-memory alloys with extremely small hysteresis width, *Nat. Mater.* **5** 286–290 (2006)
- [131] R. Zarnetta, R. Takahashi, M.L. Young, A. Savan, Y. Furuya, S. Thienhaus, B. Maaß, M. Rahim, J. Frenzel, H. Brunken, Y.S. Chu, V. Srivastava, R.D. James, I. Takeuchi, G. Eggeler, A. Ludwig. Identification of quaternary shape memory alloys with near-zero thermal hysteresis and unprecedented functional stability, *Adv. Funct. Mater.* **20** 1917–1923 (2010)
- [132] V.V. Shastry, V.D. Divya, M.A. Azeem, A. Paul, D. Dye, U. Ramamurty, Combining indentation and diffusion couple techniques for combinatorial discovery of high temperature shape memory alloys, *Acta Mater.* **61** 5735–5742 (2013)
- [133] R. Löbel, S. Thienhaus, A. Savan, A. Ludwig, Combinatorial fabrication and high-throughput characterization of a Ti-Ni-Cu shape memory thin film composition spread, *Mater. Sci. Eng. A* **481-482** 151–155 (2008)
- [134] S. Miyazaki, A. Ishida, Martensitic transformation and shape memory behavior in TiNi-base thin films, *Mater. Sci. Eng. A* **273-275** 106–133 (1999)
- [135] A. Ishida, A. Takei y S. Miyazaki, Shape memory thin film of TiNi formed by sputtering, *Thin Solid Films* **228** 210–214 (1993)
- [136] M. Bendahan, P. Canet, Jean-Luc Seguin, H. Carchano, Control composition study of sputtered Ni-Ti shape memory alloy film, *Mater. Sci. Eng. B* **34** 112–115 (1995)
- [137] A. Ohta, S. Bhansali, I. Kishimoto, A. Umeda, Novel fabrication technique of TiNi shape memory alloy film using separate Ti and Ni targets, *Sensor Actuat. A-Phys.* **86** 165–170 (2000)
- [138] K.K. Ho, K.P. Mohanchandra, G.P. Carman, Examination of the sputtering profile of NiTi under target heating conditions, *Thin Solid Films* **413** 1–7 (2002)

- [139] K.K. Ho, G.P. Carman, Sputter deposition of NiTi thin film shape memory alloys using a heated target, *Thin Solid Films* **370** 18–29 (2000)
- [140] T. Lehnert, H. Grimmer, P. Boni, M. Horisberger, R. Gotthardt, Characterization of shape-memory alloy thin films made up from sputter-deposited Ni/Ti multilayers, *Acta Mater.* **48** 4065–4071 (2000)
- [141] H. Cho, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Fabrication and characterization of Ti-Ni shape memory thin film using Ti/Ni multilayer technique, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6** 678–683 (2005)
- [142] H. Cho, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Alloying process of sputter-deposited Ti/Ni multilayer thin films, *Mater. Sci. Eng. A* **438** 699–702 (2006)
- [143] T. Grund, R. Guerre, M. Despont, M. Kohl, Transfer bonding technology for batch fabrication of SMA microactuators, *Eur. Phys. J. Special Topics* **158** 237–242 (2008)
- [144] A. Ishida, M. Sato, Ti-Ni-Cu shape memory alloy thin film formed on polyimide substrate, *Thin Solid Films* **516** 7836–7839 (2008)
- [145] M.J. Vestel, D.S. Grummon, R. Gronsky, A.P. Pisano, Effect of temperature on the devitrification kinetics of NiTi films, *Acta Mater.* **51** 5309–5318 (2003)
- [146] R.H. Wolf, A.H. Heuer, TiNi (Shape memory) films on silicon for MEMS applications, *J. Microelectromech. S.* **4** 206–212 (1995)
- [147] Q. Su, S.Z. Hua, M. Wutting, Nondestructive dynamic evaluation of thin NiTi film adhesion, *J. Adhes. Sci. Technol.* **8** 625–633 (1994)
- [148] L.S. Hung, J.W. Mayer, Interactions of four metallic compounds with Si substrates, *J. Appl. Phys.* **60** 1002–1008 (1986)
