



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

GRADO DE FÍSICA

TRABAJO FIN DE GRADO
Calorimetría ultrarrápida en
películas delgadas de aleaciones
ferromagnéticas con memoria de
forma

MEMORIA PRESENTADA POR
Adriana Mota Cobián

Realizado en: Grupo de Magnetismo y Materiales
Magnéticos, Departamento de Electricidad y
Electrónica, UPV-EHU

Bajo la dirección de: José Manuel Barandiarán

Leioa, Junio 2013

Resumen

Las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma son de gran interés debido a su capacidad de experimentar la transformación martensítica termoelástica y la transición de orden magnético. Esto les permite recuperar su forma macroscópica inicial al sufrir una transformación martensítica inversa tras una deformación. Dicha deformación puede inducirse por campo magnético o esfuerzo mecánico en la fase de baja temperatura, y es debida a la reorientación de variantes martensíticas.

Estas aleaciones pueden elongarse hasta un 10% en el caso de monocristales. Esto, junto con la posibilidad de inducir la deformación de forma remota y en intervalos de milisegundos mediante el campo magnético hace que puedan ser empleadas como sensores o actuadores magnéticos. De acuerdo con la mayoría de aplicaciones, se busca que la transformación martensítica ocurra ligeramente por encima de la temperatura ambiente.

En este trabajo se han depositado películas delgadas de una aleación de níquel manganeso y galio sobre un sensor calorimétrico mediante la técnica de *sputtering*. Han sido depositadas a diferentes temperaturas del sustrato, para estudiar su efecto en la transición martensítica por calorimetría. Se ha completado la caracterización de las películas mediante medidas de composición química, medidas magnéticas y de resistividad eléctrica, a fin de ver el comportamiento magnético y contrastar la transformación martensítica observada en calorimetría.

Summary

Ferromagnetic shape memory alloys are of great interest due to their ability to undergo a thermoelastic martensitic transformation and a magnetic order transition. This allows them to recover their initial macroscopic shape experimenting a reverse martensitic transformation after deformation. Such deformation can be induced by magnetic field or mechanical stress in the low-temperature phase, and is due to the reorientation of martensitic variants.

These alloys can be elongated up to 10% in the case of single crystals. This, together with the possibility of inducing deformation remotely and at intervals of milliseconds by the magnetic field, allows them to be used as magnetic sensors or actuators. According to most applications, it is intended that the martensitic transformation occurs slightly above room temperature.

In this work several thin films of a nickel manganese gallium alloy have been deposited on a calorimetric sensor by sputtering technique. They have been deposited at different substrate temperatures to study its effect on the martensitic transition by calorimetry. Films' characterization has been completed with chemical composition, electrical resistivity and magnetic measurements in order to see the magnetic behavior and contrast with the martensitic transformation observed by calorimetry.

Índice General

1. Introducción a las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma.....	8
1.1 Aleaciones con memoria de forma.....	8
1.2 Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma.....	11
1.3 Estructura y clasificación según las temperaturas de transición.....	12
1.4 Películas delgadas de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma..	14
1.5 Objetivo y planteamiento del trabajo.....	15
2. Técnicas experimentales.....	18
2.1 Horno de inducción.....	18
2.2 Pulverización catódica.....	18
2.3 Perfilometría.....	21
2.4 Espectroscopía de rayos-x por dispersión de energía.....	22
2.5 Magnetometría de muestra vibrante.....	23
2.6 Método de las cuatro puntas: resistividad eléctrica frente a temperatura..	23
2.7 Calorimetría diferencial de barrido.....	24
3. Resultados y discusión.....	26
3.1 Resultados con la máscara A sin cromo.....	26
3.2 Resultados con la máscara A.....	26
3.2.1 Composición.....	26
3.2.2 Medidas magnéticas.....	27
3.2.3 Resistividad eléctrica frente a temperatura.....	30
3.2.4 Calorimetría.....	31
3.3 Resultados con la máscara B.....	31
3.3.1 Composición.....	31
3.3.2 Medidas magnéticas.....	32
3.3.3 Resistividad eléctrica frente a temperatura.....	33
3.3.4 Calorimetría.....	33
4. Conclusiones.....	36
5. Bibliografía.....	38

1. Introducción a las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma

1.1 Aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma, en inglés *Shape Memory Alloys* (SMA), son materiales metálicos que tienen la capacidad de regresar a su forma macroscópica inicial cuando son calentados por encima de la temperatura de transición martensítica. El efecto de memoria de forma se basa en una transición de fase de tipo martensítico [1].

Desde el punto de vista microscópico, prácticamente todas las propiedades físicas de la aleación son diferentes entre una y otra fase, y por ello a medida que se pasa de una a otra, aparece una gran variedad de cambios en la estructura y en sus propiedades. Esto hace que sean interesantes en la investigación y en aplicaciones tecnológicas como la fabricación de sensores y actuadores [2].

Una transición martensítica es una transformación de fase estructural de primer orden displaciva [3], donde el reordenamiento de los átomos ocurre con desplazamientos relativamente pequeños comparados con la distancia interatómica. Existe una conexión cristalográfica entre las redes de la fase inicial y final. La transformación martensítica recibe el nombre de termoelástica, ya que es reversible térmicamente.

La transformación martensítica se produce entre dos fases sólidas, una de baja temperatura o martensita (llamada así en honor al metalúrgico alemán Adolf Martens) y otra de alta temperatura o austenita (en honor de Sir William Chandler Robert-Austen) [4]. Es una transformación estructural de primer orden, en la que ambas fases coexisten en equilibrio termodinámico en un rango específico de temperaturas [5].

La temperatura a la cual tiene lugar la transición depende de la composición, de la historia termo-mecánica y del esfuerzo aplicado. En concreto, existen dos temperaturas características en la transformación martensítica directa: la de comienzo de la transformación (M_s) en la que una pequeña parte del material comienza a transformarse, y la de fin de transformación, (M_f), que marca la temperatura a la que todo el material se encuentra en fase martensita. Pueden definirse del mismo modo, las dos temperaturas características de la transformación martensítica inversa (se crea austenita a partir de la martensita): la que representa el comienzo (A_s) y el fin (A_f). En general, A_s no tiene por qué coincidir con M_f ni A_f con M_s . Esta histéresis térmica se

debe a que el material invierte una cierta energía, que será proporcional al área del ciclo, en el reordenamiento atómico entre una y otra fase.

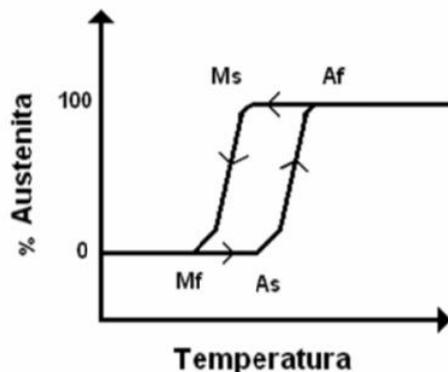


Figura 1. Ciclo de histéresis asociado a la transformación en una aleación con memoria de forma.

El cambio de estructura cristalográfica es debido a una deformación homogénea en la red debida a un cizallamiento, al producirse la transición de fase. La fase martensita debe acomodarse de la manera más parecida posible a la forma macroscópica que tenía anteriormente, para lo cual emplea el mecanismo de acomodación de variantes. Las variantes son estructuras cristalográficamente equivalentes, pero con orientaciones diferentes en el espacio [6]. De esta manera, al enfriar el material por debajo de su temperatura de transición de fase, las variantes se configuran de tal manera que consiguen emular la forma macroscópica anterior.

La transformación martensítica puede ser inducida por temperatura, por tensión mecánica o, en el caso de las aleaciones magnéticas, por campo magnético. Si la transición es inducida únicamente por temperatura, la nucleación de variantes será indistinta en cualquier dirección, ya que será igualmente probable la formación de cualquiera de las direcciones equivalentes. En cambio, si se induce la transición mediante un esfuerzo se va a favorecer la formación de aquellas variantes que contribuyan a una forma macroscópica acorde con el esfuerzo aplicado [7].

Una propiedad importante de estas aleaciones es **el efecto de memoria de forma** [8]. Éste consiste en la recuperación de la forma macroscópica del material cuando ha sido sometido a una deformación.

Como se puede observar en la Figura 2, el mecanismo microscópico que rige este fenómeno ocurre en tres pasos: en primer lugar, se lleva a cabo la transición de fase enfriando la muestra por debajo de su temperatura crítica pasando de la fase austenita (fase con alta simetría) a la fase martensita (con baja simetría). En esta fase, el material presenta un comportamiento plástico debido al movimiento de fronteras de

variante y por tanto una tensión puede provocar una deformación macroscópica permanente. Por último, al elevar la temperatura y por tanto regresar a la fase austenita, las variantes desaparecen haciendo que el material recupere su forma inicial.

