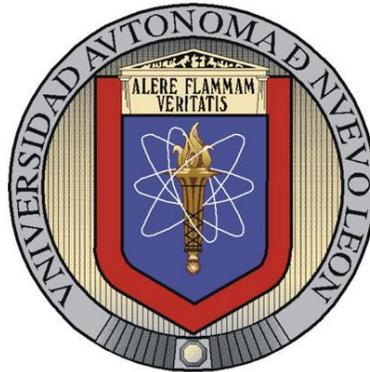


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS Y
PELÍCULAS DELGADAS POR MÉTODOS FÍSICOS A PARTIR
DE ALEACIONES CON EFECTO DE MEMORIA DE FORMA**

POR

LUIS ALBERTO LÓPEZ PAVÓN

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN
MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

ENERO 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS Y
PELÍCULAS DELGADAS POR MÉTODOS FÍSICOS A PARTIR
DE ALEACIONES CON EFECTO DE MEMORIA DE FORMA**

POR

LUIS ALBERTO LÓPEZ PAVÓN

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN
MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

ENERO 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de Tesis recomendamos que la tesis “**Síntesis y caracterización de nanopartículas y películas delgadas por métodos físicos a partir de aleaciones con efecto de memoria de forma**” realizada por el alumno **Luis Alberto López Pavón** con número de matrícula **992781** sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

Dr. Enrique López Cuéllar
Asesor

Dr. Alejandro Torres Castro
Revisor

Dr. Ubaldo Ortiz Méndez
Revisor

Dra. Carmen Ballesteros Pérez
Revisor

Dr. Carlos José De Araújo
Revisor

Vo. Bo.
Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de Postgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolas De Los Garza, N. L. A Enero de 2011

A mi familia, a mis Padres y hermanas por estar ahí siempre, incondicionalmente. A ellos por ser la fuerza que me impulsa día con día a desarrollarme y mejorar en todos los aspectos de la vida.

A mis Amigos.

RECONOCIMIENTOS Y AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el financiamiento de la beca brindada a mi persona durante el periodo de realización de este proyecto.

Al Dr. Enrique López Cuéllar, por la correcta dirección del presente trabajo de investigación y por el apoyo brindado durante su realización, así como también por impulsar mi desarrollo profesional y académico.

Al Dr. Ubaldo Ortiz Méndez, por el apoyo brindado durante diversas etapas de este proyecto y el desarrollo del presente documento.

A la Dra. Carmen Inés Ballesteros, por ser parte fundamental en este trabajo y para mi desarrollo académico, por los consejos, por recibirme y ayudarme sin condición alguna.

Al Dr. Alejandro Torres, por su apoyo y tiempo que dedico a este estudio y por su siempre disponibilidad a ayudarme.

Al Dr. Carlos José De Araújo, por su colaboración e interés en esta tesis.

Al Dr. Eduardo Pérez y su equipo de trabajo, por ser parte importante en el desarrollo de la parte experimental.

A Isabel Ortiz, por su paciencia, valiosa ayuda y amistad.

A todos los doctores del Dimat, por su confianza y por haber aportado algo en mi formación.

A mis compañeros y amigos del DIMAT, con quienes compartí y disfrute una de las etapas más importantes de mi formación profesional y académica.

INDICE

CAPITULO 1. Introducción

1.1	Introducción	1
1.2	Objetivo	4
1.3	Hipótesis	4

CAPITULO 2. MÉTODOS DE DEPÓSITO

2.1	Introducción	5
2.2	Adelgazador Iónico (Ion milling).....	9
2.3	Deposición Física en fase vapor (PVD).....	10
2.3.1	Evaporación térmica.....	12
2.3.2	Pulverización Catódica (Sputtering).....	21
2.3.2.1	Procesos de sputtering.....	26

CAPITULO 3. MATERIALES CON EFECTO DE MEMORIA DE FORMA

3.1	Introducción.....	33
3.2	Transformación Martensítica.....	39
3.3	Cristalografía y tipos de aleaciones con efecto de memoria de Forma.....	46
3.3.1	Cristalografía de las aleaciones base cobre con efecto de memoria de forma.....	48
3.4	Nanopartículas a partir de aleaciones con efecto de memoria de forma.....	54
3.5	Películas delgadas de aleaciones con efecto de memoria de forma.....	55

CAPITULO 4. Técnicas experimentales

4.1	Introducción.....	63
4.2	Equipos utilizados	64
	4.2.1 pulverización catódica (Sputtering).....	64
	4.2.2 adelgazador ionico (Ion Milling).....	65
	4.2.3 Evaporador Térmico.....	67
	4.2.4 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	68
	4.2.5 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)....	69
4.3	Material utilizado como blanco para la elaboración de las películas.....	69
	4.3.1 Elaboración de Nanopartículas.....	69
	4.3.2 Elaboración de películas delgadas.....	71
4.4	Procedimiento para la elaboración.....	72
	4.4.1 Nanopartículas.....	72
	4.4.2 Películas delgadas.....	73

CAPITULO 5 RESULTADOS

5.1	Introducción.....	80
5.2	Blancos.....	81
5.3	Nanopartículas.....	83
	5.3.1 Producidas por pulverización catódica.....	83
	5.3.1.1 CuZnAl Ms= - 9 °C.....	83
	5.3.1.2 CuZnAl Ms= 20 °C.....	87
	5.3.2 Producidas por adelgazador iónico.....	90
	5.3.2.1 CuZnAl Ms= - 9 °C.....	90
	5.3.2.2 CuZnAl Ms= 20 °C.....	91
5.4	Películas delgadas.....	96
	5.4.1 Producidas por pulverización catódica.....	96

5.4.1.1	CuZnAl Ms= - 9 °C.....	97
5.4.1.2	CuZnAl Ms= 20 °C.....	99
5.4.2	Producidas por Evaporación Térmica.....	106
5.4.2.1	Velocidad de depósito alta (7 Å/s).....	106
5.4.2.1.1	CuZnAl.....	106
5.4.2.1.2	CuAlBe.....	112
5.4.2.2	Velocidad de depósito baja (0.2 Å/s).....	117
5.4.2.2.1	CuZnAl.....	117
5.4.2.2.2	multicapas Cu-Al-Ni.	125
5.5	Resumen.....	131

CAPITULO 6. CONCLUSIONES

6.1	Conclusiones.....	135
-----	-------------------	-----

INTRODUCCION

1.1 Introducción.

Los materiales inteligentes son capaces de responder de forma reversible y controlable ante diferentes estímulos, esta propiedad es ampliamente utilizada para distintas aplicaciones y aunque se ha reportado bastante sobre ellos, hay un campo de gran interés de investigación, ya que siguen siendo considerados como materiales del futuro. Dentro de esta familia se encuentran materiales que presentan el mismo principio pero que actúan bajo diferentes efectos, es decir materiales que responden a diferentes estímulos con propiedades como: piezoelectricidad, ferromagnetismo y memoria de forma. Es este último efecto el que nos interesa en este estudio. En las aleaciones con efecto memoria de forma, el material deformado a baja temperatura presenta una “*deformación plástica aparente*”, pero es en realidad una deformación reversible dependiente de la temperatura, es decir, el material recupera su forma con un simple calentamiento. A este efecto se le conoce como efecto de memoria de forma simple. Por otro lado también pueden presentarse el efecto de memoria de forma doble y el efecto de superelasticidad, estos efectos serán vistos con mayor detalle en capítulos posteriores. Dentro de las áreas de aplicación de los materiales inteligentes se encuentran distintos campos de la medicina, la aeronáutica, electrónica entre otras.

El interés particular en el presente estudio es el efecto de memoria de forma pero en materiales de menor escala, como en el caso de nanopartículas y películas delgadas sintetizadas por métodos físicos. Quizá a esas escalas no parezca relevante que el material sea deformado y pueda recuperar su forma, sin embargo, se trata de explotar otras

propiedades explorando la influencia de la escala en la respuesta de los materiales nanoestructurados dependiendo de la fase en que se encuentre el material y su dependencia con la temperatura, tal y como se verá en los capítulos siguientes.

Existe una vasta información sobre películas delgadas y nanopartículas elaboradas a partir de distintas aleaciones, incluyendo las que presentan efecto de memoria de forma, sin embargo son más empleados los métodos químicos que los físicos y dentro de los métodos físicos el más reportado para las síntesis de películas delgadas de aleaciones con efecto de memoria de forma es la pulverización catódica.

En este trabajo se emplean métodos físicos de evaporación, (Physical vapor deposition), PVD, pulverización catódica (sputtering) y evaporación térmica por resistencia. Y para nanopartículas se incluye además la síntesis por bombardeo iónico (Ion milling). Una introducción a los métodos PVD y en particular a los usados en este estudio se detalla en el segundo capítulo de la presente memoria.

En un tercer capítulo se describe el efecto de memoria de forma. Se abordan algunas aleaciones que presentan dicho efecto, sobre todo las aleaciones base cobre que son las empleadas para la realización de este estudio, también se comparan con otras aleaciones utilizadas como las de TiNi, tanto en ventajas como en desventajas. Se analiza la estructura atómica en cada una de las fases, austenita y martensita. La dependencia de estas con las temperaturas. En este punto se explica el significado de las cuatro temperaturas más importantes en el proceso de memoria de forma, a decir: el inicio de la transformación martensítica M_s , cuando dicha transformación se ha completado casi en su totalidad M_f y de forma inversa en caso de la austenita la A_s y A_f .

En este mismo capítulo tres, se exponen algunas aplicaciones de estas aleaciones tanto del material en bulto como en nanopartículas y películas delgadas. Se habla de las ventajas de esta propiedad a

pequeñas escalas y de los avances tecnológicos que van de la mano con la investigación en estos materiales.

Pasando al capítulo cuatro, se detallan las técnicas experimentales que se han empleado en este trabajo. Se dan a conocer los equipos utilizados para la síntesis de las películas y nanopartículas y los equipos utilizados en la etapa de caracterización. Así como las aleaciones utilizadas y su composición. Se detallan los procesos de depósito y caracterización que se diseñaron y las condiciones en que se llevaron a cabo.

En el capítulo de resultados, capítulo 5, se presenta la caracterización de las nanopartículas y películas delgadas. Se analizan y discuten resultados de fluorescencia y difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y transmisión en alta resolución y difracción de electrones. Se analiza por ejemplo, la composición química de las películas y nanopartículas y se compara con el material en bulto. La estructura cristalina se obtiene a partir del análisis de imágenes de alta resolución y difracción de electrones por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) y la morfología de la superficie en microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). A partir de dichos resultados se construyen cuadros comparativos entre los distintos métodos y distintas aleaciones utilizadas, tanto en nanopartículas como películas delgadas.

El análisis de estos resultados nos lleva al último capítulo, el de conclusiones. Aquí se redactan las conclusiones de este trabajo y se aportan ideas para futuras investigaciones.

1.2 Objetivo.

Sintetizar por métodos físicos nanopartículas y películas delgadas a partir de aleaciones con efecto de memoria de forma, guardando la estequiometría de las aleaciones tanto en las nanopartículas como en películas delgadas, de tal forma que las propiedades del bulto puedan ser reproducidas en menores escalas, siendo de principal interés la posible transformación reversible austenita-martensita que presentan dichos materiales.

1.3 Hipótesis.

Ha sido posible la síntesis de nanopartículas de Titanio-Níquel producidas por medio de devastado iónico y sputtering, es decir por métodos físicos. Por lo que podrá ser factible entonces, sintetizar nanopartículas y películas delgadas que mantengan la transformación austenita-martensita a partir de aleaciones base cobre con efecto de memoria de forma, empleando métodos físicos.

MÉTODOS DE DEPÓSITO

2.1 INTRODUCCIÓN

Las técnicas de depósito de películas delgadas o nanopartículas están basadas en métodos físicos o químicos. En la actualidad existe un sin número de métodos de síntesis para nanopartículas que permiten controlar el tamaño, forma y propiedades químicas, ópticas, catalíticas y de su estructura para las diversas aplicaciones [1, 2]. Dentro de los métodos químicos podemos enumerar como ejemplo los siguientes: precipitación, polimerización por emulsión, reacciones por microemulsión, reacciones en superficies sólidas, reacciones en superficie de matriz, entre otros. Entre los procesos de síntesis física se puede mencionar: la mecánosíntesis, la evaporación térmica, el sputtering o pulverización catódica, la abrasión laser y la abrasión iónica [3].

En general las técnicas de deposición inducen la modificación superficial además del recubrimiento. En el proceso de modificación superficial se cambian las propiedades de la superficie del material usado como sustrato, un ejemplo de esto lo encontramos en el endurecimiento superficial del acero introduciendo carbón o nitrógeno o bien cuando se dopa un semiconductor para cambiar sus propiedades eléctricas. En el proceso de recubrimiento, el sustrato y el material depositado pueden ser muy distintos, como ejemplo podemos citar la deposición de aluminio o cromo sobre una superficie de polímero o el depósito de una capa dura de nitruro de titanio sobre herramientas.

Existen varios factores que deben ser tomados en cuenta durante el proceso de deposición para provocar las modificaciones deseadas. Entre

ellos la presión, concentración de impurezas en la fase vapor, la energía cinética de las partículas incidentes, la velocidad de depósito y cantidad a depositar, la naturaleza del sustrato, la temperatura del sustrato, la limpieza de la superficie del sustrato, su orientación y microestructura. Todos estos factores tienen un efecto en la estructura de la película que se desea formar. La microestructura también puede ser modificada por agentes externos, como bombardeo de iones, fotones o electrones. Controlar los defectos puntuales, dislocaciones y fronteras de grano en la película, depende del control de los parámetros de proceso; el número de parámetros y la complejidad de los procesos hace que el control efectivo solo sea posible en algunos procesos de deposición.

Uno de los métodos de deposición más utilizados es el depósito en fase vapor (Physical Vapor Deposition, PVD). Consiste básicamente en vaporizar átomos o moléculas de un material para su subsecuente condensación sobre un sustrato. Este método se emplea típicamente para depositar películas delgadas con velocidades de depósito comprendidas entre 1 Å/s y 100 Å/s. Se puede describir el proceso de deposición en cuatro pasos [4]:

1. Formación de la fase vapor
2. Transporte de los átomos de la fuente al sustrato
3. Depósito de los átomos en el sustrato (Nucleación)
4. Crecimiento de los núcleos.

En el primer paso, se estudian los principios y métodos en los que se basa la formación de la fase vapor a partir de una fase condensada y las propiedades del vapor. Este paso comprende el estudio de los métodos de evaporación, evaporación por haz de electrones, sputtering y desbaste iónico o adelgazado por bombardeo iónico. En el segundo nivel se estudian el transporte de átomos o moléculas de la fuente al sustrato. Técnicas como evaporación reactiva, evaporación reactiva activada, deposición por

resonancia ciclotrónica electrónica asistida con plasma y algunas otras técnicas enfocadas en alterar los átomos evaporados antes de que estos alcancen el sustrato. El paso tres involucra la deposición de los átomos sobre el sustrato. La situación óptima en una película delgada es que crezca adherida al sustrato de manera epitaxial, de esta forma se tiene un control “a priori” sobre la composición, la estructura y los defectos que se pueden formar en la película. El cuarto y último nivel se refiere aquellos procesos que permiten el re-ordenamiento de los átomos o reconfigurar la geometría de la película para obtener las propiedades deseadas. Controlar la microestructura de la película, la morfología superficial, crear o eliminar defectos. Después de crecer la película, para mejorar sus características se pueden hacer distintos tratamientos, por ejemplo, recocidos para controlar el tamaño de grano, se puede alterar la estequiometría introduciendo dopantes y oxidantes o bien introduciendo esfuerzos se pueden generar defectos.

Podemos considerar como películas delgadas a aquellas en las cuales una de sus dimensiones sea finitamente pequeña comparada con las otras dos, además que tengan propiedades de superficie y cercanas a la superficie distintas a las encontradas en el material en bulto. Las fuerzas que actúan sobre los átomos de la superficie son distintas a las que actúan en el volumen del material. Los estados de energía en la superficie también difieren, se refiere a estados de superficie. Las películas delgadas policristalinas no son tan densas como el material en bulto de la misma composición y están frecuentemente bajo esfuerzos, dependiendo de las condiciones de depósito y del parámetro de red del sustrato empleado. Los procesos para crecer películas delgadas se asocian a materiales nanométricos. Podemos explicar el comportamiento de una película delgada con la presencia de una superficie que separa a dos sólidos en contacto íntimo, donde las propiedades difieren en general de las propiedades esperadas para los sólidos masivos. Cuando dos superficies están muy

cercanas, la interacción mutua de los átomos da lugar a un fenómeno distinto por lo que son de aplicación los conceptos de ciencia de superficie.

La importancia en las películas delgadas reside en las posibles aplicaciones y en el ahorro de material. Por ejemplo el uso de películas de cromo sobre plásticos donde la aplicación lo permita, podrá sustituir al acero inoxidable evitando el desperdicio de recursos.

Las propiedades superficiales y cerca de la superficie son importantes para alterar la funcionalidad de los materiales y extender su vida útil. Hay muchas aplicaciones donde la singularidad de las películas delgadas es esencial. Por ejemplo, en superredes con magnetorresistencia gigante, en películas superconductoras o en láseres heteroestructurados. Las películas delgadas ofrecen oportunidad de fácil diseño y flexibilidad para crear productos muy rentables. Muchos sistemas micro- electromecánicos (MEMS) son diseñados para que sirvan como actuadores y sensores. Otros ejemplos, como el recubrimiento de lentes y espejos, donde las técnicas de depósito de películas delgadas son el único método viable para la obtención de las características deseadas de los materiales [5].

Las propiedades de los materiales afectadas por el confinamiento cuántico de los portadores de carga han abierto todo un campo de nanoestructuras [6]. Las propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas de las películas delgadas son la clave para la convergencia de la informática, las comunicaciones y el diseño de dispositivos electrónicos.

En el presente capítulo nos adentraremos únicamente en los métodos físicos, y principalmente en el de desbaste iónico (adelgazador iónico), el de evaporación térmica y el de sputtering, que son los métodos utilizados en este trabajo para la elaboración de nanopartículas y películas delgadas. Sin

embargo, se hizo un esfuerzo para que la introducción a estas técnicas sea abordada de una manera general.

2.2 El adelgazador iónico o *ion milling*.

Este equipo es comúnmente usado para preparar muestras que posteriormente serán analizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), es normalmente el último paso en la preparación de las muestras. Se trata de bombardear la muestra mediante iones de argón con la finalidad de adelgazarla, los iones chocan con la muestra haciendo que los átomos de la superficie sean expulsados de la misma, provocando como consecuencia el adelgazamiento del material. Eligiendo adecuadamente el ángulo y la energía de los iones es posible además dejar libre la superficie de posible daño favoreciendo un efecto de pulido. En la figura 1 se muestra un esquema del funcionamiento general del adelgazador iónico.

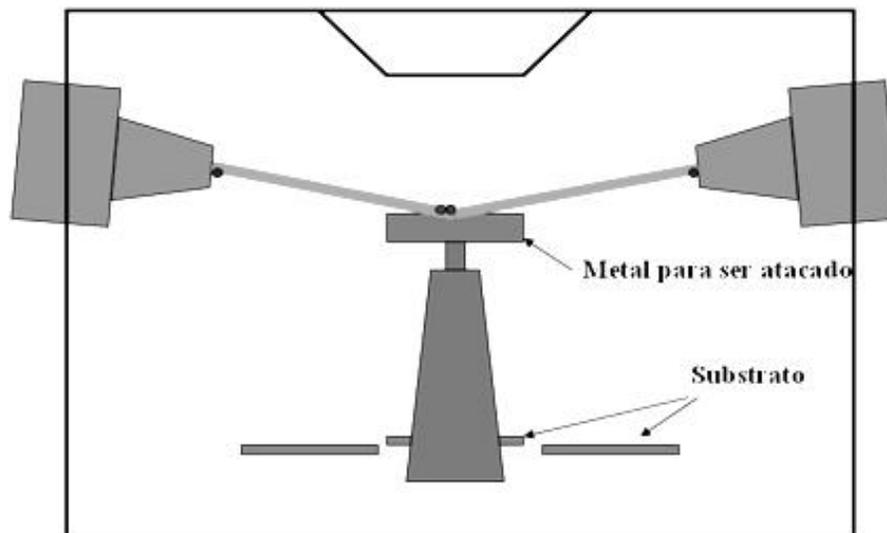


Figura 1. Esquema de la cámara de un adelgazador iónico. Dentro de una cámara de vacío, se utilizan dos cañones para bombardear la muestra con un ángulo controlado haciendo que se desprenda material de la superficie que es recuperado en los sustratos.

En nuestro caso, el adelgazador iónico no fue usado con la finalidad de adelgazar una muestra. Existen reportes [7] en donde los átomos

expulsados de la superficie de la muestra son recuperados en unas rejillas colocadas como sustrato dentro de la cámara de vacío donde se realiza el bombardeo iónico, estos átomos se aglomeran formando partículas de tamaño nanométrico.

En dichos reportes [8, 9], nanopartículas de Ti, Ni y bimetálicas TiNi son recuperadas y caracterizadas por medio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, encontrando en cada caso que las nanopartículas se depositan aleatoriamente en la cámara del aparato. El tamaño promedio de las partículas varía entre 2 y 4 nm, guardando la misma composición y estructura cristalográfica que el material de partida. En algunos casos se observan pequeños cambios en el parámetro de red. Lo anterior pone de manifiesto la eficacia de este aparato para la elaboración de nanopartículas.

2.3 Deposición física en fase vapor. (PVD)

PVD (Physical Vapor Deposition) se refiere típicamente a los procesos ya mencionados de evaporación, sputtering y deposición asistida (Ion plating). Otros procesos especializados han sido desarrollados en base a los mencionados anteriormente, por ejemplo, deposición asistida reactiva, evaporación reactiva activada, sputtering reactivo, etc.

Una clasificación general de los métodos incluidos en el proceso PVD puede ser como sigue [10]:

1. -Evaporación en vacío. El material es evaporado y logra alcanzar el sustrato sin colisión con moléculas de gases.
2. -Sputtering. El material es bombardeado por un haz de iones normalmente de gas argón. El depósito puede ser en alta o baja presión.

3. -Deposición por arco. Se usa un arco de alta corriente y bajo voltaje en una atmosfera de gas a baja presión para erosionar el cátodo sólido por un arco móvil o derretir y evaporar el electrodo anódico.
4. -Deposición asistida (ion plating). Se bombardea el sustrato y la película depositada usando partículas atómicas energizadas para controlar o modificar las propiedades de la película depositada.

En la figura 2 se esquematizan los procesos descritos en el párrafo anterior. Las películas de materiales compuestos son depositadas a partir de materiales compuestos, por ejemplo monóxido de silicio, o haciendo que el material de depósito reaccione en un ambiente gaseoso, con oxígeno o nitrógeno, o co-depositando otra especie, como lo es: el carbón o silicio para formar películas de materiales compuestos tales como: nitruro de titanio, nitruro de zirconio, dióxido de silicio, carburo de titanio, carbonitruro de titanio, Siliciuro de Tugsteno, etc.

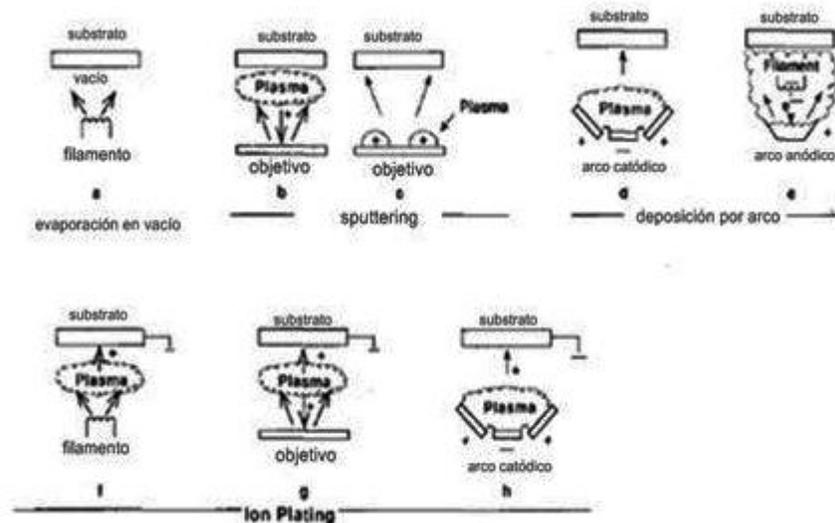


Figura 2. Distintas técnicas PVD [10].

2.3.1 Evaporación Térmica

La evaporación Térmica es un proceso físico de deposición en fase vapor (PVD), normalmente en alto vacío (10^{-5} torr o valores de vacío superiores), en el cual átomos o moléculas alcanzan un sustrato desde una fuente térmica de vaporización sin colisiones en la cámara de depósito. Este proceso es uno de los más simples y más antiguos en lo que respecta a la deposición de películas delgadas [11]. El material se coloca sobre una fuente calentada por una corriente eléctrica producida por una resistencia directa, radiación, corrientes parasitas, haz de electrones, rayo laser o descarga de arco. Las partículas aterrizan sobre el sustrato normalmente. Este método incluye sublimación cuando el sólido pasa directo a fase vapor y vaporización cuando se pasa de líquido a vapor. El vapor se expande dentro de la cámara que contiene al sustrato, y posteriormente condensa en el sustrato que se mantiene a menor temperatura.

La evaporación en vacío envuelve consideraciones termodinámicas, como transiciones de fase de las cuales se deriva la presión de vapor de equilibrio de los materiales y aspectos cinéticos de nucleación y crecimiento. Esto último es importante en la evolución de la microestructura de la capa depositada. La comprensión de la teoría del proceso de evaporación se basa en la teoría cinética de los gases [12]. Esta teoría era bien conocida por científicos como Hertz, Knudson y Langmuir que fueron los primeros investigadores en desarrollar la teoría de la evaporación. En general la mayoría de los artículos y capítulos de libros sobre evaporación térmica se basan en lo escrito por Glang en el "handbook of thin film technology" [13].

La presión de vapor de equilibrio de un material se define como la presión de vapor del material en equilibrio con la superficie de un sólido o líquido en un contenedor cerrado. En equilibrio tantos átomos abandonan la superficie como vuelven. La presión de vapor se mide usando una célula

“Knudsen efusión” [14] que consiste en un volumen cerrado con un pequeño orificio conocido como conductancia. Cuando el contenedor se mantiene a temperatura constante, el material que escapa a través del orificio depende del diferencial de presión. Si hay vacío afuera del orificio la presión de vapor de equilibrio del material en el contenedor puede ser calculada, conociendo la cantidad de material que escapa. En la figura 3 se muestra la presión de vapor de algunos materiales. Las pendientes de las curvas de la presión de vapor son fuertemente dependientes de la temperatura (aproximadamente 10 Torr/ 100 °C para cadmio “Cd” y 10 Torr/250 °C para tungsteno “W”). Puede apreciarse que la presión de vapor para distintos materiales a una temperatura dada puede diferir en varios órdenes de magnitud. Por ejemplo en la figura 4 se observa en detalle la diferencia entre los elementos litio y plata. A 800 K la presión de vapor entre ellos difiere por un factor de 10^7 Torr.

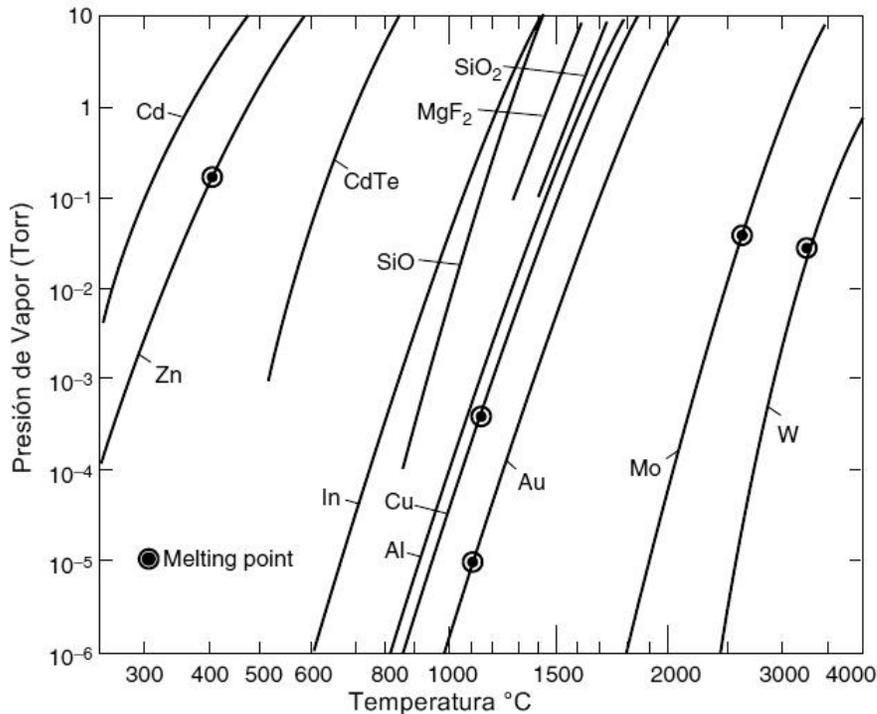


Figura 3. Representación de la presión de vapor de equilibrio para algunos materiales [15].

Un material se evapora libremente desde una superficie cuando el material en fase vapor deja la superficie sin colisionar con átomos de la misma. La tasa de vaporización libre de la superficie es proporcional a la presión de vapor y está dada por la ecuación de vaporización de Hertz-Knudsen (ver ecuación 2.1) [13, 16].

$$dN/dt = C (2\pi mkT)^{-1/2} (p^* - p) \text{ sec}^{-1} \dots\dots\dots \text{Ec. 2.1}$$

donde:

dN = número de átomos evaporados por cm^2 superficie.

C = constante que depende de los grados de libertad de rotación en el líquido y vapor.

P^* = presión de vapor del material a una temperatura T .

P = presión de vapor sobre la superficie.

k = constante de Boltzman.

T = temperatura absoluta.

m = masa de las especies evaporadas.

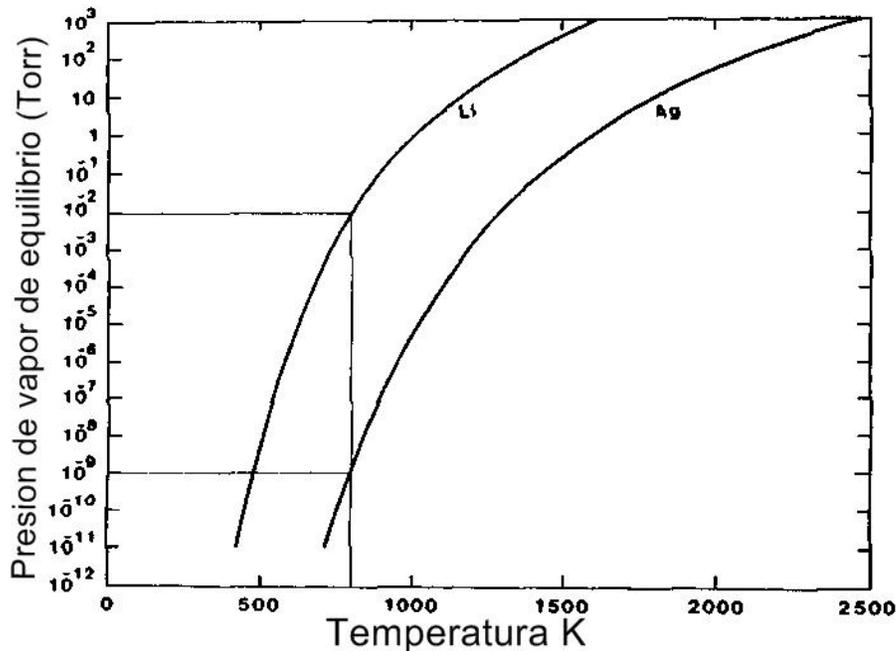


Figura 4. Curvas de presión de vapor de equilibrio del Litio y plata [10].

La tasa máxima de evaporación se consigue cuando $p=0$ y $C=1$. En la evaporación en vacío la tasa real de vaporización será de $1/3$ a $1/10$ de la tasa máxima, debido a las colisiones en el vapor encima de la superficie, la contaminación superficial y otros efectos [17]. La figura 5 muestra algunas tasas calculadas de vaporización de superficie libre [10].

Generalmente el área total de vaporización en la evaporación térmica es pequeña, dando una pequeña distribución angular del flujo atómico incidente en cada punto del sustrato.

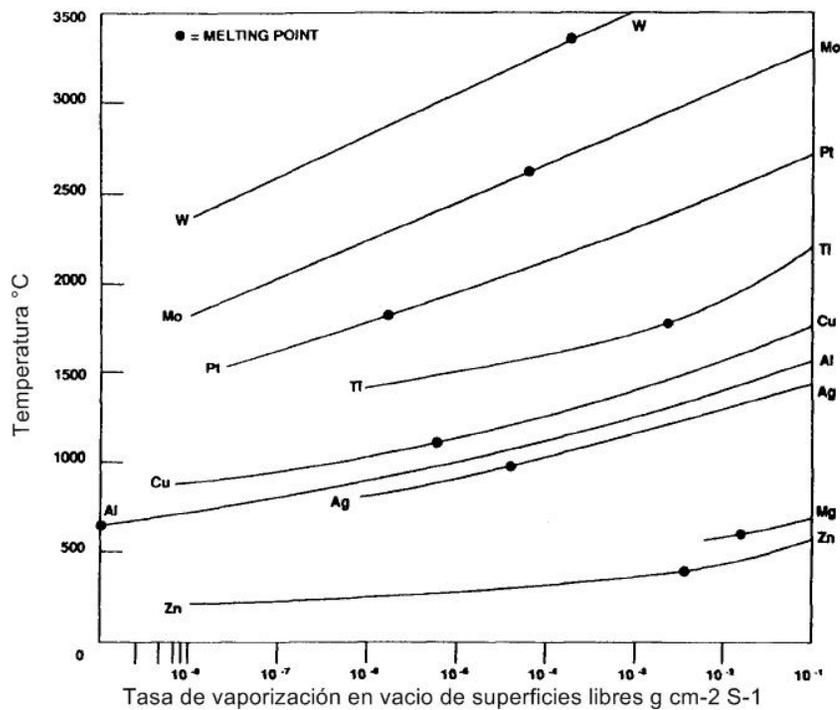


Figura 5. Tasas de vaporización de superficie libre [10].

En el caso de las aleaciones y mezclas, la tasa de vaporización de sus constituyentes es proporcional a la presión de vapor de cada uno (el que tenga mayor presión de vapor vaporizara más rápido que el de menor presión de vapor) [16]. Esta relación es la llamada ley de Raoult y este efecto se usa habitualmente para purificar materiales por medio de la vaporización/condensación selectiva.

La vaporización de una aleación produce una degradación en la composición química de la película dada la selectividad de vaporización de los elementos. Dependiendo de los casos esto puede beneficiar o afectar a la película, por ejemplo, en el caso de una película de una aleación Cu-Au, el cobre, que tiene una mayor presión de vapor que el oro, se depositara más rápidamente. Esto hace que la interfase se enriquezca en cobre lo que es propicio para una buena adherencia cuando se deposita la película sobre un polímero.

Otro punto a destacar en el proceso de vaporización térmica es la fuente utilizada para calentar el material a evaporar. Las fuentes más simples para producir vapor son las fuentes térmicas. Aun cuando la energía proporcionada para la evaporación puede proceder de haces de electrones o fotones, el mecanismo de vaporización puede seguir siendo de naturaleza térmica. Las técnicas comunes para evaporación/sublimación incluyen calentamiento por resistencia, haz de electrones de alta energía, haz de electrones de baja energía y calentamiento inductivo (rf).

El método utilizado en este estudio fue calentamiento por resistencia. Esta técnica es la más común para vaporizar materiales por debajo de los 1500 °C, mientras que el haz de electrones se usa para vaporizar materiales por encima de los 1500 °C [18]. La manera de evaporar materiales por debajo de los 1500 °C es pasando una corriente a través del material, es decir por medio de una fuente resistiva [19-21]. Las superficies usadas para calentar el material son en forma de alambre, cazuelas, canastas, etc. Algunas de estas formas se muestran en la figura 6.

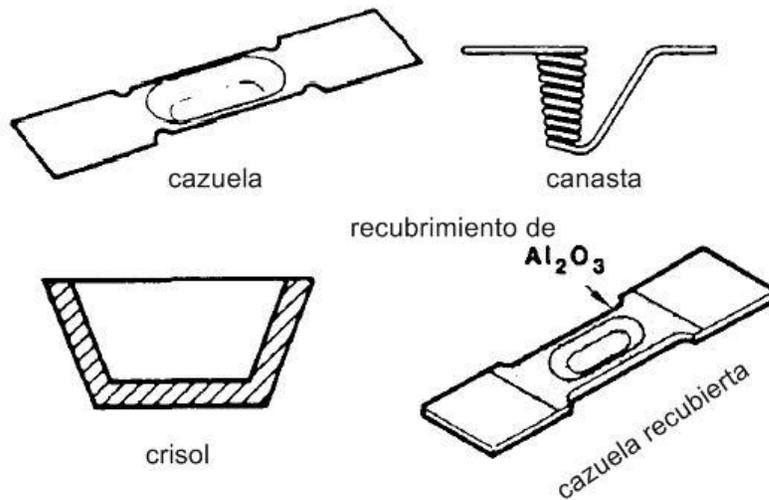


Figura 6. Algunas de las superficies usadas como resistencia para calentar al material que se desea evaporar [15].

Los materiales usados como resistencia para calentar el material son W, Ta, Mo y C. Este tipo de calentamiento suele ser de bajo voltaje (<10 volts) y una alta corriente (mayor a varios cientos de amperes). Es generalmente mejor incrementar lentamente la corriente que repentinamente subir a máxima potencia. Es también importante tener un buen contacto térmico entre la superficie caliente de la fuente y el material que se desea evaporar.

En un ambiente de vacío, el vapor viaja de la fuente al sustrato en línea recta, aunque son posibles colisiones con el gas residual. Los átomos térmicamente vaporizados no siempre se condensan al llegar al sustrato; en lugar de eso pueden reflejarse o re-evaporarse. El hecho de re-evaporarse depende de la temperatura superficial del sustrato y del flujo de átomos depositados. Una superficie caliente puede actuar como un espejo para los átomos. Por ejemplo, la deposición de cadmio sobre una superficie de acero con una temperatura mayor a los 200 °C puede resultar en una total re-

evaporación del cadmio. Cuando un átomo condensa sobre la superficie de un sustrato, este puede ceder su energía en diferentes procesos como;

- Energía de vaporización o sublimación (hay un cambio de entalpía en la vaporización), unos pocos eV por átomo incluyendo la energía cinética de la partícula la cual es típicamente 0.3 eV o menos.

- Energía para enfriar al ambiente. Depende de la capacidad calorífica y el cambio de temperatura.

- Energía asociada con reacción química. (Calor de reacción), esta puede ser exotérmica, cuando el calor es liberado o endotérmica, cuando es absorbido.

- Energía liberada en la solución (aleando) o calor de solución.

El calor de vaporización del oro es de alrededor de 3 eV por átomo, y la energía cinética de un átomo de oro vaporizado es aproximadamente de 0.3 eV, esto demuestra que la energía cinética es solo una pequeña parte de la energía liberada en el sustrato durante el depósito. Se ha demostrado que la energía cinética de los átomos depositados es importante para la estructura, propiedades y comportamiento en el recocido de las películas [22], a altas velocidades de depósito, la energía de condensación puede producir un apreciable calentamiento en el sustrato [23]. Las velocidades de depósito en vacío pueden variar ampliamente, pueden estar por debajo de 1 Å/s hasta por encima de las 3 μ /s (en este trabajo las velocidades de depósito variaron de 0.2 Å/s hasta los 7 Å/s, los detalles del proceso se dan en el capítulo de Técnicas experimentales, ver capítulo 4). La velocidad de depósito depende básicamente del poder térmico con que se alimente la fuente, de la geometría del sistema y del material. Generalmente el poder de alimentación a la fuente se puede controlar a través de la tasa de depósito. De cualquier manera el depósito difícilmente es uniforme, normalmente tiende a depositarse más material en línea recta de la fuente al sustrato, por lo que una manera de uniformizar el depósito es colocar varias fuentes pero esto conlleva problemas para controlar las fuentes y la distribución de flujo,

por esta razón es recomendable para este propósito el movimiento aleatorio del sustrato sobre la fuente de vapor. Dado que la tasa de vaporización durante el proceso de depósito puede cambiar, el movimiento del sustrato debe ser tal que pueda pasar por cada posición un número determinado de veces durante el proceso para garantizar mayor uniformidad.