- [149] S.K. Wu, J.Z. Chen, Y.J. Wu, J.Y. Wang, M.N. Yu, F.R. Chen, J.J. Kai, Interfacial microstructures of rf-sputtered TiNi shape memory alloy thin films on (100) silicon, *Philos. Mag. A* **81** 1939–1949 (2001)
- [150] Y.Q. Fu, H.J. Du, S. Zhang, S.E. Ong, Effects of silicon nitride interlayer on phase transformation and adhesion of TiNi films, *Thin Solid Films* **476** 352–357 (2005)
- [151] Y.Q. Fu, H.J. Du, S. Zhang, Adhesion and interfacial structure of magnetron sputtered TiNi films on Si/SiO₂, *Thin Solid Films* **444** 85–90 (2003)
- [152] T. Lehnert, S. Crevoiserat, R. Gotthardt, Transformation properties and microstructure of sputter-deposited Ni-Ti shape memory alloy thin films, *J. Mater. Sci.* **37** 1523–1533 (2002)
- [153] P. Surbled, C. Clerc, B.L. Pioufle, M. Ataka, H. Fujita, Effect of the composition and thermal annealing on the transformation temperatures of sputtered TiNi shape memory alloy thin films, *Thin Solid Films* **401** 52–59 (2001)

- [154] K.R.C. Gisser, J.D. Busch, A.D. Johnson, Oriented nickel-titanium shape memory alloy films prepared by annealing during deposition, *Appl. Phys. Lett.* **61** (14) 1632–1634 (1992)
- [155] C.M. Craciunescu, J. Li, M. Wuttig, Constrained martensitic transformations in TiNiCu films, *Thin Solid Films* **434** 271–275 (2003)
- [156] W.M. Huang, Q. He, M.H. Hong, Q. Xie, Y.Q. Fu, H.J. Du, On the fabrication of NiTi shape-memory alloy micro devices using laser, Proceedings of Photonics Asia SPIE **4915** 234–240 (2002)
- [157] A. Ishida, M. Sato, Thickness effect on shape memory behavior of Ti-20.0at.%Ni thin film, *Acta Mater.* **51** 5571–5578 (2003)
- [158] Y.Q. Fu, S. Zhang, M.J. Wu, W.M. Huang, H.J. Du, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.I. Milne, On the lower thickness boundary of sputtered TiNi films for shape memory application, *Thin Solid Films* **515** 80–86 (2006)
- [159] D. Wan, K. Komvopoulos, Thickness effect on thermally induced phase transformations in sputtered titanium-nickel shape-memory films, *J. Mater. Res.* **20** 1606–1612 (2005)
- [160] A. Ishida, M. Sato, S. Miyazaki, Mechanical properties of Ti-Ni shape memory thin films formed by sputtering, *Mater. Sci. Engng. A* **273-275** 754–757 (1999)
- [161] A. Ishida, A. Takei, M. Sato, S. Miyazaki, Stress-strain curves of sputtered thin films of Ti-Ni, *Thin Solid Films* **281-282** 337–339 (1996)
- [162] Y.Q. Fu, H.J. Du, S. Gao, S. Yi, Mechanical properties of sputtered TiNiCu shape memory thin films, *Mater. Sci. Forum* **437** 37–40 (2003)
- [163] L. B. Freund, S. Suresh, Thin Film Materials: Stress, Defects Formation and Surface Evolution, Cambridge University Press (2003)
- [164] D.S. Grummon, J. Zhang, T.J. Pence, Relaxation and recovery of extrinsic stress in sputtered titanium-nickel thin films, *Mater. Sci. Eng. A* **273-275** 722–726 (1999)
- [165] D.S. Grummon, J.P. Zhang, Stress in sputtered films of near-equiatomic TiNi on (100) Si: Intrinsic and extrinsic stresses and their modification by thermally activated mechanisms, *Phys. Status Solidi* **186** 17–39 (2001)
- [166] S. Moyne, C. Poilane, K. Kitamura, S. Miyazaki, P. Delobelle, C. Lexcellent, Analysis of the thermomechanical behavior of Ti-Ni shape memory alloy thin films by bulging and nanoindentation, *Mater. Sci. Eng. A* **273-275** 727–732 (1999)
- [167] E. Makino, T. Shibata, K. Kato, Dynamic thermo-mechanical properties of evaporated TiNi shape memory thin film, *Sensor Actuat. A* **78** 163–167 (1999)