Tal y como se ha mencionado, existe una relación cristalográfica entre las redes de la fase martensita y austenita. Esta relación se establece durante el movimiento de los átomos en el primer paso de la transformación y garantiza la recuperación de la forma.

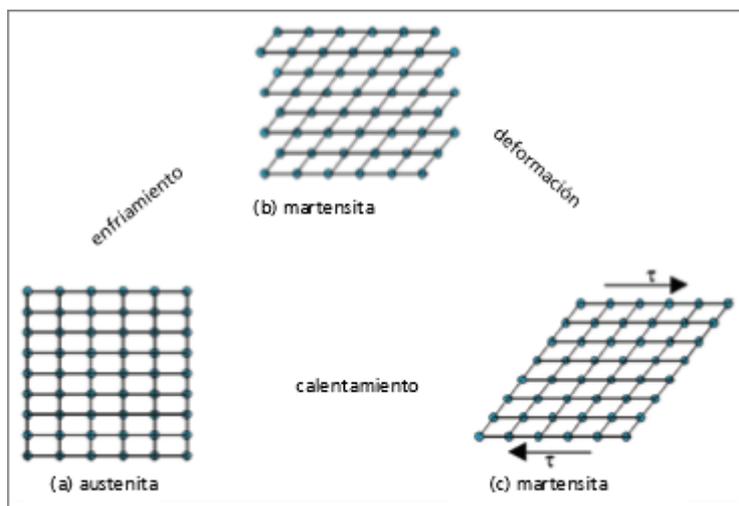


Figura 2. Efecto de memoria de forma en sus tres etapas.

Consideremos ahora otro tipo de memoria de forma que ocurre a temperatura constante: la **superelasticidad** [9]. Ésta tiene lugar al aplicar una gran tensión sobre el material en fase austenita que es la estable a esa temperatura. Esto provoca la aparición de la fase martensita a fin de relajar la tensión externa a través de la formación de variantes. En el momento de retirar la tensión, la fase martensita deja de ser estable, volviendo a la fase austenita y recuperando la forma original del material.

En general, se suele hablar de comportamiento pseudoelástico si la deformación recuperada al cesar la tensión es parcial, y comportamiento superelástico si es total. El comportamiento pseudoelástico es debido principalmente a que la transformación martensítica no es completamente reversible al descargar. Sin embargo, calentando por encima de A_f se lleva a cabo la transformación inversa en toda su extensión, surgiendo así el efecto memoria de forma ya explicado. Por tanto, se puede decir que existe una interrelación entre los dos fenómenos.

La deformación inducida por campo magnético no es posible en todas las aleaciones con memoria de forma, solo en las denominadas aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma que son estudiadas a continuación.

1.2 Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma

La transformación martensítica puede ser inducida no solo por tensión mecánica y temperatura sino también por un campo magnético externo [10,11], lo cual abre una nueva vía para la manipulación de la deformación sin contacto físico. Esto es característico de las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma, en inglés *Ferromagnetic Shape Memory Alloys* (FSMA), y en concreto del NiMnGa que es la aleación a estudiar.

Estos materiales deben presentar ciertas características para mostrar el efecto de reorientación de variantes por campo magnético: La primera de ellas es una gran imanación espontánea o saturación técnica, M . En ausencia de campo magnético externo, la fase martensítica presentará diferentes direcciones de fácil imanación debido a las distintas orientaciones de las variantes.

De este modo, al aplicar un campo magnético externo, la energía magnetostática de cada variante vendrá dada por:

$$E = -\mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M}$$

donde M es la imanación espontánea de cada una de las variantes.

Así, para minimizar la energía magnetostática el vector imanación deberá estar alineado con el campo externo. Por tanto, si M tienen un valor alto, para que la energía del mínimo sea muy pequeña bastará con aplicar un campo magnético bajo de tal manera que las variantes tenderán a alinearse con el campo.

Otra característica importante de estas aleaciones es su gran anisotropía magnetocristalina uniaxial en fase martensita, dada por la constante de anisotropía K_u . La energía de anisotropía magnética viene dada por la expresión:

$$E_{anisotropía} = k_u \cdot \sin^2 \theta$$

De esta manera, la imanación tiende a mantenerse en la dirección del eje de fácil imanación, minimizando así la energía de anisotropía magnética.

En el caso en el que la constante de anisotropía sea muy grande, energéticamente es más favorable la reorientación de las variantes que el cambio de dirección de la imanación con respecto al eje fácil.

Al aplicar un campo magnético, el número de variantes con su imanación alineada con el campo crecerá a expensas de las variantes que no la tienen. Esto genera un cambio de forma en la muestra, produciéndose así el efecto de deformación inducido por campo magnético.

1.3 Estructura y clasificación según las temperaturas de transición.

Las aleaciones estudiadas tienen una composición química cercana a la aleación estequiométrica de tipo Heusler Ni_2MnGa .

En la fase austenita, la aleación presenta una estructura cúbica centrada en las caras. Los átomos de Ni ocupan las posiciones $(0, 0, 0)$ y $(1/2, 1/2, 1/2)$, los de Mn las posiciones $(1/4, 1/4, 1/4)$ y los de Ga $(3/4, 3/4, 3/4)$.

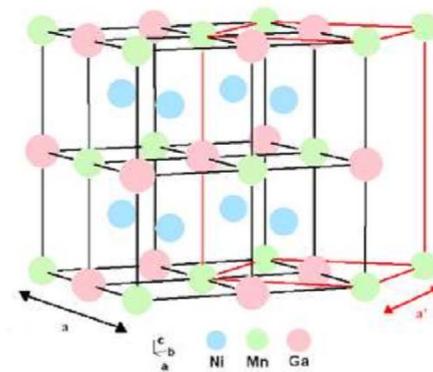


Figura 3. Celda cúbica (austenita)

En la fase martensita en cambio, la celda unidad pasa a ser tetragonal (con dos lados iguales entre sí y uno diferente) u ortorrómbica (con los tres lados desiguales) [12], conservándose prácticamente el volumen de la celda unidad.

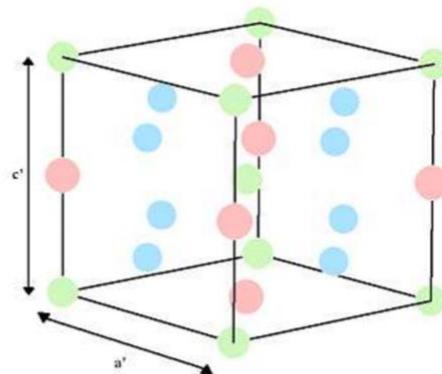


Figura 4. Celda tetragonal (martensita)

En ocasiones, la estructura de la fase martensita presentará modulaciones de cinco o siete planos (10M o 14M) [13,14], es decir, los átomos en una celda determinada están ligeramente desplazados respecto a los de la siguiente, mostrando una periodicidad en esta desviación de cinco o siete planos atómicos en la dirección (110) .

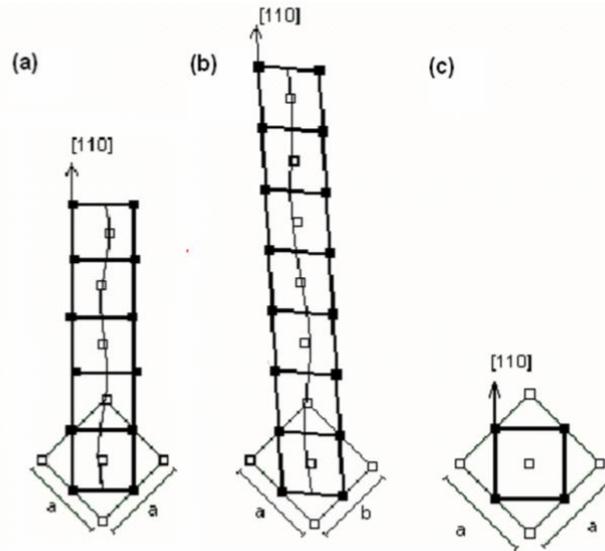


Figura 5. (a) Estructura modulada de cinco planos (b) Estructura modulada de siete planos. (c) Estructura no modulada.

Tanto las temperaturas de transformación como la relación c/a de los parámetros de celda de la fase martensita dependen de la composición de la aleación. Teniendo esto en cuenta, se pueden encontrar aleaciones que sufran la transición martensítica ligeramente por encima de la temperatura ambiente. Esto permite el desarrollo de la deformación inducida por campo magnético a temperatura ambiente.

Se pueden clasificar las diferentes aleaciones magnéticas con memoria de forma en función de sus temperaturas características: la temperatura de Curie (T_C) y la temperatura de transformación martensítica (T_M) tomando ésta como el punto medio de la transformación.

El primer grupo de aleaciones tiene $T_M < T_{amb} < T_C$. En ellas aparece una fase intermedia, tras una transformación premartensítica, entre las fases de alta y baja temperatura. Su estructura en la fase martensítica es de tipo tetragonal con parámetros de red $c/a < 1$. Típicamente suelen presentar modulación 10M.