Las aleaciones pueden depositarse directamente como tal si la presión de vapor de los elementos constituyentes es igual o muy cercana, de otra manera la composición química variará en la película. Otra técnica para fabricar películas de aleaciones por este método, puede ser depositando desde diferentes fuentes, capas de sus elementos constituyentes. Las capas interdifunden mediante tratamientos posteriores para formar una aleación. La composición de la aleación dependerá por lo tanto de la cantidad relativa de sus componentes depositada de forma efectiva en la película. Al depositar las estructuras en capas, la interfase puede mostrar cambios graduales en la composición. Este cambio gradual en composición puede conseguirse empezando la deposición de la segunda capa antes de que la primera termine. Con esto se consigue una “pseudo-difusión in situ” entre las dos capas y previene de posible contaminación o reacción química de la primera con el ambiente circundante antes de que empiece la deposición de la segunda. También promueve una mejor adhesión que la que se obtiene cuando la interfase cambia abruptamente de un material a otro.

En la siguiente tabla (tabla I) se exponen algunas ventajas y desventajas del uso de esta técnica respecto a otras técnicas PVD. Podemos resaltar entre las ventajas el hecho de que es una técnica más económica que otras para el depósito de materiales de alta pureza además de su facilidad de uso. Entre sus desventajas la principal resulta la dificultad para depositar algunas aleaciones, particularmente aquellas cuyos componentes tienen mucha diferencia en su presión de vapor.

Tabla I. Ventajas y desventajas de la evaporación térmica frente a otros métodos PVD.

Ventajas	Desventajas
Se pueden utilizar Fuentes de grandes áreas.	Pobre uniformidad en una gran área de depósito.
Altas velocidades de deposición.	Dificultad para depositar muchas aleaciones y compuestos.
Controlar la velocidad de depósito es relativamente fácil.	Altas cargas de radiación de calor durante el proceso.
Las fuentes pueden ser de distintas formas	Pobre utilización del material vaporizado.
Los materiales de alta pureza para las fuentes de vaporización no son caros.	Películas con propiedades no siempre óptimas.
Pueden depositarse películas de alta pureza fácilmente de materiales de alta pureza sin contaminación alguna.	Pocas variables disponibles para el control de propiedades en la película delgada.
Es mucho más barato que otras técnicas PVD.	

La deposición térmica en vacío es la técnica más usada dentro de las PVD. Algunas de sus aplicaciones se resumen a continuación:

- Revestimientos conductores de electricidad, metalización cerámica, ejemplo, Ti-Au, Ti-Pd-Au, Al, Al-Cu-Si, Cr-Au, Ti-Ag. Metalización de semiconductores, por ejemplo, Al:Cu 2% en Silicio. metalización en capacitores, Zn, Al.
- Revestimiento óptico. revestimiento de multicapas reflectantes y anti-reflectantes, espejos, acabados resistentes a la abrasión.
- Recubrimientos decorativos.
- Barreras permeables a la humedad y al oxígeno.
- Recubrimientos resistentes a la corrosión
- Capas aislantes para micro-electrónicos.
- Recubrimientos de selenio para electrografía y xerografía.
- Para evitar muchos de los problemas de contaminación asociados con la electrolisis.
- Fabricación de estructuras libres.

Debido a la dificultad de esta técnica para reproducir aleaciones en películas delgadas no se encontraron investigaciones previas en la elaboración de películas a partir de aleaciones con efecto de memoria de forma. Sin embargo en este estudio se utiliza la deposición por evaporación térmica para evaporar aleaciones de CuZnAl con la intención de encontrar y optimizar los parámetros adecuados para la deposición de estas aleaciones.

2.3.2 Sputtering.

Este método es de los más usados dentro de los procesos físicos de deposición en fase vapor. Se trata del depósito sobre un substrato de partículas vaporizadas previamente desde una superficie por un proceso físico de “sputtering” o pulverización catódica. Sputtering es un proceso simple en el cual una partícula energética bombardea la superficie del material con suficiente energía como para expulsar uno o más átomos del blanco. El sputtering es el resultado de un bombardeo con una variedad de especies incidentes, las más comunes son gases inertes como el argón. Aunque en algunos casos pueden usarse otras partículas energéticas como iones, neutrones, electrones y hasta fotones. A partir de los iones incidentes se puede tener una medición de corriente y además es fácil controlar el flujo de los iones mediante la regulación de la energía, por lo que virtualmente todas las aplicaciones del sputtering usan iones como proyectiles [25].

Se puede conseguir sputtering empleando diodos c.d (corriente continua) y r.f (radio frecuencia) pero el método más usado es el sputtering magnetrón, además es el que ha tenido más avances en los últimos años

El sputtering puede darse en distintas condiciones: [26]

- En un buen vacío ($< 10^{-5}$ Torr) usando un haz de iones.

- En un ambiente de gas a baja presión donde las partículas expulsadas son transportadas desde el blanco hasta el sustrato sin colisiones. (usando un plasma como fuente de iones. la presión es menor a los 5 mTorr)
- Con un gas a alta presión donde ocurren colisiones entre los iones de gas y las partículas expulsadas del blanco. Sin embargo la presión es suficientemente baja que la nucleación en la fase gas no resulta importante. (presión, P , $5 \text{ mTorr} < P < 50 \text{ mTorr}$)

Mediante sputtering es posible depositar películas de materiales compuestos, aunque en la mayoría de los casos, si se usa como blanco un material compuesto, hay alguna pérdida del elemento más volátil (ej. El oxígeno en un compuesto SiO_2). Esta pérdida se puede compensar por ejemplo mediante un depósito en un ambiente que contenga un gas reactivo presurizado. A este proceso se le llama “deposición cuasi-reactiva sputtering”. La presión parcial del gas reactivo en este proceso debe ser menor que la usada en el proceso de sputtering de gas reactivo.

Varios de los efectos ocurridos durante el proceso sputtering pueden explicarse a partir de la teoría de transferencia de momento, estos efectos incluyen:

- Rendimiento de sputtering (relación entre las partículas expulsadas y el número de partículas incidentes).
 - * Depende de la masa de las partículas de bombardeo, así como de su energía. El rendimiento del sputtering es sensible al ángulo de incidencia de la partícula de bombardeo.
 - * Se ve afectado a muy alta energía debido a que los iones pierden gran parte de su energía muy por debajo de la superficie.
 - * No depende en general de la temperatura del blanco.

- Hay un “umbral de energía” por debajo del cual no se produce el sputtering sin importar que tan alto sea el flujo incidente.
- Muchos átomos del blanco bombardeados tienen energías mucho más altas que los átomos térmicamente evaporados.
- Los átomos expulsados desde monocristales tienden a ser expulsados en las direcciones de los planos compactos del cristal [27].
- En un material policristalino algunos planos cristalográficos son bombardeados con más eficiencia que otros.
- Los átomos bombardeados desde una aleación utilizada como blanco, se depositan en relación con la composición química del material en bulto y el depósito no depende de su presión de vapor relativa como en el caso de la evaporación térmica.
- No se ha observado sputtering por electrones. La emisión de electrones secundarios por bombardeo de iones es baja, sin embargo a altas temperaturas se esperarían altas tasas de emisión de termoelectrones.

Existen varias incógnitas alrededor de los detalles del sputtering ya que la superficie del blanco se modifica por el proceso de bombardeo. Estas modificaciones incluyen incorporación de las especies incidentes dentro de la película [28, 29], difusión preferencial y generación de defectos en la red hasta el punto de la destrucción completa de la estructura cristalográfica (amorfización) de la superficie [30].

En el sputtering, el blanco se refrigera. La superficie fría minimiza la cantidad de calor radiado y eso es una ventaja sobre la evaporación térmica en vacío donde la carga de calor radiado es importante. El bajo nivel de radiación térmica es un factor que permite colocar cerca del blanco de sputtering substratos térmicamente sensibles. El enfriamiento también previene la difusión en el blanco lo cual puede llevar a cambios locales en la

composición química de la superficie, especialmente cuando, como en este trabajo, se emplea una aleación como blanco.

El rendimiento de sputtering se puede medir mediante la relación de las partículas expulsadas y las partículas incidentes y depende de los enlaces químicos de los átomos del blanco y la energía transferida por la colisión. El sputtering es energéticamente mucho menos eficiente que la vaporización térmica y las tasas de vaporización son mucho más bajas que las que se pueden obtener por vaporización térmica.

En condiciones ideales, si no hay difusión, durante el proceso de sputtering cada capa de átomos debe ser removida de la superficie antes que la siguiente capa de átomos sea bombardeada (ver figura 7). Esto significa que el flujo de los átomos expulsados tiene la misma composición química que el material bulto utilizado como blanco. Sin embargo en los procesos reales, en cualquier instante, la capa superficial del blanco se verá enriquecida en el material con menor rendimiento de sputtering [31]. Los átomos expulsados bombardeados con partículas incidentes de alta energía de una superficie plana, elemental y homogénea (de grano fino o amorfo), son eyectados conforme a una distribución coseno. Así una superficie de sputtering puede ser tratada como una serie de fuentes puntuales de vaporización superpuestas. Dado que el sputtering normalmente cubre grandes áreas, la distribución angular a depositar en un punto en el substrato es grande en contraste con la vaporización térmica en vacío, donde la distribución angular es pequeña. La figura 8 muestra las energías relativas de átomos de cobre evaporados térmicamente y bombardeados por sputtering.

La distribución energética de las partículas expulsadas dependerá de las especies incidentes sobre el blanco y del ángulo de bombardeo. El

2.3.2.1 Procesos de sputtering

La forma más simple de sputtering es aquella en la que se forma un plasma y los iones positivos son acelerados hacia el blanco que tiene un potencial negativo respecto al plasma. A bajas presiones, esos iones alcanzarán la superficie del blanco con una energía dada por la caída de potencial entre la superficie y el punto, en el campo eléctrico, donde el ion se forma. A presiones más altas, los iones sufren colisiones físicas y colisiones de intercambio de carga por lo que hay un espectro de energías de los iones bombardeando la superficie del blanco.

- 1) Sputtering en vacío. En el sputtering en vacío un haz de iones o plasma es formado en una fuente ionizadora separada, acelerada y extraída en un compartimento de proceso que está en buenas condiciones de vacío. En este proceso la energía media bombardeante es generalmente más alta que la energía en el sputtering de plasma. El sputtering de haz de iones tiene la ventaja que el flujo y la energía de los iones incidentes puede ser regulada.
- 2) Sputtering de diodo. En el sputtering de diodo de cátodo frío CD, el blanco actúa como cátodo y el sustrato como ánodo [32]. La energía media de las especies que bombardean el blanco es frecuentemente $1/3$ del potencial aplicado. Este tipo de configuración se emplea para depósitos simples y materiales eléctricamente conductores; aunque este proceso es bastante lento y caro comparándolo con deposición en vacío.
- 3) Sputtering triodo CD. En el sputtering CD se forma un plasma enfrentado y separado del blanco, usando un filamento caliente o cátodo hueco como fuente de electrones, y el confinamiento

magnético a lo largo del eje cátodo-ánodo. Los iones son extraídos del plasma aplicando un potencial negativo al blanco.

- 4) Sputtering de corriente alterna CA. En el sputtering de corriente alterna CA el potencial del blanco es periódicamente reversible. A frecuencias inferiores a los 50 kHz los iones tienen movilidad suficiente como para que se pueda formar una descarga CD alternativamente en cada electrodo.
- 5) Sputtering de radiofrecuencia RF. Es un caso particular del sputtering de corriente alterna, si se sustituye el blanco conductor por un aislante no se puede mantener la descarga en los electrodos, debido a la aparición de iones de carga positiva en la superficie del aislante. Para poder mantener dicha descarga se sustituye la fuente por una que opere en radio frecuencia (RF). Las frecuencias utilizadas están en un rango de 0.5 a 30 MHz, siendo la más usada comercialmente una frecuencia de 13.56 MHz. Esta modalidad de sputtering puede llevarse a cabo a presiones bajas de gas (menores a 1 mTorr).
- 6) Sputtering con magnetrones. El sputtering con magnetrones es una de las técnicas más utilizadas y estudiadas para optimizar el proceso de sputtering [24]. En el sputtering de diodos CD, los electrones expulsados del cátodo son acelerados lejos del cátodo. Mediante la adecuada aplicación de un campo magnético los electrones pueden ser desviados de manera que permanezcan cerca de la superficie del blanco y con un arreglo apropiado del campo magnético se puede conseguir que los electrones circulen siguiendo un camino cerrado sobre la superficie del blanco. Este flujo de electrones favorece la creación de un plasma de alta densidad de iones que posteriormente se pueden extraer para

bombardear el blanco produciendo una configuración de sputtering con magnetrones [33]. Este sistema trabaja con presiones muy bajas para que los átomos evaporados lleguen hasta el sustrato sin colisionar con el gas.

Hay principalmente dos sistemas de sputtering con magnetrones, uno cilíndrico y otro planar. En ambos existe un imán permanente dentro del cátodo lo que da lugar a campos de varios cientos de gauss. El plasma se concentra en la zona con alto campo magnético. Debido a la forma de las líneas de campo, el plasma no abarca homogéneamente todas las zonas de la superficie del cátodo, lo cual reduce la vida de este [34]. Cuando el material utilizado como blanco es también magnético las líneas de campo se ven confinadas dentro del material, a menos que este sea suficientemente delgado como para alcanzar la saturación magnética.

El sputtering de radio frecuencia con magnetrones es el más usado para la elaboración de películas delgadas de aleaciones, particularmente es el que más se usa para elaborar películas de TiNi [35] y otras aleaciones que presentan el efecto de memoria de forma (efecto detallado en el capítulo 3), por esto mismo es el utilizado en este trabajo. En la figura 9 se presenta un esquema completo del equipo de sputtering y del blanco de TiNi. Para expulsar los átomos de Ti y Ni se emplean iones de argón acelerados, posteriormente los iones son depositados sobre el sustrato para formar la película de TiNi.

Los problemas intrínsecos para elaborar películas delgadas de TiNi y de otras aleaciones, incluyen la diferencia en el rendimiento del sputtering para sus distintos componentes, la uniformidad de la composición sobre el sustrato, y a lo largo del espesor de la sección transversal del recubrimiento,

así como el desgaste, la erosión y rugosidad del blanco durante el sputtering [36]. Para combatir estos problemas, en el caso de películas delgadas de TiNi como ejemplo, se utilizan métodos de co-depositación con otro blanco de Ti puro, o usando dos blancos separados de los elementos puros Ti-Ni respectivamente, o la adición de placas de titanio sobre un blanco de TiNi [37].

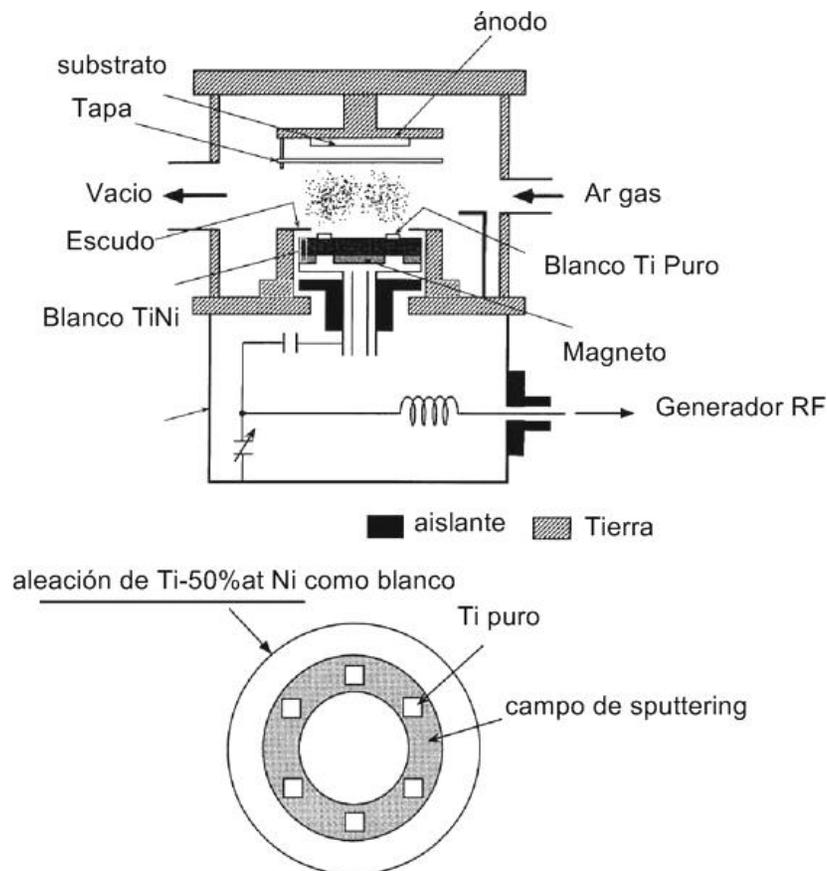


Figura 9. Esquema de un sistema sputtering de radio frecuencia con magnetrones [38].

La contaminación es un gran problema para las propiedades mecánicas en las películas delgadas, por lo que es importante evitar las impurezas de carbono y oxígeno típicamente. Es necesario emplear gas Ar de alta pureza, alta pureza en el blanco y un vacío en la cámara tan alto como sea posible. Para limpiar la superficie del blanco antes de la deposición

es eficiente un proceso de pre-sputtering. Otros factores que pueden afectar la calidad de la película son: la potencia de radio frecuencia, la presión del gas, la distancia del blanco al sustrato, la temperatura del sustrato y la composición de la aleación usada como blanco.

Generalmente, las películas delgadas depositadas por sputtering a partir de aleaciones son amorfas con el sustrato a temperatura ambiente, por lo que es necesario un recocido posterior. La cristalización de la película depende de la temperatura del sustrato [39]. La composición química de la película depositada se puede controlar agregando nuevos elementos por medio de co-sputtering. Por ejemplo a un blanco de TiNi se le puede agregar un tercer elemento, como Cr, Cu, Fe u otro escogido para obtener una composición deseada.

Depende entonces de varios factores el éxito en la deposición de películas delgadas por métodos físicos en fase vapor. En cualquier caso, la deposición de películas de aleaciones es siempre más complicada que la de elementos puros, sin embargo de todos los métodos utilizados en este trabajo, el que resulta menos complicado para obtener películas delgadas de aleaciones es el de sputtering. En este trabajo se han investigado métodos de sputtering y de evaporación térmica para crecer películas delgadas de aleaciones. Se compararán ambos métodos y se tratará de encontrar los parámetros óptimos de deposición y evaporación. Podemos concluir este capítulo dando por entendido que se han descrito las técnicas de deposición utilizadas en el presente trabajo y considerando que las propiedades deseadas para las películas que se obtendrán, por medio de distintas aleaciones, se dan a conocer detalladamente en el capítulo siguiente.

1. A. S. Edelstein, a.R.C.C., *Nanomaterials synthesis, properties and applications*. Inst. of Physics Bristol and Philadelphia, 2002: p. 3.

2. M. Yacaman, J.A.A., H. B. Liu, J. Gradea Torresdey. , *Structure shape and stability of nanometric sized particles*. J. Vac Sic. Technol. , 2001. **19**: p. 1091-1103.
3. Sugimoto., T., *Monodispersed particles*. Elsevier, 2001: p. 209.
4. Bunshah, R.F., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Vol. 2. 1994: Noyes Publications.
5. Glocker, D.A., and Shaw, S. I., *Handbook of Thin Film Process Technology*, ed. I.o.P. Publishing. 1995, London: Institute of Physics Publishing.
6. Feynman, R.P., *There's Plenty of Room at the Bottom*. Engineering and Science, 1960.
7. A. Torres Castro., E.L.C., U. Ortiz Mendez. , *Cristal structure of TiNi nanoparticles obtained by Ar ion beam*. J. Mater Sci. Eng., 2006.
8. A. Torres Castro, E.L.C., U. Ortiz Mendez, *Advances in developing TiNi nanoparticles*. J. Mater Sci. Eng, 2006: p. 438-440.
9. A. Torres Castro, E.L.C., U. Ortiz Mendez, *Ni nanoparticles elaborated with an Ar ion polishing technique*. Mat. Res. Soc. Symp. , 2004. **818**.
10. Mattox, D.M., *physical vapor deposition (PVD) process*. society of vacuum coaters, Albuquerque, N.M, 1998.
11. Faraday, M., Phil. Trans, 1857: p. 145.
12. Zalar, A., Surf. Interface Anal, 1986: p. 9-41.
13. Glang, R., *Vacuum Evaporation, Handbook of Thin Film Technology*. McGraw-Hill, ed. e. L. I. Maissel and R. Glang. 1970.
14. A. M. Booth, T.M., G. McFiggans, C. J. Percival, M. R. Mcgillen, D. O. Topping, *Design and construction of a simple Knudsen Effusion Mass Spectrometer (KEMS) system for vapour pressure measurements of low volatility organics*. Atmos. Meas. Tech, 2009: p. 355-361.
15. Harsha, K.S.S., *Principle of vapor deposition of thin film*. Elsevier. Vol. 1. 2006.
16. Pulker, H.K., *Coatings on Glass*, in Elsevier, Elsevier, Editor. 1984.
17. Rutner, E., "Some Limitations on the Use of the Langmuir and Knudsen Techniques for Determining Kinetics of Evaporation" *Condensation and Evaporation of Solids*. Chapman-Hall, ed. P.G. E. Ruthner, and J. P. Hirth. 1964: Chapman-Hall.
18. Graper, E.G., "Resistance Evaporation," *Handbook of Thin Film Process Technology*, ed. e. D. B. Glocker and S. I. Shah. 1995: Institute of Physics Publishing.
19. Watts, I., *20 years of Resistant Source Development*. Proceedings of the 34th Annual Technical Conference, Society of Vacuum Coaters, 1991: p. 118.
20. Ruisinger, B., and Mossner, B., *Evaporation Boats—Properties, Requirements, Handling, and Future Development*. Proceedings of the 34th Annual Technical Conference, Society of Vacuum Coaters, 1991: p. 335.
21. Baxter, I., *Advanced Resistance Deposition Technology for Productive Roll Coating*. Proceedings of the 36th Annual Technical Conference, Society of vacuum coaters, Albuquerque, N.M, 1993: p. 197.
22. Fuchs, H.a.G., H, "The Significance of the Impact Velocity of Vacuum-Deposited Atoms for the Structure of Thin Films," *Thin Films: The*

- Relationship of Structure to Properties Symposium*. MRS Symposium Proceedings, 1985. **47**: p. 41.
23. Pergellis, A.N., "Evaporation and Sputtering Substrate Heating Dependence on Deposition Rate," J. Vac. Sci. Technol, 1989: p. 27.
 24. Window, B., *Recent advances in sputter deposition* Surface and coating technology, 1995. **71**: p. 93-97.
 25. Bunshah, C.D.a.R., "Evaporation Processes," in *Thin Film Processes*. J. L. Vossen and W. Kern, Eds, ed. E. J. L. Vossen and W. Kern. 1991, New York: Academic Press.
 26. Mattox, D.M., *physical vapor deposition (pvd) processes*. society of vacuum coaters, Albuquerque, N.M, 1994.
 27. Wehner, G.K., "Sputtering of Metal Single Crystals by Ion Bombardment," Appl. Phys., 1955. **26**: p. 1056.
 28. Kornelsen, E.V., *The Interaction of Injected Helium with Lattice Defects in a Tungsten Crystal*,. Rad Effects, 1972. **13**: p. 227.
 29. Kornelsen, E.V., and Van Gorkum, A. A., *Attachment of Mobile Particles to Non-Saturable Traps: II. The Trapping of Helium at Xenon Atoms in Tungsten*. Rad Effects, 1979. **42**: p. 113.
 30. Valeri, S., Altieri, S., Di Domencio, T., and Verucchi, R, *Substrate Amorphization Induced by the Sputtering Process: Geometrical Effects*. Vac. Sci. Technol, 1995: p. 394.
 31. Betz, G., and Wehner, G. K, "Sputtering of Multicomponent Materials," *Sputtering by Particle Bombardment II*,. R. Behrisch, ed, ed. e. R. Behrisch. 1983: Springer-Verlag.
 32. Penfold, A.S., "Glow Discharge Sputtering," *Handbook of Thin Film Process Technology*, ed. e. D. B. Glocker and S. I. Shah. 1995: Institute of Physics Publishing.
 33. Penfold, A.S., "Magnetron Sputtering," *Handbook of Thin Film Process Technology*, ed. D.B.G.a.S.I. Shah. 1995: Institute of Physics Publishing.
 34. Clarke, P., *Effect of Anode Bias on the Index of Refraction of Al₂O₃ Films Deposited by DC S-gun Magnetron Reactive Sputtering*. Vac. Sci. Technol., 1994. **12**: p. 594.
 35. Shuichi Miyazaki, Y.O.F.a.W.M.H., *Thin film shape memory alloys*. 2009, New York: Cambridge university press.
 36. C. L. Shih, B.K.L., H. Kahn, S. M. Philips and A. H. Heuer, *A robust co-sputtering fabrication procedure for TiNi shape memory alloys for MEMS*. J. MEMS, 2001. **10**: p. 69-79.
 37. A. Ohta, S.B., I. Kishimoto and A. Umeda, *Novel fabrication technique of TiNi shape memory alloy film using separate Ti and Ni targets*. Sensors and Actuators, 2000. **86**: p. 165-170.
 38. Ishida, S.M.a.A., *Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films*. Mater. Sci. Engng, 1999: p. 273-275.
 39. T. Lehnert, S.C.a.R.G., *Transformation properties and microstructure of sputter-deposited Ni-Ti shape memory alloy thin films*. J. Mater. Sci, 2002. **37**: p. 1523-1533.

MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA

3.1 INTRODUCCIÓN

Las aleaciones que presentan el efecto de memoria de forma están integradas dentro de los llamados materiales inteligentes. Se consideran materiales inteligentes aquellos que tienen la capacidad de cambiar sus propiedades físicas y estructurales por la influencia de un estímulo externo concreto. Estos materiales de manera intrínseca, cuentan con sensores en su estructura que les permiten reconocer un estímulo determinado. A su vez, tienen “actuadores” embebidos, con los que responden a dichos estímulos y reaccionan de la manera específica que el fabricante ha diseñado. Es decir, reaccionan predeterminada y controladamente ante un estímulo. El tiempo de respuesta es corto y el material recupera sus características originales cuando se retira el estímulo [1, 2]. En la tabla 1 se clasifican y describen brevemente estos materiales.

Los materiales con efecto de memoria de forma, objeto de estudio en este trabajo, presentan una fase estable a alta temperatura y un cambio de fase estructural cuando son enfriados y este proceso es reversible. A esta propiedad en particular se le conoce como efecto de memoria de forma y es una consecuencia directa de una transformación martensítica termoelástica. Otros efectos están asociados con esta transformación, tales como, superelasticidad cuando el material recupera su forma solo con retirar la carga que lo deformó, o una alta capacidad de absorber vibraciones (amortiguamiento) [3]. La capacidad de amortiguamiento se debe a la fricción interna de las placas de martensita, tanto en fase martensita como en fase β + martensita [4, 5]. Estudios previos indica que las aleaciones que desarrollan mejor esta propiedad son las de CuZnAl [6].

Tabla I. Breve descripción de los materiales inteligentes.

Materiales Piezoelectricos	Materiales cerámicos o polímeros que bajo una corriente eléctrica responden contrayéndose o expandiéndose de manera lineal. O pueden generar una tensión eléctrica si se les contrae. Se emplean en acústica y ultrasónicos, así como absorbentes de vibración, además de usos médicos.
Materiales Electrostrictivos	Estos materiales también responden a un corriente eléctrica cambiando sus dimensiones significativamente y este efecto es reciproco. Este cambio no es lineal. Se aplican en el campo ingenieril y médico.
Materiales Magnetostrictivos	Similares a los materiales electrostrictivos, con la diferencia que en este caso responden a un campo magnético.
Materiales Reológicos.	A diferencia de los materiales descritos anteriormente, sólidos, los materiales reológicos son líquidos capaces de cambiar de estado instantáneamente bajo la aplicación de un campo eléctrico o magnético. Estos fluidos encuentran aplicaciones en frenos, y amortiguadores
Materiales Electrocrómicos	Estos tienen la capacidad de cambiar sus propiedades ópticas cuando se le aplica un voltaje. Se utilizan como capas antiestáticas o electrocrómicas en pantallas de cristal líquido y cátodos en baterías de litio.
Fullerenos	Es la tercera forma más estable del carbono, usualmente son embebidos en matrices poliméricas para su uso en sistemas inteligentes.
Materiales Biomiméticos	El campo de los materiales biomiméticos explora la posibilidad de tener propiedades, en los materiales ingenieriles, basadas en estructuras y materiales biológicos. Estos materiales tratan de imitar estructuras dentro de los seres vivos.
Gel inteligente	Este tipo de gel puede encogerse o hincharse varios órdenes de magnitud, hasta un factor de 1000. Algunos pueden ser programados para absorber o liberar fluidos en respuesta a un estímulo físico o químico. Se usan en áreas como alimentación, fármacos y otros procesos químicos.
Materiales con efecto de memoria de forma	Estos materiales después de ser deformados tienen la capacidad de recuperar su forma original con un simple calentamiento. Se emplean sobre todo como actuadores, aunque su campo de aplicación es más amplio.

El término martensita se empleaba originalmente en los aceros y describe una transformación de fase en estado sólido sin difusión, en la que una fase cúbica centrada en las caras (llamada austenita) se transforma en una fase tetragonal centrada (llamada martensita). Este término se extendió a otros materiales que demostraron presentar una transformación semejante dependiente de la temperatura con características típicas de los aceros[7].

Los materiales con memoria de forma fueron descubiertos en los años 30s [8], cuando A. Ölander descubrió la superelasticidad en una aleación Au-Cd en 1932. Más tarde Greninger y Mooradian [9] observaron como cambiaba de fase y regresaba a ella en la medida en que crecía o decrecía la temperatura en una aleación Cu-Zn. El efecto de memoria de forma como consecuencia de un comportamiento termoelástico de la martensita no fue descrito en detalle hasta diez años después por Kurdjumov y Khandros [10] y también por Chang y Read [11]. El descubrimiento más importante fue realizado por Buehler y sus colaboradores en 1962, en el Naval Ordnance Laboratory, cuando desarrollaron una aleación de Níquel y Titanio con un efecto de memoria de forma mucho más pronunciado que el descubierto anteriormente en aleaciones AuCd. La aleación TiNi se conoce con el nombre de Nitinol, derivado de: Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory [12]. Después de este descubrimiento se han desarrollado distintas aleaciones con esta propiedad y sus aplicaciones se han incrementado fuertemente en los últimos años.

En la tabla II se muestran algunas de estas aleaciones, las más utilizadas comercialmente, y se comparan distintas propiedades físicas y químicas además de las temperaturas de transformación y algunas otras propiedades interesantes como la biocompatibilidad.

Tabla II- Tabla comparativa de algunas aleaciones con memoria de forma[13]

Propiedades	unidades	Niti	CuZnAl	CuAlNi	CuAlBe
Propiedades físicas					
Punto de fusión	°C	1260-1310	950-1020	1000-1050	970-990
Densidad	Kg/m ³	6400-6500	7800-8000	7100-7200	7300
Resistividad eléctrica	Ohm.m x10 ⁻⁶	0.5-1.1	0.7-0.12	0.1-0.14	0.07-0.09
Conductividad Térmica	W/(m.K)	10-18	120	75	
Expansión térmica	10 ⁻⁶ .K ⁻¹	6.6-10	17	17	
Calor específico	J/(Kg.K)	490	390	440	
Entalpía	J/Kg	28000	7000	9000	7200
Propiedades mecánicas					
Modulo de Young	Gpa	95	70-100	80-100	90
Fuerza tensil	Mpa	800-1000	800-900	1000	900-1000
Tamaño de grano	µm	20-100	50-30	30-300	100-500
Propiedades de transformación					
Rango de temperaturas de transformación	°C	-30°C to +110°C	-100°C to +100°C	-100°C to +170°C	-200°C to +180°C
Histeresis	°C	20-40	10-20	20-30	20-30
Deformación máxima	%				
Efecto simple		5-8	3-5	3-6	3-5
Doble efecto		5	2	3	2
Superelasticidad	Policristal	8	4	4	4
	Ciclos(N) = 100	5	2	2	2
	Ciclos (N) = 100 000	3	1.5	1.5	1.5
	Ciclos (N) > 1 000 000	0.5-1	0.5	0.5	0.5-1
	Single Cristal		25-30	25-30	25-30
Temperatura máxima de uso (1h a esta temp.)		400	160	300	400
Efecto de amortiguamiento	SDC - %	15	30	10	
Otras propiedades					
Resistencia a la corrosión		Excelente	medio	bueno	medio
Biocompatibilidad		bueno	malo	malo	malo
Habilidades para trabajo en caliente		Bueno	Bueno	Bueno	Bueno
Para trabajo en frio		Bueno	Malo	Malo	Malo
maquinado		Duro	Bueno	Bueno	bueno

Las propiedades ligadas a este efecto se emplean en distintas aplicaciones. La superelasticidad, por ejemplo se ilustra en la figura 1, donde se muestran unos lentes con un armazón de una aleación CuAlBe. En la figura 1 a) se muestran los lentes en su forma original, mientras que en b) se muestran los lentes deformados sin romperse, esta deformación es totalmente reversible, al quitar la fuerza aplicada recuperan la forma original 1 a). La máxima deformación que alcanza una aleación monocristalina de CuAlBe sin dañarse es de entre el 10 y el 30 %, lo que significa que un

alambre de un metro se puede estirar hasta 30 cm sin dañarlo y al momento de quitar la fuerza recuperará su longitud inicial.

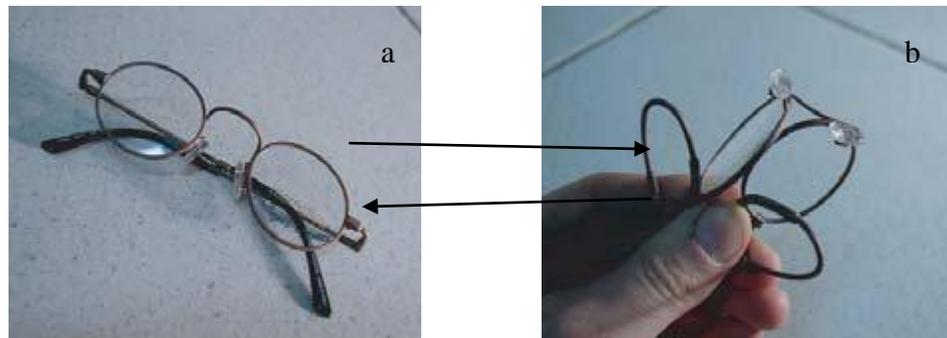


Figura 1. Armazón de lentes hechos con una aleación CuAlBe superelastica, en la figura a) se muestra en armazón sin deformar, en la figura b) se deforma aplicándole una fuerza ejercida por la mano, al retirar la fuerza vuelve a su forma original representada en a) [13].

De la misma forma se ilustra en la figura 2 un ejemplo del efecto de memoria de forma simple. Para ello se emplea un alambre originalmente trabajado en forma de la letra “S”. En la figura 2 a) se muestra el alambre ya deformado a temperatura ambiente, se deforma hasta que pierde la forma original totalmente. En la imagen 2 b) el alambre se sumerge en agua caliente y se aprecia cómo va recuperando su forma de “S” casi instantáneamente. En 2 c) el alambre se retira del agua caliente con su forma original completamente recuperada.

En la figura 3 se ilustra el efecto de memoria de forma doble. Este efecto es similar al de memoria de forma simple, salvo que en este caso la aleación recibe un “entrenamiento” especial para que presente dos formas estables, una a baja y otra a alta temperatura, así la aleación cambiara de forma a una geometría preestablecida con tan solo cambiar su temperatura y el proceso es completamente reversible.

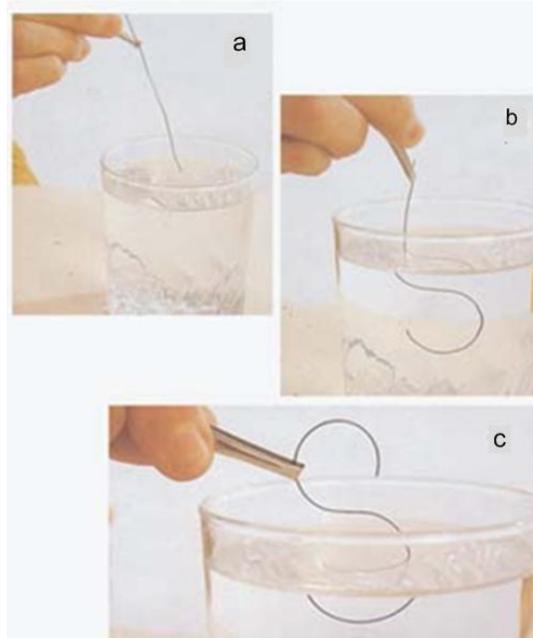


Figura 2. Efecto simple de memoria de forma. a) alambre deformado, b) alambre siendo sumergido en agua caliente y recuperando su forma original. c) recupera totalmente su forma inicial [13].



Figura 3. Efecto doble de memoria de forma, la aleación cambia de forma con solo cambiar su temperatura. a) esta a menor temperatura que b) [13].

3.2 TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA.

En general una transformación martensítica es una transformación de fase de primer orden y un proceso no difusivo. Es decir, es consecuencia de pequeños desplazamientos coordinados de los átomos (desplazamientos inferiores a las distancias interatómicas) [14]. La transformación produce una deformación homogénea en la red que conlleva un cambio en la estructura cristalina. El cambio estructural es debido principalmente a una cizalladura. La energía de deformación domina la cinética y la morfología de la transformación [15]. Debido a la corta distancia de desplazamiento de los átomos se puede dar esta transformación, no solo a altas temperaturas sino también a temperaturas tan bajas como 100 K, donde los movimientos difusivos de los átomos son insignificantes [7]. Además, por esta misma razón, la fase formada a baja temperatura mantiene la misma composición que la fase precedente ya que dos átomos vecinos en una fase lo siguen siendo después de la transformación [16].

La transformación de austenita a martensita se explica a partir de dos procesos paralelos: deformación y desplazamiento de los átomos. Primeramente hay una deformación y una cizalladura invariable de la red cristalina y esta deformación induce los desplazamientos atómicos necesarios para producir la nueva fase [17]. La segunda parte es un paso de acomodación: la estructura martensítica producida en el paso anterior es de diferente volumen y forma. La martensita como la austenita circundante se altera para acomodarse a una nueva estructura.

En la figura 4 se esquematiza este cambio de estructuras partiendo de la austenita en a) y el movimiento progresivo de los átomos en b) y c) hasta llegar a la estructura martensítica en d).

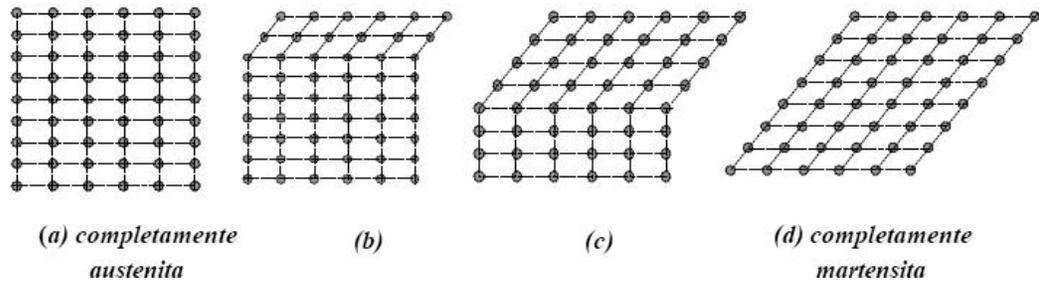


Figura 4. Esquema en dos dimensiones de la transformación martensítica. a) completamente austenita. En b) y c) se observa como avanza la interfase y el pequeño movimiento de los átomos hasta que se transforma en martensita en d) [18].

Este acomodamiento asociado con la transformación puede darse por deslizamiento como se observa en la figura 5 a) o por maclado como se observa en la figura 5 b). En ambos casos cada celda individual tiene una nueva estructura pero el volumen general en conjunto no varía. El acomodamiento por deslizamiento no es un proceso termoelástico por lo que la transformación no es reversible y es la transformación característica de los aceros. Como se ha indicado anteriormente en el caso de aleaciones con memoria de forma la transformación es termoelástica y este proceso es por maclado. En el caso de la figura 5 se manejan solo dos dimensiones por lo que solamente son necesarias dos direcciones de cizalladura (o variantes) para restaurar la forma original de la matriz. En el caso de tres dimensiones la transformación es más compleja, en las aleaciones de CuZnAl se requieren cuatro variantes martensíticas para una acomodación completa, mientras que las aleaciones TiNi solo requieren tres [19].