- [168] C. Craciunescu, M. Wuttig, Extraordinary damping of Ni-Ti double layer films, *Thin Solid Films* **379** 173-175 (2000)
- [169] H.J. Zhang, C.J. Qiu, Characterization and MEMS application of low temperatura TiNi(Cu) shape memory thin films, *Mater. Sci. Eng. A* **438-440** 1106–1109 (2006)

- [170] C. Bechtold, C Chluba, R. Lima de Miranda, E. Quandt, High cyclic stability of the elastocaloric effect in sputtered TiNiCu shape memory films, *Appl. Phys. Lett.* **101** 091903 (2012)
- [171] H. Ossmer, C. Chluba, S. Kauffmann-Weiss, E. Quandt, M. Kohl, TiNi-based films for elastocaloric microcooling–Fatigue life and device performance, *Appl. Phys. Lett.* **4** 064102 (2016)
- [172] T. Minemura, H. Andoh, Y. Kita, I. Ikuta, Shape memory effect and microstructures of sputter-deposited Cu-Al-Ni films, *J. Mater. Sci. Lett.* **4** 793–796 (1985)
- [173] A.C. Kneissl, K. Kutschej, X. Wu, Production and characterization of Cu-Al-Ni shape memory thin films, *J. Phys. IV France* **112** 571–574 (2003)
- [174] X. Wu, K. Kutschej, A.C. Kneissl, Deposition and heat treatment of CuAlNi shape memory thin films, *Mat.-wiss. U. Werkstofftech* **34** 484–489 (2003)
- [175] F.C. Lovey, A.M. Condó, J. Guimpel, M.J. Yacamán, Shape memory effect in thin films of a Cu-Al-Ni alloy, *Mater. Sci. Eng. A* **481-482** 426–430 (2008)
- [176] C. Espinoza Torres, A.M. Condó, N. Haberkorn, E. Zelaya, D. Schryvers, J. Guimpel, F.C. Lovey, Structures in textured Cu-Al-Ni shape memory thin films grown, *Mater. Charact.* **96** 256–262 (2014)
- [177] M.D. Uchic, D.M. Dimiduk, A methodology to investigate size scale effects in crystalline plasticity using uniaxial compression testing, *Mater. Sci. Eng. A* **400-401** 268–278 (2005)
- [178] J.R. Greer, J.Th.M. De Hosson, Plasticity in small-sized metallic systems: Intrinsic versus extrinsic size effect, *Prog. Mater. Sci.* **56** 654–724 (2011)
- [179] P.M. Derlet, R. MaaB, Universal power-law strengthening in metals?, *Scripta Mater.* **109** 19–22 (2015)
- [180] R. Dou, B. Derby, A universal scaling law for the strength of metal micropillars and nanowires, *Scripta Mater.* **61** 524–527 (2009)
- [181] T.A. Parthasarathy, S.I. Rao, D.M. Dimiduk, M.D. Uchic, D.R. Trinkle, Contribution of the size effect of yield strength from the stochastics of dislocation sources lengths in finite samples, *Scripta Mater.* **56** 313–316 (2007)
- [182] S.H. Oh, M. Legros, D. Kiener, G. Dehm, In situ observation of dislocation nucleation and escape in a submicrometre aluminium single crystal, *Nat. Mater.* **8** 95–100 (2009)
- [183] Z.W. Shan, R.K. Mishra, S. Asif, O.L. Warren, A.M. Minor, Mechanical annealing and source-limited deformation in submicrometre-diameter Ni crystals, *Nat. Mater.* **7** 115–119 (2008)
- [184] K. Bhattacharya, R.D. James, The material is the machine, *Science* **307** 53–54 (2005)

- [185] P. Krulevitch, A.P. Lee, P.B. Ramsey, J.C. Trevino, J. Hamilton, M.A. Northrup, Thin film shape memory alloy microactuators, *J. Microelectromech. Syst.* **5** 270–282 (1996)
- [186] Y. Bellouard, Shape memory alloys for microsystems: a review from a material research perspective, *Mater. Sci. Eng. A* **481** 582–589 (2008)
- [187] M. Salehi, M. Hamed, H.S. Nohouji, J. Arghavani, Mechanical properties identification and design optimization of nitinol shape memory alloy microactuators, *Smart. Mater. Struct.* **23** 025001 (2014)