El segundo grupo es aquél con $T_M \approx T_{amb} < T_C$. Su fase martensítica puede tener una celda unidad tanto tetragonal (10M) como ortorrómbica (14M). Son las más interesantes ya que las temperaturas de transición son fácilmente accesibles.

Por último, las aleaciones en el tercer grupo tienen $T_M > T_C$. La estructura en la fase de baja temperatura es de tipo tetragonal (no modulada) con parámetros de red $c/a > 1$. En este caso no hay transición premartensítica y no es posible detectar la transición de fase mediante magnetometría ya se anula la imanación de la aleación por encima de la temperatura de Curie.

1.4 Películas delgadas de aleaciones magnéticas con memoria de forma.

Las aplicaciones en forma masiva de la aleación que nos ocupa, NiMnGa, son reducidas debido a su fragilidad inherente. Con el fin de facilitar su manipulación e introducir los efectos de memoria de forma y deformación inducida por campo magnético en aplicaciones de escala microscópica, se han realizado esfuerzos considerables en la producción de películas mediante técnicas de *sputtering* o de *melt-spinning* [5]. Se ha conseguido fabricar así desde películas gruesas autoconsistentes hasta películas delgadas adheridas a sustratos [15,16].

Las investigaciones se han centrado fundamentalmente en la técnica de *sputtering* obteniendo resultados muy diversos debido a la gran cantidad de variables que intervienen en la preparación (parámetros de deposición, composición del blanco, naturaleza y temperatura del sustrato, entre otras).

Para lograr las propiedades adecuadas en estado de película delgada, las principales dificultades experimentales que se presentan son alcanzar la composición, estructura y epitaxia adecuada, ya que la técnica de *sputtering* no conserva exactamente la estequiometría ni el ordenamiento atómico con respecto al blanco.

El comportamiento de la transformación y las características de las películas delgadas, son aspectos cruciales ya que determinan las propiedades magnéticas y su dependencia con las condiciones impuestas por el sustrato. Por esta razón, se requiere un cuidado planteamiento de la preparación con el fin de conseguir películas delgadas con las propiedades estructurales y magnéticas adecuadas.

Las películas delgadas de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma son de gran interés aplicado dada la posibilidad de su integración en dispositivos o sistemas microelectromecánicos. La alta densidad de energía de estas aleaciones las hace particularmente interesantes a la hora de miniaturizar dispositivos sensores o

actuadores magnéticos hasta la escala micrométrica. De este modo es posible fabricar estructuras móviles de silicio que sirven como sustrato para películas de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma, en las que se han conseguido ver deflexiones verticales ante un cambio de temperatura.

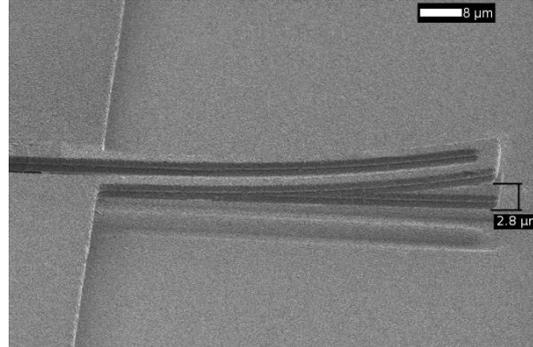


Figura 6. Micrografía por microscopía electrónica de un microcantilever de Si/NiMnGa en estado plano y deflectado como consecuencia del cambio de temperatura.

1.5 Objetivo y planteamiento del trabajo

La transformación martensítica ha sido ampliamente estudiada por calorimetría en aleaciones masivas, sin embargo esto ha supuesto una dificultad en películas delgadas debido a que los calorímetros convencionales tienen un límite inferior del orden de los miligramos.

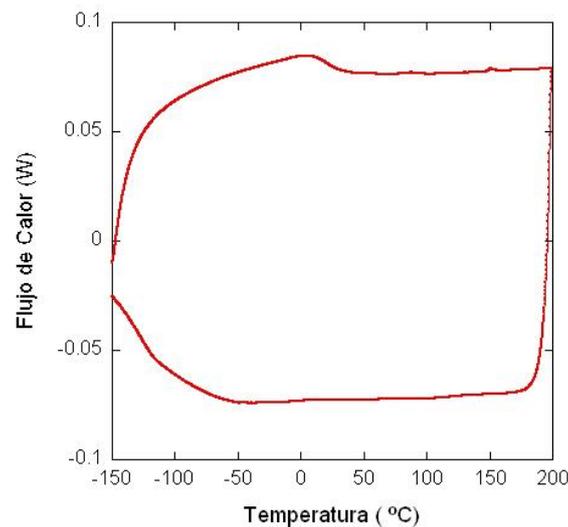


Figura 7. Flujo de calor en función de la temperatura de una aleación masiva de Mn₅₀Ni₃₅Sn₁₀Fe₅.

El creciente número de aplicaciones en las que las películas delgadas están presentes motiva el estudio de la transformación martensítica en sistemas micrométricos. Es por

ello por lo que resulta muy interesante la posibilidad de obtener resultados calorimétricos en este tipo de muestras.

El objetivo principal es la observación de la transición martensítica por calorimetría en películas delgadas de NiMnGa. Además se ha buscado que las películas muestren características funcionales para potenciales sensores y actuadores, para lo cual deben ser ferromagnéticas a temperatura ambiente y presentar transformación martensítica por encima de ella.

La estructura del trabajo es la siguiente:

1. Preparación de las películas delgadas por *sputtering* sobre Si y sobre el chip sensor del calorímetro.
2. Estudio de la influencia de los parámetros del proceso de deposición sobre las propiedades magnéticas de dichas muestras.
3. Obtención de la composición de las películas.
4. Caracterización magnética a fin de obtener los ciclos de histéresis y las curvas de imanación frente a la temperatura, donde podrá determinarse la temperatura de Curie y observar la transición martensítica.
5. Medida de la resistividad que nos servirá de contraste a los datos de imanación.
6. Detección de la transición martensítica por calorimetría diferencial de barrido.

2. Técnicas Experimentales

A continuación se describen brevemente los métodos experimentales e instrumentos empleados en las diferentes medidas.

2.1 Horno de inducción

Se ha empleado el horno de inducción: Reitel Induret Compact, a fin de obtener un blanco de níquel puro y poder depositar así una película delgada sobre el chip sensor. De esta manera, hemos podido obtener por calorimetría la tendencia del calor específico de una aleación que no tiene transición martensítica, que tendremos en cuenta a la hora de interpretar los resultados.

Un horno de inducción es un equipo eléctrico que emplea corriente inducida para fundir material metálico, níquel en este caso. Consiste en una bobina colocada en forma helicoidal y debido a la corriente que pasa por ella, se forma un campo magnético alterno en la zona en la que se encuentra el metal. Este campo hace que aparezcan corrientes de inducción que disipan calor por efecto Joule llegando a fundir el material. Cuando esto ocurre es posible dejar caer el metal fundido en un molde de cobre. Una vez fría la pieza, se extrae de éste y se pule para obtener un buen aspecto final.



Figura 8. Blanco de Ni puro obtenido en el horno de inducción.

2.2 Sputtering

Para el proceso de pulverización catódica o *sputtering* es necesario un blanco (que contiene la aleación que se desea depositar) y varios sustratos (sobre los que se quiere depositar).

En primer lugar, se hace vacío en la cámara y posteriormente se introduce Argón a baja presión. Al aplicar una diferencia de potencial entre el ánodo, donde está colocado el blanco, y el cátodo, en el que se encuentra el sustrato, el Argón se ioniza generando

un plasma. Esta diferencia de potencial es constante ya que se emplea un potencial continuo (DC). Al ionizarse, se forman cationes Ar^+ que son acelerados de tal manera que llegan al blanco con una gran energía cinética. Se produce entonces la pulverización liberando los átomos del blanco y electrones que continúan con la ionización del plasma.



Figura 9. Cámara de sputtering Pfeiffer Vacuum Classic 500

En el *sputtering* asistido por magnetrón, gracias a la presencia de un imán colocado de modo que genera líneas de campo paralelas a la superficie del cátodo, los electrones describen trayectorias helicoidales en su cercanía aumentando así el número de ionizaciones de átomos de Ar cerca del blanco y obteniendo por tanto una confinación del plasma en sus proximidades [17].

Durante los primeros minutos en los que el plasma ataca al blanco, los sustratos se encuentran cubiertos por una pantalla, el *shutter*, con el fin de limpiar la superficie del blanco y conseguir que la velocidad de deposición y la tasa de extracción de los diferentes elementos se estabilicen. Tras mover el *shutter*, empieza la deposición.

