



Research
Materials Genome Engineering—Article

Ni-Ti-Cu-V 四元薄膜库中微观结构和相变的组合合成和高通量表征

Naila M. Al Hasan^a, Huilong Hou^a, Suchismita Sarkar^b, Sigurd Thienhaus^c, Apurva Mehta^b, Alfred Ludwig^c, Ichiro Takeuchi^{a,*}

^a Department of Materials Science and Engineering, University of Maryland, College Park, Maryland 20742, USA

^b Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, California 94025 USA

^c Werkstoffe der Mikrotechnik, Ruhr-Universität Bochum, 44801 Bochum, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 June 2019

Revised 10 October 2019

Accepted 24 December 2019

Available online 16 May 2020

关键词

Ni-Ti-Cu-V 合金

组合材料科学

四元合金

形状记忆合金

薄膜库

弹性冷却

热弹性冷却

相变

高通量表征

属性映射

机器学习

摘要

过去70年来,基于Ni-Ti的形状记忆合金(shape memory alloy, SMA)已得到广泛使用,但是提高其功能稳定性仍然是实现更稳健和更高级应用的关键。SMA因其能够通过可逆的马氏体转变来保持加工后的形状而得名,它对成分的变化非常敏感。因此,用三元和四元元素合金化来微调SMA的晶格参数和热滞,成为材料研究中的一个难题。组合材料科学允许从多种表征技术中简化合成过程和数据管理。本研究采用磁控溅射的方法,在热氧化的硅晶片上制备了具有成分分布的Ni-Ti-Cu-V薄膜库。使用高通量波长色散光谱、同步加速器X射线衍射和温度相关的电阻,测量研究并确定了成分相关的相变温度和微观结构。在材料库的177种成分中,有32种成分具有形状记忆效应,其中5种成分具有零或接近零的热滞效应。应用中,这些合金成分在给定工作温度范围内提供了选择的灵活性。结合薄膜库的局部微观结构和组成,讨论了四元体系的相图和功能特性的相关性。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

镍钛(Ni-Ti)的形状记忆合金(shape memory alloy, SMA)是具有热单向效应(one-way effect, 1-WE)和机械伪弹性(pseudoelasticity, PE)“记忆”的功能材料[1]。此属性也称为形状记忆效应(shape memory effect, SME),是奥氏体与马氏体结构之间发生一阶、无扩散且可逆的相变的结果。当从高温冷却时,从奥氏体

到马氏体的相变的特征在于马氏体的起始温度(M_s)和终点温度(M_f)。同样,反向过程的特征是奥氏体起始(A_s)和结束(A_f)温度。当存在温度差异时,会出现热滞 ΔT ,在该温度下,50%的材料在冷却后转变为马氏体,50%在加热时转变为奥氏体,因此 $\Delta T = A_f - M_s$ [2]。对于具有25~40 °C磁滞宽度的商用NiTi合金,转变温度(A_f)的范围为0~100 °C [3]。奥氏体和马氏体NiTi结构分别具有立方B2和单斜B19'晶格[1,4,5]。此外,中间结

* Corresponding author.

E-mail address: takeuchi@umd.edu (I.Takeuchi)

构（如菱形或三角形R相和B19）有助于在转化过程中实现几何相容性。Ni-Ti系统中存在的相和晶格得到了广泛的研究，但是不良的功能和结构特性（包括转变温度对成分的强烈依赖性）以及对合成参数的严格控制使其在应用于新技术时遇到了重大挑战[6-10]。尽管如此，Ni-Ti SMA仍具有广泛的应用范围，从执行器、支架、正畸和传感器到环保制冷甚至时装[11-17]。

相变温度区域是确定SMA及其功能疲劳的关键参数。三元和四元合金元素的添加使特定应用的材料转变温度得以修改和微调[4,9,18]。组合材料科学将薄膜的合成与高通量表征结合起来，这使得在相同的条件下，可以获得许多具有不同化学计量的组成空间的化合物。因此，它可以快速发现和开发具有目标特性的新材料[19]。

在本研究中，我们报道了使用组合合成和高通量实验快速确定组成-结构-性质关系的系统工作流程；报道了通过高通量电阻测量确定的、新型Ni-Ti-Cu-V四元薄膜组合物具有近零热滞；利用波长色散光谱和高通量同步X射线衍射（high-throughput synchrotron X-ray diffraction, HiTp-XRD）对其组成和结构进行了表征；采用层次聚类技术，通过自动数据分析，建立了四元合金的成分相图。这项工作验证了理论预测，并建立在开发新SMA的实验工作的基础上[20,21]。