- [188] A. Ahadi, Q. Sun, Stress hysteresis and temperature dependence of phase transition stress in nanostructured NiTi-Effects of grain size, *App. Phys. Lett.* **103** 021902 (2013)
- [189] T. Waitz, T. Antretter, F.D. Fischer, H.P. Karnthaler, Size effects on martensitic phase transformation in nanocrystalline NiTi shape memory alloys, *Mater. Sci. Technol.* **24** 937–940 (2008)
- [190] T. Waitz, T. Antretter, F.D. Fischer, N.K. Simha, H.P. Karnthaler, Size effects on the martensitic phase transformation of NiTi nanograins, *J. Mech. Phys. Solids* **55** 419–444 (2007)
- [191] R. Ahluwalia, S.S. Quek, D.T. Wu, Simulation of grain size effects in nanocrystalline shape memory alloys, *J. App. Phys.* **117** 244305 (2015)
- [192] A.M. Glezer, E.N. Blinova, V.A. Pozdnyakov, A.V. Shelyakov, Martensite transformation in nanoparticles and nanomaterials, *J. Nanopart. Res.* **5** 551–560 (2003)
- [193] C. Frommen, G. Wilde, H. Rosner, Wet-chemical synthesis and martensitic phase transformation of Au-Cd nanoparticles with near-equiatomic composition, *J. Alloy Compd.* **377** 232–242 (2004)
- [194] Y. Fu, C. Shearwood, Characterization of nanocrystalline TiNi powder, *Scr. Mater.* **50** 319–323 (2004)
- [195] Z. Zhang, X. Ding, J. Deng, J. Cui, J. Sun, T. Suzuki, K. Otsuka, X. Ren, Surface effects on structural phase transformations in nanosized shape memory alloys, *J. Phys. Chem. C* **117** 7895–7901 (2013)
- [196] F.R. Phillips, D. Fang, H. Zheng, D.C. Lagoudas, Phase transformation in free-standing SMA nanowires, *Acta Mater.* **59** 1871–1880 (2011)
- [197] C.P. Frick, B.G. Clark, S. Orso, P. Sonnweber-Ribic, E. Arzt, Orientation-independent pseudoelasticity in small-scale NiTi compression pillars, *Scripta Mater.* **59** 7–10 (2008)
- [198] J. Pfetzinger-Micklich, R. Ghisleni, T. Simon, C. Somsen, J. Michler, G. Eggeler, Orientation dependence of stress-induced phase transformation and dislocation plasticity in NiTi shape memory alloys on the micro scale, *Mater. Sci. Eng. A* **538** 265–271 (2012)

- [199] L. Quiao, R. Radovitzky, Investigation of the role of Ti oxide layer in the size-dependent superelasticity of NiTi pillars: Modeling and simulation, *Acta Mater.* **61** 6213–6221 (2013)
- [200] J. Ye, R.K. Mishra, A.R. Pelton, A.M. Minor, Direct observation of the NiTi martensitic phase transformation in nanoscale volumes, *Acta Mater.* **58** 490–498 (2010)
- [201] B.C. Clark, D.S. Gianola, O. Kraft, C.P. Frick, Size independent shape memory behavior of Nickel-Titanium, *Adv. Eng. Mater.* **12** 808–815 (2010)
- [202] A.Lai, Z. Du, C.L. Gan, C.A. Schuh, Shape memory and superelastic ceramics at small scales, *Science* **341** 1505–1508 (2013)
- [203] Z. Du, X.M. Zeng, Q. Liu, A. Lai, S. Amini, A. Miserez, C.A. Schuh, C.L. Gan, Size effects and shape memory properties in ZrO₂ ceramic micro- and nano-pillars, *Scripta Mater.* **101** 40–43 (2015)
- [204] N. Ozdemir, I. Karaman, N.A. Mara, Y.I. Chumlyakov, H.E. Karaca, Size effects in the superelastic response of Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ shape memory alloy pillars with a two stage martensitic transformation, *Acta Mater.* **60** 5670–5685 (2012)
- [205] J.M. San Juan, M.L. Nó, C.A. Schuh, Thermo-mechanical behavior at nano-scale and size effects in shape memory alloys, *J. Mater. Res. MRS Proceedings* **1297** (2011)
- [206] J.M. San Juan, M.L. Nó, C.A. Schuh, Superelastic cycling of Cu-Al-Ni shape memory alloy micropillars, *Acta Mater.* **60** 4093–4106 (2012)