Las propiedades de las películas resultantes pueden ser controladas ajustando los siguientes parámetros:

- La naturaleza del sustrato. En el caso de que los parámetros de la celda del sustrato y de la aleación sean comparables, podrá tener lugar un crecimiento epitaxial. Es decir, la película tendrá la misma estructura cristalina que el sustrato. Si no tiene lugar este crecimiento, el sustrato podrá ejercer esfuerzos de tracción o compresión sobre la película alterando sus propiedades. En este caso, se han empleado dos tipos de sustratos: Un chip sensor de calorimetría

diferencial de barrido (DSC) y silicio recubierto de SiO₂, que es amorfo y por tanto asegura que no se producirá crecimiento epitaxial. Supondremos que las películas depositadas en ambos son idénticas de tal manera que el silicio nos servirá de testigo para realizar gran parte de las medidas sobre él.

- La temperatura del sustrato tiene un gran impacto en el crecimiento con respecto a la cristalinidad o a la densidad de las muestras, puesto que permite que los átomos encuentren su posición de mínima energía potencial antes de quedar fijadas por interacciones con el resto de la red.
- El voltaje aplicado determina la energía máxima con la que las partículas escapan del blanco. Condiciona además, el número de partículas extraídas del blanco por número de iones incidentes. La tensión es del orden de cientos de voltios.
- La presión de Argón controla el número de colisiones por unidad de tiempo que tienen lugar en el espacio entre el blanco y el sustrato. Esto es debido a que el valor de la presión está relacionado con el recorrido libre medio de las partículas extraídas del blanco. Por esto es necesario optimizar la presión de Argón con respecto a las propiedades de la película.

En este caso, se ha alcanzado una presión de base de $\sim 10^{-7}$ mbar, introduciendo posteriormente una presión de Ar de 2.6×10^{-2} mbar. Con el objeto de mejorar la adherencia de la aleación, se ha depositado primero una película de cromo puro de 10nm usando una potencia de 60 W con el sustrato a temperatura ambiente. Posteriormente se ha depositado una película usando un blanco de composición Ni_{46.0}Mn_{30.9}Ga_{23.1} con una potencia de 150 W y manteniendo el sustrato a diferentes temperaturas de 20 °C, 400 °C, 450 °C y 500 °C.

Para asegurar que la deposición de la película sea sobre un punto concreto del chip sensor, se han empleado dos tipos de máscaras:

- Máscara A: Se trata de un trozo de acero inoxidable con cuatro tornillos en cada una de sus esquinas, consiguiendo así que esté fijada al sensor. Además, la máscara ha sido perforada haciendo coincidir el agujero con el punto donde se pretende depositar.
- Máscara B: Formada por acero inoxidable, con cuatro tornillos en cada una de las esquinas cumpliendo la misma función que en el caso anterior. En este caso, la máscara ha sido perforada consiguiendo una apertura en forma de cono. Esto permite que no sólo los átomos que lleguen perpendicularmente al sensor se depositen. Además, se ha añadido una pieza de cobre que cubre el resto del sensor y se ha depositado la película por la parte de atrás del chip para asegurar que no se cortocircuite.

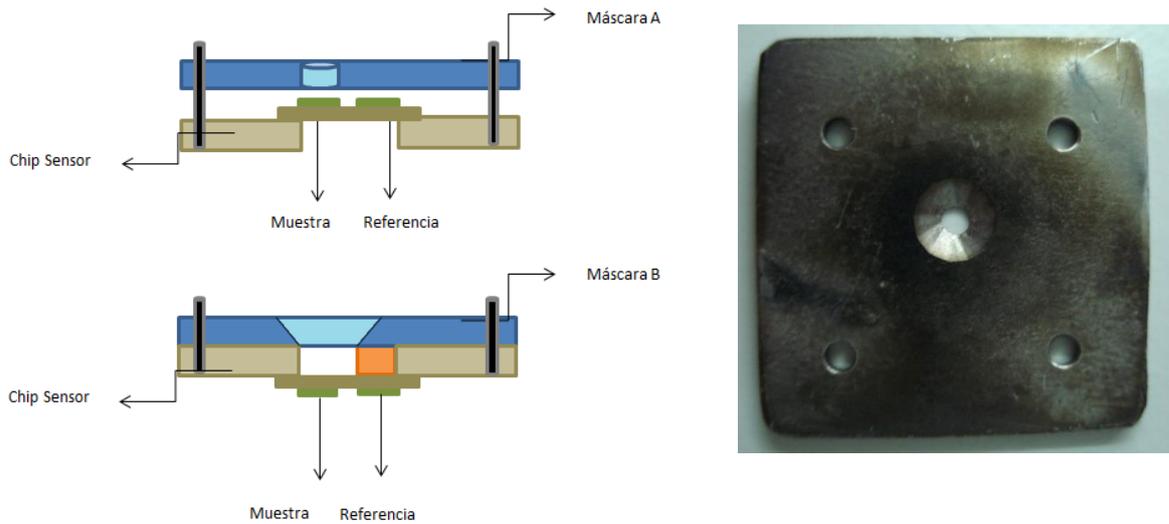


Figura 10. Esquemas de las dos máscaras empleadas y fotografía de la máscara B.

2.3 Perfilometría

Se ha empleado el equipo KLA Tencor D-100 para medir el espesor de las películas depositadas. Debe mencionarse, que durante el proceso de *sputtering* una parte del sustrato de silicio ha sido recubierto para obtener un escalón. Es decir, una parte del sustrato tiene película depositada y otra no. Supondremos que el espesor de las películas depositadas a la vez es el mismo para el Silicio y el chip sensor.



Figura 11. Perfilómetro KLA Tencor D-100

Es importante conocer el espesor de la película depositada para poder normalizar los valores del momento magnético a la masa.

El perfilómetro coloca una punta sobre la película, que mide las variaciones de altura de la superficie. Ésta recorre una distancia que podemos que podemos determinar pasando de la parte en la que no hay película a la parte en la que sí la hay (o viceversa).

Esta medida ha sido realizada a fin de confirmar que el espesor de las películas es de $1\mu\text{m}$, lo cual ha sido calculado a partir del tiempo de deposición en el proceso de *sputtering*.

2.4 Espectroscopía de Rayos X por dispersión de energía (EDX)

Se ha empleado el microscopio de barrido Hitachi TM3000, a fin de analizar químicamente las muestras depositadas ya que la composición de éstas puede variar con respecto a la del blanco.



Figura 12. Microscopio de barrido Hitachi TM3000

Un haz de electrones acelerados impacta contra la muestra, arrancando electrones de las capas más internas que la componen dejando en su lugar un hueco. Éste será ocupado por un electrón de una capa más externa, emitiendo en la transición radiación electromagnética de energía igual a la diferencia energética entre los niveles inicial y final.

La transición tiene lugar desde la capa L a la K (línea K_{α}), de la M a la K (línea K_{β}) o de la capa M a la L (línea L_{α}), emitiendo radiación del orden de los KeV, es decir, en el espectro de los Rayos X.

Gracias a un detector capaz de cuantificar la energía e intensidad de la radiación emitida, y conociendo las energías correspondientes a las transiciones características de cada átomo, pueden cuantificarse los elementos presentes y su proporción.

2.5 Magnetometría de muestra vibrante.

Las medidas magnéticas se han realizado con un magnetómetro de muestra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer*, VSM). En él se ha medido por un lado, la dependencia de la imanación con el campo magnético y por el otro, la imanación como función de la temperatura. En el primer caso el campo magnético variaba entre -1.8 y 1.8 Tesla a temperatura ambiente, y en el otro, se mantenía fijo a 100 Oe variando la temperatura entre -120 °C y 120 °C.

El magnetómetro consiste en un electroimán que produce el campo magnético y cuatro bobinas secundarias que miden el momento magnético de la muestra. Ésta se fija con grasa de vacío a un portamuestras localizado en el final de una varilla que se pone a vibrar a una frecuencia de 63 Hz. A ambos lados de la muestra, se encuentran las bobinas en las que se induce un voltaje debido a la variación de flujo magnético a través de ellas, ocasionado por el movimiento de la muestra. La señal inducida se corrige mediante una disposición en serie-oposición (distinto sentido de arrollamiento) de las bobinas secundarias, de modo que las posibles contribuciones externas al sistema son eliminadas.

Posteriormente, esta señal es amplificada y filtrada mediante un amplificador lock-in que selecciona únicamente la componente de igual frecuencia a la señal de excitación del motor que hace vibrar a la muestra.

A fin de que los resultados sean independientes de la cantidad de muestra y poder compararlos, el valor del momento magnético medido se ha dividido por la masa para obtener así la imanación.

2.6 Resistividad eléctrica frente a temperatura

Para el desarrollo de estas medidas, se ha empleado el método de cuatro puntas. Éste consiste en realizar cuatro contactos en la superficie de las diferentes películas cuyas resistencias se quiere medir. Se hace pasar una corriente de 5 mA por dos de ellos, midiendo mediante un voltímetro la caída de potencial entre los otros dos. El cociente de estas dos magnitudes nos dará la resistencia eléctrica, que está relacionada con la resistividad a través de un factor geométrico.

Este método es más preciso que la medida a dos puntas ya que la resistencia de los cables no contribuye al valor obtenido.