En la transformación martensítica inducida por temperatura se manejan cuatro puntos importantes que se refieren a temperaturas de inicio y fin de la transformación a la fase martensita, en el caso de enfriamiento y de inicio y fin de la transformación a la fase austenita, en caso de calentamiento. Estos puntos se resumen en la tabla III, y en la figura 6, donde se representan gráficamente mediante un ciclo de histéresis. El tamaño del ciclo

de histéresis es determinante para que la transformación pueda ser reversible, este punto se discutirá más adelante.

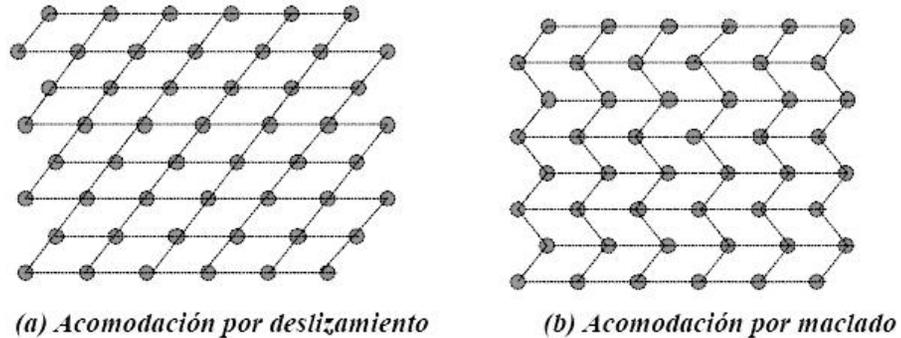


Figura 5. Mecanismos de la transformación martensítica. a) acomodación por deslizamiento en donde la transformación es irreversible. b) acomodación por maclado, donde la transformación es reversible y es el proceso de transformación de las aleaciones con efecto de memoria de forma [18].

Una vez visto los puntos principales de temperatura en una transformación martensítica podemos enfatizar otra diferencia muy marcada en la martensita termoelástica respecto a la no termoelástica; el primer caso la histéresis de temperatura es muy pequeña lo que permite que la fase austenita sea totalmente recuperable. En la figura 7 se muestra la diferencia entre las histéresis de ambos procesos. Para el caso de la martensita termoelástica se muestra una histéresis típica de una aleación con efecto de memoria de forma Au-Cd, ésta puede identificarse en la imagen como la histéresis más pequeña, con una diferencia en temperaturas entre M_s y A_s de 16 K y la histéresis mayor que representa una transformación martensítica no termoelástica es de una aleación de Fe-Ni y con una diferencia de temperaturas entre M_s y A_s de 420 K. la diferencia es muy grande por lo que el proceso no es reversible.

Tabla III. Descripción de los puntos principales de la transformación martensítica, esquematizados en la figura 6.

Punta de transformación	Descripción
M_s	Temperatura del inicio de la transformación directa (austenita \rightarrow martensita)
M_f	Temperatura del fin de la transformación directa
M_{50}	Temperatura a 50 % de la transformación directa
A_s	Temperatura del inicio de la transformación inversa (martensita \rightarrow austenita)
A_f	Temperatura del fin de la transformación inversa
A_{50}	Temperatura a 50 % de la transformación inversa
H_t	Histéresis térmica de la transformación

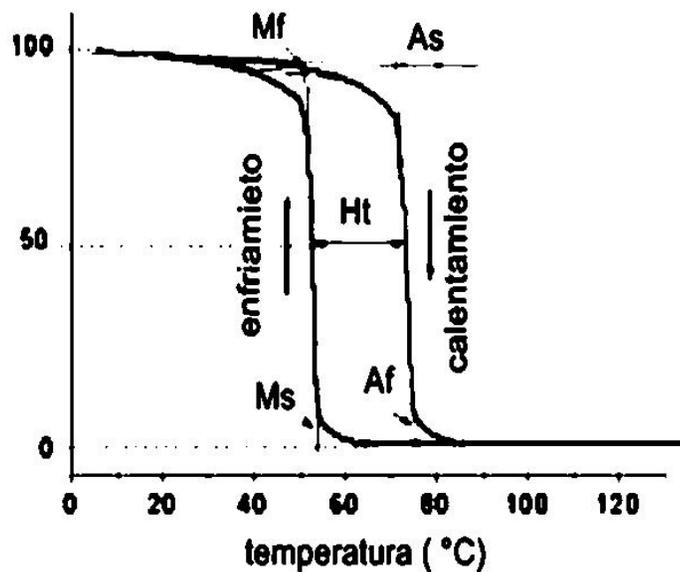


Figura 6.- Gráfica de una transformación reversible de una aleación con efecto de memoria de forma, donde se aprecia el inicio y fin de las transformaciones [18]

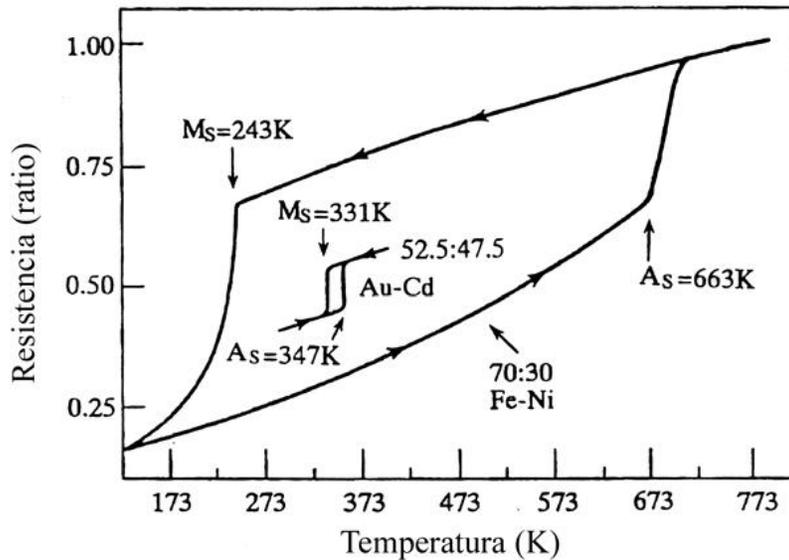


Figura 7. Comparación de histéresis de una martensita termoelástica (Au-Cd) y una no termoelástica y por lo tanto no reversible (Fe-Ni) [18].

En la siguiente tabla (tabla IV) se muestra la composición química con el rango adecuado para que algunas aleaciones presenten el efecto de memoria de forma, así como las temperaturas en las cuales pueden ser operables según la composición, refiriéndose esta temperatura a la Ms y en la última columna se agrega el tamaño de la histéresis para esas aleaciones.

Tabla IV. Rango de composición química, temperaturas y tamaño de histéresis de algunas aleaciones con memoria de forma [18].

Aleación	Composición	Rango de Temperaturas (°C)	Histéresis (°C)
Ag-Cd	44/49 %at Cd	-190 a -50	15
Au-Cd	46.5/50 %at Cd	30 a 100	15
Cu-Al-Ni	14/14.5 %atAl , 3/4.5 Ni	-140 a 100	35
Cu-Sn	15 at% Sn	-120 a 30	
Cu-Zn	38.5/41.5 %wt Zn	-180 a -10	10
In-Ti	18/23 %at Ti	60 a 100	4
Ni-Al	36/38 %at Al	-180 a 100	10
Ti-Ni	49/51 %at Ni	-50 a 110	30
Fe-Pt	25 %at Pt	-130	4
Mn-Cu	5/35 %at Cu	-250 a 180	24
Fe-Mn-Si	32 %wt Mn; 6%wt Si	-200 a 150	100

La temperatura de transformación martensítica depende principalmente de la composición de las aleaciones, por lo que si se quiere controlar la temperatura de transformación es importante la precisión al elaborar la aleación de manera que se obtenga con la composición deseada. Esta dependencia se ha expresado para el sistema CuZnAl mediante ecuaciones obtenidas por ajustes a datos experimentales [20-22]. A continuación se muestran dos ecuaciones en donde se puede predecir la temperatura M_s de acuerdo a la composición de la aleación. En el caso de la ecuación (3.1) es usada para monocristales y la ecuación (3.2) para un policristal, en ambos casos se utiliza para el sistema CuZnAl.

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = -425.85 - 204.12(\% \text{wt Al}) - 66.66(\% \text{wt Zn}) + 2131.49(e/a) \quad [21] \quad (3.1)$$

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 11.76 - 240.12(\% \text{wt Al}) - 65.93(\% \text{wt Zn}) + 1800.93(e/a) \quad [21] \quad (3.2)$$

Además de los puntos en temperatura es también importante destacar la transformación desde el punto de vista energético. La siguiente figura (fig. 8) muestra las curvas de energía libre para la fase β y para la martensita, donde T_0 representa la temperatura de equilibrio termodinámico entre las dos fases y

$$\Delta G^{p-m} = G^m - G^p \quad (3.3)$$

La fuerza impulsora de la nucleación de martensita. Así mismo:

$$\Delta G^{m-p} = G^p - G^m \quad (3.4)$$

La fuerza conductora para la transformación inversa. G^m y G^p son respectivamente la energía libre de Gibbs de la fase martensita y de la fase β .

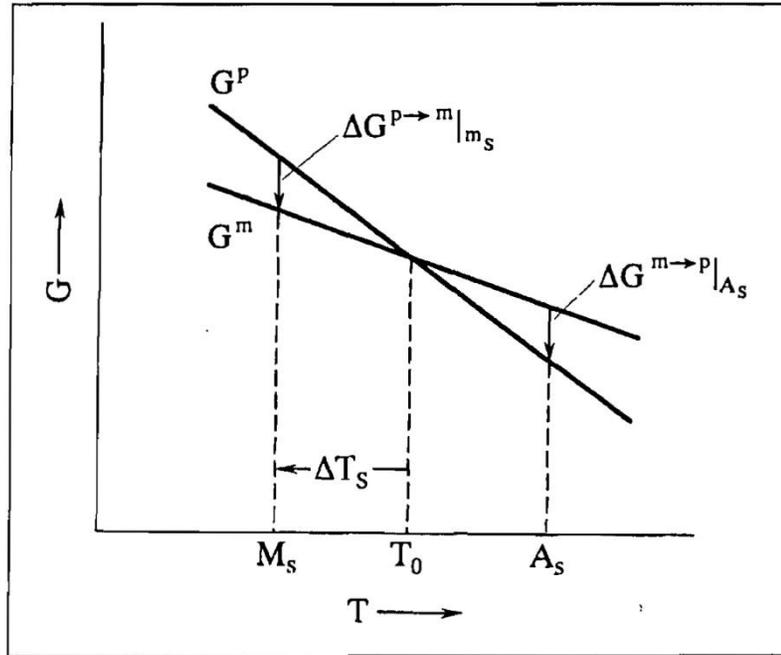


Figura 8. Curvas de energía libre en función de la temperatura para la fase β y para la fase martensítica.

La temperatura de equilibrio T_0 no puede ser medida experimentalmente debido a que tiene que haber un subenfriamiento que venza energías opositoras no químicas, para que la transformación inversa pueda llevarse a cabo. Por lo tanto, esta temperatura puede ser calculada con aproximaciones hechas con las temperaturas características de la transformación martensítica, es decir, M_s , A_s , A_f , M_f . Siendo la ecuación de Tong y Wayman la más aceptada para las transformaciones martensíticas termoelásticas [23]. Dicha ecuación es la siguiente:

$$T_0 = 1/2(M_s + A_f) \quad (3.5)$$

Así el cambio de energía libre de Gibbs en el sistema durante la transformación martensítica queda definido:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad (3.6)$$

Donde ΔG_c representa a la energía química originada durante la transformación, ΔG_s representa el término de la energía superficial entre la fase β y martensita, ΔG_e es el término de la energía elástica de transformación y ΔG_{nc} es la energía no química de la transformación. Generalmente ΔG_c se aproxima a ΔG_{nc} por lo que es necesario el subenfriamiento para producir la nucleación de martensita y de la misma manera un sobrecalentamiento para provocar la transformación inversa. Es por esto mismo que existe una histéresis, la energía elástica en la martensita se opone al crecimiento de la martensita hasta que una determinada fuerza impulsora es dada para favorecer su crecimiento. Esta fuerza puede ser un enfriamiento.

3.3 Cristalografía y tipo de aleaciones con efecto de memoria de forma.

Se han elaborado diferentes aleaciones que presentan la propiedad de memoria de forma, pero solo pocas se han podido desarrollar comercialmente. Siendo las aleaciones de TiNi en primer lugar y después las aleaciones base cobre las más utilizadas en la actualidad [24].

También se están investigando aleaciones con platino (Pt) como elemento base [25], esto debido principalmente a que son usadas a altas temperaturas, particularmente un aleación de TiPt pueden operar hasta una temperatura de 1000 °C y son aleaciones tan dúctiles como las comerciales, además de que son biocompatibles. Una de las aplicaciones más interesantes del efecto de memoria de forma son los implantes in vivo y en el caso de las otras aleaciones base Cu no son biocompatibles, la aleación más usadas en este renglón son las de TiNi para algunos implantes aunque se sigue investigando en esta área [26, 27] .

En cuanto a la estructura cristalográfica; a excepción de 4 aleaciones con memoria de forma, InTi, FePd, MnCu, Fe₃Pt las cuales poseen estructura

Fcc (cubica centrada en las caras) la mayoría de estas aleaciones presentan como estructura, superredes basadas en la estructura bcc (cubica centrada en el cuerpo). Las figuras 9 y 10 describen la fase β y martensita de las principales aleaciones con efecto de memoria de forma. En el caso de la figura 9, se representa una estructura austenítica B2 tipo CsCl encontrada principalmente en aleaciones bimetálicas que tienen una relación en composición de 50:50 y la figura 10 describe una estructura austenítica ordenada DO_3 tipo Fe_3Al y es típica en las aleaciones que presentan una relación en composición de 75:25. En ambas figuras se muestra en el inciso a) la estructura tridimensional, b) el empaquetamiento de átomos en el plano (110) y c) el empaquetamiento de átomos por encima y por debajo del plano (110).

Teniendo en cuenta la estructura de la fase β podemos discutir cómo se produce el cristal de la martensita a partir de ésta. Como ejemplo pondremos la transformación cubica centrada en las caras (FCC) a tetragonal centrada en el cuerpo (BCT) que se produce en los aceros. En la figura 11 se muestran dos celdas FCC entre ellas puede observarse una BCT con un radio axial $c/a=2^{1/2}$. De esta forma si se alargan los ejes X e Y, y se contrae el eje Z hasta que la relación c/a corresponda a la martensita (aproximadamente a 1) se obtendrá así el cristal de martensita BCT [28]. Este mecanismo difiere un poco según la aleación que se esté estudiando debido a que la cristalografía cambia a partir de la fase β mediante combinaciones de elongación, contracción y cizalla a lo largo de determinadas direcciones.

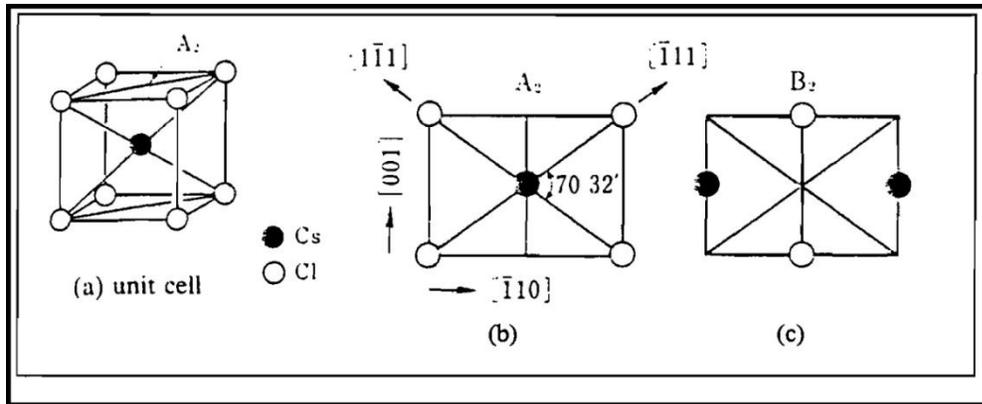


Figura 9. Estructura cristalina de una red B2 tipo CsCl correspondiente a la fase β . Los planos A_2 y B_2 (110) están empaquetados alternadamente [29].

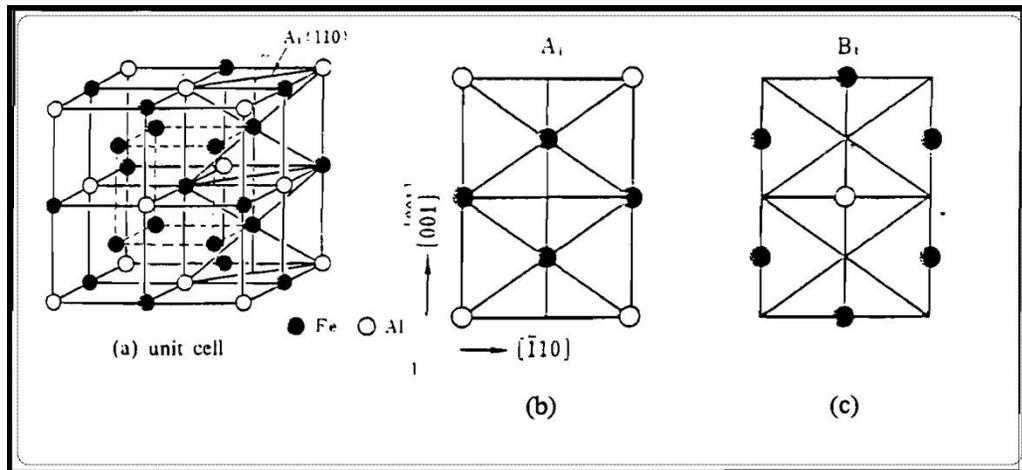


Figura 10. Estructura cristalina de una red DO_3 tipo Fe_3Al correspondiente a la fase β . Los planos A_2 y B_2 están empaquetados alternadamente [29].

3.3.1 Cristalografía de las aleaciones base cobre con efecto de memoria de forma.

En el caso de las aleaciones base cobre, la cual presenta una fase β (austenita) BCC a altas temperatura, ésta puede convertirse en distintas estructuras ordenadas dependiendo de la temperatura.

Estas aleaciones a altas temperaturas poseen una estructura desordenada tipo A2. A partir de esta estructura se le somete a temple para evitar la formación de la fase α , y la fase β tipo A2, cambia a una fase ordenada tipo B2, DO₃ o L2₁ dependiendo principalmente de la composición de la aleación y de la temperatura del temple. En la figura 12 se muestran las distintas estructuras ya mencionadas, que pueden formarse para la fase β . Un enfriamiento por debajo de la temperatura Ms hace que la estructura B2 cambie a la martensita 9R y la DO₃ o L2₁ a 18 R.

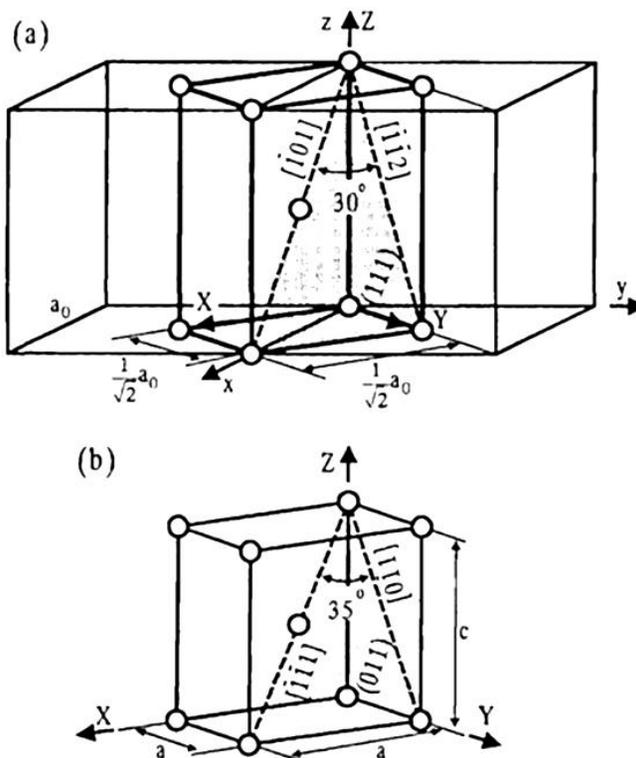


Figura 11. Representa una transformación martensítica FCC-BCT según mecanismo de Bain [18].

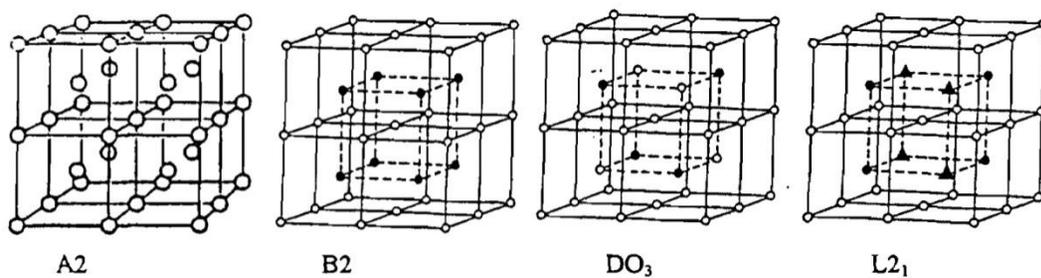


Figura 12. Estructuras cristalinas para las aleaciones base Cu en fase β .

A continuación se explica un poco más a detalle estas estructuras ya que dependiendo de estas estructuras será el tipo de martensita que se obtenga [18, 29].

-La estructura A2 corresponde al grupo espacial $Im\bar{3}m$.

-La estructura ordenada B2 corresponde al grupo de simetría $Pm\bar{3}m$, en el cual los átomos de cobre ocupan las posiciones (0,0,0), mientras que el Zn y/o Al ocupan el centro de la celda ($1/2, 1/2, 1/2$). La composición estequiométrica ideal sería 50 % at de Cu y 50 % at Zn y/o Al. La red B2 tiene el mismo parámetro de red que la A2.

-La estructura ordenada DO_3 posee un grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y está constituida por átomos de Cu ocupando los vértices (0,0,0), las posiciones medias de las aristas ($1/2,0,0$) y los centros de las caras ($1/2,1/2,0$), así como las cuatro posiciones interiores ($1/4,1/4,1/4$). Las otras cuatro posiciones interiores ($3/4,1/4,1/4$) se ocupan aleatoriamente con Zn o Al. La estequiometría ideal para el orden DO_3 es 75 %at de Cu y 25 %at de Zn/Al. El parámetro de red es el doble de la estructura A2.

- La estructura $L2_1$ posee el grupo espacial $Fm\bar{3}m$ en los cuales los átomos de Cu ocupan los vértices (0,0,0), la posición media de las aristas ($1/2,0,0$) y los centros de las caras ($1/2,1/2,0$). Se establecen entonces dos subredes que en el caso de CuZnAl implican que el Zn se sitúa en las posiciones ($1/4,1/4,1/4$) y el Al en las posiciones ($3/4,1/4,1/4$). La estequiometría ideal es

entonces 50 % at Cu, 25 % atZn y 25 % at Al. El parametro de red es el doble que para A2.

Para el caso de la estructura martensítica, ésta depende de la estructura de la fase β de la cual parte, como se dijo anteriormente y son estructuras de empaquetamiento de largo alcance. Hay dos clases de nomenclatura para estos empaquetamientos, la notación de Ramsdel y la simbología de Zdanov [30]. En la tabla V se muestran resumidamente las martensitas que pueden obtenerse en las aleaciones base Cu con las distintas nomenclaturas y grupos espaciales. Las nomenclaturas de Ramsdel y Zdanov se explican más adelante.

Tabla V. Muestra las martensitas que pueden obtenerse a partir de la fase β en las aleaciones base Cu [29].

Fase	Símbolo	Empaquetamiento	Secuencia	Cristalografía	Estructura	Schoen	Sistema
Matriz	Martensita	Ramsdell	Zhdanov	Struktur report	Grupo espacial N M	-files	cristalográfico N M
β	α' β' γ' γ''	3R 9R 2H 4H	(1) ₃ (21) ₃ (11) (22)	A2 A1 A3	Im3m Fm3m R3m P6 ₃ /mmc P6 ₃ /mmc	O _h ⁹	Cubic Cubic Trigonal Hexagonal Hexagonal
β_1	$\alpha'1$ $\beta'1$ $\beta''1$ $\beta'''1$ $\gamma'1$ $\gamma''1$	6R 7R 18R ₁ 18R ₂ 18R+2H or 3R 2H (N or M) 4H	(1) ₆ (61) ₂ (21) ₆ (1131) ₃ (11) (22)	DO ₃	Fm3m I2/m P2/m I2/m I2/m Pnmm Pnmm	O _h ⁵	Cubic Monoclinic Monoclinic Monoclinic Monoclinic Orthorhombic orthorhombic
β_2	$\alpha'2$ $\alpha''2$ $\beta'2$ $\beta''2$ $\gamma'2$	3R (M) 3R (N) 9R (M) 9R (N) 2H (N or M)	(1) ₃ (1) ₃ (21) ₃ (21) ₃ (11)	B2	Pm3m P2/m P4/mmm P2/m P2/m Pnma	O _h ¹	Cubico Monoclinico Tetragonal Monoclinico monoclinico
β_3	$\alpha'3$ $\beta'3$ $\gamma'3$	6R 18R 2H (N or M)	(1) ₆ (21) ₆ (11)	L2 ₁	Fm3m I2/m I2/m Pnmm	O _h ⁵	Cubic Monoclinic Monoclinic orthorhombic

Si a partir de la figura 12 se especifica que el grado de empaquetamiento es 9 a lo largo del eje c, ya que es la secuencia de

empaquetamiento y dado que la simetría es romboédrica, según la notación de Ramsdel a esta estructura de empaquetamiento se le conoce como 9R. La simbología de Zdanov representa el número de capas en una secuencia según el sentido de las agujas del reloj en un número positivo y el número de capas en sentido contrario a las agujas del reloj, en un número negativo. La secuencia en la figura 12 es ABCBCACAB entonces la simbología será $(2\bar{1})$.

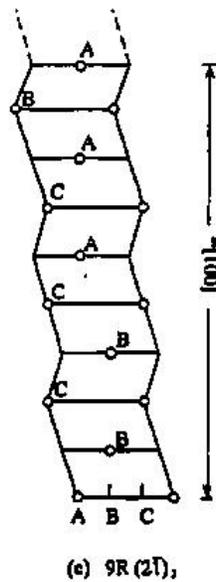


Figura12. Estructura de empaquetamiento de largo alcance 9R $(2\bar{1})$ [18].

La fase martensita puede tener una simetría romboédrica o hexagonal y puede ser maclada o con fallas de apilamiento. Existen tres tipos de martensita como se aprecia en la tabla V, estos son α' , β' , γ' y se detallan a continuación:

α' : tiene una estructura romboédrica con secuencia de apilamiento ABC y presenta una estructura maclada.

β' : tiene una estructura romboédrica con secuencia de apilamiento ABCBCACDB. Su microestructura no es maclada, presenta defectos de apilamiento cada tres planos compactos.

γ' : tiene una estructura hexagonal compacta con una secuencia de apilamiento ABAB o ABAC. Presenta una microestructura maclada.

Como se ha visto, las propiedades del efecto de memoria de forma y demás propiedades ligadas a la transformación martensítica son de gran interés debido al gran número de aplicaciones que se les da en distintos campos. Las investigaciones más recientes no se limitan a estudiar el comportamiento únicamente a nivel macroscópico, es decir no se quedan en las aleaciones en bulto, se investigan métodos de síntesis para elaborar nanopartículas y películas delgadas para nuevas aplicaciones. A continuación se aborda más a detalle sobre los métodos de síntesis, propiedades y aplicaciones para las nanopartículas y películas delgadas que presentan propiedades del efecto de memoria de forma.

3.4 Nanopartículas a partir de aleaciones con efecto de memoria de forma.

En la actualidad existe una vasta información sobre la nanotecnología y sus métodos de síntesis, algunos de estos métodos han sido ya explicados a detalle en el capítulo anterior.

En particular se encuentra poca información sobre nanopartículas a partir de aleaciones con efecto de memoria de forma aunque sus aplicaciones pueden ser muchas. Posiblemente una nanopartícula que cambie y recupere su forma no es significativo, es importante sin embargo tomar en cuenta a estas escalas los cambios en otras propiedades tales como ópticas, eléctricas y térmicas para poder darle una aplicación a las nanopartículas que presenten este efecto debido a la transformación martensítica.

Materiales nanoestructurados de TiNi muestran un aumento en sus propiedades de memoria de forma lo que los hace de gran interés debido a su potencial uso como materiales de alta tecnología [33, 34]. Otras investigaciones se han realizado alrededor de los materiales en bulto

nanoestructurados con efecto de memoria de forma [35-37], sin embargo la mayor parte de los estudios a materiales nanoestructurados se lleva a cabo en películas delgadas sintetizadas por métodos físicos. En 2004 y 2006 Alejandro Torres et Al [38-40] busca nuevas alternativas de métodos físicos para producción de nanopartículas bimetálicas de TiNi pero que conservaran la misma composición y estructura cristalina. Para esto emplearon un adelgazador iónico, mismo método utilizado en el presente trabajo. Entre las aplicaciones probables para estas nanopartículas está la de dopar un líquido, de tal manera que estos fluidos, llamados nanofluidos, tengan la habilidad para cambiar sus propiedades de conductividad eléctrica y térmica con un simple cambio de temperatura, por lo que pueden ser usados como sensores térmicos, lo que lo convertiría en un fluido inteligente [41, 42].

3.5 Películas delgadas de aleaciones con efecto de memoria de forma.

A pesar de ser un campo de investigación relativamente nuevo, existe ya una amplia información acerca de las películas delgadas con efecto de memoria de forma. Sin embargo la mayoría de estas investigaciones abarcan solamente películas base TiNi [43], estas películas son las más utilizadas por su biocompatibilidad [44]. Para las aplicaciones en MEMS (Micro-Electro-Mechanical-System) las películas delgadas basadas en aleaciones con efecto de memoria de forma poseen muchas propiedades deseables, como la alta densidad de poder (hasta 10 J/Cm^3), la habilidad para recobrar largas transformaciones de esfuerzo–deformación con un calentamiento, la superelasticidad y el efecto de memoria de forma [45, 46]. El trabajo que entrega una película con efecto de memoria de forma excede considerablemente el de otros mecanismos de Micro-Actuadores. El cambio de fase en las películas con efecto de memoria de forma es también acompañado de un cambio en propiedades mecánicas, físicas, químicas, eléctricas y ópticas, tales como esfuerzo de cedencia, modulo elástico, dureza, amortiguamiento, resistividad eléctrica, conductividad térmica,

coeficiente de expansión térmico y constante dieléctrica. Cambios que pueden ser utilizados en el diseño y fabricación de microsensores y microactuadores. [47-49].

Dado que es conocido que la temperatura de transformación y la histéresis son dependientes de la composición química se puede añadir elementos a la película para decrecer o incrementar la temperatura de transformación y/o histéresis. En el caso de las películas TiNi si se requiere una alta recuperación de esfuerzos para microactuadores, se necesita usar la transformación martensítica, la cual tiene una de las histéresis más largas, de 30 K, por lo que es necesario añadir un tercer elemento. En este caso se puede añadir Cu, variando la cantidad de entre 0 y 18 % at, la histéresis disminuye pero la temperatura de transformación no, lo que mejora la respuesta del microactuador [50, 51].

Las películas delgadas son usualmente depositadas sobre Si u otro sustrato, por lo que un tema importante es cómo evaluar las propiedades de la película sobre el sustrato, para esto se han usado mediciones de resistividad eléctrica [52]. Se usan también nuevos métodos basados en las técnicas MEMS tales como “bulge test” utilizado para determinar los esfuerzos residuales y modulo de Young para películas crecidas en silicio [53] o el diagrama de TiNi/Si para estas películas [54]. Estas técnicas son más apropiadas debido a que son compatibles con dimensiones pequeñas y alta sensibilidad. La nanoindentación es otra técnica ampliamente utilizada para caracterizar propiedades mecánicas de las películas delgadas [55, 56].

Los efectos del espesor de la película en la cristalización y las propiedades de memoria de forma han sido recientemente investigados para películas del sistema Ti-Ni por varios grupos [57, 58]. Al hacer un tratamiento térmico a altas temperaturas la superficie tiende a oxidarse con mayor facilidad mientras más delgada sea la película, es importante conocer que

tan delgada puede ser la película sin que pierda la propiedad de memoria de forma. Para películas TiNi se ha encontrado que películas tan delgadas como de 50 nm no presentan efecto de memoria de forma. Películas más gruesas con un mínimo de 100 nm presentan ya efecto de memoria de forma [59], además las películas muy delgadas tienden a presentar oxidación superficial, difusión de las capas de oxígeno y difusión en la interfase. Estos problemas se vuelven insignificantes conforme el espesor de la película crece, de igual manera la transformación de fase se vuelve más significativa y se incrementa la recuperación de esfuerzo. Por otro lado, un mayor crecimiento del espesor de la película significa un mayor crecimiento en fronteras de grano, las cuales son un punto débil para la generación de largas distorsiones y proceso de maclado. Por lo que, el efecto de los granos vecinos se vuelve más significativo, causando un decremento en la recuperación de esfuerzo. Dicho en otras palabras necesitamos encontrar un espesor óptimo que nos pueda dar las propiedades adecuadas para dada aplicación.

La propiedad de doble efecto de memoria de forma, es especialmente observada en películas delgadas de TiNiCu [60, 61] y presentan largos desplazamientos pero una fuerza de impulsión relativamente chica. Esto es aplicable en microsensores, microswitches y microposicionadores.

Otras MEMS tales como microbombas y microvalvulas tienen aplicaciones muy atractivas como análisis químicos, instrumentos analíticos y para suministrar farmacéuticos en el cuerpo. [62].

Shimoyama et al [63], reportaron un minielectrodo noble de TiNi, que puede ser usado para minimizar la invasión de microelectrodos al sujetar un nervio u otro organismo vivo. La película actúa cuando una corriente es aplicada al electrodo. La fuerza del electrodo para sujetar el nervio es aumentada por una estructura de gancho y dos probetas en forma de "C", como se muestra en la figura 14.

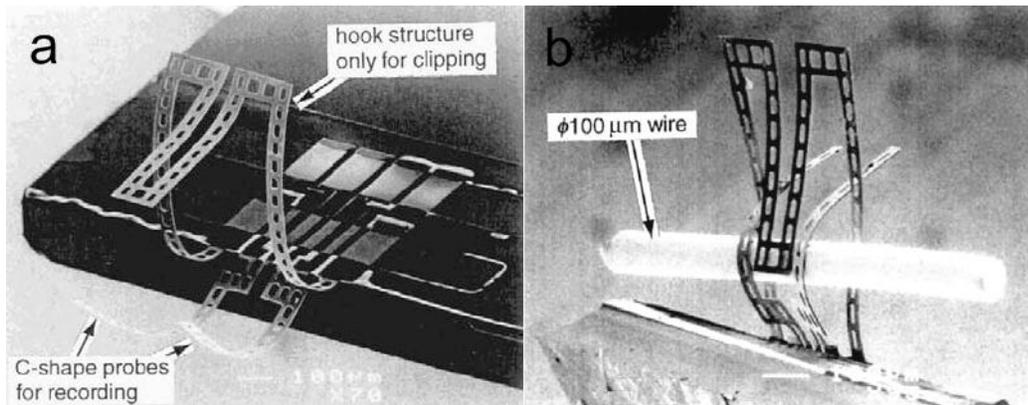


Figura 14. a) un electrodo de TiNi con una estructura de gancho regresa a su forma memorizada cuando es calentado, mientras dos probetas en forma de “C” para registro no son calentadas. b) el microelectrodo sujeta un alambre después de que la estructura de gancho es calentada [63].

En síntesis, dado el vasto campo de aplicaciones para estas películas se siguen investigando nuevos métodos de síntesis y nuevos materiales, pues como se dijo antes la aleación más usada es TiNi con algunos elementos añadidos. Es en este renglón donde recae la importancia de esta tesis ya que se trabaja con aleaciones base Cu, de las cuales se tiene muy poca información y mucho campo por explorar. Películas de CuAlNi fueron crecidas con éxito por medio de sputtering y el efecto de memoria de forma fue investigado en dichas películas [64]. Además recientemente se pudo crecer una película Cu-Zn por electrodeposición y se pudo controlar la composición química en el tratamiento térmico [65]. Estos antecedentes y lo hecho en este trabajo amplían el panorama para estas películas.

1. Villar, C.M., *Aleaciones con memoria de forma: materiales inteligentes Metal Actual*.
2. Schwart, M., *smart material* 2002. **1 and 2**: p. 921.

3. Otsuka, K., and Wayman, C.M., *Review on the deformation behaviour of materials*. 1977. **2**.
4. H. C. Lin, S.K.W., and Y. C., *Damping characteristics of Ti50Ni49.5Fe.5 and Ti50Ni40Cu10 ternary shape memory alloys*. *Chang. Metall. And Mater. Trans*, 1995. **26**: p. 851.
5. Humbeeck, Y.L.a.J.V., *On the damping behaviour of NiTi shape memory alloys*. *Journal de Phys.*, 1997: p. 519.
6. Johari., T.X.a.G.P., *Mechanisms of internal friction in a CuZnAl shape memory alloy*. *Metall and Mater. Trans*, 1995: p. 721.
7. C.M., W., *Phase transformations, nondiffusive*. *Physical Metallurgy*, 1983.
8. Miyazaki, S.O., K., *Proceeding of the MRS international symposium on advance materials*. *Advance Materials*, 1989. **9**: p. 93-101.
9. Greninger, A.B.M., V.G., *Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys*. . *Trans. AIME.*, 1938. **128**: p. 337-368.
10. Kurdjumov, G.V., *J. Of Metal*, 1959. **7**: p. 447.
11. Chang, L.C., Read, T. A. , *Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals: Gold Cadmium beta phase*. *Trans. AIME.*, 1951. **47**: p. 191.
12. Buehler, W.J., Wang, F. E. , *A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering*. *Ocean engineering*, 1967. **1**: p. 105-120.
13. www.nimesis.com, N.i.m., *comparative table of the SMA properties*. 2004, Nimesis intellingen material: Metz, Francia.
14. Nishiyama Z., *Martensitic Transformation*. Academic Press, 1978.
15. Cohen M., O.G.B.a.C.P.C., *On the classification of displacive phase transformations*. *Proceedings of the international conference on martensitic transformation ICOMAT*, 1979.
16. M., A., *Martensite and equilibrium in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys*. *Progress in Materials Science*, 1986. **30**: p. 135-186.
17. Wayman, C.M., *Shape memory alloys and related phenomena*. *Progress in Materials Science*, 1992. **36**: p. 203-224.
18. K. Otsuka, C.M.W., ed. *Shape memory materials*. ed. C. University. 1999: United Kingdom. 98-99.
19. Otsuka, K., *Perspective on research on martensitic transformations: present and future*. . *journal de physique* 2001. **IV**: p. 11.
20. M., A., *On the stability of the martensite in β -Cu-Zn alloys*. *Scripta Metallurgical* 1974. **8**: p. 213-216.
21. F.J., G.J.M.a.G., *The relationship between chemical composition and transformation temperatures, Ms and As, in polycrystals and single crystals of Cu-Zn-Al shape-memory alloys*. *Thermochimica Acta*, 1990. **167**: p. 129-138.
22. F.J., G.J.M.a.G., *The relationship between the stress to induce martensitic transformation and chemical composition in Cu-Zn-Al shape memory single crystals*. *Journal of Materials Science Letters*, 1990. **9**: p. 1241-1242.
23. Wayman, C.M.a.T., H.C., *Scripta Metall.*, 1977. **11**: p. 341.
24. Otsuka, K.K., T., *science and technology of shape memory alloy: new developments*. . *MRS bulletin, Materials Research society*, 2002. **27**: p. 91-100.