- [207] J.M. San Juan, J.F. Gómez-Cortés, G.A. López, C. Jiao, M.L. Nó, Long-term superelastic cycling at nano-scale in Cu-Al-Ni shape memory alloy micropillars, *Appl. Phys. Lett.* **104** 011901 (2014)
- [208] J.F. Gómez-Cortés, M.L. Nó, C. Jiao, G.A. López, J. San Juan, Evaluation of the superelastic behavior at nano-scale on long-term cycling in Cu-Al-Ni micropillars array, *Mater. Today: Proceedings* **2S** S887–S890 (2014)
- [209] L. Liu, X. Ding, J. Li, T. Lookman, J. Sun, Direct observation of hierarchical nucleation of martensite and size-dependent superelasticity in shape memory alloys, *Nanoscale* **6** 2067–2072 (2014)
- [210] L. Liu, X. Ding, J. Sun S. Li, E.K.H. Salje, Breakdown of shape memory effect in bent Cu-Al-Ni nanopillars: When twin boundaries become stacking faults, *Nano Lett.* **16** 194–198 (2016)
- [211] D. Kiener, C. Motz, T. Schöberl, M. Jenko, G. Dehm, Determination of mechanical properties of copper at the micrón scale, *Adv. Eng. Mater.* **8** 1119–1125 (2006)
- [212] D. Kiener, C. Motz, M. Rester, M. Jenko, G. Dehm, FIB damage of Cu and possible consequences for miniaturized mechanical tests, *Mater Sci. Eng. A* **459** 262–272 (2007)

- [213] J.R. Greer, W.C. Oliver, W.D. Nix, Size dependence of mechanical properties of gold at the micrón scale in the absence of strain gradients, *Acta. Mater.* **53** 1821–1830 (2005)
- [214] T. Fujii, T. Kaito, Nano factory achieved by focused ion beam, *Microscopy and Microanalysis* **11** 810–811 (2005)
- [215] C.A. Volkert, A.M. Minor, Focused ion beam microscopy and micromachining, *MRS Bulletin* **32** 389–399 (2007)
- [216] I. Utke, S. Moshkalev, P. Russell, (ed.), Nanofabrication using focused ion and electron beams, Oxford Univ. Press, Oxford (2012)
- [217] <http://www.ionbeamtech.com/tech.html>
- [218] N. Yao (ed.), *Focused ion beam systems*, Cambridge Univ. Press. New York (2007)
- [219] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie (ed.), *Introduction to Focused Ion Beam: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*, Springer New York (USA) (2005)
- [220] K. Chung-Soo, A. Sung-Hoon, J. Dong-Young, Review: Developments in micro/nanoscale fabrication by focused ion beams, *Vacuum* **86** 1014–1035 (2012)
- [221] D.C. Joy, J.B. Pawley, High-resolution scanning electron microscopy. *Ultramicroscopy* **47** 80–100 (1992)
- [222] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, third Edition, New York (USA) Springer (2003)
- [223] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, second Edition, New York (USA) Springer (2003)
- [224] <http://www.gla.ac.uk/schools/ges/research/researchfacilities/isaac/services/scanningelectronmicroscopy/>
- [225] K.W. Urban. Is science prepared for atomic-resolution electron microscopy?. *Nature Materials* **8** 260–262 (2009)
- [226] D.B. Willians, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, New York (USA) (2009)
- [227] L. Reimer, H. Kohl. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, fifth edition, New York (USA) Springer (2008)
- [228] P. Schlossmacher, D.O. Klenov, B. Freitag, H.S. von Harrach, Enhanced detection sensitivity with a new windowless XEDS system for AEM based on silicon drift detector technology, *Microscopy Today* **18** 4 14–20 (2010)
- [229] C.A. Schuh, Nanoindentation studies of materials, *Materialstoday* **9** 5–9 (2006)
- [230] A.C. Fischer-Cripps. *Nanoindentation*, third edition, New York (USA) Springer (2011)

- [231] <http://bm3.unl.edu/hysitron-nanoindenter#details>.