En esta ocasión, se ha empleado el horno del magnetómetro de muestra vibrante y se ha hecho variar la temperatura entre $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con el fin de observar el ciclo de histéresis, se han tomado valores en calentamiento y en enfriamiento.

2.7 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido, (Differential Scanning Calorimetry, DSC) permite obtener el flujo de calor de una muestra, como función de la temperatura o tiempo y en consecuencia medir cuantitativamente transiciones físicas.

La técnica DSC se basa en la diferencia de potencia calórica que es necesario aportar a la muestra y a una referencia, para mantener ambas a la misma temperatura. A cada una de ellas le suministra calor su propio calefactor.

La señal obtenida por un DSC es una medida indirecta del calor específico de la muestra ya que es el producto de éste por la masa y la velocidad de calentamiento o enfriamiento.

Ya que la transición martensítica es una transformación de fase de primer orden, tiene asociado un calor latente que produce un máximo en el flujo de calor, y por tanto detectable mediante calorimetría.

En este caso se ha empleado el Flash DSC 1 Mettler Toledo, que permite trabajar con muestras de nanogramos. Entre sus características destaca una gran velocidad de calentamiento y enfriamiento con un rango de temperaturas de $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Figura 13. Calorímetro Flash DSC 1 Mettler Toledo

A diferencia de los DSC convencionales en los que la muestra se coloca en un crisol para proteger el sensor, la película ha sido depositada directamente sobre el chip. El sensor tiene dieciséis termopares, ocho de ellos en la referencia y ocho en la muestra lo

que permite una alta resolución de la temperatura. El chip está montado sobre un sustrato de cerámica con conexiones eléctricas.



Figura 14. Chip sensor del Flash DSC 1

3. Resultados y discusión

3.1 Resultados con la máscara A sin cromo

La primera película obtenida sobre el sensor DSC a temperatura de 500 °C se ha depositado sin la película intermedia de cromo. Como resultado de esto, el sensor se ha roto durante el enfriamiento debido a las tensiones que el NiMnGa ejerce sobre él.

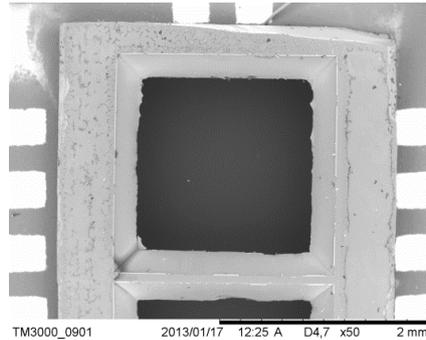


Figura 15. Imágen de microscopía electrónica del sensor DSC roto.

En vista de este resultado, se decidió depositar una lámina de cromo de 10 nm para favorecer la adherencia de la película de NiMnGa.

3.2 Resultados con la máscara A

3.2.1 Composición.

Las películas han sido depositadas a diferentes temperaturas: temperatura ambiente, 400 °C, 450 °C y 500 °C. Los resultados del análisis de composición por espectroscopía de rayos-x se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 1. Composición (en porcentaje atómico) y densidad de electrones de valencia del blanco y las muestras.

	Ni (%at.)	Mn(%at.)	Ga(%at.)	e/a
Blanco	49.9	27.8	22.3	7.60
500 °C	52.1	25.9	22.0	7.68
450 °C	51.8	26.0	22.2	7.67
400 °C	51.7	26.6	21.7	7.68
T ambiente	51.1	26.7	21.1	7.61

Las composiciones de las muestras depositadas son sensiblemente diferentes entre ellas, variando en torno a un 2% en la concentración de Ni. Por tanto, la dependencia de la composición con la temperatura empleada en el proceso de *sputtering* es pequeña.

Se puede observar en todas las películas depositadas, un enriquecimiento en Ni y un empobrecimiento en Mn y Ga. Esto podría deberse a una mayor eficiencia de extracción de átomos de níquel en la pulverización que del resto de elementos [18].

3.2.2 Medidas magnéticas.

Para realizar estas medidas se ha cortado un trozo de la película depositada sobre Si y se ha pesado. Esto nos ha permitido normalizar los datos obtenidos en el VSM en función de la masa de las películas.

Para esta normalización hemos seguido el siguiente procedimiento: Suponemos que la masa medida pertenece al sustrato y conociendo el espesor del sustrato ($h_{\text{sustrato}}=0.03\text{cm}$) y su densidad ($\rho_{\text{sustrato}}=2.33\text{ g/cm}^3$), podemos obtener la superficie del sustrato. Ya que esta superficie es igual a la de la película y que ésta tiene un espesor de $1\mu\text{m}$ y una densidad de 8 g/cm^3 podemos obtener su masa, que teniendo en cuenta todo lo anterior, viene dada por:

$$m_{\text{película}} = \frac{m_{\text{sustrato}} \cdot \rho_{\text{película}}}{\rho_{\text{sustrato}} \cdot h_{\text{sustrato}}}$$

A partir de la masa de película y el momento magnético medido podemos calcular la imanación por unidad de masa. Por tanto podemos comparar las curvas de imanación de las películas depositadas sobre silicio a diferentes temperaturas con el campo magnético variando entre -1.8 y 1.8 Tesla.

En cada gráfica se recogen los resultados con el plano de la muestra situado paralelo al campo (rojo) y perpendicular al campo (azul).

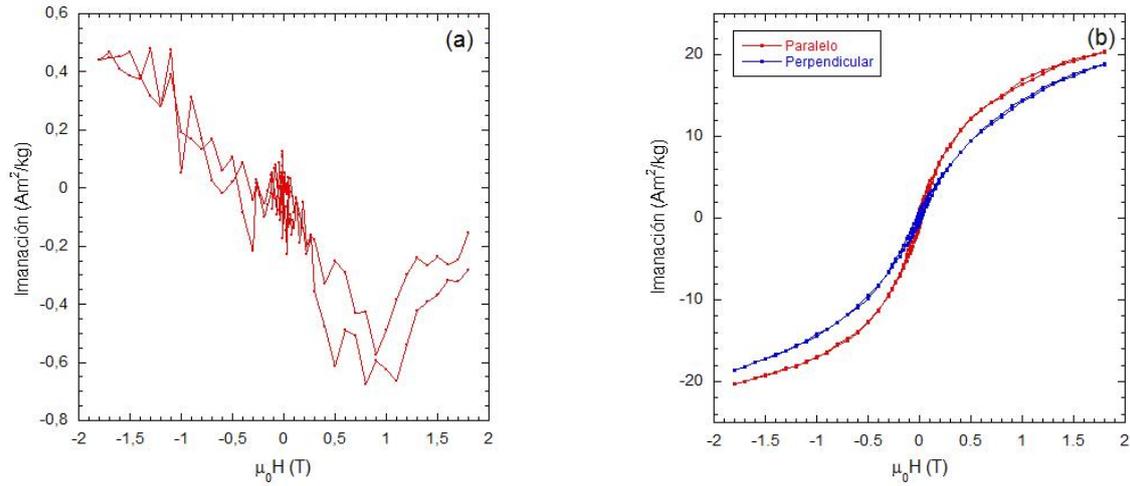


Figura 16. Imanación frente al campo magnética de (a) película depositada sobre Si a temperatura ambiente (b) película depositada sobre Si a 450 °C.

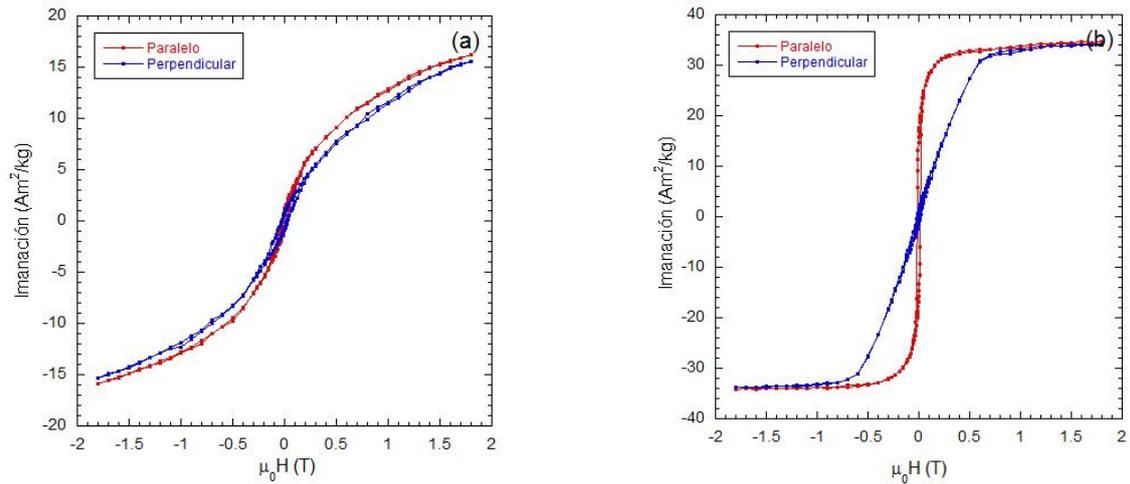


Figura 17. Imanación frente al campo magnético de (a) película depositada sobre Si a 450 °C (b) película depositada sobre Si a 500 °C.