25. Biggs, T.C., M.B; Witcomb, M.J.; Cornish, L.A. , *Platinum alloys for shape Memory applications.* . Platinum Metals., 2003. **47**: p. 142-156.
26. Danilov, A.K., A; Kujala, S; Saaranen, J; Ryhänen, J; Pramila, A; Jamás, T; Tuukkanen, J. , *Biocompatibility of austenite and martensite in TiNi based alloys.* journal de physique, 2003. **IV**: p. 345-367.
27. Seung-Baik kang, K.-S.Y., Tae-Hyun Nam, Ji-Soon Kim, *Clinical application of TiNi shape memory alloy bone fastener.* Trans. Tech. publication, 2004. **449**: p. 1317-1320.
28. Bain., E.C., *The nature of martensite.* Trans. AIME., 1994. **70**: p. 25.
29. Andres, F.J.P., *Caracterización de la cinética de crecimiento de grano, desgaste y corrosión en aleaciones inteligentes con memoria de forma base cobre para aplicaciones tecnológicas,* in *Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica. E.T.S d'Enginyeria Industrial de Barcelona. Universitat Politècnica de Catalunya Barcelona.* 2000, Politècnica de Catalunya
30. Chandrasekaran, L.D.a.M., *Nomenclature of martensites in β phase alloys.* Journal de physique, 1995. **5**: p. 25.
31. D.P. Dunne, N.F.K., Metals Forum, 1981. **4**: p. 176.
32. L. Delaey, A.D., N. Aernoudt, J.R. Roos., *Shape memory effect, Super-Elasticity and Damping in Cu-Zn-Al alloys,* in *Project 238, I.r. Report, Editor.* 1978, Katholieke Universiteit Leuven. p. 68.
33. Z., V.R., *Nanostructured SPD Processed Titanium for Medical Implants.* Nature Mater, 2004.
34. Z., P.V.G.a.V.R., *Application of severe plastic deformation by torsion to form amorphous and nanocrystalline states in large-size TiNi alloy sample* The physics of metal and metallography, 2003. **108**: p. 131-138.
35. Xiao Xu, N.N.T., *Shock synthesis and characterization of ultrafine Grained NiTi Shape memory alloys* Scripta matter, 2001.
36. H. Nakayama, K.T.a.M.U., *Crystal refinement and amorphisation by cold rolling in TiNi shape memory alloys.* scripta mater, 2001.
37. Dabin Wu, W.C.C., John Perepezko, *Mechanical Behaviour of Nanostructured melt spun NiTi Shape memory alloy.* Society for experimental Mechanics, 2002.
38. A. Torres Castro, E.L.C., U. Ortiz Mendez, *Ni nanoparticles elaborated with an Ar ion polishing technique.* Mat. Res. Soc. Symp. , 2004. **818**.
39. A. Torres Castro, E.L.C., U. Ortiz Mendez, *Advances in developing TiNi nanoparticles.* J. Mater Sci. Eng, 2006: p. 438-440.
40. A. Torres Castro. E. Lopez Cuellar, U.O.M., *Cristal structure of TiNi nanoparticles obtained by Ar ion beam.* J. Mater Sci. Eng., 2006.
41. Woltersdorf J, N.A.S.a.P.E., *Dependence of lattice parameter of small particles on the size nuclei.* surf. Sci. , 1981. **106**: p. 64.
42. Goldstein A. N, E.C.M.a.A.A.P., *Melting in Semiconductor Nanocrystal Science,* 1992. **256**: p. 1425.
43. Shuichi Miyazaki, Y.O.F.a.W.M.H., *Thin film shape memory alloys.* 2009, New York: Cambridge university press.

44. P. Krulevitch, A.P.L., P. B. Ramsey, J. C. Trevino, J. Hamilton, M. A. Northrup, , *Thin film shape memory alloys microactuators*. MEMS, 1996. **5**: p. 270.
45. P. Krulevitch, A.P.L., P. B. Ramsey, J. C. Trevino, J. Hamilton and M. A. M. A. and Northrup, *Mixed-sputter deposition of Ni-Ti-Cu shape memory films*. MEMS, 1996. **5**: p. 270-282.
46. Ishida, S.M.a.A., *Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films*. Mater. Sci. Engng, 1999: p. 273-275.
47. Y. Q. Fu, J.K.L., A. J. Flewitt., *Thin film shape memory alloys and microactuators*. Inter. J. Nanomanufacturing, 2009.
48. Y. Q. Fu, H.D., Weimin Huang, Sam Zhang and Min Hu, *TiNi-based thin films in MEMS applications: a review*, *Sensors & Actuators: A. Physical*, 2004. **112**: p. 395-408.
49. B. Winzek, S.S., H. Rumpf, *Recent developments in shape memory thin film technology*. Mater. Sci. Engng, 2004. **378**: p. 40-46.
50. X. L. Meng, M.S.a.A.I., *Structure of martensite in Ti-rich Ti-Ni-Cu thin films annealed at different temperatures*. Acta Mater, 2008. **56**: p. 3394-3402.
51. A. Ishida, M.S.a.K.O., *Microstructure and shape memory behavior of annealed Ti-36.8 at.% Ni-11.6 at.% Cu thin film*. Mater. Sci. Engng, 2008. **481**: p. 91-94.
52. D. S. Grummon, J.P.Z.a.T.J.P., *Relaxation and recovery of extrinsic stress in sputtered titanium-nickel thin films on (100)-Si* Mater. Sci. Eng, 1999: p. 722-726.
53. S. Moyne, C.P., K. Kitamura, S. Miyazaki, P. Delobelle and C. LExcellent, *Analysis of the thermo mechanical behavior of Ti-Ni shape memory alloy thin films by bulging and nanoindentation procedures*. Mater. Sci. Engng, 1999(727-732).
54. E. Makino, T.M.a.T.S., *Micromachining of TiNi shape memory thin film for fabrication of micropumps*. Sens. Actuator, 2000. **79**: p. 251-259.
55. G. A. Shaw, D.D.S., A. D. Johnson, A. B. Ellis and W. C. Crone, *Shape memory effect in nanoindentation of nickel-titanium thin films*. Appl. Phys. Lett, 2003. **83**: p. 257-259.
56. Komvopoulos, X.G.M.a.K., *Nanoscale pseudoelastic behavior of indented titanium-nickel films*. Appl. Phys. Lett., 2003. **83**: p. 3773-3775.
57. Komvopoulos, D.W.a.K., *Thickness effect on thermally induced phase transformations in sputtered titanium-nickel shape-memory films*. Mat. Res. , 2005. **20**: p. 1606.
58. X. Wang, M.R.a.J.J.V., *Crystallization kinetics of amorphous equiatomic NiTi thin films: effect of film thickness*. Appl. Phys. , 2008. **103**.
59. Y. Q. Fu, S.Z., M.J. Wu, *On the lower thickness boundary of sputtered TiNi films for shape memory application*. Thin Solid Films, 2006. **515**: p. 80-86.
60. A. Gyobu, Y.K., T. Saburi and M. Asai, *Two-way shape memory effect of sputter-deposited Ti-rich Ti-Ni alloy films*. Mater. Sci. Engng, 2001. **312**: p. 227-231.
61. J. J. Gill, K.H.a.G.P.C., *Three-dimensional thin-film shape memory alloy microactuator with two-way effect*. MEMS, 2002. **11**: p. 68-77.

62. D. D. Shin, D.G.L., K. P. Mohanchandra, *Thin film NiTi microthermostat array*. Sens. Actuator, 2006. **130**: p. 37-41.
63. Shimoyama, S.T.a.I., *A three-dimensional shape memory alloy microelectrode with clipping structure for insect neural recording*. MEMS, 2000. **9**: p. 24-31.
64. F.C. Lovey , A.M.C., J. Guimpel, M.J. Yacamán, *Shape memory effect in thin films of a Cu–Al–Ni alloy*. Mat. sci. and eng., 2008: p. 426-430.
65. N. Haberkorn, M.A.a.F.C.L., *Tuning of the martensitic transformation temperature in Cu–Zn thin films by control of zinc vapor pressure during annealing*. Scripta Materialia, 2009. **61**: p. 821-824.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.1 INTRODUCCIÓN.

En este trabajo se utilizaron dos aleaciones con distinta composición de CuZnAl con propiedades de memoria de forma como blancos para elaborar nanopartículas por medio de desbastado iónico y sputtering y películas delgadas por medio de sputtering y evaporación térmica. Una aleación de CuAlBe para la elaboración de películas delgadas por evaporación térmica. Y también se depositaron por evaporación térmica multicapas de Cu-Al-Ni (ver figura 4.1).

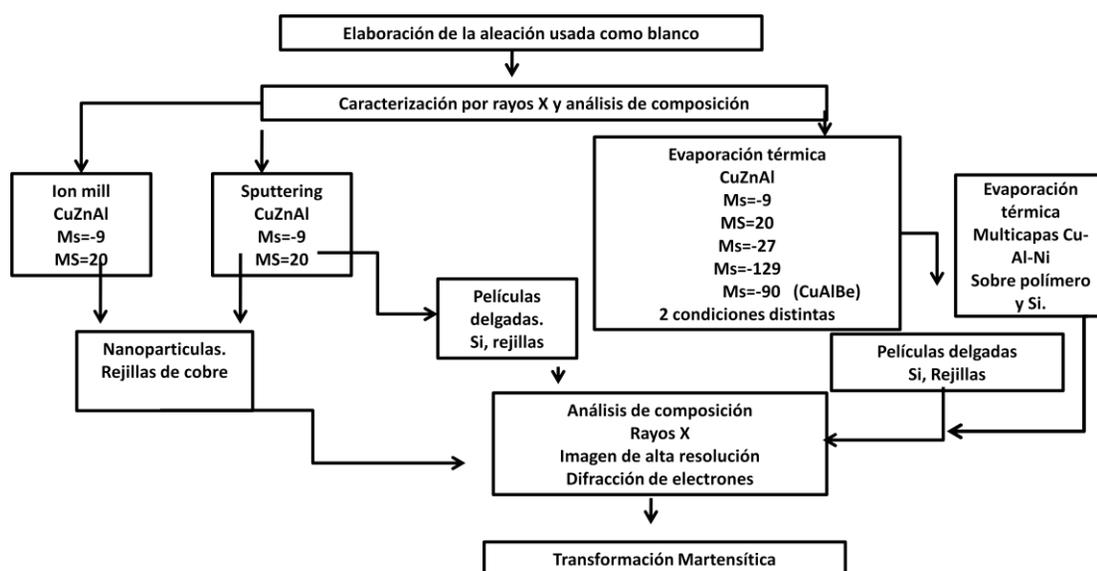


Figura 4.1 Esquema general de la parte experimental de este trabajo.(Si indica substratos de Si)

4.2 EQUIPOS UTILIZADOS.

4.2.1 SPUTTERING.

En la figura 4.2 se muestra el equipo utilizado en este estudio, el cual es un: “Mantis Deposition LTD Nanosys 500”.



Figura 4.2 foto del equipo Mantis Deposition LTD Nanosys 500 usado en este estudio.

En este equipo se utiliza un flujo de argon variable, se regula también la corriente y la distancia de trabajo hasta un valor de 100 mm. En la figura 4.3 se desglosa los componentes principales del equipo. Éste cuenta con una cámara principal esférica, un manipulador de muestra con capacidad de hasta 2", este manipulador tiene una velocidad de rotación de 50 rpm, un movimiento lineal y se puede calentar hasta una temperatura de 800°C. El equipo cuenta también con un sistema de evacuación que usa bombas de arrastre con bombas de respaldo en serie, lo que permite alcanzar presiones tan bajas como 10^{-9} Torr. Además cuenta con un filtro de masas lo que permite seleccionar el tamaño promedio de partículas con una resolución mejor al 2 %. La fuente de nanoaglomerados utiliza una fuente de sputtering de alta presión para generar nanopartículas dentro de la zona de

condensación. Estas nanopartículas van directo de la fuente al sustrato por un camino definido.

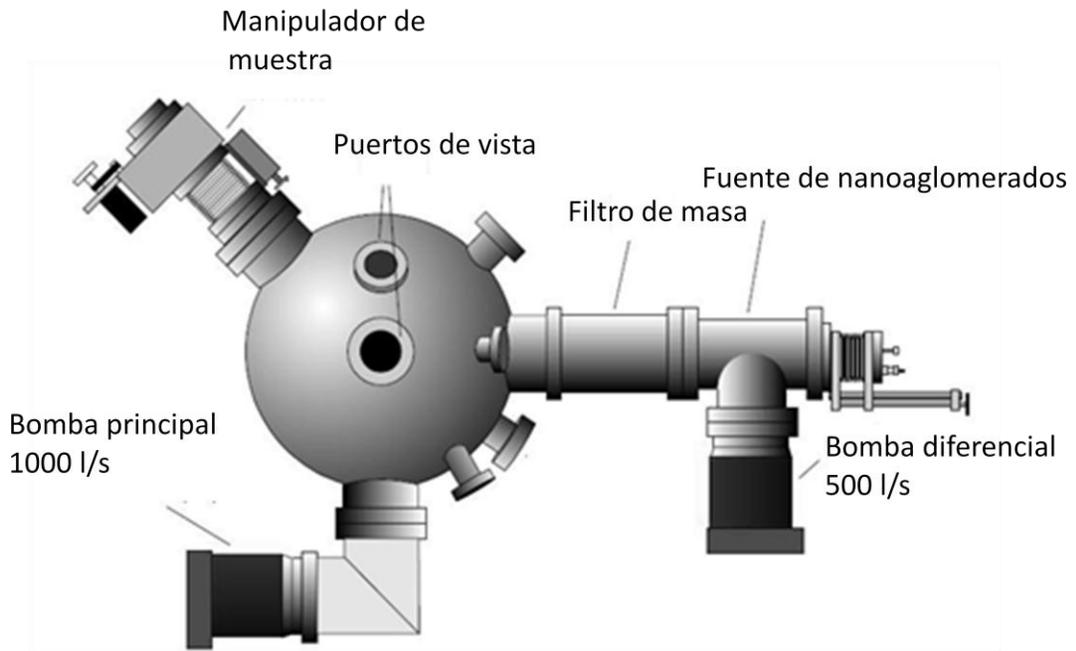


Figura 4.2 Esquema del equipo Mantis Deposition LTD Nanosys 500 señalando cada uno de sus componentes.

4.2.2 adelgazador ionico (Ion Milling).

El adelgazador ionico utilizado en este proyecto (ver figura 4.4) cuenta con una bomba de vacío turbo molecular encargada de dragar y mantener limpio el sistema con un flujo de bombeado de 60 l/s en serie con dos pasos. Una bomba de diafragma mantiene una presión de respuesta de menos de 10 Torr y una presión base de camara de 10^{-6} Torr. El equipo cuenta así mismo con dos cañones independientes de iones que pueden girar $\pm 10^\circ$. El ángulo de incidencia de los iones determina la zona y el tiempo de desbaste.

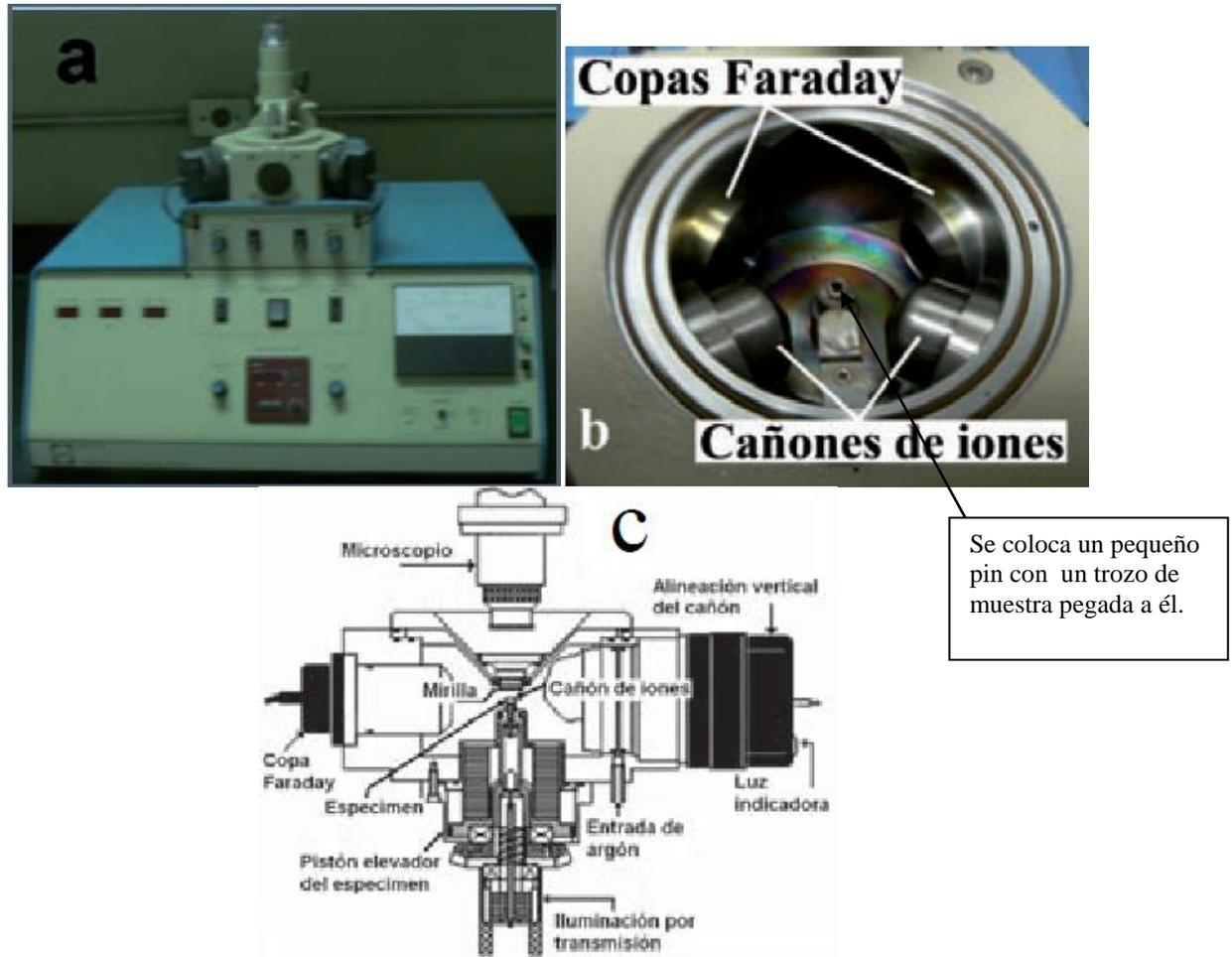


Figura 4.4. Imágenes del adelgazador iónico utilizado en este estudio. a) vista frontal, b) vista en el interior de la cámara y c) arreglo de los elementos que componen el equipo en el interior de la cámara.

El gas que se empleó en el adelgazador iónico fue argón debido a que es un gas noble y no reacciona con la muestra. La presión del gas se controla por medio de un regulador manual en el tanque y el flujo por una perilla individual para cada cañón. La corriente eléctrica suministrada fue de 110 watt a 60 Hz. Este mismo equipo fue utilizado por Alejandro Torres et Al. en el trabajo “Advances in developing TiNi nanoparticles” [1]

4.2.3 Evaporador Térmico.

El equipo utilizado “Angstrom amod deposition system” cuenta con tres fuentes, una de ellas utiliza un haz de electrones para bombardear el material y en las otras dos se utiliza un material de soporte, ver figura 4.5. En estas últimas, se hace pasar una corriente eléctrica a través del soporte calentándolo hasta provocar el desprendimiento del material base. Este material base ya desprendido en fase vapor, se condensa y deposita en la parte alta de la cámara, donde se coloca el sustrato que se mantiene a una temperatura muy inferior. En este estudio los experimentos de evaporación se realizaron colocando el material en contacto directo con una cazuela, calentada por medio de una corriente eléctrica, como puede apreciarse en la siguiente figura.

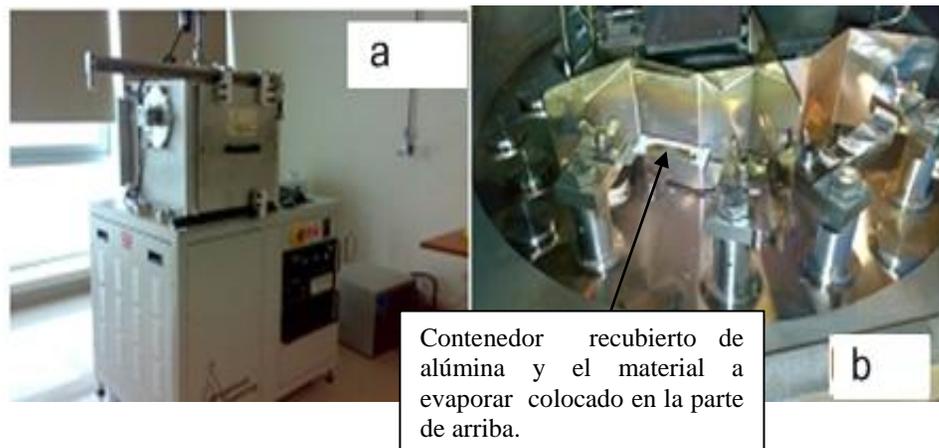


Figura 4.5 a) imagen del equipo completo. b) imagen de la cámara interior donde se aprecian las dos fuentes utilizadas para la evaporación térmica por medio de corriente eléctrica que se hace pasar por el contenedor donde se coloca el material a evaporar.

La presión alcanzada por el equipo dentro de la cámara de vacío es inferior a los 10^{-6} Torr. Como material de soporte se utilizaron pequeños contenedores de aleaciones base Tungsteno o Molibdeno por su alto punto de fusión. En el caso del níquel y del aluminio los cuales son altamente corrosivos al ser evaporados, se utilizó alúmina como recubrimiento para proteger a la cazuela contenedora de la corrosión. La velocidad de

evaporación y el espesor de la película a depositar en este equipo son parámetros conocidos, pues el usuario define el valor. La cámara cuenta con un plato deslizable en la parte superior donde se coloca el sustrato. El plato protege al sustrato de depósitos no deseados, esto es necesario, porque antes de empezar el depósito se lanza una rampa de calentamiento en el material base hasta encontrar las condiciones adecuadas de depósito. Una vez establecidas, se procede al depósito en sí, retirándose el plato protector y empezando a medir “in situ” el espesor de la película, dando por terminado el depósito cuando el espesor ha sido alcanzado.

4.2.4 Microscopio Electrónico de Barrido. (SEM)

En este trabajo el SEM (scanning electron microscope) se utilizó principalmente para conocer la composición química de las películas después del depósito por medio de energía dispersiva de Rayos X, EDX (Energy-dispersive Xray), y para conocer, en algunos casos, la morfología y espesor de la película. El equipo utilizado es marca FEI, modelo Nova NanoSEM 200. Ver imagen 4.6.



Figura 4.6. Foto del Microscopio Electrónico de Barrido utilizado en este estudio.

4.2.5 Microscopio de Transmisión electrónica (TEM)

Se utilizó un TEM (Transmission Electronic Microscopy) analítico Philips Tecnai 20 F FEG operado a 200 KeV, provisto de un sistema de análisis de energía dispersiva de Rayos X (EDX) y un módulo de microscopía electrónica de transmisión-barrido (STEM). Además cuenta con un detector anular de campo oscuro a ángulo alto (HAAD) para análisis de muestras en función de su número atómico, es decir que entre más alto es el número atómico de la muestra su interacción es más fuerte y en la imagen se aprecia más brillante, caso contrario en elemento con número atómico bajo la muestra se ve muy opaca. Este modo también es conocido como contraste Z (ver figura 4.7).

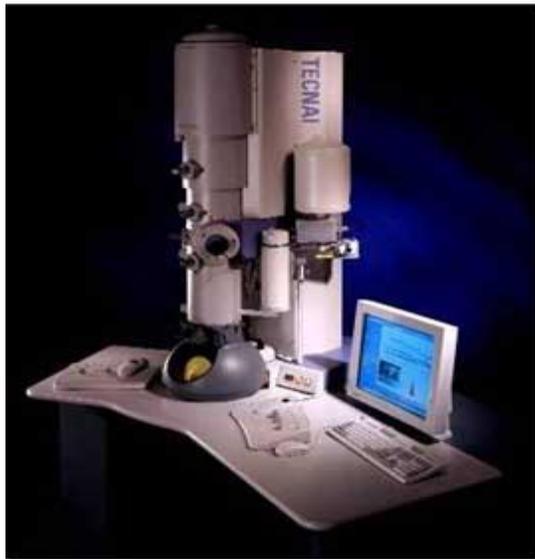


Figura 4.7. Foto de un TEM tecnai F20, con las mismas características al utilizado en este trabajo.

4.3 Material utilizado como Blanco para la elaboración de las películas.

4.3.1 Elaboración de Nanopartículas.

Las aleaciones utilizadas para la elaboración de nanopartículas fueron dos con distintas composiciones de CuZnAl y por lo tanto con distinta Ms.

Ambas fueron elaboradas en el “Centro Atómico de Bariloche, Argentina” por la Doctora Adriana Condo y su equipo de trabajo. Para alear a los elementos se prosiguió de la siguiente manera:

- Se utilizaron los elementos Cu, Zn y Al con una pureza de 5, 4 y 5 nueves respectivamente.
- Se efectuó un pulido químico de los metales y un posterior enjuague en abundante agua.
- se pesaron los metales a alear con un error menor a 1 mg.
- Se encapsularon los metales en capsulas de cuarzo de 44 mm de diámetro interno con Argón.
- El peso de cada aleación fue de alrededor de 50g.
- Se calentó la aleación en un horno resistivo a unos 1050 C aprox. 1 hora, agitando cada 10 min para asegurar la homogeneidad.
- Al retirar la capsula del horno comenzó el proceso de solidificación durante el cual se sacudió la ampolla para homogenizar la aleación en todo el diámetro de la ampolla. De no efectuar este procedimiento, queda un botón de diámetro menor.
- Una vez solidificada la aleación se templó en agua a temperatura ambiente sin romper el cuarzo.
- Se pesó la aleación para verificar que no hubiera pérdida significativa de masa en el material.

Tabla I. Se presentan las aleaciones obtenidas por el método antes descrito.

Elemento	1		2	
	%peso	%at	%peso	%at
Cu	75.21	68.44	76.18	69.02
Al	7.66	16.42	7.98	17.03
Zn	17.13	15.15	15.84	13.95
Ms (°C)	-9		20	

Después de hacer los análisis de composición correspondientes se utilizó un difractómetro de rayos X para determinar las fases cristalinas. Los rayos X fueron hechos en un intervalo 2θ de 0 a 90° , con una radiación de Cu K α , y con un paso de 0.04° por segundo.

4.3.2 Elaboración de películas delgadas.

Para la técnica de sputtering se requiere que el Blanco tenga una geometría adecuada, en este caso es necesario que sea circular con un diámetro aproximado de 2 pulgadas, por esta razón solo se utilizaron las aleaciones de CuZnAl antes mencionadas, ya que fueron hechas con ese propósito. En el caso del evaporador térmico, se colocan pedazos de material cortados previamente en una cortadora de precisión de disco con filo de diamante. Estos pedazos de material para la evaporación térmica, mientras más pequeños son, mejor se lleva a cabo la evaporación, debido a que se tiene mejor contacto superficial con la cazuela utilizada de soporte, optimizando así el proceso de transferencia de calor. En la evaporación fue posible utilizar más aleaciones por que no existe una restricción en la geometría de los materiales base, contrario a los blancos en el sputtering. Las empleadas en evaporación en este trabajo se enumeran de acuerdo a su Ms a continuación:

1 CuAlBe Ms= - 90 °C

2 CuZnAl Ms= -129 °C

3 CuZnAl Ms= - 9 °C

4 CuZnAl Ms= - 8 °C

5 CuZnAl Ms= 20 °C

A estas aleaciones también se les hizo análisis de composición por medio del SEM y análisis de su estructura cristalina por difracción de rayos

X, su composición se detalla en el próximo capítulo, después de dichos análisis.

Además de las aleaciones también se usaron elementos de alta pureza para formar multicapas de Cu-Al-Ni por evaporación térmica, con el fin de buscar formar una aleación en un recocido posterior.

4.4 Procedimiento de elaboración.

Una visión general del procedimiento seguido a partir de este punto, está esquematizado en la figura 4.1. El esquema está separado por técnica de depósito y en lo referente a la técnica de sputtering, por nanopartículas y películas delgadas, ya que fue la única técnica utilizada para ambos casos.

4.4.1 Nanopartículas.

En la primera etapa de esta investigación, se elaboraron las nanopartículas mencionadas a lo largo de este capítulo por la técnica de sputtering y desbaste iónico. En el adelgazador iónico primero se cortó la aleación con una cortadora de disco, se cortaron pequeños cuadros de aproximadamente 4 mm de lado y espesores menores a un mm. Se hicieron cortes transversales de tal manera que la superficie que sería bombardeada no presentara óxidos, cada aleación se bombardeó durante 15 horas. Las nanopartículas desprendidas en ese tiempo fueron recuperadas en rejillas de cobre para TEM, estas rejillas se colocaron dentro de la cámara del desbastador iónico, su posición fue aleatoria pues las partículas se emiten de forma isótropa. En la figura 4.3 b) se muestra una vista superior de la cámara, donde se coloca la aleación a desbastar. Las rejillas de cobre, o cualquiera que sea el sustrato, se introducen preferentemente debajo de las copas Faraday o de los cañones de iones. Al terminar el tiempo de desbaste

se retiran las rejillas para ser analizadas por microscopia electrónica de transmisión.

En el sputtering los tiempos de depósito para las nanopartículas son muy cortos, de 5 minutos o menores. Para esto se utilizó un flujo de argón de $40 \text{ cm}^3/\text{s}$, una corriente de 161 A, una distancia de trabajo de 10.5 cm, una frecuencia de 5 kHz y un tiempo de depósito de 3 a 5 minutos. Para facilitar su caracterización el depósito se hizo también sobre rejillas de cobre para TEM.

Una vez hecho el depósito se procedió a la caracterización de las nanopartículas por TEM, se hizo análisis de composición, mediante EDX. La estructura, tamaño de grano y defectos presentes en las muestras se caracterizaron a partir de imágenes de alta y baja resolución y difracción de electrones. Los resultados obtenidos se compararon con las aleaciones de partida.

4.4.2 Películas Delgada

Las películas hechas por sputtering fueron elaboradas bajo las mismas condiciones que las nanopartículas pero con tiempos de depósito más largos, de entre una y dos horas. Como sustrato se utilizaron obleas de silicio orientado con un espesor de $500 \mu\text{m}$ y en algunos casos vidrio. Las películas obtenidas por este medio fueron de mucho menor espesor (de aproximadamente 100 nm o menos) que las obtenidas por evaporación térmica, aunque en general el espesor no es de importancia para el presente trabajo.

En el evaporador se depositaron la mayor parte de las películas delgadas analizadas en este estudio, debido a lo ya comentado. Se comenzó con aleaciones de CuZnAl con las distintas composiciones. En una primera

etapa las aleaciones se evaporaron a una velocidad elevada, de alrededor de 7 Å/s y una presión de vacío menor que 10^{-6} Torr. En una segunda etapa se evaporaron a una velocidad mucho menor, de 0.2 Å/s y bajo las mismas condiciones de vacío.

Para la aleación CuAlBe la velocidad de depósito fue de 7 Å/s y bajo las mismas condiciones que las usadas en las películas anteriores. Como sustrato se usó silicio orientado y placas de vidrio. El espesor de las películas es de alrededor de 500 nm.

Las películas obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 720 °C durante una hora y enfriadas en agua buscando una posible homogenización de la aleación, posteriormente fueron caracterizadas con los mismos equipos que las películas no tratadas.

En el caso de las multicapas se depositó por separado Cu, Al y Ni. Primeramente en ese orden y después se jugó con el orden de los elementos hasta formar multicapas tipo Cu-Al-Ni-Al-Cu-Ni, de manera que un tratamiento térmico posterior favoreciera la difusión de los elementos.

El siguiente paso fue caracterizar las películas. Primeramente se corroboró la composición química por medio energía dispersiva de Rayos X en el SEM, posteriormente se les realizó difracción de rayos-x para obtener información sobre su estructura cristalina y por último, después de ser preparadas, se observaron por Microscopía Electrónica de Transmisión. La preparación de las películas para su observación en el TEM se explica brevemente en el siguiente párrafo.

Para preparar las películas primeramente se limpiaban en ultrasonido utilizando un vaso de precipitado con alcohol. Las películas depositadas sobre vidrio, se desprendían en este paso y eran recuperadas directamente

en rejillas de cobre para su posterior análisis. Las que tenían como sustrato silicio requerían un procedimiento de preparación más complejo. Después de la limpieza por ultrasonido, se pulían mecánicamente hasta un espesor próximo a las 110 micras, después se cortaban con una cortadora ultrasónica en forma de disco de 3 mm para darle las dimensiones necesarias para su análisis en el TEM. Posteriormente se pulían en una pulidora cóncava, Dimpler, de uso especial para preparación de muestras de TEM. Este equipo se utiliza primeramente para adelgazar la muestra hasta un espesor de alrededor de 10 micras, después se pule a espejo la parte central de la muestra que después será devastada por un Ion Milling.

El tratamiento anterior se realiza obviamente desde la parte inferior del sustrato de silicio de tal manera que se desbaste totalmente y quede la película visible para el TEM. El Ion Milling que se utilizó para este fin está dedicado a preparación de muestras para microscopía. Fueron empleados para atacar la muestra, dos cañones enfrentados de iones de argón acelerados a 5kv y un ángulo de incidencia de entre 5 y 10 grados. Durante el proceso la muestra se mantiene a baja temperatura por medio de nitrógeno líquido. El tiempo de preparación depende del grosor y dureza de la muestra, en este caso fue de alrededor de hora y media en el Ion Mill. En la figura 4.8 se muestran los equipos utilizados (cortadora, Dimpler y Ion Mill) en la preparación de las películas para TEM y un esquema del proceso de preparación.

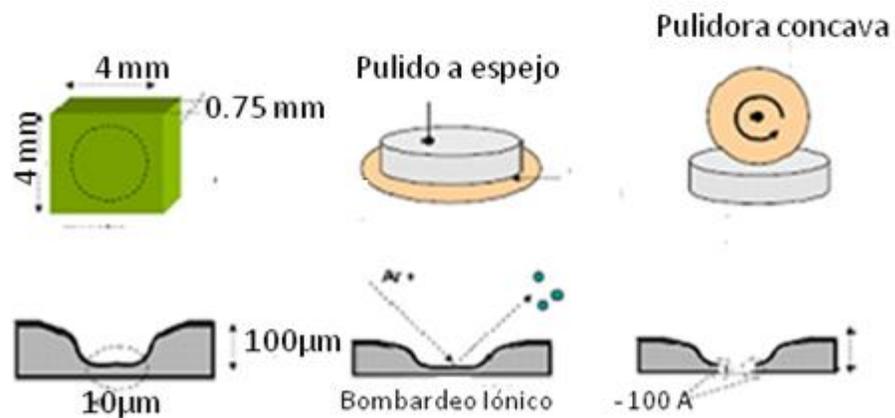
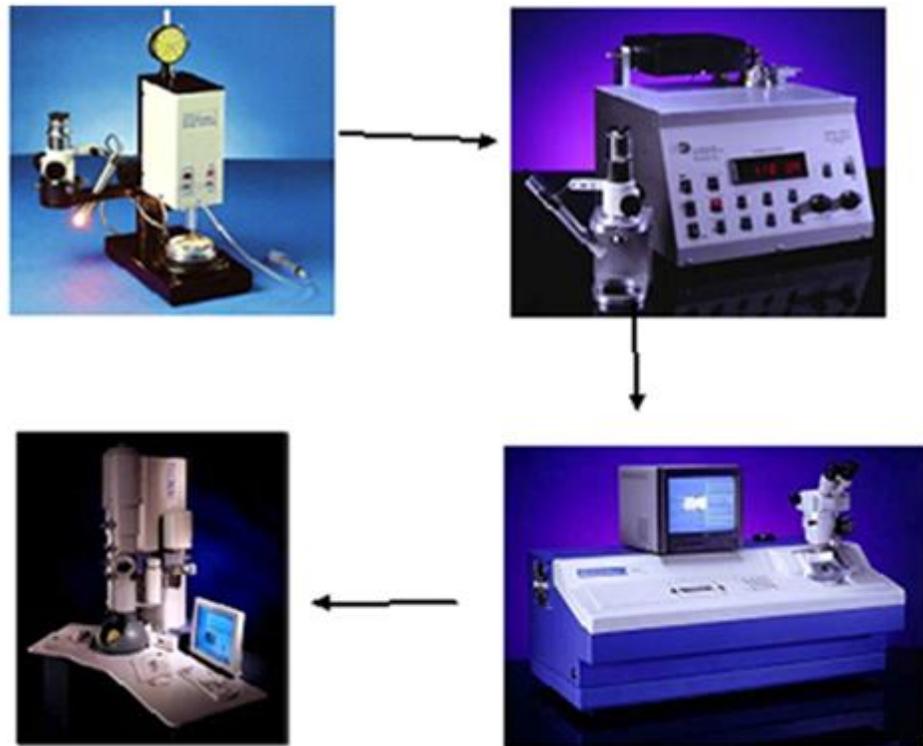


Figura 4.8. Equipos utilizados y secuencia para la preparación de películas para TEM por plan view.

En el procedimiento anterior es tomando en cuenta que la muestra se prepara en “plan view”, es decir se adelgaza de tal manera que pueda ser vista la superficie de la película, este procedimiento es más sencillo que el llevado a cabo cuando la película se quiere analizar en sección transversal,

posición de canto o “cross section”, para el cual es necesario cortar primeramente dos pequeños pedazos de la muestra de aproximadamente 4 mm, es decir, mayor que los 3 mm mínimos que se necesitan con el fin de poder colocar la muestra en el portamuestras del TEM. Estos pedazos, que pueden ser de la misma muestra o de dos distintas, se pegan contracara. Así quedara un pequeño bloque de 1mm de espesor x 4mm de cada lado, la idea es que quede un bloque cubico de 4mm, por lo que para cubrir el faltante se irán pegando pedazos de silicio de las mismas dimensiones que la muestra, uno por cada cara, serán alrededor de 4 bloques de silicio de cada lado hasta obtener el bloque de tal manera que las películas encontradas queden en el centro en la figura se ilustra este proceso. El bloque es cortado en láminas lo más delgadas posible y de manera transversal al pegamento, cuidando que la muestra quede en el centro de dicho corte, así se obtienen aproximadamente de 3 a 5 rectángulos muy delgados en el espesor pero de 4 mm de alto y ancho, que son cortados por la cortadora ultrasónica de disco para posteriormente ser pulidos a espejo en una cara usando una pulidora mecánica hasta dejar la muestra en un espesor aproximado de 100 micras. La otra cara es pulida en el Dimpler. Una vez llegado a este punto el procedimiento es el mismo al descrito en el método “plan view” (ver figura 4.9).

Después de la preparación se procedió al análisis usando el microscopio electrónico de transmisión, Philips TECNAI antes descrito. Usando esta herramienta se obtuvieron análisis de composición en distintos puntos y se analizó la morfología por medio de imágenes de baja y alta resolución. En las imágenes de alta resolución también se obtuvo la transformada de Fourier, simulación del diagrama de difracción de electrones a nanoescala, y se midieron las distancias interplanares. Se tomaron fotografías de los diagramas de difracción de electrones a bajos aumentos que también fueron medidas y comparadas con las transformadas de Fourier. Esto con el objeto de definir las fases cristalinas presentes en cada muestra. Por otro lado, se utilizó la técnica de STEM (Scanning Transmission Electron

Microscopy), con detector anular de alto ángulo para obtener imágenes con contraste en número atómico, contraste-Z. La imagen se forma con los electrones fuertemente dispersados y el contraste en número atómico tiene su origen en la dispersión o el scattering Rutherford entre los electrones y los núcleos atómicos.

Preparación de muestras-Sección transversal

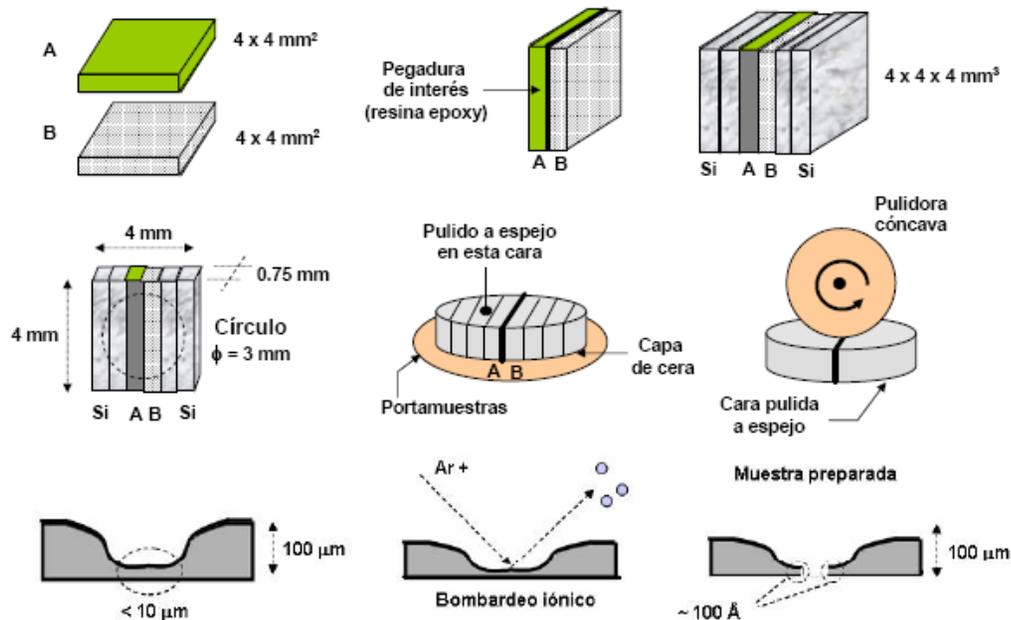


Figura 4.9 Esquema del procedimiento para la preparación de películas para TEM por plan view.