- [232] H. Zhang, B.E. Chuster, Q. Wei, K.T. Ramesh, The design of accurate micro-compression experiments, *Scripta Mater.* **54** 181–186 (2006)
- [233] J.F. Gómez-Cortés, J. San Juan, G.A. López, M.L. Nó, Synthesis and characterization of Cu–Al–Ni shape memory alloy multilayer thin films. *Thin Solid Films* **544** 588–592 (2013)
- [234] J.F. Gómez-Cortés, J. San Juan, M.L. Nó, Microstructural characterization of Cu-Al-Ni shape memory alloys thin films by electron microscopy, *En proceso de publicación*.
- [235] J.H.E. Jeffes, Ellingham Diagrams, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (second edition) 2751–2753 (2001)
- [236] M. Hasegawa, Chapter 3.3-Ellingham Diagram, *Treatise on Process Metallurgy, Volume 1: Process Fundamentals* 507–516 (2014)
- [237] B.S. Mitchell. An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers, New Jersey (USA) John Wiley & Sons, Inc. (2004)
- [238] http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php
- [239] D. Palmer, Software versión 8.6.4 para MacOs, CrystalMaker Ltd., USA, <http://www.crystallmaker.com/index.html>
- [240] P. Stadelmann, Software JEMS, disponible en <http://cime.epfl.ch/research/jems>
- [241] M.L. Nó, A. Ibarra, D. Caillard, J. San Juan, Quantitative analysis of stress-induced martensites by in situ transmission electron microscopy superelastic tests in Cu-Al-Ni shape memory alloys, *Acta. Mater.* **58** 6181–6193 (2010)
- [242] M.L. Nó, A. Ibarra, D. Caillard, J. San Juan, Stress-induced phase transformation studied by in-situ transmission electron microscopy, ICSMA-15, *J. Of Phys: Conf. Series* **240**, 012002_1-8 (2010)
- [243] M.L. Nó, A. Ibarra, D. Caillard, J. San Juan, Quantitative analysis of stress-induced martensites by in situ transmission electron microscopy superelastic tests in Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Acta. Mater.* **58** 6181–6193 (2010).
- [244] J.A. El-Awady, M.D. Uchic, P.A. Shade, Sang-Lan Kim, S.I. Rao, D.M. Dimiduk, C. Woodward, Pre-straining effect on the power-law scaling of size-dependent strengthening in Ni single crystals, *Scripta Mater* **68** 207–210 (2013).
- [245] P.M. Derlet, R. MaaB, Universal power-law strengthening in metals?, *Scripta. Mater.* **109** 19–22 (2015).
- [246] J.R. Greer, W.D. Nix, Nanoscale gold pillars strengthened through dislocation starvation *Phys. Rev. B* **73** 245410 (2011).
- [247] G. Richter, K. Hillerich, D.S. Gianola, R. Mönig, O. Kraft, C. Volkert, Ultrahigh strength single crystalline nanowhiskers grown by physical vapor deposition, *Nano Lett.* **9** No. 8 3048–3052 (2009).