En la Figura 12 (a) se aprecia que la muestra depositada a temperatura ambiente es diamagnética ya que tiene susceptibilidad negativa. Debido a la baja temperatura del sustrato durante la deposición, no ha cristalizado una fase que permita tener ferromagnetismo lo cual no es válido para nuestras aplicaciones.

Por otro lado, en la Figura 12 (b) y Figura 13 (a) se aprecia una contribución ferromagnética en las muestras depositadas a 400 °C y 450 °C dada la histéresis que se observa, pero también una contribución paramagnética ya que la imanación no está saturada completamente, y los valores de la imanación por unidad de masa son menores de lo esperado para esta aleación. Estas curvas pueden explicarse en términos de la

coexistencia de la fase paramagnética y la ferromagnética, estando esta última en una pequeña proporción.

Se puede deducir por tanto, que sólo aquellas muestras depositadas a 500 °C son puramente ferromagnéticas. En ellas, la temperatura ha sido suficiente para aportar a los átomos la energía cinética necesaria para llegar a su posición de equilibrio en el cristal en el proceso de *sputtering*. En este caso, la imanación está claramente saturada por encima de 1 Tesla alcanzando un valor de saturación de 35 Am²/kg.

Se aprecia además, que la pendiente a bajo campo de los ciclos con el campo paralelo es mayor que con campo perpendicular. Esto es debido a la gran anisotropía de forma que presentan las películas delgadas, que tienden a contener la imanación en el plano.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos anteriormente, se ha realizado la medida de la imanación en función de la temperatura para las muestras depositadas a 400 °C, 450 °C y 500 °C. Para ello se ha fijado el campo a 100 Oe y variado la temperatura de ambiente a 120 °C.

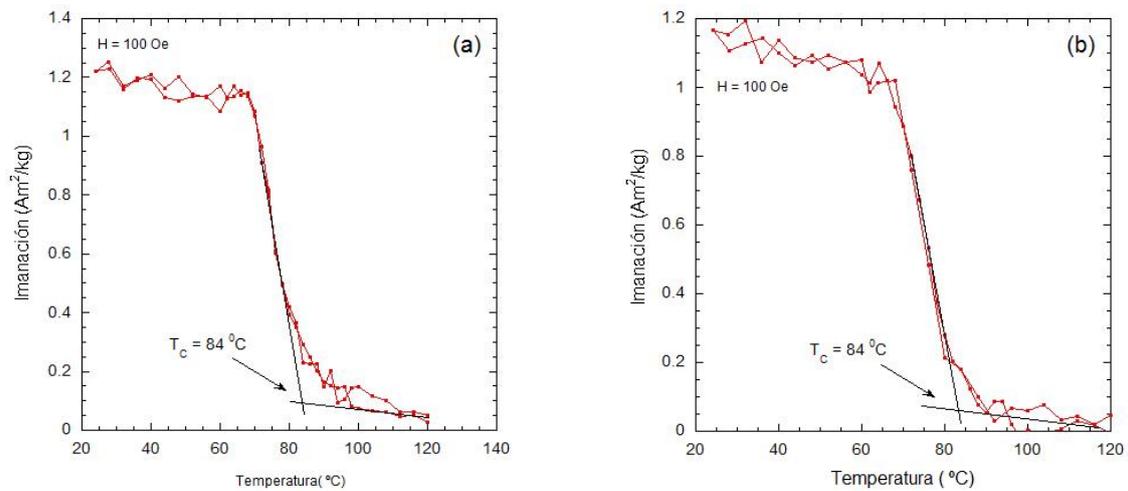


Figura 18. Imanación en función de la temperatura a 100 Oe en (a) película depositada sobre Si a 400 °C (b) película depositada sobre Si a 450 °C.

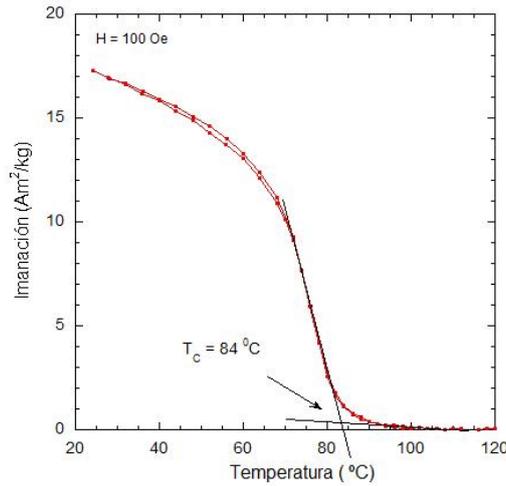


Figura 19. Imanación en función de la temperatura a 100 Oe para la película depositada sobre Si a 500 °C.

Ninguna de estas curvas muestra la transformación martensítica, puesto que como veremos en las medidas de resistividad, ésta ocurre en la región paramagnética. Sin embargo puede apreciarse en todas ellas una temperatura de Curie de unos 85 °C. En las películas depositadas a 400 y 450 °C la imanación obtenida es mucho más baja que en la depositada a 500 °C, confirmando que solo una pequeña fracción de la masa presenta la fase ferromagnética. Asumiendo que toda la película depositada a 500 °C es ferromagnética, la comparación de las imanaciones a una misma temperatura determina que solo un 7% de la masa ha cristalizado en fase ferromagnética en las muestras de baja temperatura.

3.2.3 Medidas de resistividad

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se ha medido la resistencia eléctrica de las muestras depositadas a 500 °C y 450 °C en función de la temperatura.

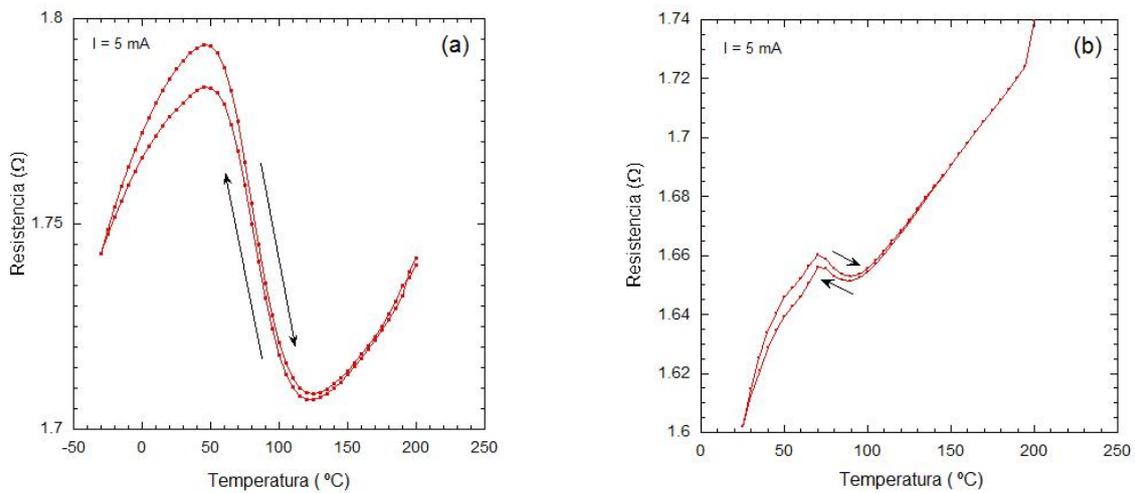


Figura 20. Resistencia eléctrica en función de la temperatura de (a) película depositada sobre Si a 450 °C (b) película depositada sobre Si a 500 °C.

Como podemos ver en las curvas de resistencia, para la muestra depositada a 450 °C la transformación martensítica ocurre entre 50 °C y 120 °C, y para la muestra depositada a 500 °C, entre 70 °C y 90 °C, mostrando ambas una histéresis térmica de unos 5 °C. Dichas temperaturas de transformación están de acuerdo [19] con lo que se espera de su concentración electrónica.

3.2.4 Calorimetría diferencial de barrido.

Varias han sido las medidas realizadas en el calorímetro Flash DSC 1 Mettler Toledo a diferentes velocidades de calentamiento y enfriamiento.

Los resultados obtenidos no han sido los esperados. A pesar de observar la transición martensítica en las muestras depositadas a 450 °C y 500 °C en las medidas anteriores, esto no ha sido posible en los resultados calorimétricos.

El problema principal ha sido que los chips están cortocircuitados ya que la película ha sido depositada en todo el chip y no sólo en el punto deseado. Ya que la aplicación principal para la que estos chips están diseñados son los polímeros no conductores, la deposición de aleaciones metálicas sin cortocircuitar las pistas de los termopares y resistencias resulta particularmente complicada. Es por ello que se hace necesaria la búsqueda de otro método que permita la deposición sin alterar el funcionamiento del sensor.