La técnica de contraste Z fue muy importante para analizar cambios en la composición química o inhomogeneidades en la muestra, como precipitados de alguno de los componentes o alteraciones en la composición esperada. Al tratarse de imágenes obtenidas mediante el barrido punto a punto del haz de electrones sobre la muestra, se pueden obtener de forma paralela espectros de rayos x punto a punto y realizar mapas de composición, bien o en aquellas zonas en las que se aprecien modificaciones en contraste, se pueden realizar análisis específicos.

Con estas pruebas se dio por terminada la fase de caracterización de las muestras. En el siguiente capítulo se dan a conocer y se analizan los resultados obtenidos y se comparan con los existentes en la literatura para definir la fase cristalina y posteriormente concluir el trabajo.

Referencias.

1. A. Torres Castro, E.L.C., U. Ortiz Mendez, *Advances in developing TiNi nanoparticles*. J. Mater Sci. Eng, 2006: p. 438-440.

RESULTADOS

5.1 INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se dan a conocer los resultados de los experimentos detallados en el capítulo anterior. Los primeros resultados que se muestran corresponden a la caracterización de de las aleaciones utilizadas como blanco. Posteriormente se presentan los resultados correspondientes a las nanopartículas, tanto las obtenidas por sputtering como por adelgazador iónico.

Por último en este capítulo, se muestran y discuten los resultados obtenidos del análisis de películas delgadas, se comparan los resultados de las películas que se depositaron a partir de aleaciones CuZnAl por evaporación térmica con distintos valores de velocidad de depósito, así como las depositadas por el método de sputtering. Se analizan también los resultados de las películas de CuAlBe y para concluir las multicapas de Cu-Al-Ni.

En la mayoría de los casos se presentan películas analizadas después del depósito tal como fueron crecidas y películas analizadas después de un tratamiento térmico. En la figura 5.1 se muestra un esquema donde se detallan las muestras caracterizadas de manera de guía para las páginas posteriores.

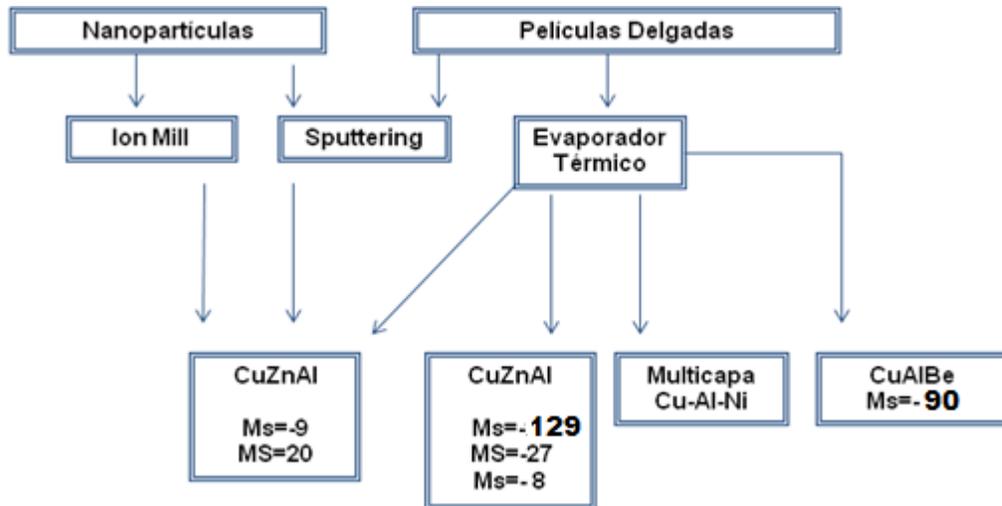


Figura 5.1. Esquema de los métodos de crecimiento y técnicas de depósito utilizados en este trabajo y las aleaciones empleadas en cada caso

5.2 Blancos

A continuación se presenta una serie de imágenes (figuras de 5.2 a 5.5) donde se presentan los análisis de composición obtenidos “in situ” en el microscopio electrónico por EDX y en algunos casos de difracción de Rayos X, que se realizaron a las aleaciones utilizadas como blanco en las distintas técnicas de deposición. Las figuras 5.2 y 5.3 corresponden a dos aleaciones distintas de CuZnAl con diferente Ms, en ambos casos se muestra el análisis de composición química y de difracción de Rayos X. En los análisis de composición se da también el porcentaje atómico que corresponde a cada elemento. La composición obtenida para estos casos y en los dos posteriores de CuZnAl, es la adecuada para que la aleación presente el efecto de memoria de forma de acuerdo a lo expuesto en el capítulo III. La difracción de rayos X para ambas aleaciones se muestra con una letra b) y se indexan según la fase cristalina a la cual corresponden. Aunque en el caso de la aleación con una Ms=-9 se presentan picos suplementario de una fase martensita designada en este caso con una letra “m” al final del plano, la fase austenita es predominante, mientras que en la aleación con Ms=20 se presenta la fase martensítica.

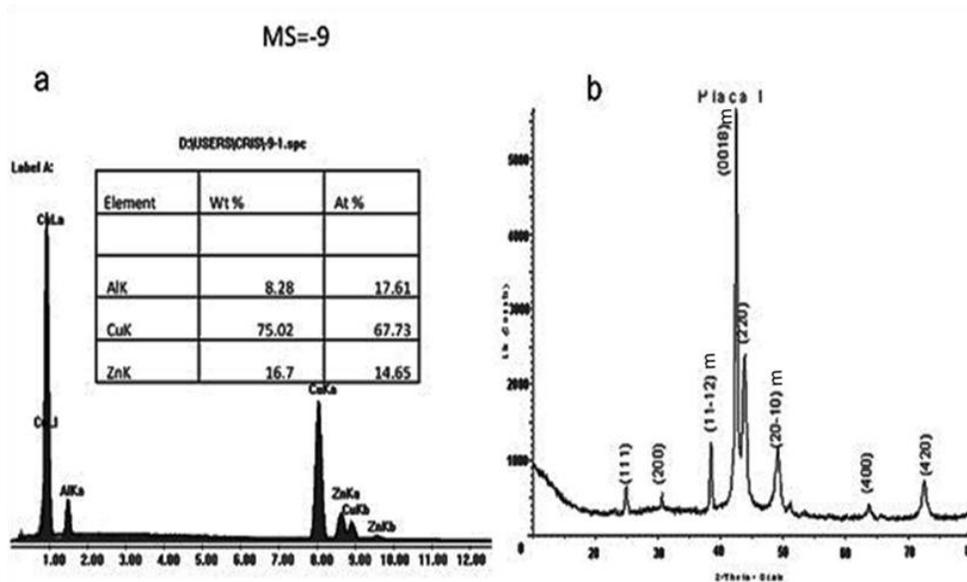


Figura 5.2 Análisis correspondientes a una aleación CuZnAl Ms= -9 °C, a) análisis de composición b) Difracción de Rayos X muestra la fase austenita con un pico de Martensita (0018).

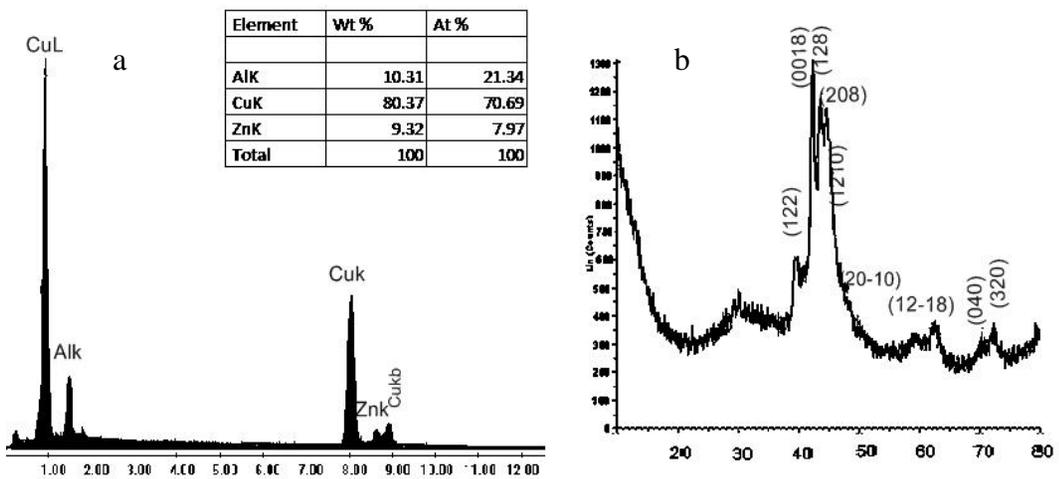


Figura 5.3. Análisis correspondientes a una aleación CuZnAl Ms= 20 °C, a) análisis de composición b) Difracción de Rayos X aleación de fase martensita.

En la figura 5.4 se dan a conocer las composiciones para las aleaciones con Ms=-27 y Ms=-129 en a) y b) respectivamente. Es importante aquí

resaltar lo reportado en la literatura [1], sobre cómo la composición afecta de manera importante la temperatura Ms. Si se observan los análisis de composición en las cuatro aleaciones de CuZnAl (figuras 5.2 a 5.4) se puede apreciar cómo va cambiando el contenido de zinc y aluminio, y conforme baja el contenido de aluminio y aumenta el de zinc, la temperatura Ms tiende a disminuir.

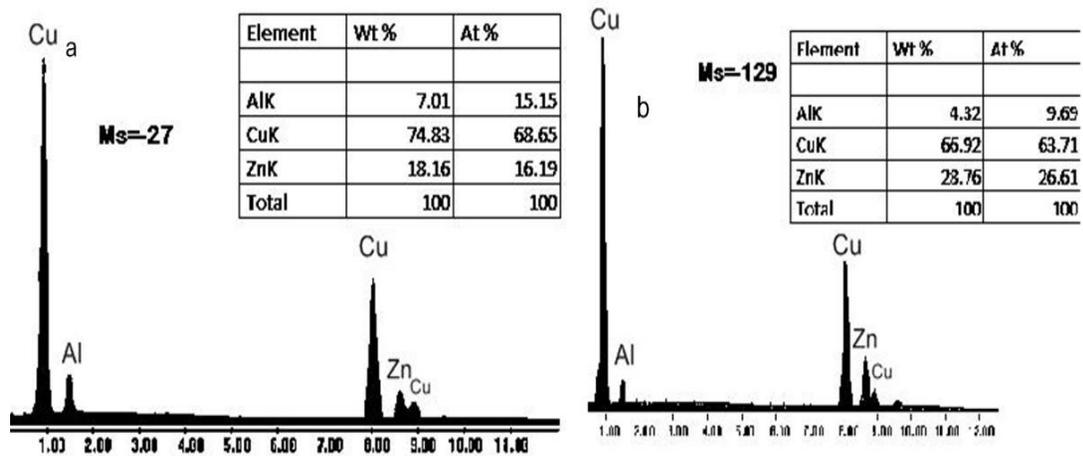


Figura 5.4. Análisis de composición correspondientes a dos aleaciones de CuZnAl. a) Ms=-27 °C, y b) a una aleación con Ms=-129.

El análisis de composición para la aleación CuAlBe se muestra en la figura 5.5. La ausencia del Berilio en el espectro no significa ausencia de Berilio en la aleación, esto se debe a la baja energía del Berilio, por lo que no se detecta en el análisis de EDX. Este espectro solo incluye las líneas correspondientes al cobre y al aluminio. Sin embargo, conocemos de antemano que el porcentaje de Berilio es menor a 1 en la aleación de partida.

5.3 Nanopartículas.

5.3.1 Nanopartículas producidas por Sputtering.

5.3.1.1 CuZnAl Ms = -9°C

La figura 5.6 muestra micrografías en campo oscuro y en contraste Z realizadas por STEM-HAADF y los análisis de composición de las nanopartículas obtenidas a partir de las dos aleaciones de CuZnAl estudiadas en este trabajo. En ambos casos en el análisis de composición están presentes los elementos que componen la aleación. La distribución de las nanopartículas es muy similar para ambas aleaciones en cuanto a tamaño, forma y densidad. La imagen asignada con la letra a) corresponde a las nanopartículas obtenidas a partir de la aleación CuZnAl con una Ms de -9 °C y la imagen b) a su análisis químico. Lo mismo en el caso de las imágenes con las letras c) y d), pero en este caso corresponden a las nanopartículas que parten de una aleación CuZnAl con Ms de 20 °C.

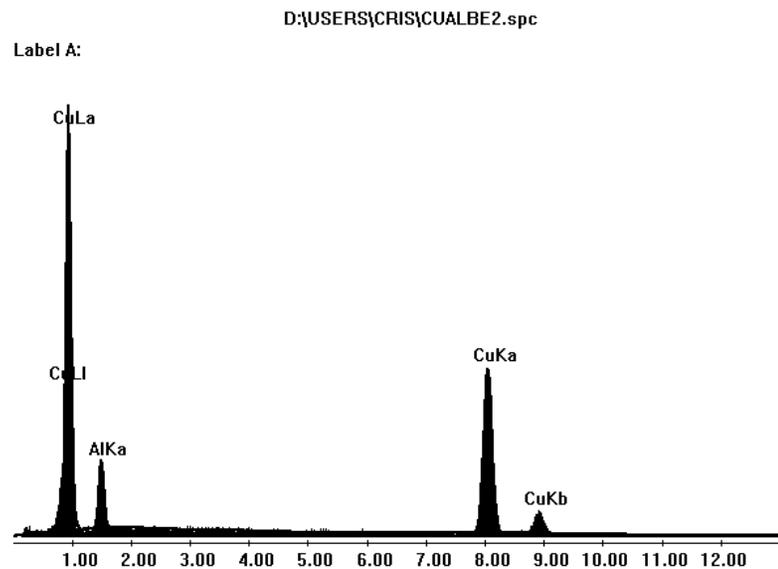


Figura 5.5. Análisis correspondientes a una aleación CuAlBe Ms= -90 °C.

Un estudio de espectrometría de masa fue realizado para conocer el tamaño promedio de las nanopartículas para ambos casos. En la siguiente figura (5.7) muestra la grafica de la distribución de diámetros de las nanopartículas. Las nanopartículas por Sputtering tienen un tamaño de 6 nm en promedio según lo visto en la gráfica en buen acuerdo con los resultados

de STEM. Lo cual coincide con lo observado con las imágenes de contraste Z.

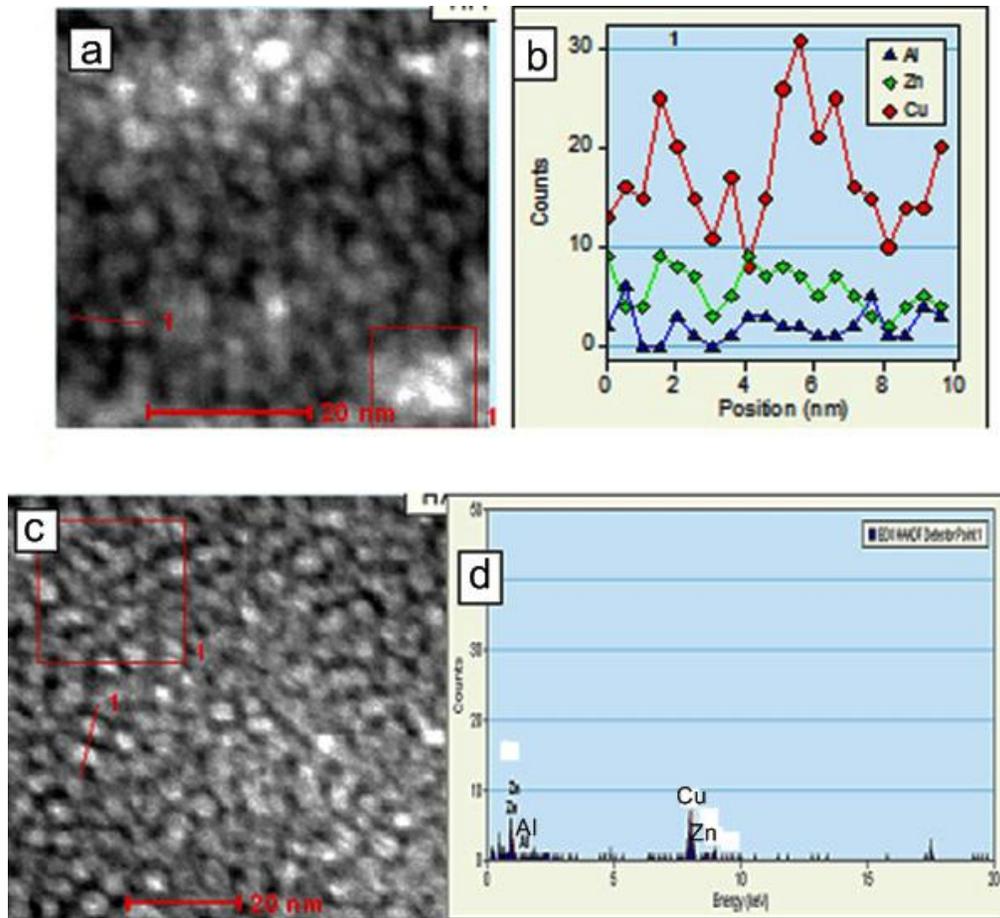


Figura 5.6 Imágenes con contraste en Z correspondientes a las Nanopartículas obtenidas mediante Sputtering de las aleaciones CuZnAl, los elementos con mayor número atómico aparecen brillantes a) distribución de las nanopartículas obtenidas de una aleación con Ms de $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$. b) Análisis químico correspondiente a a). c) distribución de las nanopartículas obtenidas de una aleación con Ms de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. b) Análisis químico correspondiente a c).

Después de medir la distribución de tamaños y la composición química de las nanopartículas se prosiguió a obtener imágenes de alta resolución en el microscopio electrónico de transmisión con el objeto de conocer la estructura cristalina y la morfología de las nanopartículas. En la figura 5.8 se muestra una imagen de alta resolución de una nanopartícula proveniente de la aleación ms= $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$, y la correspondiente transformada de Fourier de dicha

imagen que simulan los diagramas de difracción de electrones. A partir de estas imágenes se midieron las distancias interplanares que posteriormente se comparan con las distancias interplanares de la aleación utilizada como blanco (bulto) en su estado austenítico (ver tabla 5.1). Como se puede apreciar y tomando los errores de las mediciones a partir de las imágenes de TEM, las distancias son muy similares.

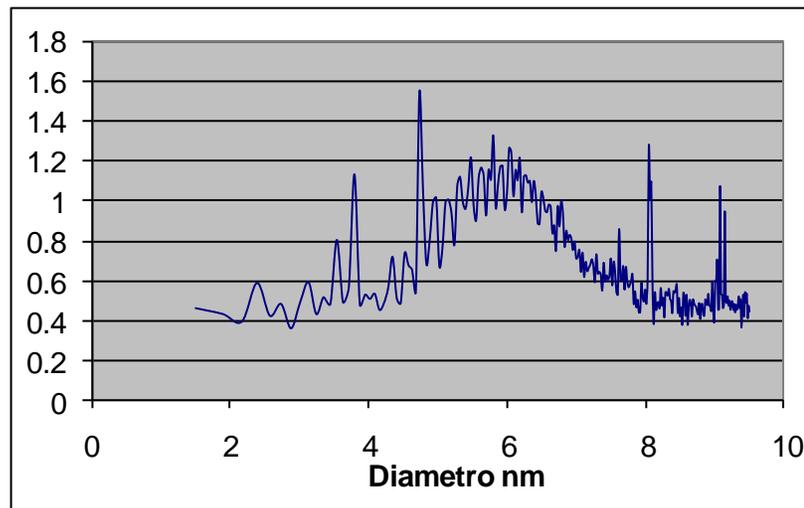


Figura 5.7. Gráfica de la distribución de los diámetros de las Nanopartículas obtenidas mediante el Sputtering.

Para respaldar los resultados antes mencionados, la muestra se caracterizó por difracción de electrones en un área más grande. En la figura 5.9 se presenta una imagen de un diagrama de difracción de electrones en la cual se han indexado planos, estos coinciden también con los planos de la misma fase austenítica de la aleación empleada como blanco. Teniendo en cuenta el margen de error de esta técnica, estas mediciones prueban que la fase cristalina corresponde con la fase de la aleación de partida. Por lo que se puede entonces deducir que mediante ésta técnica, se obtuvieron nanopartículas con la fase deseada.

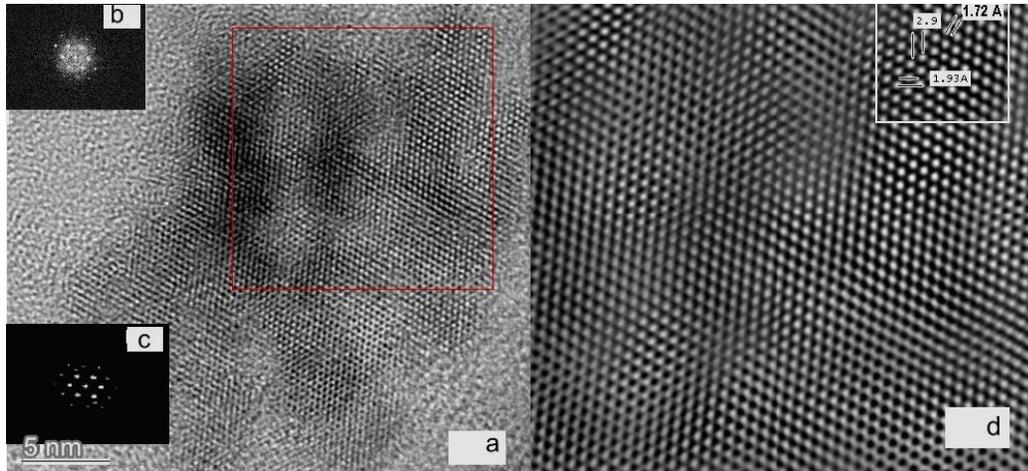


Figura 5.8, a) Imagen de alta resolución de nanopartículas procedentes de la aleación CuZnAl con ms de -9 °C, el área marcada con un cuadro rojo es la seleccionada para el análisis de Fourier y para ser filtrada como se muestra en la imagen d. b) Transformada de Fourier de la imagen a. c) transformada de Fourier aplicándole un filtro. d) Representa el área seleccionada de la imagen a y en el recuadro superior derecho se midieron algunas distancias interplanares.

Tabla 5.1. Comparativo de distancias interplanares, en la primera columna se presentan las distancias correspondientes a la aleación en bulto, la columna central las distancias medidas en las nanopartículas y por ultimo en la columna derecha los planos correspondientes a esas distancias, considerándolos en fase austenítica.

Aleación Bulto (Å)	Nanopartículas (Å)	Plano (austenita)
2.92168	2.9	(2 0 0)
2.06	1.93	(2 2 0)
1.7253	1.72	(3 1 1)

5.3.1.2 CuZnAl Ms = 20°C

Resultados similares se obtuvieron para la muestra obtenida a partir de la aleación con una Ms de 20 °C, ésta muestra mostró una inestabilidad importante durante su observación en el TEM. En la siguiente figura (5.10) se puede ver una micrografía con las mismas características de la figura 5.8 es decir una imagen de alta resolución, la transformada de Fourier y la imagen filtrada, pero para las nanopartículas de la aleación con Ms de 20 °C.

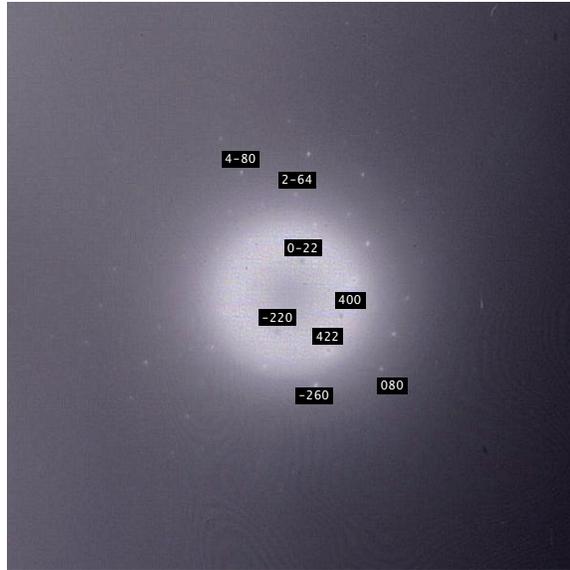


Figura 5.9 Difracción de electrones de las nanopartículas procedentes de la aleación con Ms de $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los planos indexados son concordantes con planos correspondientes a una fase austenítica, misma fase encontrada en la aleación de partida.

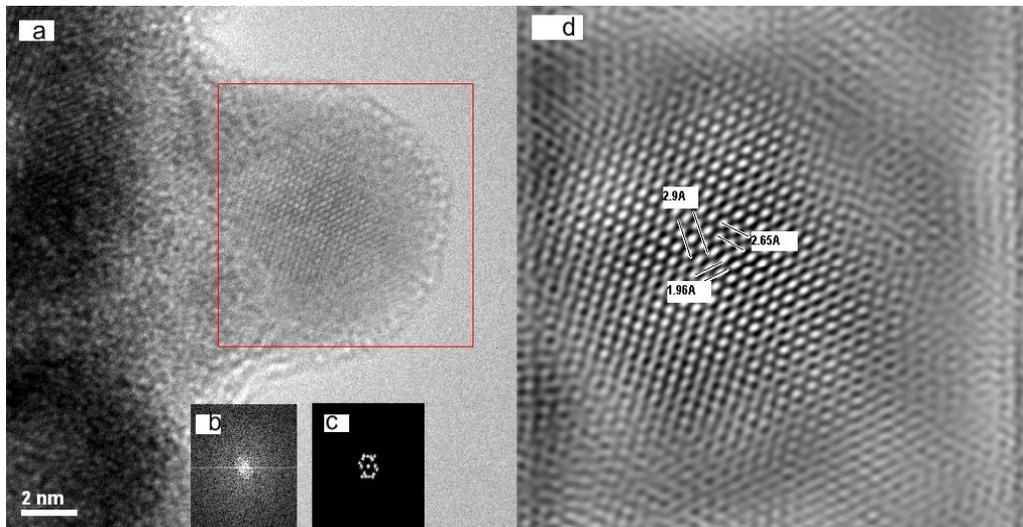


Figura 5.10 a) Imagen de alta resolución de nanopartículas procedentes de la aleación CuZnAl con ms de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, el área marcada con un cuadro rojo es la seleccionada para el análisis de Fourier y para ser filtrada como se muestra en la imagen d) y medir con mayor facilidad las distancias interplanares. b) Transformada de Fourier de la imagen a. c) transformada de Fourier aplicándole un filtro. d) Representa el área seleccionada de la imagen A y en el recuadro superior derecho se midieron algunas distancias interplanares.

En la tabla comparativa (ver tabla 5.2) se puede observar que solo un plano coincide con la fase martensítica, fase mayoritaria en la aleación, mientras que los otros planos coinciden con la fase austenita. Esto puede deberse a varias causas: cambios en composición química durante el depósito, elevada temperatura del sustrato (alrededor de 800° C) durante el depósito, que puede favorecer la formación de la fase de alta temperatura en este caso austenita.

Tabla 5.2. Comparativo de distancias interplanares, en la primera columna se presentan las distancias correspondientes a la aleación en bulto, la columna de en medio las distancias en las nanopartículas y por último en la columna derecha los planos correspondientes a esas distancias, considerándolos en fase austenítica y un plano martensítico (descrito con la letra m).

Bulk (Å)	Nanopartícula (Å)	Plano
2.92168	2.9	(2 0 0)
2.646	2.65	(0 2 0) _m
2.06	1.96	(2 2 0)

Debido a que esta muestra presentó una inestabilidad importante durante la observación en el TEM, como se comentó anteriormente, después de un tiempo corto de observación las nanopartículas se desplazaban, por lo que no se pudieron conseguir buenos diagramas de difracción de electrones y no se muestra ninguno. Pero como se aprecia en la comparación de las distancias y en los resultados precedentes se considera suficiente para demostrar lo que se ha comentado. Por otra parte, dicha inestabilidad en las nanopartículas es también una prueba de la fase metaestable en la que se encuentra. Aunque una explicación alternativa sería que el efecto de la irradiación con el haz de electrones, a pesar de que la muestra se mantiene enfriada a nitrógeno líquido, puede inducir cambios de fase “in situ”, estos sin embargo no se observaron en el caso anterior.

5.3.2 Nanopartículas producidas mediante Adelgazador Ionico.

5.3.2.1 CuZnAl Ms = -9°C

En la figura 5.11 (a y b), se muestra una imagen de TEM en campo claro y los resultados de composición a partir de los espectros de EDX “in situ” de las nanopartículas obtenidas por adelgazador iónico a partir de la aleación con un Ms de -9 °C respectivamente. Como se puede apreciar, el tamaño de las nanopartículas producidas por el adelgazador iónico es muy uniforme y está en el rango de los 2 nm. Por otro lado, aunque los elementos de la aleación existen en las nanopartículas, se aprecian cambios en el espectro comparando con la figura 5.2, lo que significa cambios en los porcentajes de cada elemento y como consecuencia posibles cambios en la Ms, en las fases esperadas y en las distancias interplanares.

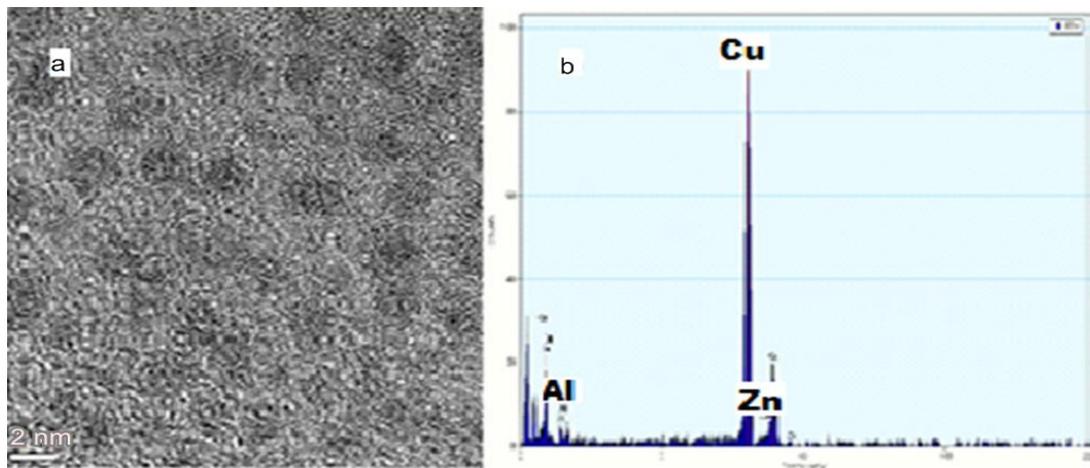


Figura 5.11 a) Distribución de nanopartículas de la aleación con Ms = -9 °C y b) Su composición química.

En la figura 5.12 también una imagen de microscopía de transmisión se escoge un área marcada con un cuadro rojo de la cual se obtiene la transformada de Fourier y los planos se pueden indexar según una fase martensítica. En este caso la aleación base (blanco), tiene una fase mayoritariamente austenítica, sin embargo en las nanopartículas, debido a los cambios detectados en la composición, se pudieran estar formando otras

fases. Es decir se podría estar formando la fase martensítica; lo que los resultados están sugiriendo. Por otra parte, se puede apreciar en la transformada de Fourier un fondo amorfo que afecta al grosor de la muestra y dificulta las medidas.

En la tabla 5.3 se muestran las distancias medidas en la figura 5.12 en las nanopartículas (columna central) y se comparan con las del bulto (izquierda), en la tercera columna se indica el plano a la que pertenecen. De igual forma se midieron las distancias interplanares de otras nanopartículas y en general coincidían con la fase martensita. En algunos otros casos, los planos coincidían con nanopartículas de cobre puro, lo que también reafirma lo antes comentado respecto a la variación en la composición química en las nanopartículas. Pudiendo producirse mediante este método también nanopartículas de elementos puros. Sin embargo como se mencionó anteriormente la mayoría de las mediciones mostraron nanopartículas de CuZnAl en fase martensítica y algunas otras con distintas composiciones. Por lo tanto los resultados indican que por este método se pueden obtener nanopartículas de distintas fases dependiendo de la composición y además de cobre puro.

Tabla 5.3. Comparativo de distancias interplanares, en la primera columna se presentan las distancias correspondientes la aleación en bulto, la columna central las distancias en las nanopartículas y por último en la columna derecha los planos correspondientes a esas distancias, en fase martensita.

Bulk (Å)	Nanopartícula (Å)	Plano (martensita)
2.12	2.1	(0 0 18)
2.07	2.05	(1 2 8)
1.47	1.44	(2 0 -20)

5.3.2.2 Ms=20°C

La figura 5.13 pertenece a las Nanopartículas obtenidas de la aleación con Ms de 20 grados. Se presentan dos imágenes de TEM en modo de

transmisión a distintas escalas, de tal forma que se puede apreciar mejor la distribución de las partículas. Es clara la distribución uniforme, como se observa en las imágenes de arriba de la figura 5.13, el tamaño promedio es del mismo orden que las de la aleación anterior, 2 nm, lo que indica la eficiencia del método en la producción de nanopartículas de tamaño uniforme.

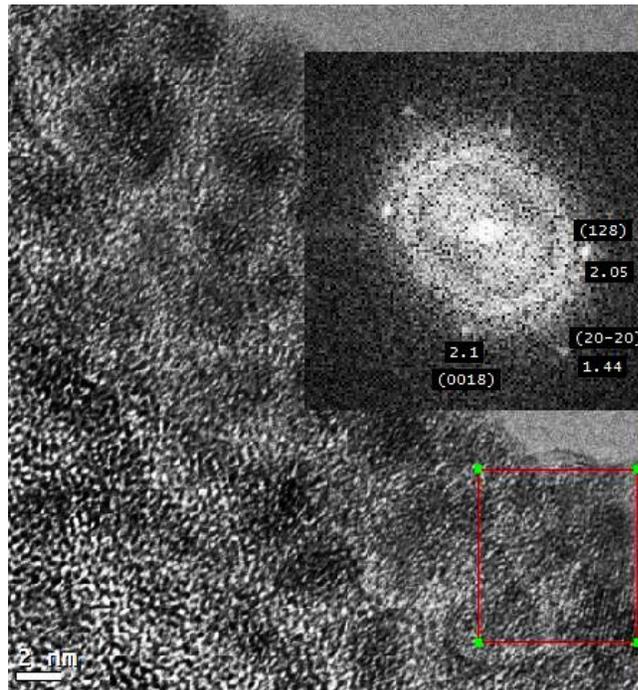


Figura 5.12 Nanopartículas crecidas por medio de Ion Mill a partir de una aleación CuZnAl Con Ms de -9°C y su transformada de Fourier con las distancias interplanares medidas e indexadas de acuerdo a una fase martensita.

En la misma figura mostrada abajo, se pueden distinguir los elementos de la aleación en una proporción muy similar a la aleación original por lo que se puede esperar una estructura mayoritariamente martensítica. En este análisis químico se aprecia también mucha contaminación de Níquel, Hierro, Oxígeno y Carbono principalmente. Esta contaminación proviene de la cámara de vacío del equipo utilizado, sin embargo, esta contaminación parece estar distribuida mayoritariamente en la rejilla y no afectar a las nanopartículas de nuestra aleación.

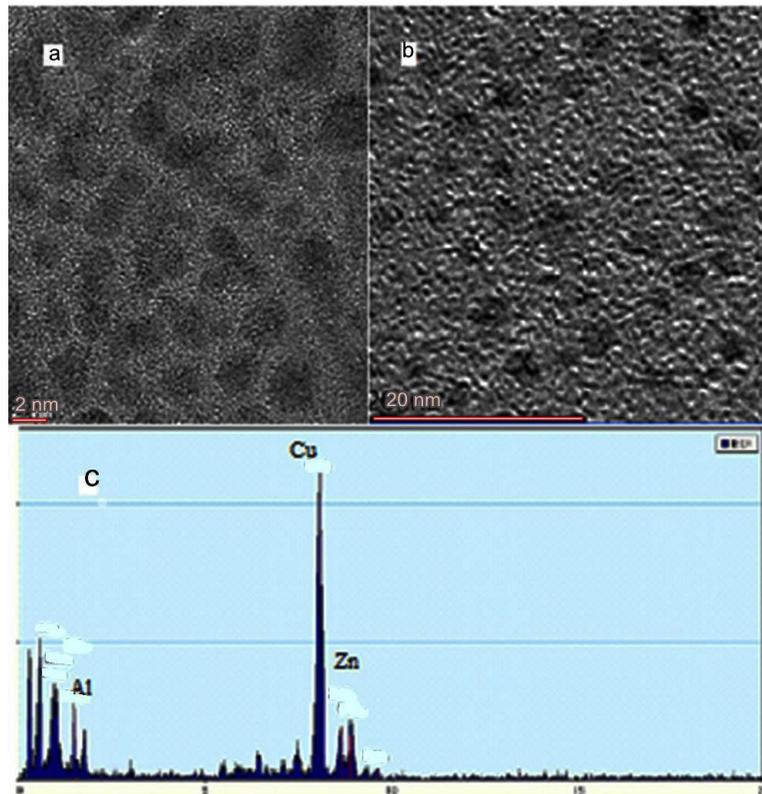


Figura 5.13 Muestra dos imágenes de alta resolución donde se observa la distribución de las nanopartículas de CuZnAl de la aleación con $M_s = 20\text{ }^\circ\text{C}$ en a) con una escala de 2 nm y en b) marca una escala de 20 nm y en c) un espectro donde se observan los elementos de la aleación y otros elementos contaminantes en las rejillas.

Imágenes con mayor resolución se muestran en la figura 5.14 donde es más fácil distinguir las formas de las nanopartículas. Además también se incluyen en las imágenes, las transformadas de Fourier donde las distancias medidas corresponden a la fase martensítica, lo que concuerda con lo esperado y con los resultados del punto anterior.

De igual forma que en las nanopartículas anteriores, se coloca en esta sección una tabla comparativa de distancias interplanares entre el bulto y las obtenidas para esta nanopartícula, además de los planos que corresponden a dichas distancias (Ver tabla 5.4). Es evidente, que las distancia de las nanopartículas coinciden con las del bulto empleado como blanco, por lo

que estos resultados sugieren que las nanopartículas producidas por este método guardan la misma fase martensítica de la aleación con una M_s de 20 °C.

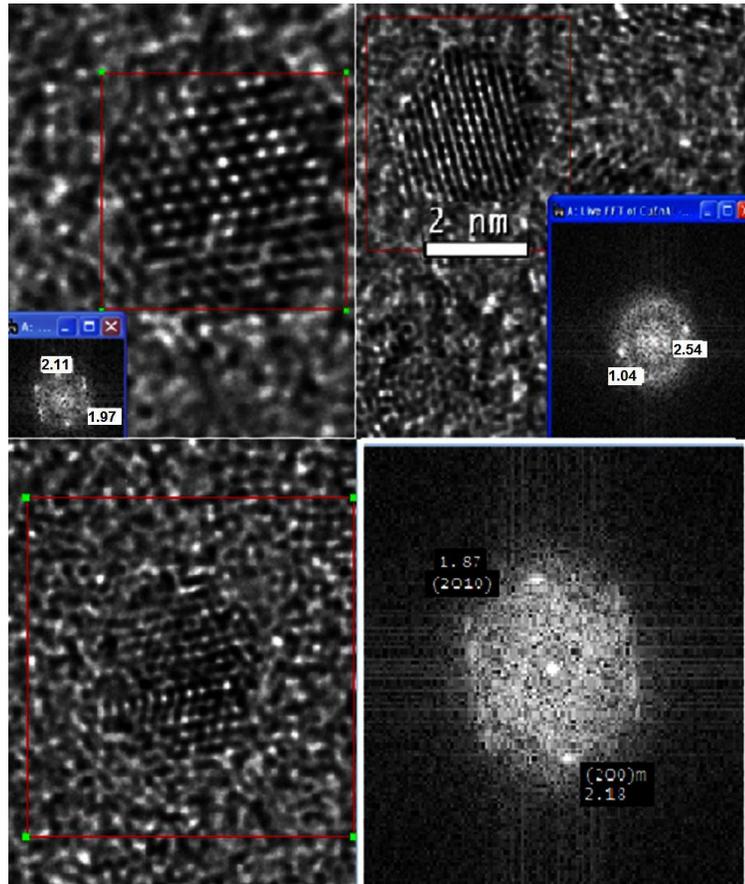


Figura 5.14 Imágenes de alta resolución de nanopartículas de CuZnAl $M_s = 20$ °C y de sus transformadas de Fourier, en la última se muestran como ejemplo las distancias y los planos indexados de acuerdo a una estructura martensítica.