- [248] J-H. Seo, Y. Yoo, N-Y. Park, S-W. Yoon, H. Lee, S. Han, S-W. Lee, T-Y. Seong, S.-C. Lee, K.-B. Lee, P.-R. Cha, H.S. Park, B. Kim, J.-P. Ahn, Superplastic deformation of defect-free Au nanowires via coherent twin propagation, *Nano Lett.* **11** 3499–3502 (2011).
- [249] A. Sedlmayr, E. Bitzek, D.S. Gianola, G. Richter, R. Mönig, O. Kraft, Existence of two twinning-mediated plastic deformation modes in Au nanowhiskers, *Acta Mater.* **60** 3985–3993 (2012).
- [250] F. Ma, K-W. Xu, P.K. Chu, Surface-induced structural transformation in nanowires *Mat. Sci. Eng. R* **74** 173–209 (2013).
- [251] A.T. Jennings, C.R. Weinberger, Seok-Woo Lee, Z.H. Aitken, L. Mezaa, J.R. Greer, Modeling dislocation nucleation strengths in pristine metallic nanowires under experimental conditions, *Acta Mater.* **61** 2244–2259 (2013).
- [252] L.Y. Chen, Mo-rigen He, J. Shin, G. Richter, D.S. Gianola, Measuring surface dislocation nucleation in defect-scarce nanostructures, *Nature Mater.* **14** 707–713 (2015).
- [253] O. Kastner, *First principles modelling of shape memory alloys*, Springer-Verlag, Berlin (2012).
- [254] B. Graczykowski, B. Mroz, S. Mielcarek, T. Breczewski, M.L. Nó, J. San Juan, Surface acoustic waves and elastic constants of Cu₁₄%Al₄%Ni shape memory alloys studied by Brillouin light scattering, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 455307 (2011).
- [255] J. Jansen, J. Van Humbeeck, M. Chandrasekaran, N. Nwamba, L. Delaey, Stabilisation of martensite in Copper-Zinc-aluminium alloys, *J. de Physique, Colloque C4-43* 639 (1982).
- [256] J. Rodriguez-Aseguinolaza, I. Riuz-Larrea, M.L. Nó, A. López-Echarry, J. San-Juan, A new quantitative approach to the thermoelastic martensitic transformation: the density of elastic states, *Acta Mater* **56** 6283–6290 (2008).
- [257] J. San Juan, J. F. Gómez-Cortés, G. A. López, J. Hernández, S. Molina, M. L. Nó, In-situ nano-compression tests on shape memory alloys. *Proc. 18th International Microscopy Conference*, Prague, pp 3133, 7-11 Sep 2014.
- [258] R.B. Pérez-Sáez, V. Recarte, M.L. Nó, J. San Juan, Anelastic contributions and transformed volume fraction during thermoelastic martensitic transformations, *Phys. Rev. B* **57** 10 5684–5692 (1998)
- [259] J. San Juan, R.B. Pérez-Sáez, Transitory effects, capítulo en: *Materials Science Forum Vols. 366-368* pp. 416–437, Trans tech Publications, Switzerland (2001)
- [260] J. San Juan, M.L. Nó, Damping behavior during martensitic transformation in shape memory alloys, *J. Alloy. Compd.* **355** 65–71 (2003)
- [261] T.L. Matteson, S.W. Schwarz, E.C. Houge, B.W. Kempshall, L.A. Giannuzzi, Electron backscattering diffraction investigation of focused ion beam sources, *J. Elec. Mater.* **31** 33–39 (2002)

- [262] T. Kamino, T. Yaguchi, T. Ohnishi, T. Ishitani, Focused ion beam systems (ed. N. Yao), 250–267 Cambridge Univ. Press (2007)
- [263] S. Belhahla, G. Guenin, Martensitic transformation and metallurgical study of low temperature Cu-Al-Be ternary alloy, *J. Phys. IV* **1-C4** 145–150 (1991)
- [264] S. Belhahla, H. Flores-Zuñiga, G. Guenin, Elaboration and characterization of new low temperature shape memory Cu-Al-Be alloys, *Mat. Sci. Eng. A.* **169** 119–124 (1993)