3.3 Resultados con la máscara B

A la vista de los resultados obtenidos con la máscara A en el calorímetro, se ha construido una segunda máscara a fin de solucionar los problemas anteriores. Además, sólo se ha depositado la película a 500 °C ya que a esta temperatura se obtuvieron las propiedades magnéticas adecuadas.

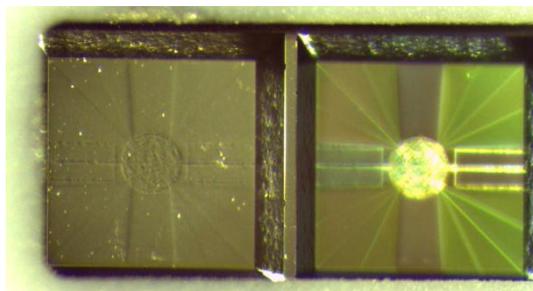


Figura 21. Imagen de microscopía óptica de los sensores de muestra (izquierda) y referencia (derecha).

3.3.1 Composición

A pesar de haber seguido trabajando con la misma aleación, en este caso se ha empleado un nuevo blanco, que aun teniendo la misma composición inicial que el

anterior, hizo que la muestra obtenida fuera más rica en níquel que las anteriores debido al *Sputter Yield*. En otras palabras, el rendimiento de pulverización (número de átomos extraídos de la superficie por ión incidente) es mayor para el níquel que para el resto de elementos en la aleación. De esta manera el nuevo blanco es más rico en níquel en comparación con el antiguo, ya que su uso prolongado lo había hecho empobrecerse relativamente en este elemento.

Tabla 2. Composición (en porcentaje atómico) y densidad de electrones de valencia del blanco y la muestra.

	Ni (%at.)	Mn(%at.)	Ga(%at.)	e/a
Blanco	49.9	27.8	22.3	7.60
500 °C	54.6	24.7	20.7	7.81

3.3.2 Medidas magnéticas

Siguiendo el mismo procedimiento que en las medidas con la máscara A, se ha estudiado la imanación en función del campo magnético y en función de la temperatura. En el primer caso se ha variado el campo entre -1.8 y 1.8 Tesla y en el segundo, la temperatura entre 125 °C y temperatura ambiente, fijando el campo a 100 Oe.

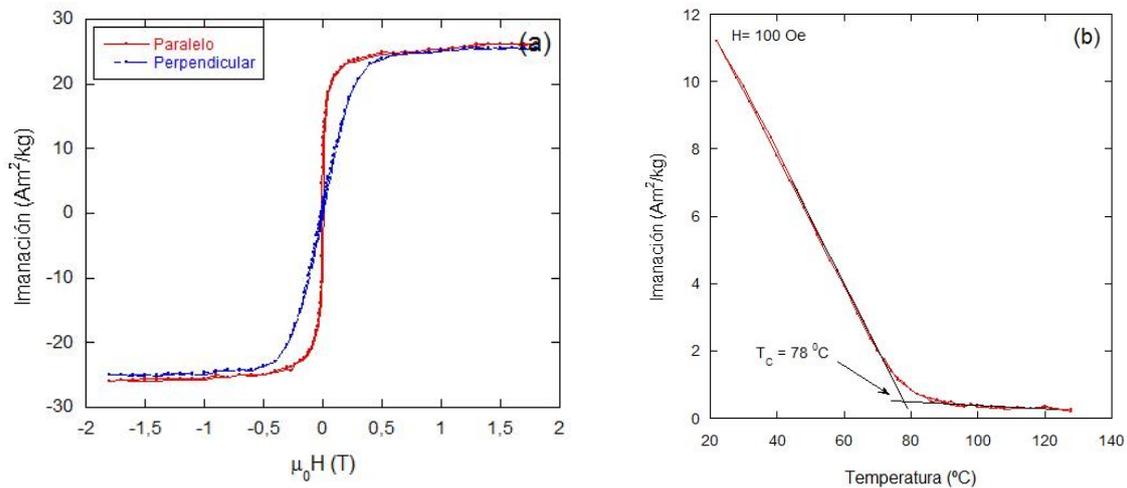


Figura 22. (a) Imanación en función del campo magnético. (b) Imanación en función de la temperatura a 100 Oe.

En este caso, al igual que en la anterior muestra depositada a 500 °C, se observa un comportamiento ferromagnético en las curvas de imanación. El menor valor de la imanación de saturación puede ser explicado puesto que la composición de esta película

está más alejada de la composición estequiométrica, disminuyendo el número de acoplamientos ferromagnéticos entre sus momentos [20].

De la curva de imanación frente a la temperatura puede determinarse una temperatura de Curie de 80 °C, sin embargo no se observa la transformación martensítica tal y como ocurría en las películas obtenidas con la máscara A.

3.3.3 Resistividad eléctrica frente a la temperatura.

En la medida de resistencia frente a temperatura puede observarse la transformación martensítica, la cual se produce aproximadamente entre 60 °C y 230 °C, con una pequeña histéresis térmica de 5 °C. Este resultado coincide con lo que cabía esperar de la concentración electrónica.

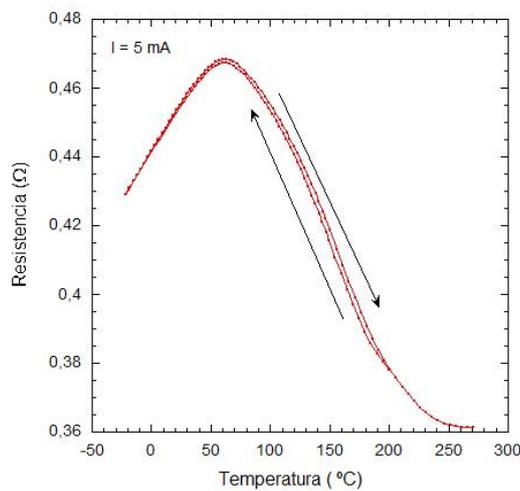


Figura 23. Medida de la resistencia eléctrica en función de la temperatura.

3.3.4 Calorimetría

En esta ocasión sí ha sido posible observar la transformación martensítica por calorimetría en torno a 70 °C. Se ha medido el flujo de calor en función de la temperatura variándola desde -90 °C a 400 °C en calentamiento y enfriamiento. La velocidad de calentamiento ha sido 10000 K/s y la de enfriamiento 4000 K/s. La mayor velocidad en calentamiento ha permitido obtener un mayor flujo de calor por lo que ha se ha detectado la transformación, mientras que en el enfriamiento no ha sido posible debido a la limitación en la velocidad de enfriamiento.

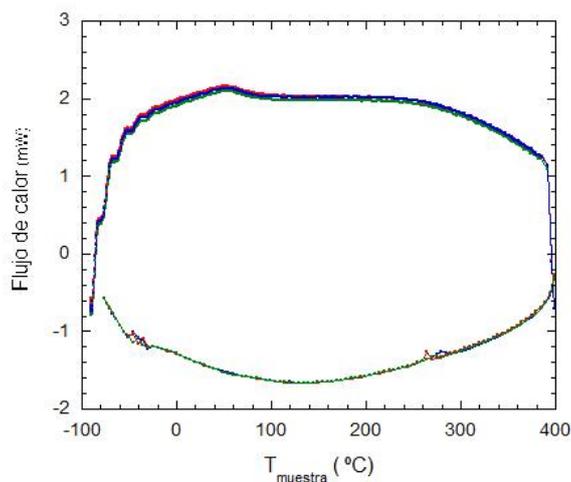


Figura 24. Flujo de calor en función de la temperatura del NiMnGa.

Como se ha mencionado en la parte experimental, se ha depositado una película de Ni puro en un nuevo chip a fin de verificar que el máximo en la curva de calentamiento se trata efectivamente de la transformación martensítica ya que el níquel puro no tiene ninguna transición conocida en ese intervalo de temperaturas.

Bajo las mismas condiciones (velocidad de calentamiento, enfriamiento, y rango de temperatura), se ha medido el flujo de calor en función de la temperatura del Ni puro.

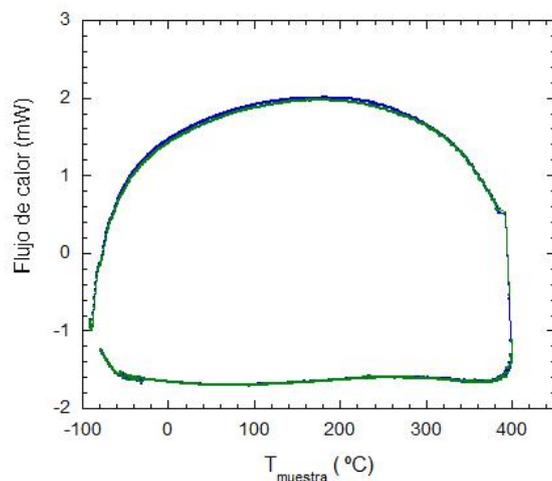


Figura 25. Flujo de calor en función de la temperatura de la muestra de níquel.