Tabla 5.4. Comparativo de distancias interplanares, en la primera columna se presentan las distancias correspondientes la aleación en bulto, la columna central las distancias en las nanopartículas, incluidas algunas distancias de la difracción de electrones (figura 5.15) y por ultimo en la columna derecha los planos correspondientes a esas distancias, considerándolos en fase martensita.

Bulk (Å)	Nanopartícula (Å)	plano
2.19	2.18	(2 0 0)
2.12	2.11	(0 0 18)
1.88	1.87	(2 0 10)
1.0	0.99	(4 2 -8)

Por último para corroborar los resultados anteriores se obtuvieron diagramas de difracción de electrones en áreas mayores, se midieron las distancias interplanares y se indexaron de acuerdo a la fase martensita (un ejemplo se muestra en la figura 4.15). Estos resultados reafirman los resultados mencionados anteriormente. Por lo que, por este método también fue posible la obtención de nanopartículas que guardan la fase de la aleación de origen (bulto), es decir, se están obteniendo nanopartículas con las fases deseadas, en este caso la fase martensítica.

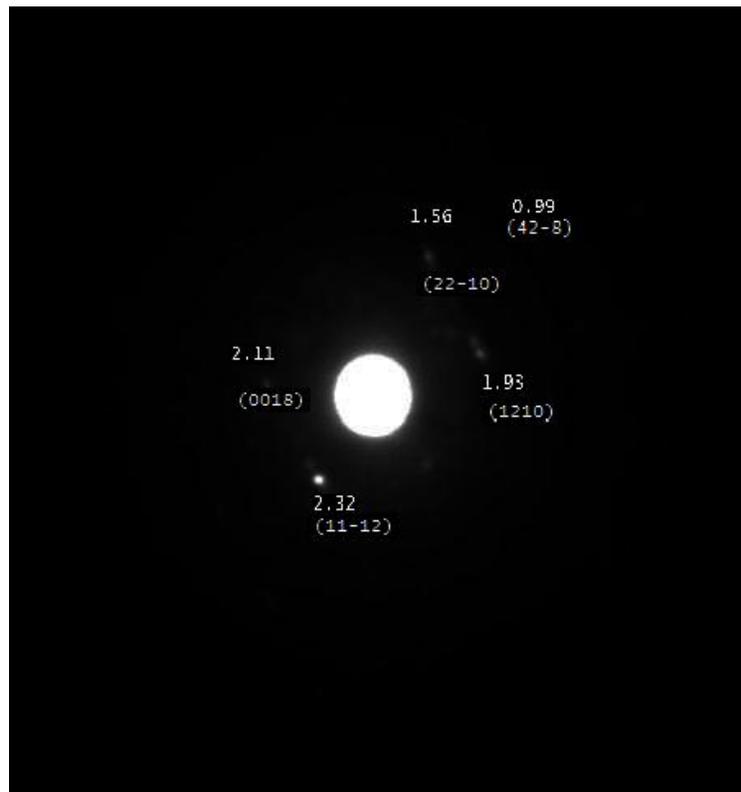


Figura 5.15. Imagen de difracción de electrones para las nanopartículas de la aleación CuZnAl Ms = 20°C, entre paréntesis se indica el plano perteneciente a la fase martensita y los números sueltos indican las distancias interplanares en Å.

Aquí concluye la parte del trabajo dedicado a desarrollar procesos de formación de nanopartículas, demostrando que ambos métodos: sputtering y adelgazador iónico son eficientes para reproducir nanopartículas de una

aleación con tamaño uniforme. En el caso del sputtering se puede controlar la temperatura del sustrato por lo que puede inducirse la fase deseada, en el caso del ion mill, las nanopartículas obtenidas son las más parecidas en composición a las de la aleación. Sin embargo resulta difícil por este método, controlar completamente la composición de las nanopartículas, por lo que es muy probable que se obtengan en el mismo depósito nanopartículas con distintas composiciones, además de partículas de los elementos puros que conforman la aleación. Los análisis de composición aquí presentados corresponden a una pequeña área seleccionada, es decir no son de una sola nanopartícula. Lo que podía explicar en algunos casos el exceso de cobre en el análisis procedente de la rejilla en la que se depositan las nanopartículas y en cualquier caso representan una composición promediada.

Por otro lado, no se pudieron hacer pruebas por TEM utilizando un portamuestras con control de temperatura, la cual nos hubiera ayudado a estudiar posibles transformaciones de fase en las nanopartículas. Sin embargo, los resultados indican que se obtienen nanopartículas de una aleación CuZnAl, en donde la fase dominante es la martensita para el caso del ion milling y austenita en el caso del sputtering, en donde se calienta el sustrato. Lo anterior sugiere por lo tanto que, en las nanopartículas sintetizadas por ambos métodos, se está presentando alguna de las fases que pueden presentar la transformación buscada en este trabajo, es decir, la transformación reversible austenita-martensita.

5.4 Películas Delgadas

5.4.1 Películas Delgadas producidas por sputtering.

De igual manera que para las nanopartículas, para las películas delgadas se utilizaron las mismas aleaciones, como se comentó en el

capítulo anterior. Además, se emplearon las mismas condiciones, pero con mayor tiempo de depósito. Los primeros resultados mostrados corresponden a la aleación con una Ms de -9 °C.

5.4.1.1 CuZnAl Ms = -9°C

En la tabla 5.5 se dan a conocer los valores en porcentaje en peso y atómico de los elementos en la película delgada. Si esta tabla se compara con la obtenida para la aleación (ver figura 5.2) se notan algunas diferencias en los valores, sin embargo en la película se tiene una composición que permite ser optimista respecto a reproducir el efecto de memoria de forma en esta película.

Tabla 5.5. Del lado izquierdo, Porcentaje de los elementos presentes en la película delgada y solo para fines comparativos, del lado derecho se reproduce la tabla presentada en la figura 4.2 con los porcentajes correspondientes a la aleación de la que se partió.

Película			Bulto		
%	peso	At	%	peso	At
Cu	69.31	63.23	Cu	76.01	69.88
Zn	23.11	20.5	Zn	17.15	15.33
Al	7.57	16.27	Al	6.84	14.8
Ms (°C)	-9		Ms (°C)	-9	

En las siguientes micrografías, la imagen con la letra a) está en modo STEM y con la letra b) en modo TEM a menores aumentos. En las imágenes puede verse una superficie homogénea, (ver figura 5.16). La película sin embargo parece tener precipitados de distintas fases por lo que se procedió a investigar su estructura cristalina y la composición.

Se realizó, además de las micrografías, una difracción de electrones (ver figura 5.17), sin embargo al medir los anillos y compararlos con las

fases conocidas, austenita o martensita de la aleación, las distancias no coincidían con ninguna de estas fases y rara vez alguna distancia coincidía con la de algún elemento puro. Por lo anterior, se comparó con otras fases que pudieran aparecer en la aleación, encontrándose que la más coincidente es una fase γ de $\text{Cu}_5(\text{Cu}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Al}_x)_7$ reportada en el sistema CuZnAl. [2-4].

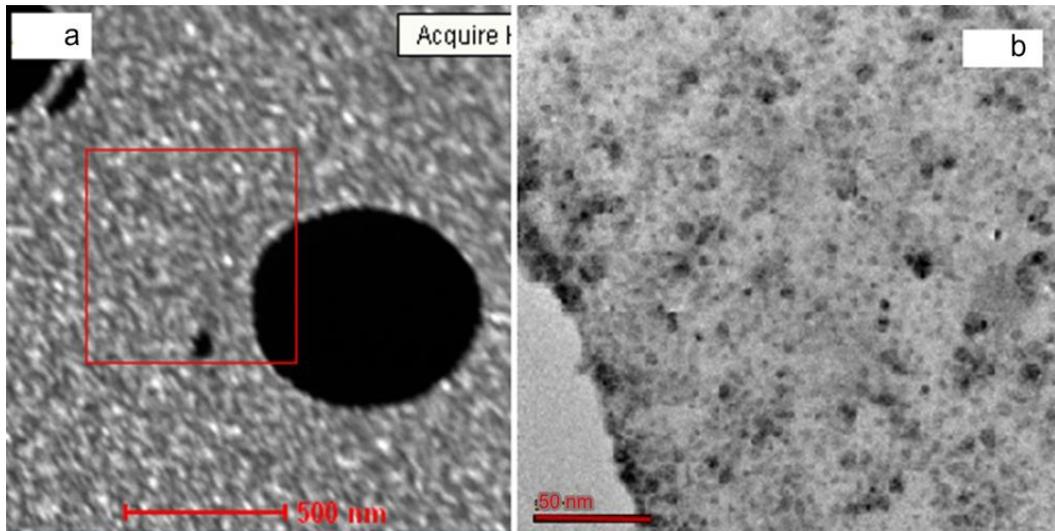


Figura 5.16. Micrografías de la película delgada obtenida por sputtering a partir de la aleación CuZnAl Ms= -9°C, a) en modo STEM y b) en modo TEM.

Para corroborar los resultados de microscopía se decidió hacer análisis de difracción de rayos X a la película, de igual forma el espectro obtenido se comparó primeramente con el obtenido anteriormente para la aleación de la que se partió y también con el espectro de la aleación con Ms = 20 °C, es decir con las dos fases. Al no concordar con ninguna de ellas se simuló un espectro para la fase γ de $\text{Cu}_5(\text{Cu}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Al}_x)_7$ encontrada en el análisis por TEM de la figura 5.17, en un software winplotr-2006 of fullprof, este espectro coincidió en la mayoría de los picos obtenidos en la película como puede verse en la figura 5.18. Esto demuestra que los análisis locales obtenidos por TEM son netamente confiables y reproducen la estructura

promedio de la película, ya que los resultados de difracción de rayos X los confirman.

Desafortunadamente, para las muestras de nanopartículas, resulta imposible poder realizar la confirmación de los resultados del TEM por difracción de rayos X, debido a la poca cantidad de muestra. Pero esta concordancia encontrada en las películas, sugieren que los análisis locales de TEM de las nanopartículas, resultan confiables para extrapolarlos al conjunto de la muestra.

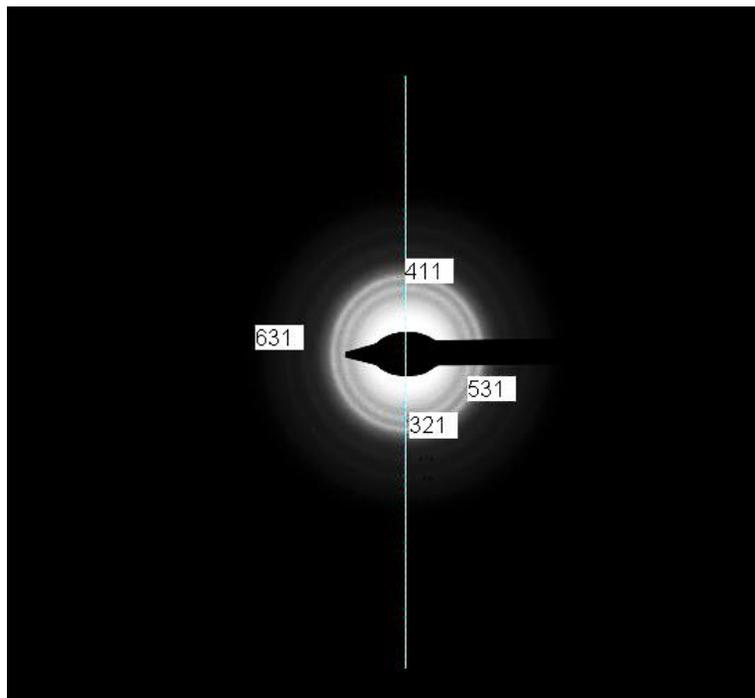


Figura 5.17. Difracción de electrones de película delgada obtenida por sputtering a partir de la aleación CuZnAl Ms= -9°C, los anillos están indexados de acuerdo a una fase γ $\text{Cu}_5(\text{Cu}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Al}_x)_7$.

5.4.1.2 CuZnAl Ms = 20°C

Se procedió de igual forma con esta muestra para desarrollar la película, pero primeramente en vez de hacer un análisis simple de composición, se seleccionó un área promedio para hacer un mapa de

composición y poder ver directamente la distribución de los elementos en la película, ver figura 5.19. En esta figura también se observan algunos precipitados, sin embargo se ve una película homogénea en donde están presentes los tres elementos Cu-Zn-Al, además del sustrato Si. Esto indica que al menos los tres elementos de la aleación del bulto, se encuentra presentes en la película.

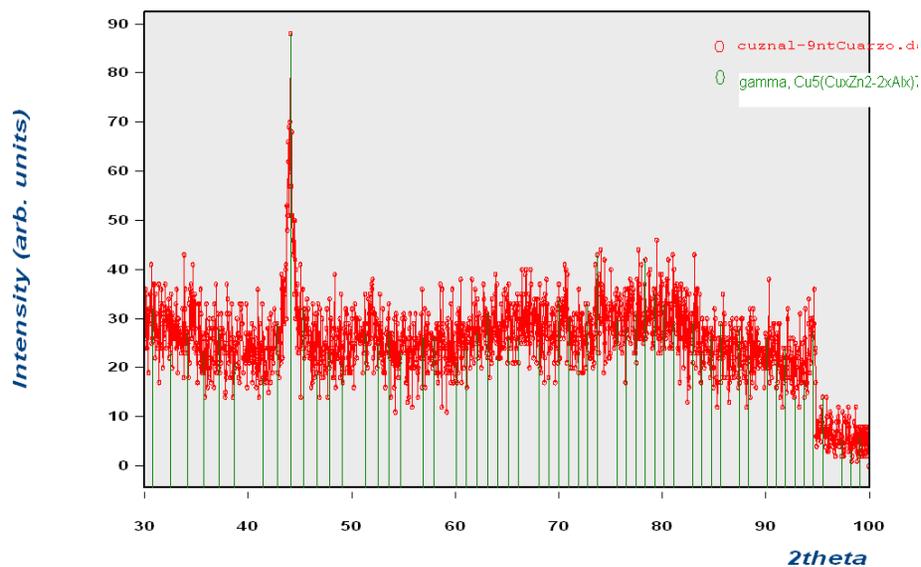


Figura 5.18. Difracción de Rayos X de la película delgada obtenida por sputtering a partir de la aleación CuZnAl Ms= -9°C. El espectro rojo corresponde a la película y el verde a la fase γ y fase $\text{Cu}_5(\text{Cu}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Al}_x)_7$.

En la figura 5.20 se presentan dos imágenes de contraste Z en modo STEM de esta película. En las imágenes se aprecia la morfología de la película, la cual es bastante uniforme en el tamaño y contraste de los granos, lo que indica también la homogeneidad en la composición. En la imagen a) en la zona donde la película se ve más oscura se debe a una diferencia en la distancia focal provocada porque en esa zona la película es un poco más delgada. En la imagen b) se pueden apreciar de mejor manera los granos que muestran un contraste y tamaño bastante uniforme, del orden de los 100 nm según marca la escala.

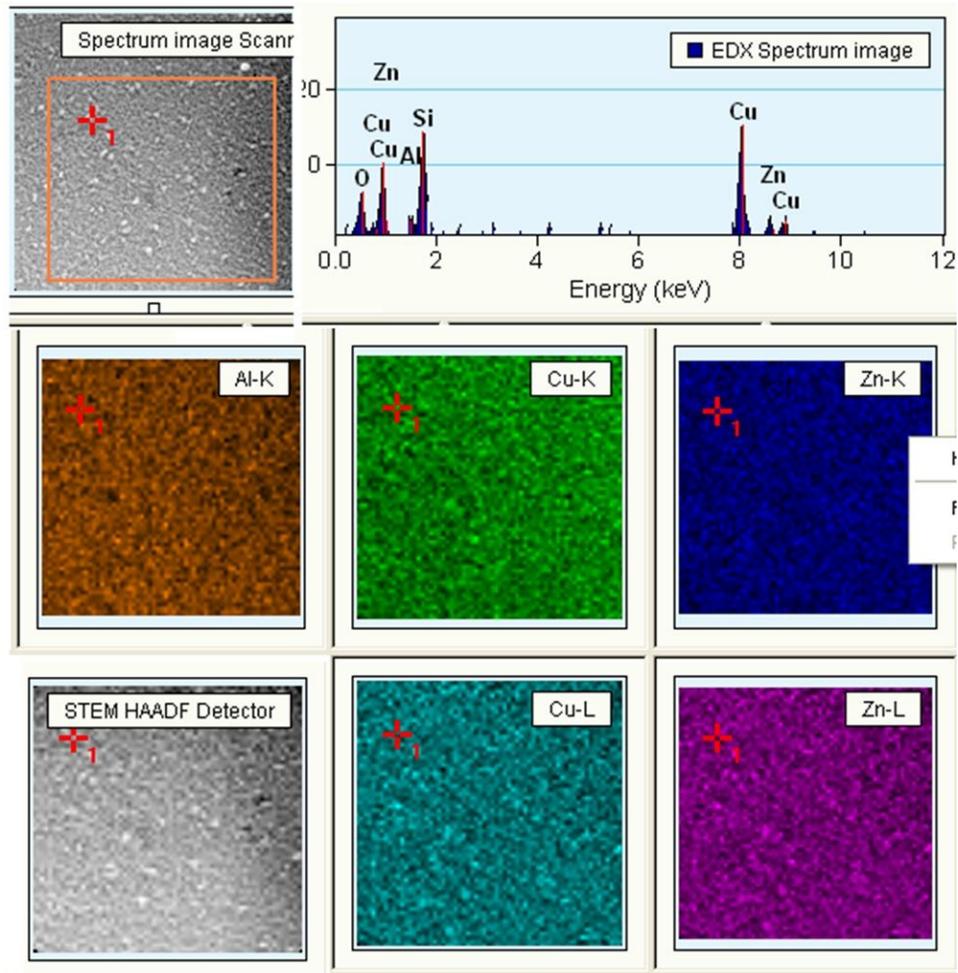


Figura 5.19. Mapa de composiciones de la película delgada de la aleación CuZnAl Ms= 20°C obtenido a partir de espectros de fluorescencia de rayos X realizados punto a punto. Muestra la distribución de los elementos existentes en la película depositada sobre silicio.

De igual forma se tomaron imágenes de alta resolución en modo TEM, además de obtener la transformada de Fourier en donde se midieron las distancias interplanares. Sin embargo, de inicio, no resultaba muy factible poder indexar los planos en la imagen de la transformada de Fourier por falta de argumentos para confirmar la fase presente. Razón por la que se decidió utilizar los diagramas de difracción de electrones presentados en la figura 5.22, en donde también se midieron las distancias y tomando estas distancias y otras medidas en más difracciones, como en transformadas de Fourier.

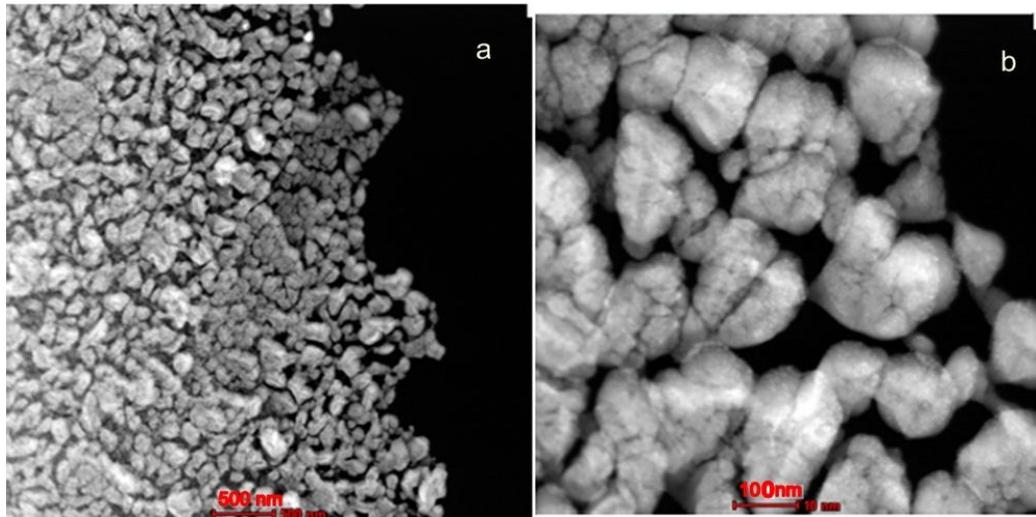


Figura 5.20 Imágenes de contraste en Z en modo STEM de la película delgada de la aleación CuZnAl Ms= 20°C. a) con una escala de 500 nm y b) con una escala de 100 nm.

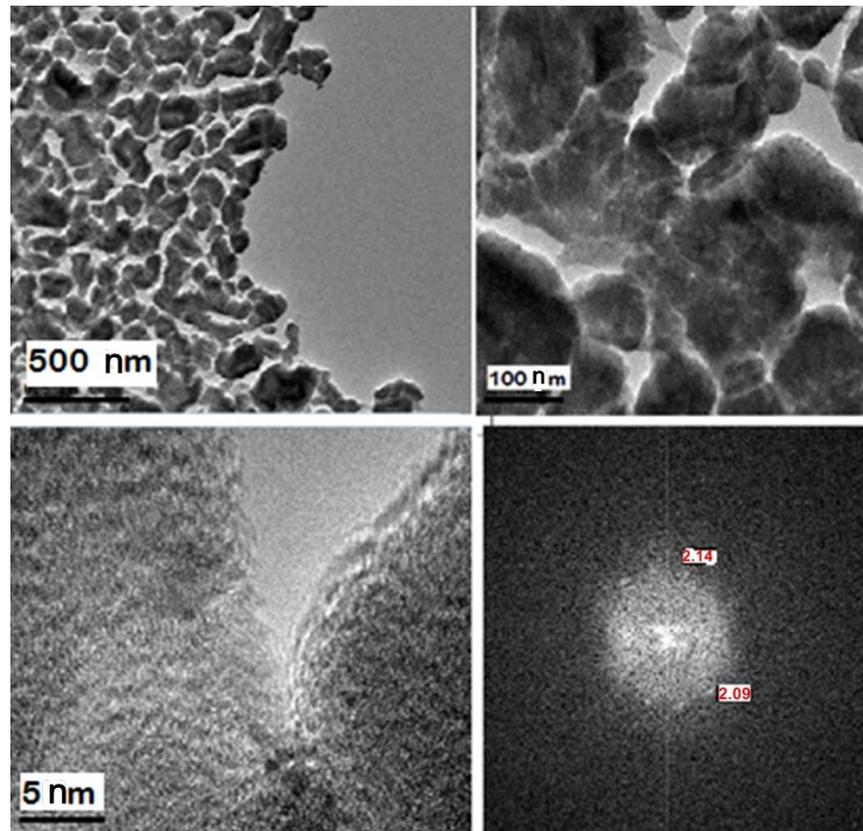


Figura 5.21. Imágenes de de la película delgada de la aleación CuZnAl Ms= 20°C. Se agrega además la transformada de Fourier correspondiente a la imagen de mayor resolución y se marcan las distancias interplanares.

Se encontró como resultado que se repiten las distancias coincidentes con la fase “ γ ” encontrada en la película anterior, pero además se presentan distancias pertenecientes al cobre puro. Lo que sugiere, una descomposición de la aleación debida al método de depósito y sobre todo al enfriamiento en la cámara. Cabe hacer notar que el sustrato se mantiene a una temperatura elevada de alrededor de 800 °C, esto puede provocar que la aleación fase γ de $\text{Cu}_5(\text{Cu}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Al}_x)_7$ se vuelva a formar, aunque de manera parcial y con la composición alterada respecto a la aleación original. Esto indica que no se está formando la fase martensítica deseada.

En la figura 5.22 se presentan análisis por difracción de electrones y EDX. Los puntos fuera de los anillos de las difracciones de electrones, corresponden a planos del silicio que se utilizó como sustrato y que además fue de utilidad como calibración interna de los diagramas de difracción y las imágenes, pues conociendo de antemano las distancias interplanares del silicio, orientando el sustrato, se procedió a medir e indexar los anillos de la aleación. Además de las difracciones de electrones se incluye, en la misma figura, el análisis químico hecho en la misma zona de la difracción y las imágenes están vinculadas por la misma letra tanto en la difracción como en los análisis químicos. Se aprecia en los análisis químicos un exceso de cobre, lo que explica el cobre segregado en algunas zonas.

La fase γ $\text{Cu}_5(\text{Cu}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Al}_x)_7$ encontrada en algunas zonas de las dos películas producidas mediante sputtering es una fase que se forma a altas temperaturas y se forma tanto para aleaciones de CuAl, siendo del tipo Cu_9Al_4 y para CuZn del tipo Cu_5Zn_8 . En todos los casos presenta una estructura cubica [5-7]. Esta fase tiene un parámetro de red y estructura cristalina muy parecida para los tres sistemas, la resolución del método de medida no permite descartar ninguna de ellas, pero dado que los análisis químicos demuestran la presencia de los tres elementos se opta por

considerar γ $\text{Cu}_5(\text{Cu}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Al}_x)_7$ como la fase más probable en la película, además de cobre.

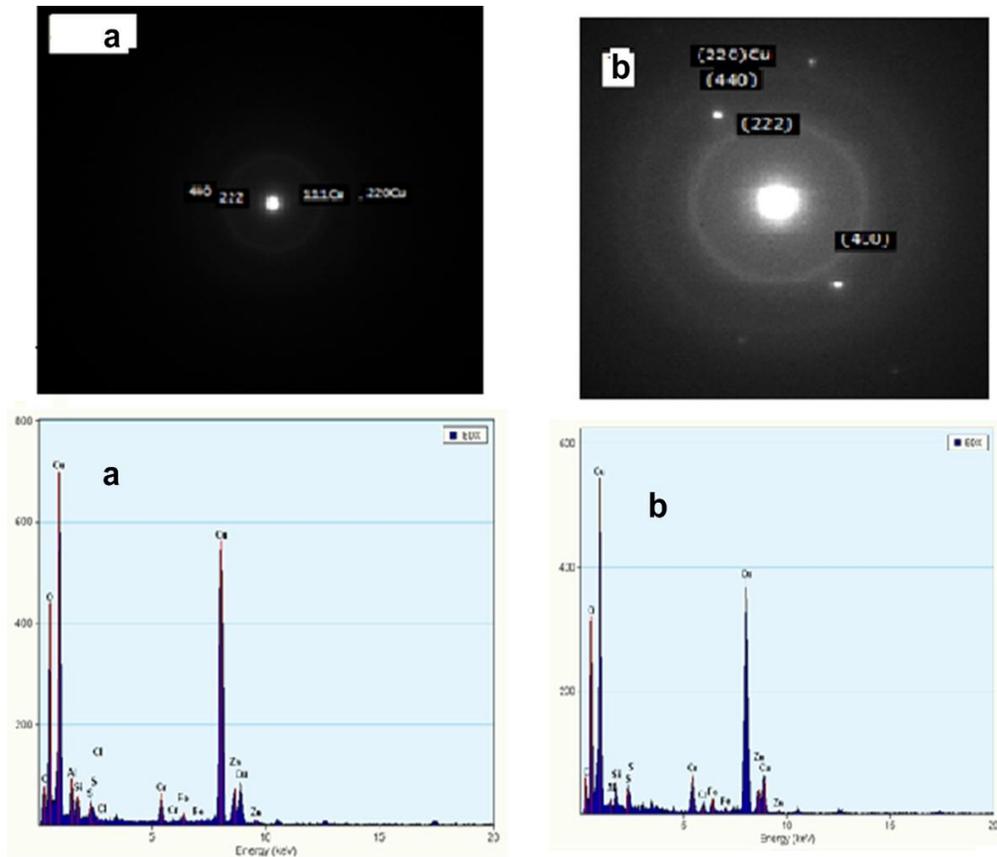


Figura 5.22. Difracción de electrones de la película delgada de la aleación CuZnAl Ms= 20°C y los análisis químicos correspondientes relacionados con la misma letra.

En la figura 5.23 se muestra un diagrama TTT para la fase γ y CuZnAl y CuZnAlTiB, en el diagrama publicado anteriormente [8], se manejan las temperaturas y tiempos de precipitación de esta fase.

Si se sigue la primera curva de transformación, que es la perteneciente a una aleación CuZnAl, se puede ver que la fase se forma a altas temperaturas y en poco tiempo.

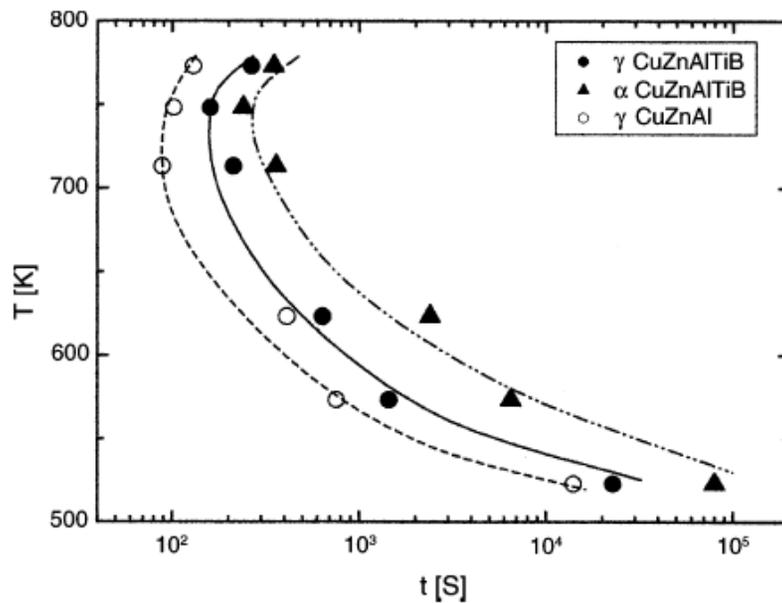


Figura 5.23 Diagrama TTT de la fase γ para un sistema CuZnAl Y CuZnAlTiB.

En el capítulo de experimentación se expuso que el tiempo de depósito había sido de 3 a 5 minutos y el sustrato alcanzaba una temperatura de 800 °C seguido por un enfriamiento lento en la cámara de sputtering, lo que concuerda según el diagrama con la probable formación de la fase γ . Esta fase endurece la aleación [9] por lo que puede ser de gran utilidad para algunas aplicaciones, sin embargo no es deseable si se quiere precipitar la fase β , para poder obtener el efecto de memoria de forma en la película. Para que la fase β se forme, se necesitan mayores temperaturas y más tiempo. Esta fase se puede formar a partir de la película ya existente, pero sería necesario tratarla térmicamente a temperaturas superiores a los 720 °C y por al menos una hora. Sin embargo a estos espesores, alrededor de 100 nm, ocurriría una descincación total.

Se demuestra que por medio de sputtering se puede obtener una película delgada con composición parecida a la aleación precedente. Controlando la temperatura en la cámara se podría favorecer la precipitación de la fase deseada. Sin embargo al no contar con un método de

enfriamiento rápido dentro de la cámara de depósito, algunas fases como la β pueden descomponerse en fases de menor temperatura. La formación de esta fase solo sería posible realizando un tratamiento térmico posterior, cuidando que no haya pérdida de zinc, pero para esto es recomendable que las películas sean más gruesas que las analizadas en el presente trabajo.

5.4.2 Películas Delgadas producidas por Evaporación Térmica.

5.4.2.1 Producidas a una rapidez alta.

En esta sección se utilizó el evaporador térmico ya mencionado en el capítulo anterior y una velocidad de depósito de 7 \AA/s . Se evaporaron todas las aleaciones de CuZnAl y de CuAlBe. Las películas obtenidas se analizaron tal como se crecieron. Las aleaciones se sometieron posteriormente a un tratamiento térmico y se analizaron después del tratamiento.

5.4.2.1.1 Películas de CuZnAl.

Se presentan primeramente los espectros de los análisis de composición de dos películas delgadas de una aleación con $M_s = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ y $M_s = -27^\circ\text{C}$ con idéntico resultado, la pérdida de zinc en casi su totalidad (ver figura 5.24). La parte superior de la figura, es decir, la imagen con la letra a), corresponde a la película que parte de la aleación con $M_s = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la b) corresponde a una película que proviene de la aleación de $M_s = -27^\circ\text{C}$ no tratada térmicamente y la imagen c) es ésta última pero tratada. Debajo de la figura se agrega una tabla de composición química para la película de la aleación $M_s -27^\circ\text{C}$, con el fin de comparar la tratada con la no tratada (ver tabla 5.6).

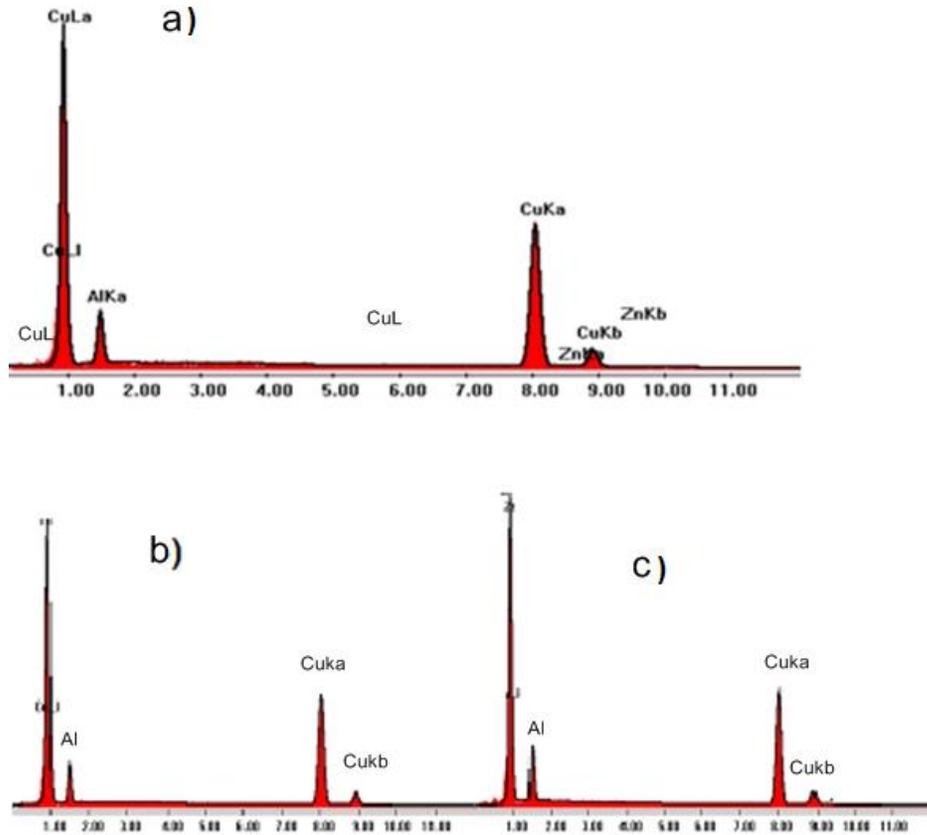


Figura 5.24. Espectros de los análisis químicos realizados a a) película a partir de la aleación Ms=20 °C, sin tratamiento. b) Película de la aleación Ms=-27°C, sin tratamiento térmico y c) Película de la aleación Ms=-27°C, con tratamiento térmico.

Tabla 5.6 Composición de la película de la aleación con Ms = -27 °C. Las columnas del lado izquierdo pertenecen a la película no tratada, tanto por ciento en peso y atómico respectivamente y las dos del lado derecho corresponden a la película tratada. Como se aprecia el cambio en composición es mínimo.

%			HT	
	Wt	At	Wt	At
Cu	89.16	77.74	86.17	72.57
Zn	--	--	--	--
Al	10.84	22.26	13.83	27.43

A partir de estos resultados donde la falta de zinc es evidente, queda claro que bajo estas condiciones de proceso, no es posible una reproducción de la aleación en las películas delgadas.

Sin embargo para encontrar la fase que se está obteniendo, se hicieron pruebas de Rayos X. En la figura 5.25 se muestra uno de estos espectros de Rayos X para la película de la aleación con $M_s = -27\text{ }^\circ\text{C}$. En la misma figura se muestran los espectros tanto para la película tratada como para la no tratada. Los picos más sobresalientes están indexados de acuerdo a una fase de CuAl que fue la más coincidente con los espectros, además de los dos picos que corresponden al Silicio, material que se utilizó como sustrato para el depósito de las películas.

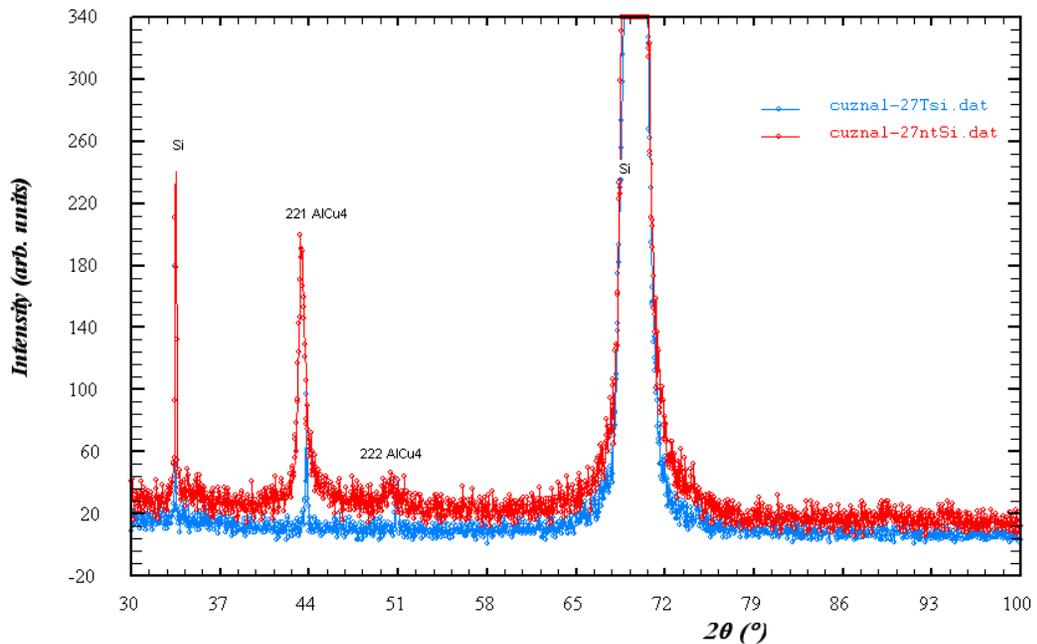


Figura 5.25. Rayos X de la película tratada y no tratada (la grafica con mayor intensidad) de la aleación con M_s de $20\text{ }^\circ\text{C}$. Los picos están indexados según la fase Cu_4Al y los dos picos más sobresalientes corresponden al Silicio utilizado como sustrato.

Una vez identificada la fase se procedió a analizar la película por TEM, aunque se analizaron todas las películas obtenidas mediante este método y por estas condiciones, se muestran los resultados únicamente de una de

ellas, la que proviene de la aleación con Ms de -27°C . Cabe mencionar, que se escogió esta película como se pudo escoger cualquier otra debido a la similitud de resultados, por lo que esta muestra es representativa de todas las demás.

Las siguientes figuras (figuras 5.26 y 5.27) están en modo STEM con contraste en Z y TEM respectivamente. La micrografía a) pertenece a la película antes del tratamiento y la b) es la película tratada térmicamente en ambas figuras. El tratamiento térmico se hizo encapsulando la película al vacío en cuarzo. La capsula se calentó hasta los 750°C durante una hora para su posterior temple en agua. La imagen del lado izquierdo tiene un tamaño de grano más fino. El tamaño de grano parece crecer con el tratamiento térmico, además se puede observar la presencia de precipitados, esto se aprecia en las dos figuras (5.26 y 5.27) en la imagen del lado derecho se observa un fondo homogéneo, la matriz más limpia y unos aglomerados aislados, esto puede apreciarse mejor en la imagen de TEM de alta resolución (figura 5.27 b). Sin embargo la misma fase AlCu_4 es la predominante en ambas películas. Esto sugiere que el sustrato dentro de la cámara alcanza temperaturas altas por lo que se forma la fase AlCu_4 .

Además se presenta una imagen de difracción de electrones donde los anillos corresponden a la fase AlCu_4 y los spots pertenecen al sustrato, en este caso Silicio, este análisis valida los resultados antes mencionados (ver figura 5.28).

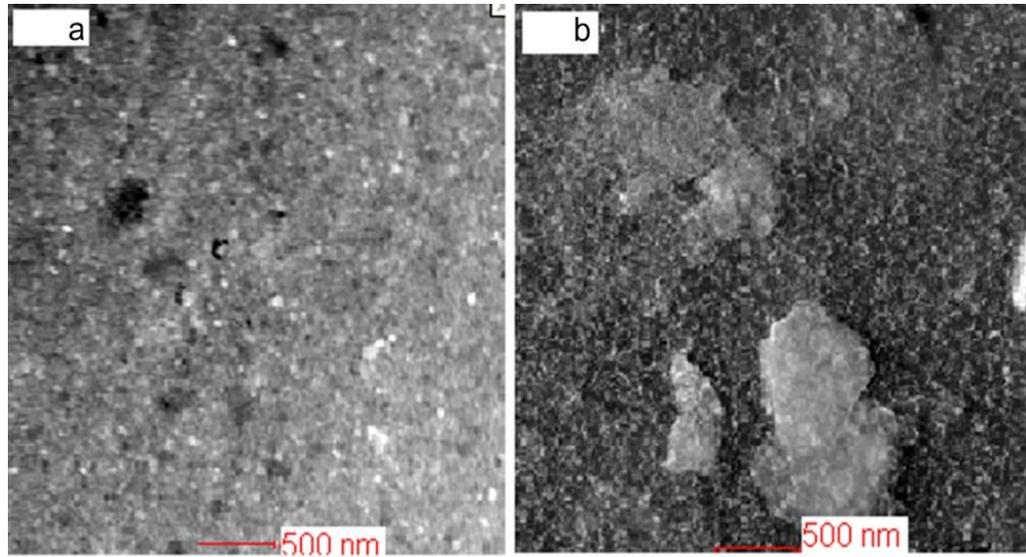


Figura 5.26, Micrografías en modo STEM en alto contraste en Z de la película de la aleación con $M_s = -27^\circ\text{C}$. a) Película crecida sin tratamiento térmico. b) Película tratada térmicamente a 750°C durante una hora y enfriada en agua.

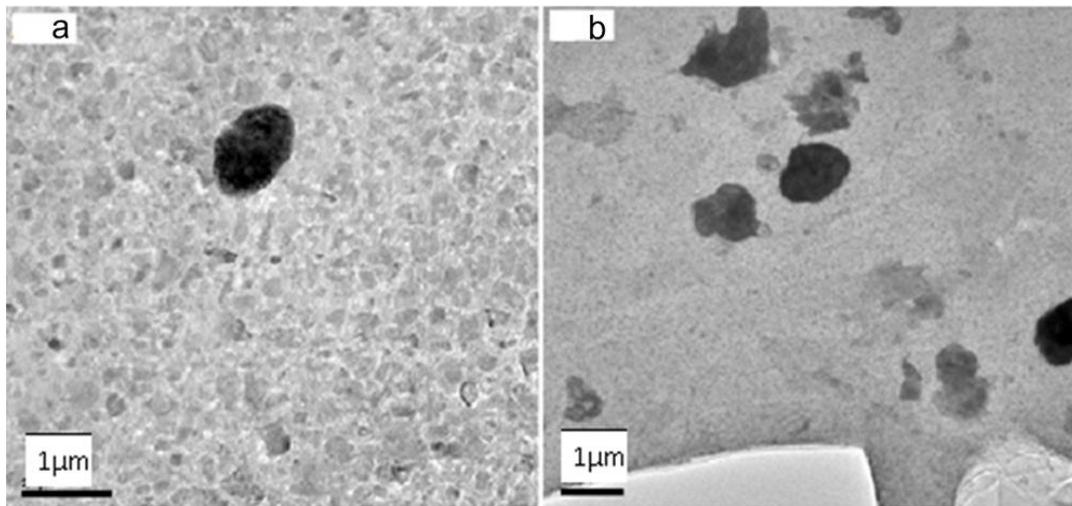


Figura 5.27 Micrografías de TEM de baja resolución de la película de la aleación con $M_s = -27^\circ\text{C}$. a) Película crecida sin tratamiento térmico. b) Película tratada térmicamente a 750°C durante una hora y enfriada en agua.

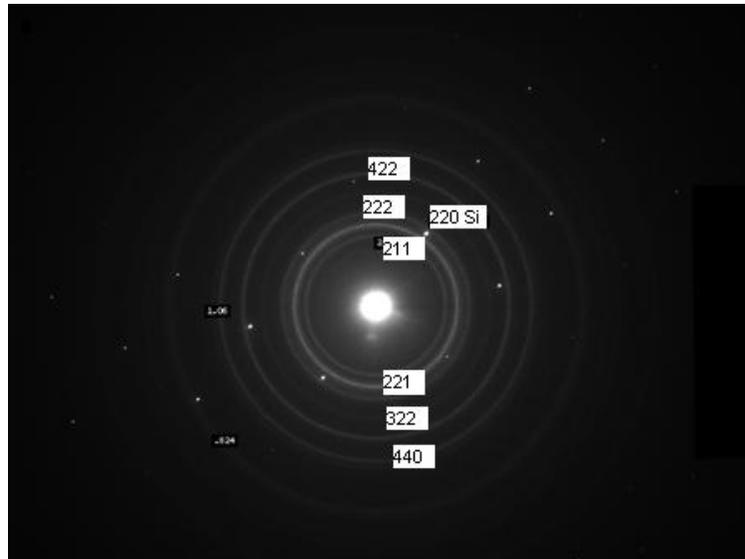


Figura 5.28 imagen de difracción de electrones de la película no tratada térmicamente los planos están indexados de acuerdo a la fase AlCu_4 y los puntos pertenecen a planos del sustrato, Silicio.

Debido a que no se encontró zinc en las películas crecidas en estas condiciones, se analizaron también las aleaciones usadas después de la evaporación encontrándose en la superficie de las aleaciones una carencia de zinc al igual que en las películas. Después de hacerles un corte transversal se observó que había zinc en el bulto. La pérdida de zinc es solo en la superficie de la película aleación, lo cual es esperable debido a la descincación que ocurre en este tipo de aleaciones y en el Latón a altas temperaturas [10, 11]. A pesar de esto, se esperaba encontrar el zinc en la película, cosa que tampoco ocurrió. Para explicar esto, se piensa que el zinc se evapora rápidamente durante la rampa de calentamiento en el equipo de evaporación. Como se explicó en el capítulo anterior, durante este proceso el sustrato permanece protegido por un plato y al terminar la rampa, el plato se retira automáticamente y se comienza el depósito. Por lo que es probable que el zinc se evapore de forma muy eficiente y se deposite en el plato protector sin llegar al sustrato.

5.4.2.1.2 Películas de CuAlBe.

Con estas mismas condiciones se evaporó también una aleación CuAlBe. Primero se muestran los resultados de la película tal como se creció. En este caso debido a como se explicó anteriormente, el Berilio no es detectado en los análisis de EDX por lo que su presencia no puede ser asegurada en las películas, añadiendo a esto que el porcentaje en la aleación es <1%.

En la figura 5.29 se muestran los análisis químicos de la película sin tratar, la cual fue crecida también sobre sustrato de Silicio orientado. El análisis que se presenta es de una determinada zona de la película. Primeramente la imagen a) es un mapeo de la distribución de los elementos de la zona seleccionada con el cuadro rojo y el análisis cuantitativo pertenece a la zona marcada por una cruz.

Para que en la aleación pueda formar la fase β [12], el porcentaje en peso del aluminio debe de oscilar entre 11 y 13 % y el del Berilio menor al 1 %. En estos análisis se aprecia que el aluminio está un poco debajo de lo necesario, sin embargo como son análisis localizados es posible que en distintas zonas si podamos formar la aleación con la fase deseada.

La figura 5.30 muestra dos imágenes en modo STEM a distintas magnificaciones. La figura del lado izquierdo, la de la letra a, esta a menor magnificación como puede verse en la escala, en esta imagen se aprecia la película en algunas zonas más oscuras indicando cambios en la composición química, lo que significa distintas fases dentro de la misma película. En la figura b se distingue un grano dentro del marco seleccionado, el grano tiene una dimensión de alrededor de los 2 nm, a su alrededor pueden apreciarse otros en el mismo rango de tamaño. En estos granos se ven unas líneas que atraviesan el grano, las que se distinguen mejor en las

imágenes de transmisión de altos aumentos que se muestran en la figura 5.31.

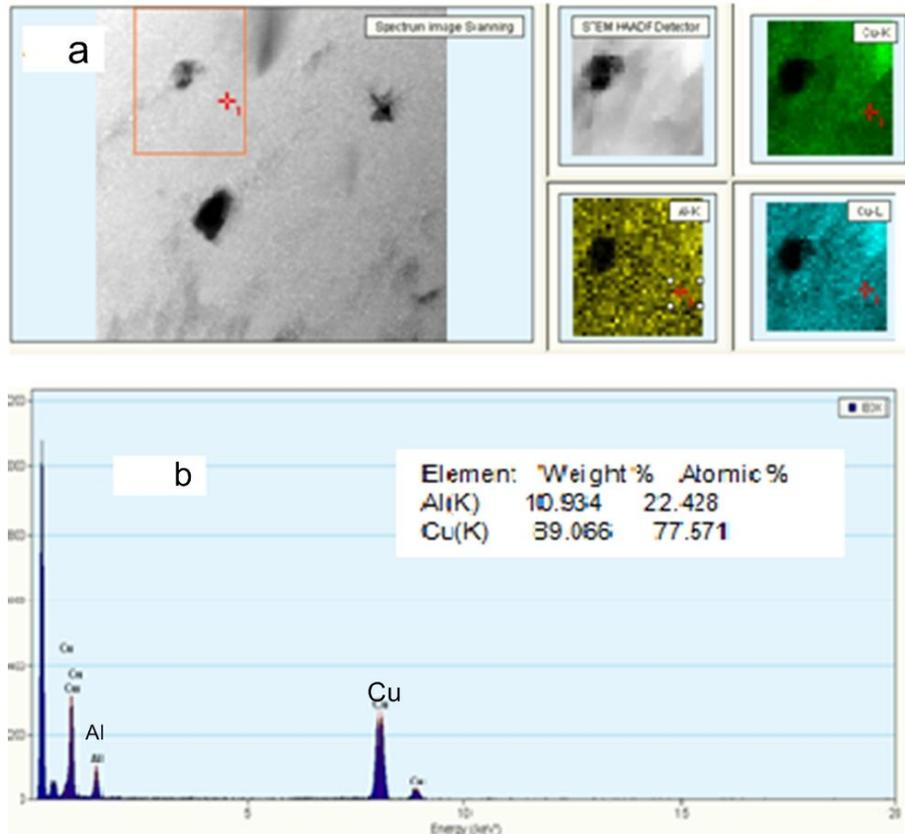


Figura 5.29. a) Mapeo correspondiente a la película CuAlBe sin tratamiento térmico. b) análisis de EDX de la misma película.

En las imágenes que siguen 5.31 a) y b) se aprecian claramente las líneas de las que se habla anteriormente. En la imagen a) se maneja una escala de 20 nm, lo que permite una vista más extensa de la película y apreciar mejor la distribución de esas líneas que parecen pertenecer a un moiré entre dos cristales. En la imagen b) puede verse claramente lo que se describe como moiré. Para saber a qué fase pertenece se recurrió a análisis de difracción de electrones (ver figura 5.32).

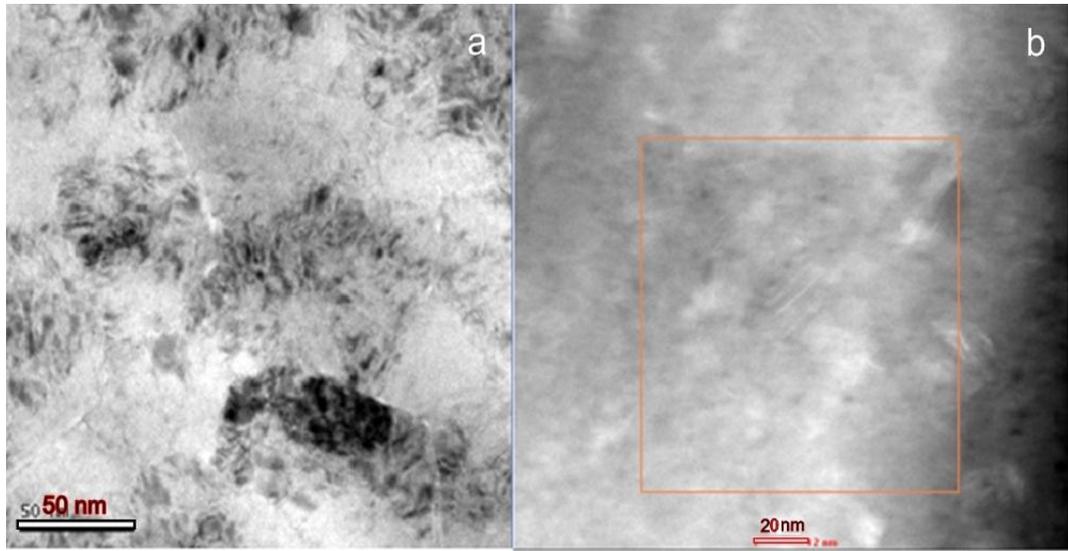


Figura 5.30 Imágenes en STEM de la película CuAlBe en silicio sin tratamiento térmico. Imágenes a distinta escalas, a) 50 nm y b) 20 nm.

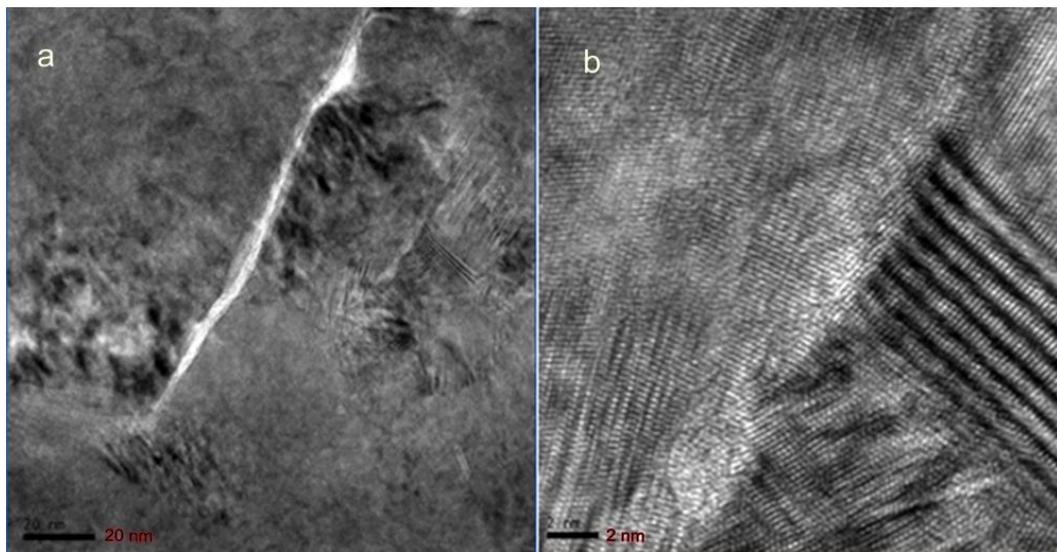


Figura 5.31 Imágenes de alta resolución de la película CuAlBe a diferentes escalas.

En la difracción de electrones se midieron las distancias interplanares. En los primeros planos las distancias fueron coincidentes con la fase martensita, además de encontrarse fases secundarias, como cobre puro y AlCu_4 . El primer anillo es un poco ancho, lo que indica la presencia de defectos en buen acuerdo con la estructura observada, formada por franjas

de red en muchos casos distorsionadas, o que hay varios anillos solapados pertenecientes a distintas fases, en este caso se puede indexar como (0018) y (128) de la fase martensita, sin embargo entre estas dos fases no se descarta el plano (111) del cobre puro y el (221) de AlCu_4 cuyas distancias interplanares son iguales o intermedias a las dos fases martensíticas antes mencionadas. Este primer anillo coincide además con el pico ancho mostrado en la difracción de rayos X, indexado como (0018) y cobre puro (figura 5.32), en donde la mayor parte de los planos se pueden indexar de acuerdo a la misma fase martensita.

En la difracción de Rayos X (figura 5.33) está cortado el pico de mayor intensidad perteneciente al silicio orientado. Este pico es tan alto que impide que se aprecien los demás por lo que se hizo un zoom seleccionando las zonas de menor intensidad en la difracción de tal manera que los picos más pequeños puedan ser mejor apreciados y comparables con los anillos obtenidos en la difracción de electrones. Esta comparación resulta más clara al momento de indexar los planos dado que varios coinciden en ambas difracciones, es decir en la de electrones y la de rayos x.

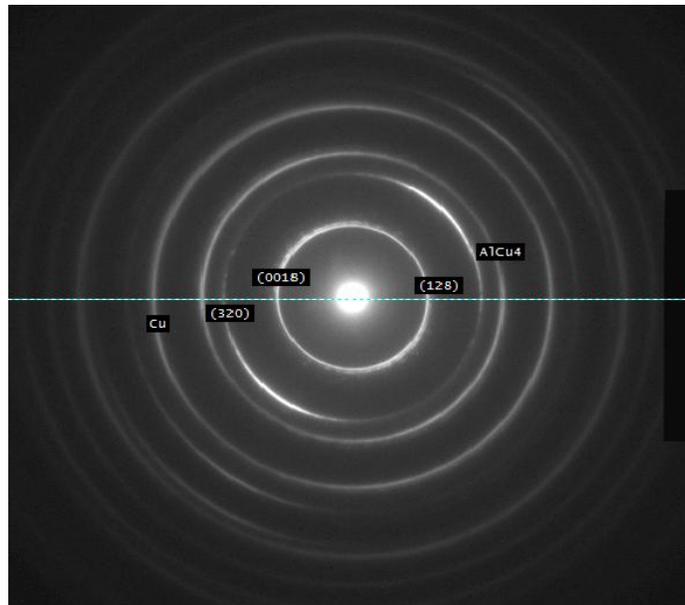


Figura 5.32 Imagen de difracción electrones de la película de CuAlBe no tratada, indexada en los primeros tres planos según una fase martensítica.

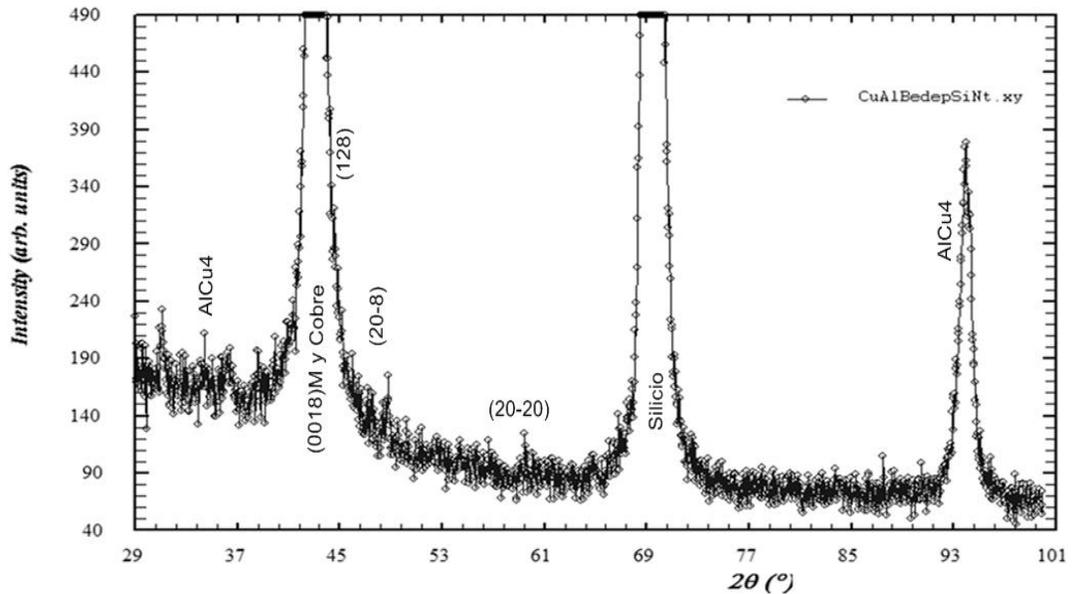


Figura 5.33 Difracción de Rayo X de la película CuAlBe no tratada, indexada de acuerdo a una fase martensítica, además de silicio y AlCu₄.

En esta película de CuAlBe, a pesar de no estar tratada, varias distancias coinciden con una fase martensítica. Conforme a los resultados obtenidos y tomando en cuenta un pequeño porcentaje de Berilio que no se puede detectar por EDX, se puede afirmar que en ciertas zonas de la película se obtiene una aleación martensítica que podría tener la transformación martensita-austenita reversible, aunque hay presentes otras fases, en su mayoría la fase AlCu₄. Formar la fase Martensita en esta película, ha sido posible por las condiciones de depósito empleadas.

La aleación en bulto que se emplea como fuente de material a evaporar, se encuentra en un estado austenítico con una Ms de -90 °C, es decir en fase β. Los resultados sugieren que al ser esta evaporada en condiciones de alto vacío, la aleación cambia su composición química por lo que la fase que se quiere depositar se pierde y si en algún caso se haya podido formar en algunas zonas, debido al calentamiento del sustrato, no es posible retenerla debido a que la película se enfría lentamente, pues el

enfriamiento empieza dentro de la cámara y al abrir ésta se enfría al aire. Es decir la fase β puede transformarse en martensita y AlCu_4 debido a cambios en la composición y a las condiciones de depósito y enfriamiento.

5.4.2.2 Producidas a baja velocidad de depósito.

5.4.2.2.1 Películas de CuZnAl. (Se utilizó como blanco la muestra con Ms de -129 °C)

En esta sección se analiza la aleación de CuZnAl con Ms de -129 °C evaporada a una velocidad de depósito mucho más baja que la utilizada anteriormente. En este caso se utilizó una velocidad promedio de 0.2 Å/s de tal manera que la aleación no se calentara rápidamente y por las condiciones de presión se sublimará, buscando que el zinc tardara más en evaporarse y pueda ser depositado en el sustrato.

Se realizaron varios depósitos con distintos espesores para verificar posibles variaciones de composición en la película. En la figura 5.34 se muestran imágenes de SEM con sus respectivos EDX para películas de la misma aleación depositadas a tres distintos espesores a) 250 nm b) 300 nm y c) 400 nm. En la secuencia de imágenes queda claro que conforme pasa el tiempo dentro de la cámara y el espesor de la película crece y va sufriendo un mayor calentamiento, la cantidad de zinc tiende a disminuir; en estas condiciones empieza a depositarse más cobre y la morfología en las películas no es homogénea, ya que los elementos no se depositan como una aleación lo que provoca que se formen en las películas distintas fases con diferentes velocidades de crecimiento. En la película de 250 nm la morfología está compuesta por puntos blancos y largas líneas blancas con apariencia de gusanos, estas estructuras blancas son ricas en Zn. Conforme el proceso avanza, estas estructuras ricas en Zn parecen irse cubriendo, como se observa en la figura 5.34 b), imagen que corresponde a la película

de 300 nm, esto queda confirmado con el decremento de Zn mostrado en el espectro EDS. También se confirma este efecto en la película de 400 nm (figura 5.34 c) donde en la morfología se aprecia una clase de canales que son ricos en Zn en la parte baja y la parte alta es pobre en este elemento, este tipo de depósitos se conoce comúnmente con el nombre de depósitos en islas [13]. Estos resultados demuestran la mejoría del depósito a baja velocidad en donde la relación de los elementos mejora, el zinc aparece en mayor cantidad, aunque el porcentaje de los elementos no es aún el requerido para formar una aleación con efecto de memoria de forma. Pues la cantidad de cobre aun es baja y si se sigue haciendo crecer dejando el depósito más tiempo se corre el riesgo de perder mucho zinc, por lo que una mejor composición química de la película se intenta obtener en un segundo depósito.

Buscando lograr el porcentaje original del bulto, el déficit de cobre se mejoró depositando cobre puro sobre la película hasta una composición similar a la deseada para posteriormente tratar la película térmicamente y poder formar la fase β . En esta película se hizo un tratamiento térmico a 750 °C durante una hora y se enfrió en agua.

La película tratada se analizó primeramente por Rayos X con el fin de observar las fases formadas. En la figura 5.35 se muestra el espectro de rayos con X y las fases con las que los picos coinciden. Como puede verse, en la figura coexisten varias fases, principalmente las fases $AlCu_3$, Al_4Cu_9 , Cu_2Al además de los elementos puros. Algunos picos se pueden indexar con más de una fase. Para confirmar cuales de estas fases se formaron, se prosiguió con los análisis de la película en TEM, empezando por los análisis químicos que se muestran más adelante.

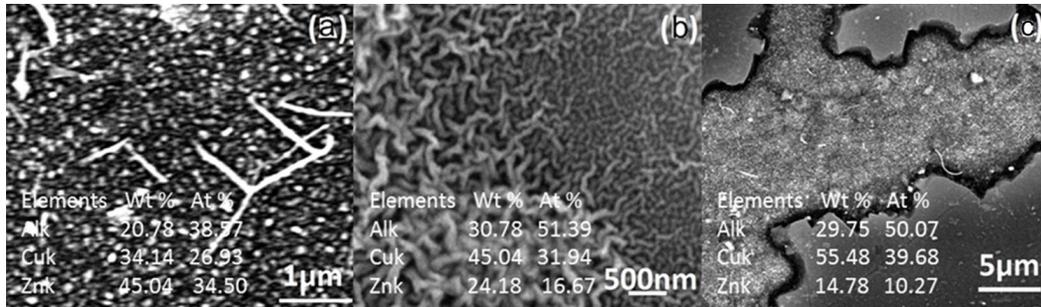


Figura 5.34. Imágenes de SEM y sus EDX para distintos espesores de películas depositadas a partir de una aleación CuZnAl. a)250 nm, b)300 nm y c)400 nm.

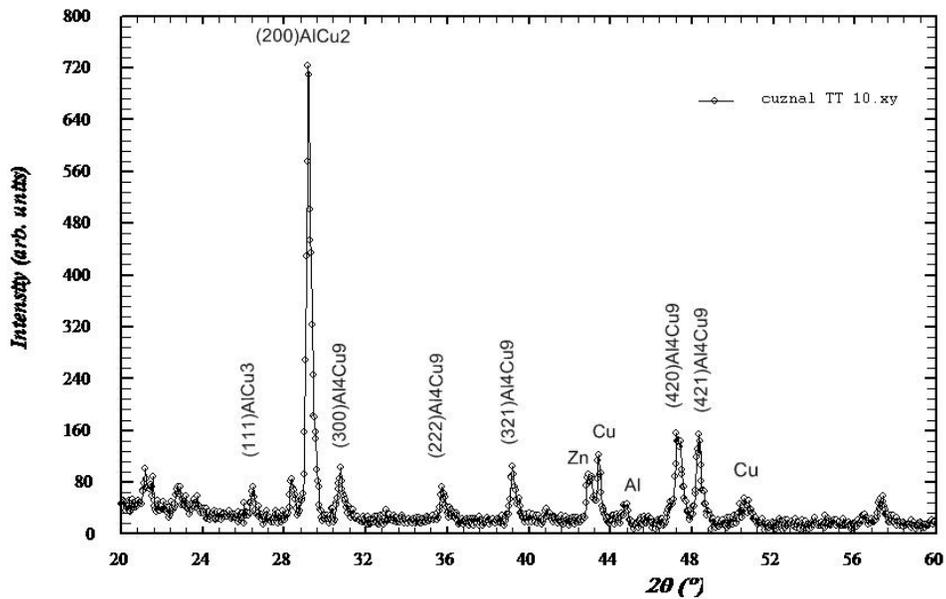


Figura 5.35. Difractograma de Rayos X de una película CuZnAl tratada térmicamente.

En los análisis químicos que se le hicieron a esta película sobresalta primeramente que el zinc permanece después del tratamiento, como se muestra en el mapeo de la figura 5.36. La imagen fue tomada en modo STEM y en ésta se puede apreciar la distribución de los elementos sobre la superficie, siendo los granos del cobre los más definidos y el aluminio y zinc más dispersos, además del fondo de silicio. El mapeo fue hecho superficialmente. El espectro de EDX mostrado se realizó únicamente en el punto marcado con una cruz e indica la presencia de cobre principalmente, en las imágenes de barrido la señal del Zn y Al es más pobre que la del

cobre esto se debe además de que están en menor cantidad, a que el cobre recubre la superficie, esto se corrobora con la figura 5.37 en donde se repitió el mapeo a esta película pero de manera transversal, siendo más fácil identificar la posición de los elementos.

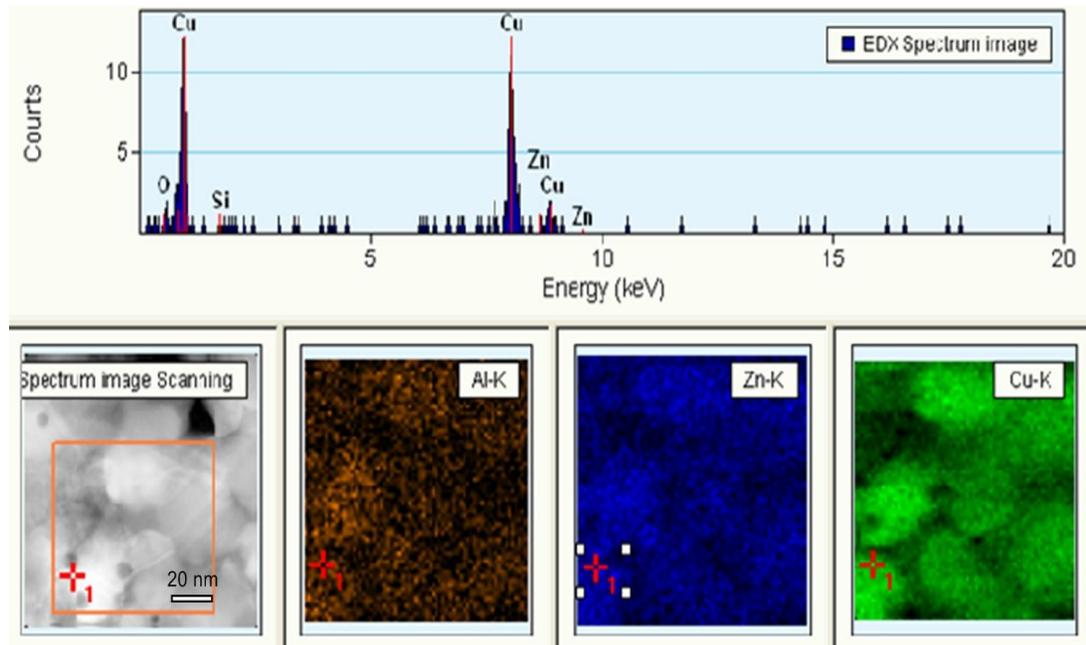


Figura 5.36. Mapeo superficial de una película CuZnAl previamente tratada.

En la figura 5.37 se aprecia claramente la resina epoxy a los lados de la película (marcadas con líneas blancas), que fue empleada para la preparación de la muestra y que está indicada con flechas blancas. En este mapeo las fases y los elementos se identifican más fácilmente, puesto que no están del todo aleados. Así vemos, que aunque el aluminio y el zinc parecen estar dispersos en la película, el zinc tiende a segregarse, como puede verse en el espectro del Zn, en donde en la parte de derecha parece haber Zinc puro. En el espectro del cobre se puede ver que ocupa la mayor parte de los tres elementos, el cobre es siempre el más definido lo que explica también que además de formar fases con los demás elementos se segregue como cobre puro. El aluminio aparece un poco más disperso en toda la película por lo que forma algunas fases con el Cu.

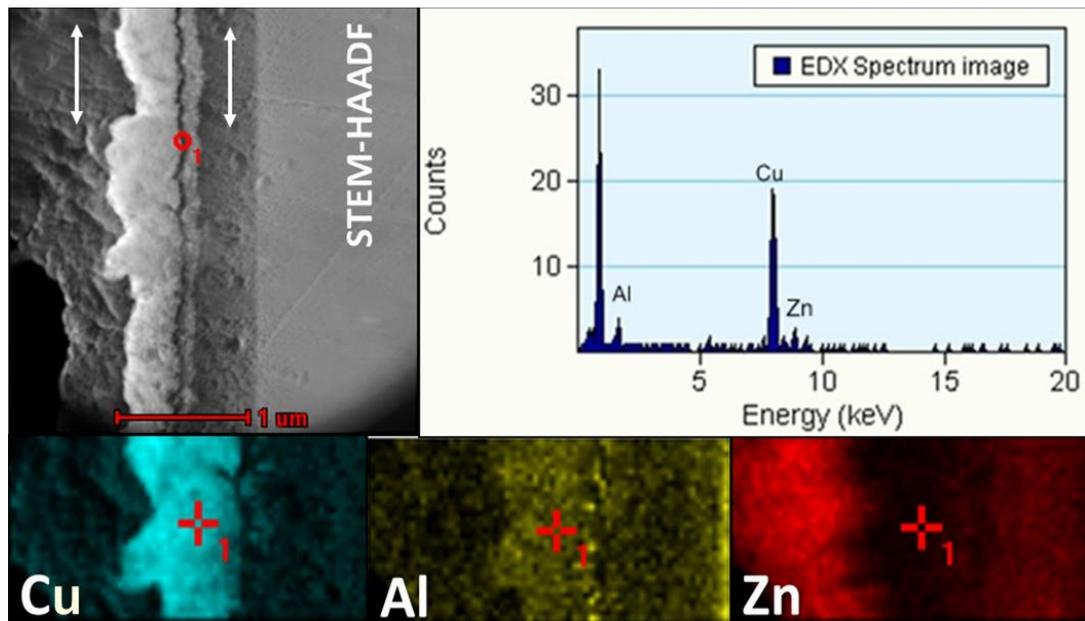


Figura 5.37. Mapeo transversal de una película CuZnAl previamente tratada.

Lo anterior respalda lo visto en la difracción de rayos x, en la que se observan una serie de fases distintas. A continuación se muestran cuatro imágenes en modo TEM, ver figura 5.38. La imagen 5.38 a) representa un área mayor que las otras imágenes, la escala es de $0.5 \mu\text{m}$, en esta imagen al igual que la imagen b) con escala de 200 nm , observamos la microestructura de la película. En ambas imágenes se aprecian granos que parecen no tener la misma composición química pues algunos son más oscuros que otros, lo que puede indicar las diferentes fases formadas. Además de fondo aparece una película más delgada, como si se depositara en capas, esto concuerda con la figura 5.37 donde se ve segregada una pequeña capa cuya composición en su mayoría es zinc. En las imágenes c) y d) las cuales están a mayor resolución y donde puede verse la escala de 50 y 20 nm respectivamente, se aprecian unas franjas oscuras intercaladas con franjas más claras. Este tipo de microestructuras se observan típicamente cuando existen las variantes martensíticas, sin embargo no puede asegurarse nada, pues la composición química no es favorable para la formación de estas variantes en la película. Para conocer el tipo de

estructura de estas especies de franjas, se adquirieron imágenes de alta resolución en modo TEM mostradas en la figura 5.39.

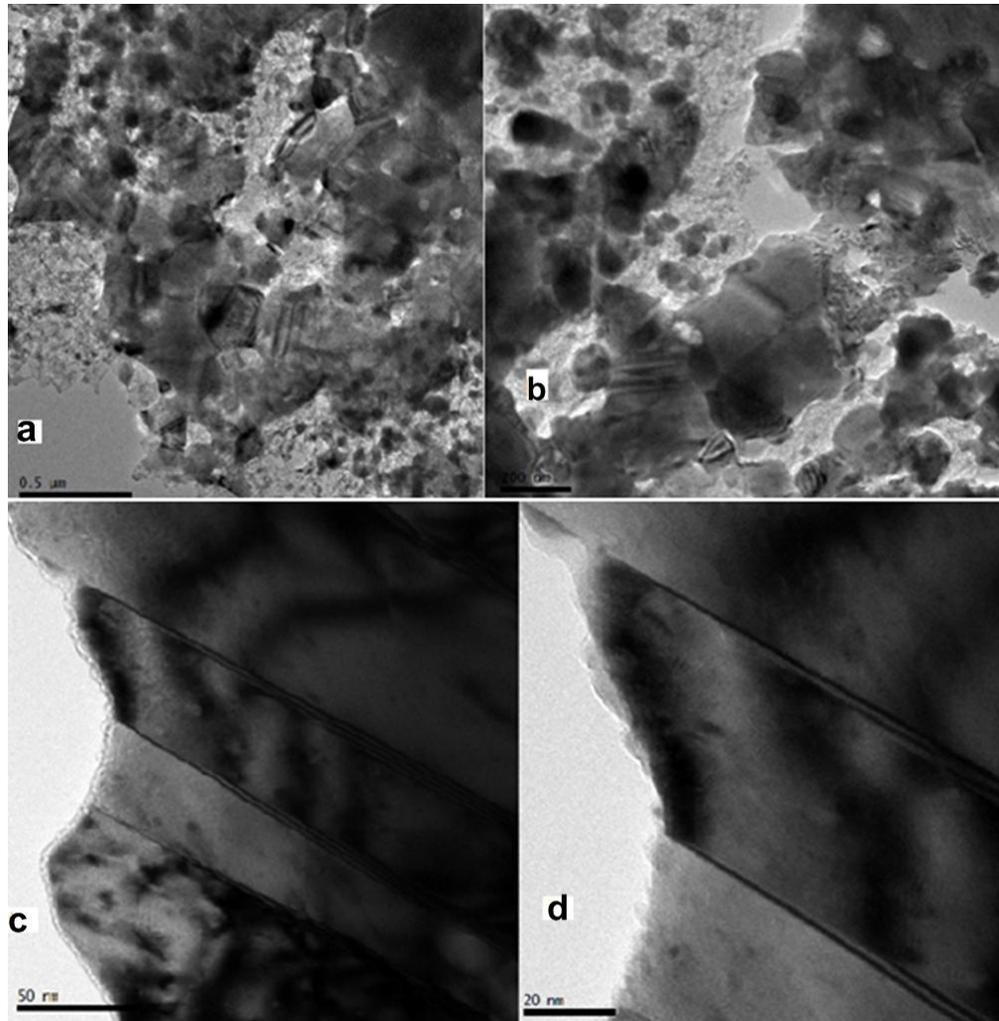


Figura 5.38, Micrografías en modo TEM a distintas resoluciones, a) 0.5 μm , b) 200 nm ambas muestran la microestructura general de la película. c) con escala de 50 nm y d) escala de 20 nm, ambas imágenes de un grano donde existen aparentemente variantes.

Las imágenes de TEM en alta resolución mostradas a continuación (figura 5.39), muestran una de las franjas vistas más de cerca, la escala está en 2 nm. Las dos imágenes a) y b) están a la misma escala y muestran la misma zona de la película, la diferencia es que en a) se representa una transformada de Fourier de una zona distinta que la imagen b), en ambos casos la zona escogida para la transformada está marcada por un cuadro

rojo. Las distancias medidas en las transformadas de Fourier para ambos casos coinciden con las distancias de una fase Al_4Cu_9 . En la transformada de Fourier representada en a) se presentan más planos que la representada en b), lo que indica que es la misma fase, solo que en distinta orientación, lo cual también se aprecia en la figura si se hace un seguimiento de las líneas se ve cómo cambian de dirección después de la franja oscura. En esta franja oscura parecen solaparse las dos direcciones de la misma fase Al_4Cu_9 .