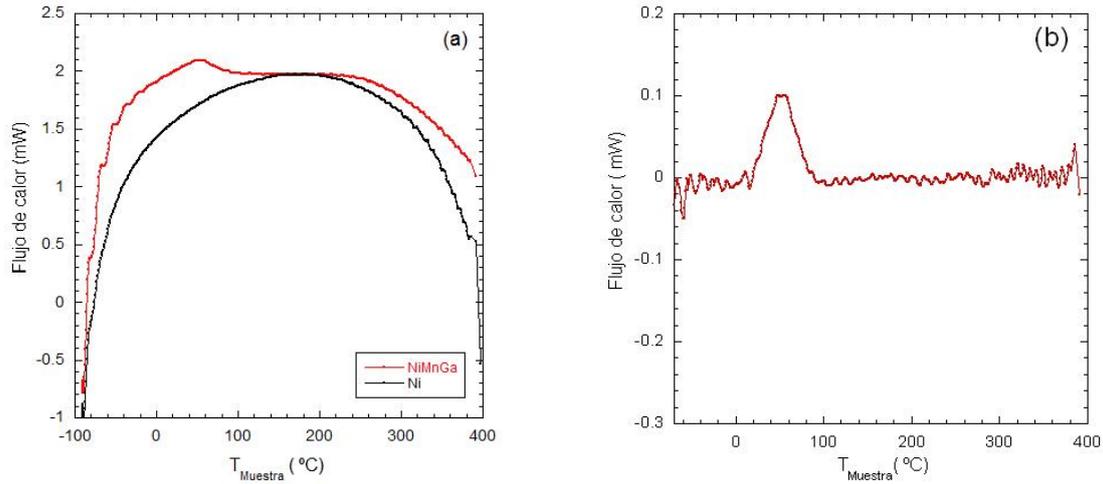


Figura 26. (a) Comparación del flujo de calor del NiMnGa y Ni puro (b) Flujo de calor de la película de NiMnGa sustrayendo la línea de base.

Observando la Figura 26 y comparándola con la transformación martensítica observada en la Figura 7 medida para una aleación masiva de MnNiSnFe, se puede afirmar que se trata de la transformación martensítica a pesar de que ésta aparezca a temperaturas inferiores a las obtenidas en la medida de resistencia.

Podemos verificarlo calculando la entalpía de la transición y comparando este resultado con el obtenido en otros estudios en los que se ha determinado una entalpía de transformación de $\Delta H=3.8$ J/g [21]. Para ello tendremos en cuenta:

$$\Delta H = \frac{\int_{A_s}^{A_f} \phi dT}{\beta \cdot m}$$

Donde β es la velocidad de calentamiento ($\beta=10000$ K/s), m es la masa de la película depositada en el sensor y ϕ es el flujo de calor. A partir del valor del radio del sensor ($r=2.10^{-2}$ cm) y el espesor de la película depositada sobre él ($h=10^{-4}$ cm) obtenemos que la masa de ésta es de $m=10^{-6}$ g.

Teniendo en cuenta que el área bajo la curva en la región de transformación es 13.81mW.K, la entalpía obtenida es $\Delta H=1.38$ J/g.

El hecho de que el valor de la entalpía obtenida sea inferior a lo esperado, se puede deber a pequeñas diferencias entre el espesor de la película depositada sobre el sensor y sobre el silicio, es decir si el espesor de la primera es ligeramente menor de $1\mu m$.

4. Conclusiones

En este trabajo se han preparado y caracterizado películas delgadas con memoria de forma de la aleación NiMnGa. Las películas delgadas a estudio han sido obtenidas mediante pulverización catódica, y caracterizado mediante diferentes técnicas, entre ellas, calorimetría diferencial de barrido. Se ha realizado el estudio de la transición martensítica en este material, sus propiedades magnéticas y eléctricas y su composición química.

Se ha observado que gracias a una lámina intermedia de cromo se mejora sustancialmente la adherencia de la película de NiMnGa por lo que ésta ha sido usada en las sucesivas deposiciones.

Teniendo en cuenta las medidas de composición, se ha observado una ligera variación entre la composición química de las películas y la del blanco, enriqueciéndose éstas en níquel y empobreciéndose en manganeso y galio en todos los casos debido a la mayor eficiencia de extracción del níquel.

A partir de los resultados de la primera serie de muestras depositadas con la máscara A, se ha llegado a la conclusión de que es necesario que la temperatura de deposición del sustrato sea de 500 °C, ya que a temperaturas menores, las muestras dejan de presentar propiedades ferromagnéticas.

Las muestras depositadas a 500 °C han mostrado transformación martensítica en torno a 80 °C y una temperatura de Curie de aproximadamente 85 °C, satisfaciendo los requerimientos para la elaboración de un sensor o actuador magnético.

Las medidas realizadas mediante calorimetría sobre las películas depositadas con la máscara A no han resultado satisfactorias, ya que el sensor ha sufrido un cortocircuito debido a la presencia de la película. En cambio, aquellas con la máscara B nos han permitido observar la transición martensítica y realizar el cálculo de la entalpía, siendo este valor cercano al esperado.

5. Bibliografía

- [1] V.V. Kokorin, V. A. Chernenko, *Physics of Metals and Metallography*, **68**, 11, (1989).
- [2] Adelaide Nespoli, Stefano Besseghini, Simone Pittaccio, Elena Villa, Stefano Viscuso, *Sensors and Actuators*, **158**, 149, (2010)
- [3] *Martensitic transformations*, Z. Nishiyama (Academic Press, San Diego, 1978).
- [4] M. Arciniegas, Y. Gaillard, J. Peña, J.M. Manero, F.J. Gil, *Intermetallics*, **17**, 784, (2009)
- [5] *Transiciones magnéticas y estructurales en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma*, P. Lázpita, 2008
- [6] M Thomas, O Heczko, J Buschbeck, U K Röbber, J McCord, N Scheerbaum, L Schultz and S Fähler, *New Journal of Physics*, **10**, (2008)
- [7] V.A. Chernenko, A. Amengual, E. Cesari, V.V. Kokorin, I.K. Zasimchuk, *Journal de Physique IV*, **5** C2-95-C2-98, (1995)
- [8] *Engineering aspects of shape memory alloys*. T. Duerig, K.N. Melton, D. Stockel, C.M. Wayman, (Butterworth-Heinemann, London, 1990).
- [9] *Shape Memory Materials*, K. Otsuka, C.M. Wayman, (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [10] V.A. Chernenko, O. Babii, V. L'vov, P.G. McCormick, *Materials Science Forum*, **327**, 485, (2000)
- [11] P.Müllner, V.A. Chernenko, D. Mukherji, G. Kostorz, *Materials Research Society* , **785**, (2004).
- [12] J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta and E. Cesari, *Acta mater*, **48**, 3027, (2000)
- [13] A. Sozinov, A. Likhachev, N. Lanska y K. Ullakko, *Applied Physics Letters*, **80**, 1746, (2002).
- [14] V. A. Chernenko, E. Cesari, J. Pons y C. Seguí, *Journal of Materials Research*, **15**, 1496, (2000)

- [15] S. Besseghini, A. Gambardella, V.A. Chernenko, M. Hagler, C. Pohl, P. Müllner, M. Ohtsuka, S. Doyle, *European Physical Journal Special Topics*, **158**, 179, (2008).
- [16] F. Bernard, P. Delobelle, L. Hirsinger, C. Rousselot, *Materials Science Forum*, **583**, 213, (2008)
- [17] *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, J. M. Albella, (Editorial CSIC, Madrid, 2003).
- [18] I. R. Aseginolaza, I. Orue, A. V. Svalov, V. A. Chernenko, S. Besseghini & J. M. Barandiarán, *Journal of Materials Science*, **47**, (2012)
- [19] V.A. Chernenko, J. Pons, C. Seguí, E. Cesari, *Acta Materialia*, **50**, 53, (2002)
- [20] P. Lázpita, J. M. Barandiarán, J. Gutiérrez, J. Feuchtwanger, V. A. Chernenko and M. L. Richard, *New Journal of Physics*, **13**, 14, (2011)
- [21] Chengbao Jiang, Yousaf Muhammad, Lifeng Deng, Wei Wu, Huibin Xu, *Acta Materialia*, **52**, 2779, (2004)

Agradecimientos

Muchas son las personas que me han ayudado en la elaboración de este proyecto y por ello me gustaría agradecerles a todas ellas.

En especial a Iván Rodríguez por su dedicación y ayuda en este proyecto durante todo el año, y a mi director J. M. Barandiarán por participar en el trabajo con su experiencia y conocimiento en este campo.

Por último, agradecer a Daniele Cangialosi (Centro de Física de Materiales) su ayuda con las medidas calorimétricas, Iñaki Orue con las medidas magnéticas, y Andrey Svalov en la deposición de las películas mediante la técnica de sputtering.