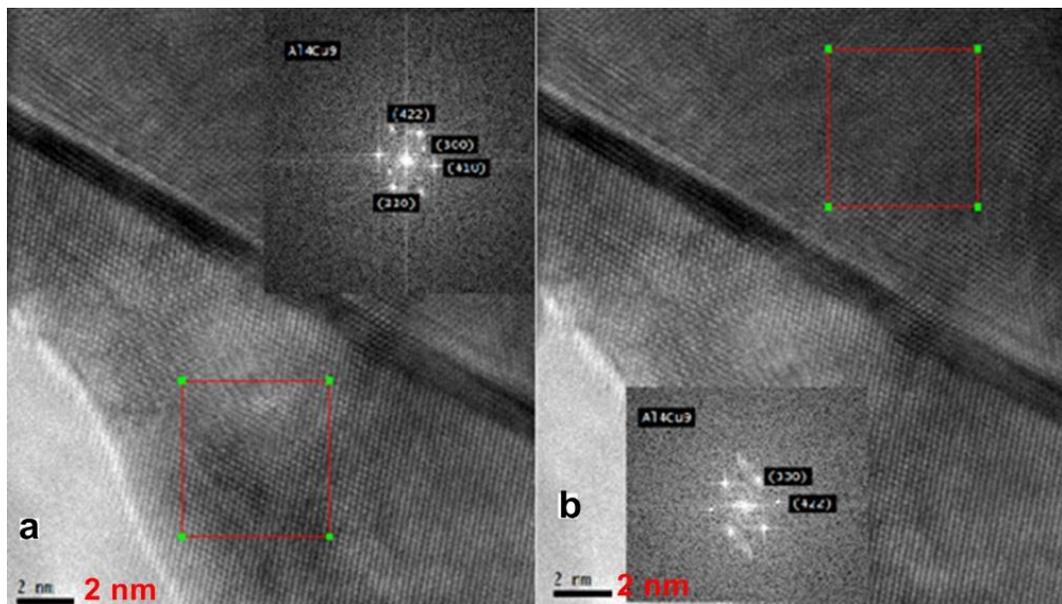


Figura 5.39 Micrografías de alta resolución en modo TEM, ambas imágenes tienen una escala de 2 nm, en a) se selecciona un área de debajo de la imagen para obtener su transformada de Fourier e indexarla según los planos encontrados, lo mismo se hace en b) pero con la zona superior de la imagen.

Por último con esta película se realizó difracción de electrones para respaldar la información antes mostrada. En la figura 5.40 se muestra la imagen de difracción de electrones y los planos indexados corresponden a la fase Al_4Cu_9 , menos el primer anillo que coincide con la fase CuAl_2 .

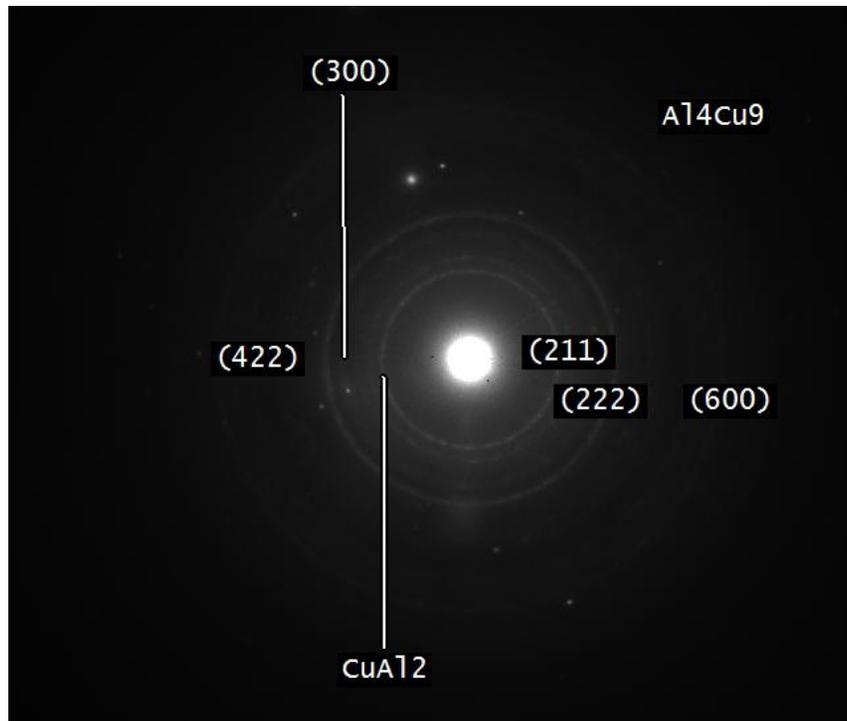


Figura 5.40. Imagen de un diagrama de difracción de electrones en donde los anillos se indexan según la fase Al_4Cu_9 , la cuál ha sido la más representativa de la película. Únicamente el primer anillo pertenece a otra fase ahí indicada.

Los resultados indican que el tratamiento térmico no fue suficiente para reproducir la aleación original y poder precipitar la fase β y retenerla o promover la transformación martensítica. Es posible que debido a la disociación de elementos al momento del depósito sea necesario un mayor tiempo de tratamiento térmico para promover la interdifusión de los elementos de tal forma que se reproduzca la aleación y las fases deseadas en toda la película.

Uno de los problemas con el tratamiento térmico, a pesar de hacerlo en vacío, es la ya mencionada descincación, pues de aumentar el tiempo o la temperatura se corre el riesgo de la pérdida total de zinc. Sin embargo se demostró que es posible reproducir aceptablemente la composición química por evaporación térmica utilizando una aleación CuZnAl con una velocidad

de evaporación muy baja, y posteriormente adicionar solamente algún elemento faltante, en este caso cobre. Una vez lograda una película con los tres elementos CuZnAl se debe seguir un tratamiento térmico, en el tratamiento siempre existe el riesgo de la pérdida del zinc, sin embargo en un artículo reciente [14] donde se depositó CuZn por otro método, se ha logrado controlar la cantidad de zinc y reproducir la aleación mediante un tratamiento térmico usando una aleación CuZn como referencia.

Dado este antecedente y los resultados aquí expuestos, se considera posible la reproducción de películas delgadas de CuZnAl con transformación martensítica depositadas mediante evaporación térmica. Estas películas no han sido reportadas hasta el momento por lo que es interesante continuar este estudio.

5.4.2.2 Películas multicapas de Cu-Al-Ni

En esta sección se presentan películas multicapas de elementos puros: cobre, aluminio y níquel utilizados como material base. Las películas fueron depositadas en sustratos de silicio y de polímero. El polímero utilizado es Polyethylene naphthalate (PEN) se utilizó con el fin de que se degradara a altas temperaturas pudiendo así obtener la película sin sustrato. Primeramente se utilizó silicio orientado. En la primera figura de esta sección, figura 5.41, se muestra un mapa de composición de una película depositada. Este mapeo es realizado en modo STEM a partir de espectros EDX realizados punto a punto. En la figura se aprecian los elementos segregados, esta imagen fue obtenida con la película en sección transversal. Como se observa en el espectro del níquel, este se deposita en la superficie, y es el elemento de menor porcentaje atómico en la película. El cobre se segrega en la parte inferior de la película, en contacto con el sustrato. El aluminio crece en medio de los otros dos elementos. Lo anterior indica que durante el depósito hay segregación de los elementos.

Posiblemente porque la temperatura alcanzada durante el depósito es inferior a la necesaria para que exista interdifusión entre los elementos y se forme una aleación. El níquel queda en la superficie pues es el último elemento en depositarse y con mucho menos porcentaje que los otros dos.

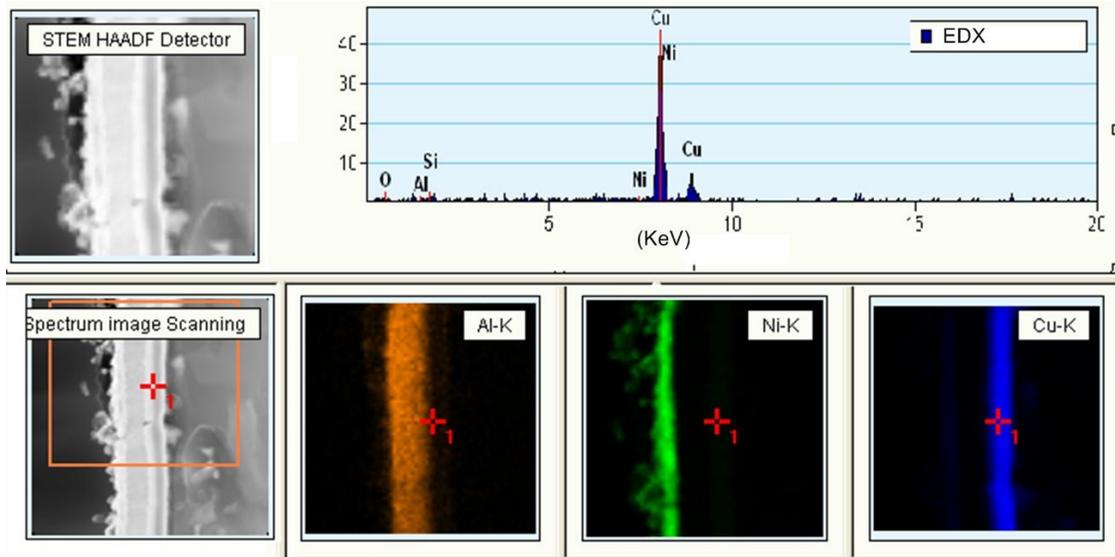


Figura 5.41 Mapa de composición de una película de multicapa crecida a partir de elementos puros Cu-Al-Ni.

La figura 5.42 muestra un mapa de composición de la película anterior tratada térmicamente una temperatura de 750 °C durante una hora y enfriada en agua. El mapa se hizo en las mismas condiciones que las empleadas con la película sin tratar. En la imagen es claro que el tratamiento no es suficiente para homogenizar la película, aunque si hay interdifusión, pues se observa la película de cobre difundiéndose hacia la zona central de aluminio y se puede observar que el aluminio está presente en algunas zonas próximas a la superficie donde en las películas sin tratar solo había níquel. Es necesario más tiempo y probablemente mayor temperatura para poder formar la aleación. Sin embargo para obtener información sobre la posible formación de nuevas fases se tomaron imágenes de la película utilizando TEM convencional.

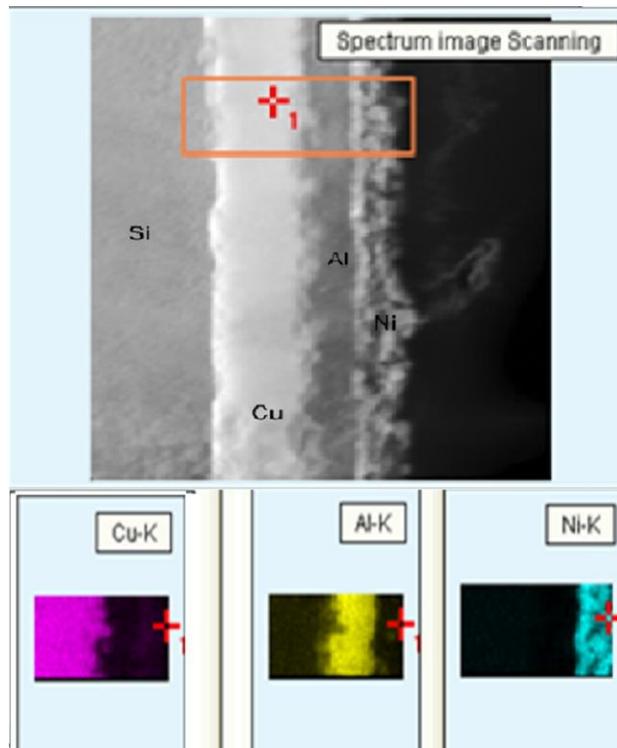


Figura 5.42 Imagen de un mapa de composición de la película con multicapas Cu-Al-Ni después del tratamiento térmico.

La siguiente imagen de TEM, figura 5.43, es una micrografía de la multicapa en sección transversal. En la imagen se marcan los elementos presentes en la película. Se aprecia cómo se mencionó en la imagen STEM anterior, cómo empieza el proceso de interdifusión. En el caso del cobre y aluminio es más claro este proceso, y se esperaría la formación de algunas fases del sistema Cu-Al. Se ha comprobado mediante espectros EDX que algunas partículas contienen Cu-Al, pero no ha sido posible realizar un diagrama de difracción de electrones concluyente. Del mismo modo la superficie de la película está formada mayoritariamente níquel, aunque se han podido detectar y algunas partículas que contienen níquel y aluminio. El espesor de la película es de alrededor de los 500 nm, puede medirse fácilmente utilizando la barra de escala.

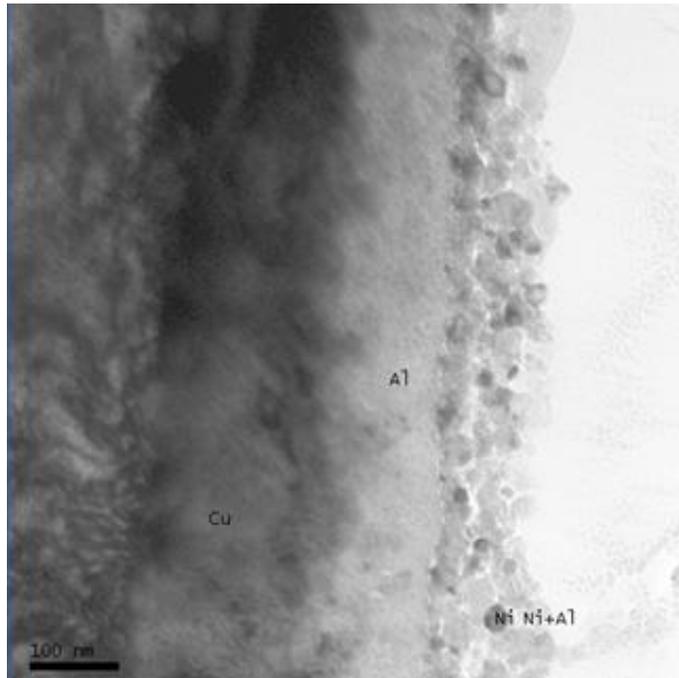


Figura 5.43. Micrografía de TEM. Muestra la composición de una partícula aislada como ejemplo de la información que se puede obtener.

Los análisis anteriores indican claramente que es necesario mejorar el tratamiento térmico para poder formar películas de la aleación CuAlNi por este método. Pues hasta aquí solo se ha conseguido inducir alguna interdifusión, los elementos están segregados y probablemente se han formado fases parciales muy minoritarias, lo que explica que no se haya podido obtener ninguna evidencia de su formación por difracción de electrones. Simultáneamente a esta película sobre silicio, se hizo un depósito sobre un polímero que se degrada alrededor de los 500 °C, con la subsecuente ventaja de poder analizar la película libre del sustrato. Los análisis que aquí se presentan se han hecho a la película tratada térmicamente, los resultados en la no tratada son semejantes a los anteriormente descritos, en el depósito sin tratar solo se buscó una composición adecuada para formar la fase β , una vez realizado el depósito se procedió al tratamiento térmico en las mismas condiciones que las expuestas más arriba. Los resultados se muestran a continuación.

En la figura 5.44 se muestra un análisis de composición en un mapa de composición de un grano de la película. Se escogió ese grano porque como se observa en la imagen, las zonas oscuras podrían ser variantes. En el mapa el espectro EDX del cobre está bien definido mientras que el níquel y aluminio están más dispersos en la película. El porcentaje de cobre es muy alto, lo que evitaría la formación de variantes martensíticas, tal como se observa en la figura 5.45. En esta figura se muestra, así mismo el análisis químico cualitativo de una zona donde se aprecian dichas franjas oscuras, como puede verse en la figura anexa, la figura 5.45 b), la cuál es una imagen en modo TEM convencional de alta resolución. La barra que marca la escala en la imagen b) tiene un valor de 50 nm. En este caso no fue posible analizar la película en sección transversal, sin embargo con los antecedentes que se tienen y dado que el tratamiento que se aplicó es el mismo podemos predecir resultados semejantes a la película crecida en silicio, por lo que esperamos que los elementos estén segregados mayoritariamente aunque es posible que se forme distintas fases minoritarias de Cu-Al y Al-Ni.

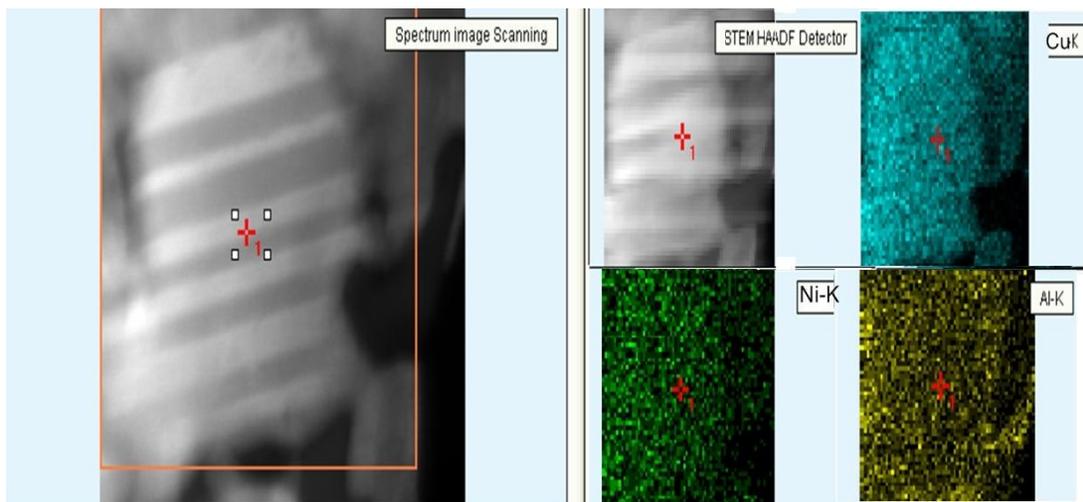


Figura 5.44 Mapeo de un grano de la película multicapa Cu-Al-Ni depositada sobre polímero y tratada térmicamente.

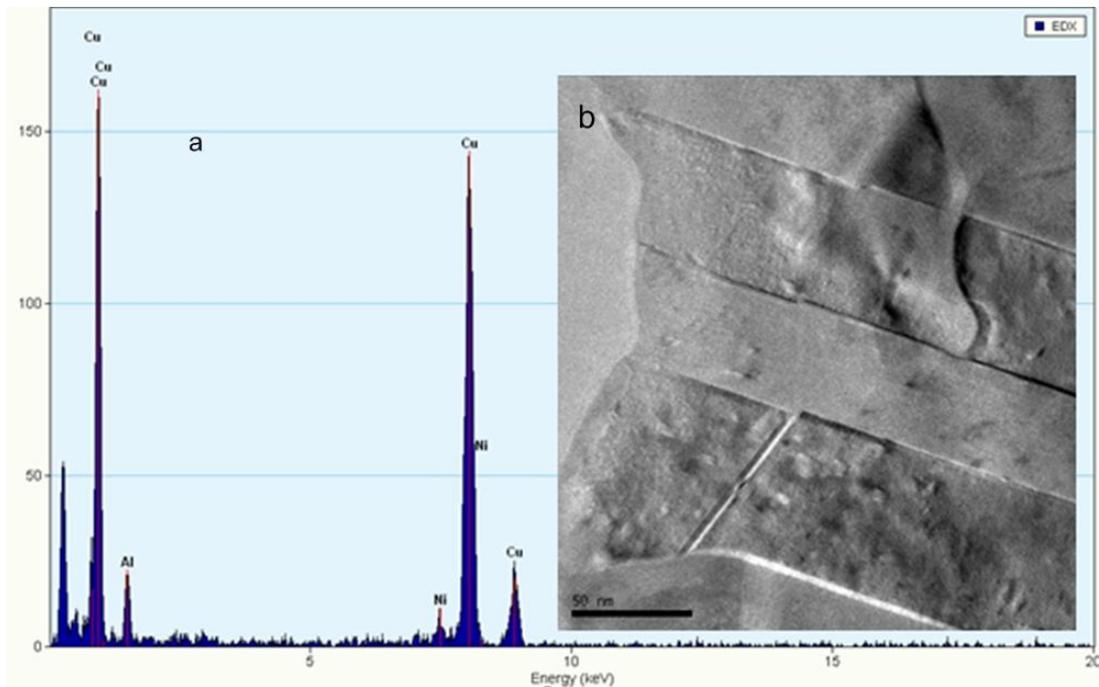


Figura 5.45. a) Análisis químico de la imagen b) de alta resolución.

Por último se agrega una imagen de TEM en modo STEM con una escala de 200 nm, ver figura 5.46. En la imagen se observan granos en la película que son muy variables en cuanto a tamaño y se observan cambios de contraste, debidos posiblemente a cambios en composición sobre la película.

En general, precipitan las mismas fases sin importar el sustrato. La ventaja de depositar sobre polímero es que este se desintegra y se puede tratar la película sin los problemas de difusión, o estabilidad del sustrato. Queda claro que lo que se debe mejorar es el tratamiento térmico, dándole suficiente tiempo y temperatura a los elementos para difundir y obtener una película de composición y fase cristalina homogénea.

Lo anterior aunque se sugiere como perspectiva para trabajos futuros. Se está desarrollando actualmente en una Tesis de Maestría. En dicha tesis se preparan las mismas películas multicapas Cu-Al-Ni sobre diferentes polímeros y se realizan distintos tratamientos térmicos con el objetivo de

lograr primero una aleación homogénea de CuAlNi en fase β y después retener la estructura a temperatura ambiente. El objetivo final es inducir la transformación martensítica y con ello realizar pruebas mecánicas para caracterizar la propiedad de memoria de forma.

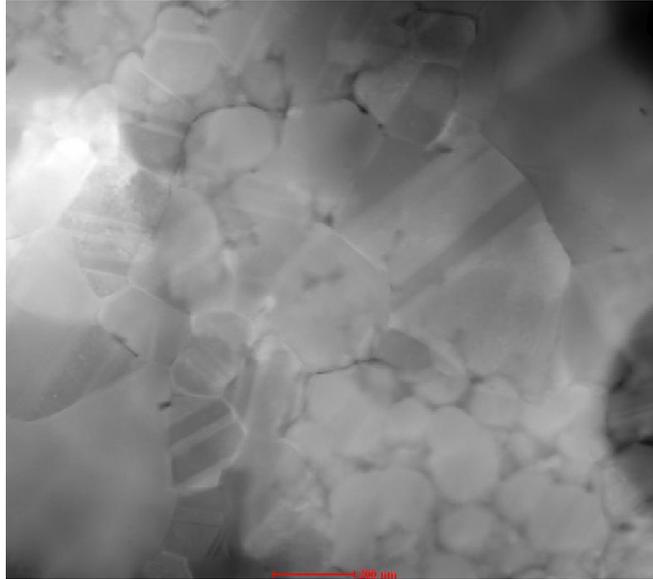


Figura 5.46 Imagen en modo STEM en la cual se aprecia la microestructura de la película multicapa Cu-Al-Ni depositada sobre polímero y tratada térmicamente

5.5 Resumen

En este trabajo se cumplió con el objetivo de depositar distintas películas delgadas y nanopartículas por distintos métodos y a partir de distintas aleaciones o multicapas. Se estudiaron las fases precipitadas en todas las películas y nanopartículas elaboradas. A manera de resumen se agregan las siguientes figuras, donde se esquematizan las fases obtenidas al elaborar nanopartículas y películas delgadas por los distintos métodos. Ver figura 5.47 y 5.48 respectivamente. En el primer esquema se separan dos aleaciones de CuZnAl por su temperatura de inicio de transformación martensítica que se maneja en el material en bulto, después se escribe el

método por el cual las aleaciones fueron bombardeadas, adelgazador iónico o sputtering y al final se detallan las fases que se obtuvieron para cada caso. Al sintetizar las nanopartículas tanto por adelgazador iónico o por sputtering es posible obtener la fase martensítica debido a que la composición del bulbo se reproduce en las nanopartículas.

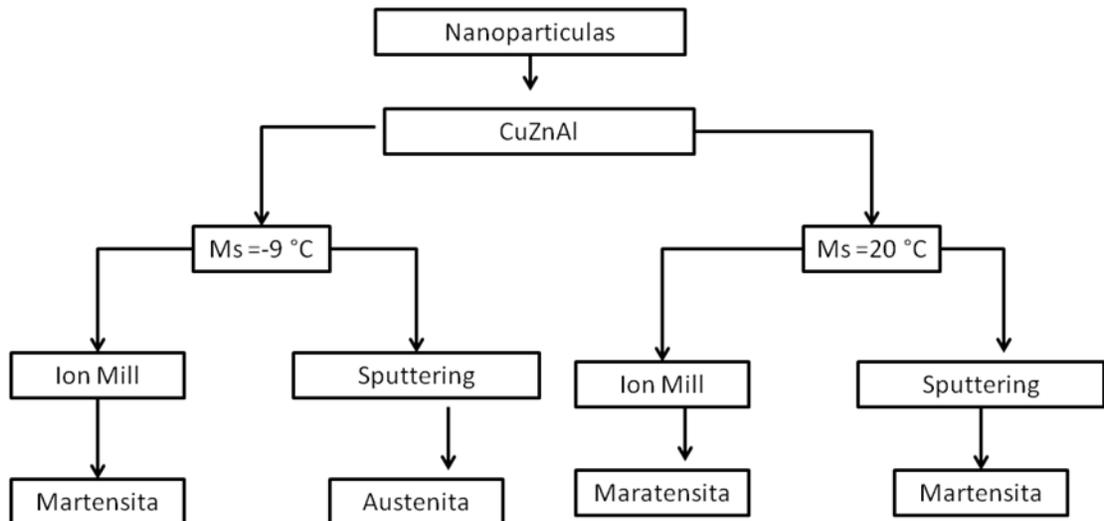


Figura 5.47. Esquema de las fases encontradas para las dos aleaciones CuZnAl que se utilizaron para la elaboración de nanopartículas por los métodos de ion mill y sputtering.

El siguiente esquema corresponde a las películas delgadas. En este caso se separan primeramente por método, Evaporación o Sputtering. En el caso del evaporador, se separa además, por velocidad de deposición y por las aleaciones que se utilizaron para cada velocidad. Con estos esquemas se concluye este capítulo que abarca los resultados experimentales del presente estudio, que abre el camino para futuras investigaciones en el campo de películas delgadas con memoria de forma con el fin de obtener las condiciones necesarias para que se dé la transformación martensítica en las películas y con ello las propiedades de memoria de forma.

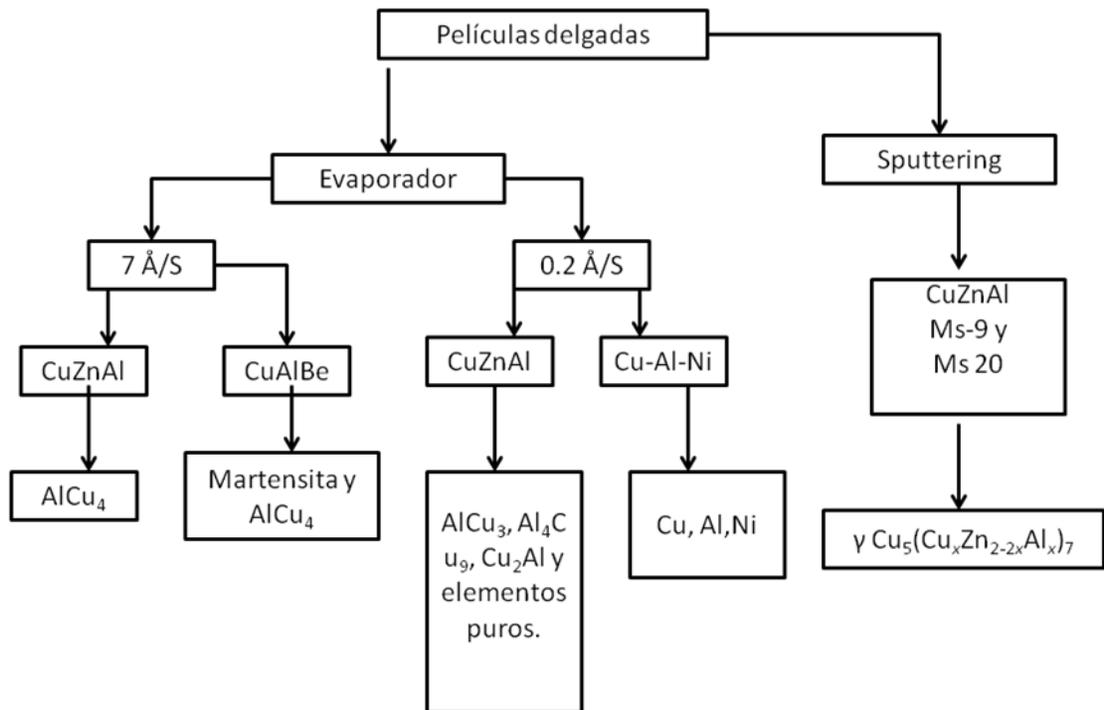


Figura 5.47, Esquema de las fases encontradas en las películas delgadas elaboradas por dos distintos métodos, utilizando distintas aleaciones y elementos puros (Cu-Al-Ni), detallados en el esquema.

Si bien está comprobado que la técnica de sputtering es mejor medio que la evaporación térmica para la elaboración de películas delgadas a partir de aleaciones, esto debido a que es más fácil mantener la estequiometría de la aleación. Es necesario añadir que es también una técnica más complicada y más costosa que la evaporación térmica, necesita blancos especiales diseñados “ad hoc” para el equipo. En el caso de la evaporación térmica, este método es más sencillo, económico, rápido y con menores restricciones para los blancos que pueden ser pequeñas tiras o placas de material además de conseguir espesores mayores. El trabajo desarrollado ha permitido conocer de primera mano la dificultad que conlleva este método para obtener una película delgada homogénea de una aleación. Sin embargo, se ha demostrado en este estudio que llevando a cabo el proceso en condiciones adecuadas, en este caso en alto vacío y con una velocidad de depósito muy baja, podemos lograr películas de

aleaciones de elementos cuya presión de vapor es muy distante, caso del Cu y el Zn, y esta parte es la que ha supuesto una mayor dificultad, es decir poder depositar controladamente elementos con valores de presión de vapor muy distintos.

1. K. Otsuka, C.M.W., ed. *Shape memory materials*. ed. C. University. 1999: United Kingdom. 98-99.
2. Ansara, I., **Burton, B., Chen, Q., Hillert, M., Fernandez-Guillermet, A., Fries, S.G., Lukas, H.L., Seifert, H.-J., Oates, W.A.**, *Model for Composition Dependence*. Calphad, 2000. **26**: p. 20-40.
3. C., J., J., Lexcellent, C., Schryvers, D., , *Structure Refinement of L21 Cu-Zn-Al Austenite, Using Dynamical Electron Diffraction Data* Solid State Commun, 2000. **116**: p. 273-277.
4. CHEN Hui(陈辉), Z.X.-j.郑., LUO Ji-man(罗继曼), HAN Ze-guang(韩泽光), *Phase transformation behavior in Al-Zn-Cu alloys by hammering*. Nonferrous Met. Soc. China 2007. **17**: p. 304-307.
5. Chen, S.L., Chang, Y.A., , *A Thermodynamic Analysis of the Al-Zn System and Phase Diagram Calculation*. Calphad, 1993. **55**: p. 113-124.
6. Kowalski, M., Spencer, P.J., , *Thermodynamic Reevaluation of the Cu-Zn System*. Equi. Diagram, Thermodyn., Calculations, 1993. **36**: p. 432-438
7. Liang, H., Chang, Y.A.,, *A Thermodynamic Description for the Al-Cu-Zn System*. Equi. Diagram, Thermodyn., Calculations, 1998. **72**: p. 25-37.
8. CASTRO, M.L.F., O, *Formación de precipitados y de morfología dendrítica en una matriz β CuZnAl*. Revista Matéria, 2007. **12**: p. 541-548.
9. CASTRO, M.L.R., R., *CINÉTICA DE LA DESCOMPOSICIÓN ISOTÉRMICA DE UNA ALEACIÓN Cu-Zn-Al*. Anales SAM, 1999.
10. TROIANI, H., *Dezincificación y Transformaciones de fase en el sistema Cu-Zn*. Tesis, 1998.
11. G. De Miccoad, A.E.B., D. M. Pasquevichab, *Caracterización de aleaciones Cu-Zn-Al: Estabilidad térmica de las fases y decincación*. Revista Matéria, 2007. **12**: p. 245-252.
12. S. Montecinos , A.C., *Thermomechanical behavior of a CuAlBe shape memory alloy*. Alloys and Compounds, 2008. **457**: p. 332-336.
13. Donald L., S., *Thin-Film Deposition Principles & Practice*, ed. M.G. Hill. 1995: Mc Graw Hill.
14. N. Haberkorn, M.A.a.F.C.L., *Tuning of the martensitic transformation temperature in Cu-Zn thin films by control of zinc vapor pressure during annealing*. Scripta Materialia, 2009. **61**: p. 821-824.

Conclusiones

En este estudio se obtuvieron resultados satisfactorios dentro de un proceso de investigación cuyo fin es el de encontrar las condiciones óptimas para elaborar nanopartículas por sputtering y adelgazador iónico y películas delgadas por evaporación térmica y sputtering con la composición adecuada para que éstas, puedan presentar la transformación reversible martensita-austenita. Transformación presente en las aleaciones con memoria de forma.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización de las aleaciones en bulto se puede concluir que:

- Las muestras en bulto tenían la composición adecuada para presentar el efecto de memoria de forma.
- Presentaban la estructura y propiedades de las aleaciones con efecto de memoria de forma.
- Por lo anterior resultaron ser aleaciones óptimas para usarlas como blanco y depositar a partir de ellas, nanopartículas y/o películas delgadas en las que se buscaba reproducir la transformación reversible martensita-austenita.

De acuerdo a los resultados obtenidos de las nanopartículas elaboradas mediante sputtering se concluye que:

- Para ambas aleaciones utilizadas, las nanopartículas obtenidas tienen una composición química en donde existen los elementos depositados en proporción adecuada para suponer que pueden presentar la transformación martensítica.
- El tamaño de nanopartículas es de un promedio de 6 nm.
- En ambos casos la fase dominante es la austenita, esto se puede explicar debido principalmente a que en ambos casos el sustrato fue calentado a una temperatura propicia para la formación de la fase β .

- Por lo anterior, los resultados obtenidos parecen indicar que las nanopartículas base Cu a partir de aleaciones con memoria de forma son completamente reproducibles por este método.

De acuerdo a los resultados obtenidos de las nanopartículas obtenidas mediante adelgazador iónico:

- De igual forma que las obtenidas por sputtering, para ambas aleaciones utilizadas, las nanopartículas obtenidas tienen una composición química en donde existen los elementos depositados en proporción adecuada para suponer que pueden presentar la transformación martensítica.
- El tamaño de las nanopartículas es alrededor de los 2 y 4 nm.
- Para ambas muestras obtenidas la fase dominante es la martensita lo que indica un pequeño cambio de composición entre el bulto y la nanopartícula, lo que conlleva un cambio en la Ms y con esto un cambio en la fase, en el caso de partir de un blanco con la fase austenita.
- Este método también demostró ser eficaz para la reproducción de nanopartículas en una distribución de tamaño homogénea y en una composición similar a la del bulto.
- Se encuentra la fase martensítica presente en las nanopartículas, lo cual sugiere que con un simple calentamiento, se podría originar su cambio cristalino a la fase austenítica.
- Lo anterior no pudo ser confirmado, por lo que como perspectiva para un trabajo a futuro, se podrían estudiar estas nanopartículas mediante TEM con una platina de calentamiento, con el fin de ver si existe un cambio en los spots de difracción hacia la fase austenítica.

De acuerdo a los resultados obtenidos de las películas delgadas obtenidas mediante sputtering se puede concluir que:

- Existen pequeñas diferencias de composición entre el bulto y la película delgada, sin embargo la composición obtenida está dentro del rango para poder promover el efecto de memoria de forma en la película.

- La película es homogénea.
- Debido a la temperatura del sustrato (800 °C) y a la composición de la película la fase encontrada en ambas aleaciones fue γ $\text{Cu}_5(\text{Cu}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Al}_x)_7$, esto se corrobora siguiendo la curva de temperatura-transformación de la aleación.
- Debido a que se controla la temperatura del sustrato en la cámara puede promoverse una fase deseada, sin embargo como el enfriamiento no es rápido esta fase puede descomponerse en otras fases.
- A pesar de que los resultados demuestran que no se pudo obtener la fase austenítica, de continuar con el tratamiento térmico llevado a cabo por N. Haberkorn et al [1] se podría tener la fase deseada sin que se presente una pérdida de zinc.

De acuerdo a los resultados obtenidos de las películas delgadas obtenidas mediante evaporación térmica:

Rapidez de 7 Å/s

(CuZnAl)

- En ambos casos existe una pérdida de zinc casi total.
- Dada la ausencia de Zn, se forma una fase AlCu.
- Tampoco se encontró Zn en la superficie de la aleación en bulto.
- Los resultados indican que si se utilizan aleaciones con elementos con valores de presión de vapor muy distintos, es muy difícil poder obtener una composición química cercana al bulto con estas condiciones de rapidez, como es el caso de una aleación CuZnAl.

(CuAlBe)

- En los análisis de composición la proporción de Cu y Al es la necesaria para poder formar la aleación con efecto de memoria de forma, sin embargo el contenido de Be no se determino, pero dado a que el porcentaje necesario para la aleación es de menor a 1 % se puede sugerir que es muy probable que exista.
- La aleación es descompuesta en varias fases en la película debido al método de depósito y a la velocidad utilizada.

- Se forma en algunas partes de la película la fase martensita y en otras partes una fase de AlCu (AlCu_4), esto también debido a las condiciones en donde la aleación se evapora y condensa en el sustrato formando nuevas fases.
- Las condiciones de vacío y temperatura dentro de la cámara son propicias para formar en algunas zonas la fase martensita en la película delgada.

Rapidez de 0.2 Å/s (CuZnAl).

- Conforme el espesor de la película es mayor, es menor la cantidad de zinc y mayor la de cobre. Pues al ser el zinc el primero en depositarse va quedando abajo conforme crece el espesor y por lo tanto la cantidad de cobre.
- La película no es homogénea, distintas fases son formadas a lo largo de ella. La evaporación del blanco no se lleva a cabo en los tres elementos a la vez, por lo que tampoco la composición del depósito es homogénea y se van formando distintas fases.
- El tratamiento térmico no fue suficiente para homogenizar la película, sin embargo hubo difusión y es probable que en ciertas zonas se haya formado la martensita entre otras fases. Por lo tanto podemos decir, que dando un tratamiento más largo, se podría lograr la homogenización de la película y obtener la transformación martensítica.
- A una rapidez muy baja, se demostró que es posible preservar el Zn en la película de tal manera que con tratamientos posteriores pueda inducirse la transformación martensítica.

Multicapas Cu-Al-Ni

- Los elementos se segregan, el níquel se deposita en la superficie y el cobre se segrega a la parte baja de la película.
- El tratamiento térmico no fue suficiente para formar la aleación. Lo que sugiera nuevamente mejorar el tratamiento. Hacerlo más largo y a una mayor temperatura.

- Las fases que se forman son las mismas sin importar el sustrato. Lo que indica en este caso que el sustrato no interviene en el crecimiento y las fases formadas en la película. Por lo que podemos emplear distintos sustratos esperando el mismo resultado.

Basándonos en estos resultados podemos concluir que este estudio servirá de apoyo a investigaciones futuras. En el área de nanopartículas, ambas técnicas aquí utilizadas mostraron ser eficientes para guardar uniformidad en las nanopartículas y producirlas con una composición química muy similar a la de la aleación base, lo que permite reproducir la fase deseada para aplicaciones futuras. En el caso de las películas delgadas queda trabajo en perspectiva por hacer, sin embargo se dejan los procesos para reproducirlas de manera eficiente, se concluye que por medio de sputtering debe cuidarse la temperatura de depósito, el tiempo del mismo y posteriormente darse un adecuado tratamiento térmico. Para el caso de la evaporación térmica los cuidados deben ser más exhaustivos pues se ha visto que por diferencia en la presión de vapor del Zn, éste tiende a perderse de la película y de la aleación. Además se debe de tener cuidado con la rapidez de deposición y muy probablemente se le deba añadir otro elemento, en este caso cobre. Teniendo esto en cuenta se puede obtener una composición adecuada para que con un futuro tratamiento térmico conseguir la fase buscada. Para las multicapas Cu-Al-Ni concluimos que hace falta mejorar el tratamiento térmico para promover la difusión de las capas.

Proponemos también para seguir con la línea de esta investigación que como trabajo futuro: se utilice una platina (porta muestra de TEM) que pueda ser calentada "insitu" de tal manera que pueda seguirse la transformación martensítica en los casos en los que exista. Para las películas delgadas proponemos seguir lo hecho aquí en el depósito pero intentando mayores temperaturas y tiempos prolongados para los tratamientos térmicos.

1. N. Haberkorn, M.A.a.F.C.L., *Tuning of the martensitic transformation temperature in Cu–Zn thin films by control of zinc vapor pressure during annealing*. Scripta Materialia, 2009. **61**: p. 821-824.