2. 实验方法

进行实验时，将晶片的长平边缘置于底部，以使第一组5个从左到右标记为1~5的样品垫与边缘平行。这简化了数据管理。

2.1. 磁性溅射薄膜合成

在室温的超高真空（ 5×10^{-7} torr, $1 \text{ torr} \approx 133.32237 \text{ Pa}$ ）磁控溅射系统中，在3 in（76.2 mm）热氧化（ $2 \mu\text{m}$ 二氧化硅）硅（Si）晶片（厚 $400 \mu\text{m}$ ，International Wafer Service, Inc.）上沉积了150~250 nm厚的Ni-Ti-Cu-V四元复合薄膜。直径1.5 in（38.1 mm）的高纯度（99.98%）元素靶，采用直流和射频电源以 5×10^{-3} torr的超高纯度氩气（Ar）（99.9997%，空气气体）压力溅射。每个晶片都覆盖一个图案化的硅掩模，以 Δx 、 Δy 为4.5 mm均匀地描绘整个晶片上的177种单独成分。衬底用水冷却，以避免在溅射沉积过程中结晶，并保持低温。按照文献[21]报道的方法，将所得薄膜在真空中于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火1 h。

沉积速率是在给定的电源下，在预先设定的时间内，为本工作中使用的每个元素确定的，并在补充资料（Supplementary data）中的表S1中列出。采用原子力显微镜（atomic force microscopy, AFM）测量厚度。根据校准的沉积速率和每个元素的密度确定实现所需组成所需的功率比，列于表S2中。合成和退火薄膜库的总时间是2 h，然后才能进行表征。

2.2. 化学成分测定

在加速电压为15 kV的电子探针微量分析仪（electron probe microanalyzer, EPMA）JXA 8900R微量探针中，利用波长色散X射线（wavelength dispersive X-ray, WDX）分析测定了薄膜库的成分变化。对纯金属参比进行了标准化，并确定其原子分数在小于0.3%实验误差内。

2.3. 晶体结构分析

在室温下，通过在斯坦福同步加速器辐射光源（Stanford synchrotron radiation lightsource, SSRL）的光束线1~5处的组合库中收集二维（two-dimensional, 2D）X射线衍射（X-ray diffraction, XRD）图来获得结构信息。实验是在14.99 keV能量下进行的，准直光束尺寸约为 $0.3 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ ，波长为 0.82657 \AA 。使用MarCCD检测器（Rayonix, L.L.C., 美国）以30 s的曝光速率收集数据。为了最大限度地减少来自硅基板的衍射影响，以 $1^\circ \sim 2^\circ$ 的较小掠入射角进行扫描。掠入射的几何形状导致库上的探针的束斑约为3 mm。采用自动化算法测量整个库，步长为4.5 mm。

为了进行数据分析，从 LaB_6 粉末图样中提取出二维探测器的几何参数，如直接光束位置、倾斜、旋转、采样到探测器的距离等。这些参数通过对 χ 角进行积分和归一化，将衍射坐标中获得的（作为 Q 和 χ 的函数）原始图像转换为一维（one-dimensional, 1D）衍射图形。布拉格角（ 2θ ）与散射矢量（ Q ）的关系为 $Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ ，波长（ λ ）有助于生成更传统的一维光谱（强度 vs. 2λ ）。

2.4. 转化温度的表征

因为晶体结构的变化与可测量的电和磁变化相对应，测量薄膜电阻作为温度的函数 $R(T)$ ，以确定转变温度。使用Van der Pauw描述的四点探针法在定制的高通量测试台上测量电阻，该试验台具有5组四点探针的自动化平台[22,23]。探针尖端之间的间距为 $500 \mu\text{m}$ ，并

将测试台封闭在用氮气 (N₂) 净化的盒子中。测量在-40~120 °C 进行, 加热/冷却速率为5 °C ·min⁻¹, 电源电流为50 mA。

2.5. 高通量数据的聚类分析

使用无监督的机器学习算法作为探索性数据分析工具以及相位映射工具。使用Pearson相关系数模型对输入数据之间的相似性和不相似性标准进行层次聚类分析, 这样, 与其他集群中的数据相比, 分组为集群的数据具有相似的特征[24]。对于具有均值 \bar{x} 和 \bar{y} 的两个光谱 x 和 y , Pearson相关系数 (Pearson correlation coefficient, PCC) 聚类模型定义为[25]:

$$C_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2]^{\frac{1}{2}}}$$

使用CombiView (Anritsu, Japan) 并将其应用于衍射图形, 这是Takeuchi集团开发的MATLAB支持的数据可视化平台。

3. 结果与讨论

在这项工作中, 我们研究了成分对薄膜形式的四元[Ni₃₆-Ti₅₂-Cu₁₂]_(100-x)V_x合金的结构和转变性能的影响。分别使用波长色散光谱法和同步辐射X射线衍射对成分和晶体结构进行高通量表征。使用电阻测量作为温度的函数来表征转变行为。使用基于MATLAB的可视化平台CombiView进行机器学习, 可以根据衍射模式对成分进行分类, 从而将结构划分为簇, 以便快速识别组成并确定相边界。

3.1. 化学成分

在材料库中对所有177个样品进行了自动WDS测量。图1显示了晶片上的成分变化, 4种元素的原子分

数范围如下: 镍 (Ni) 从21.3%上升到58.3%; 钛 (Ti) 从23.3%上升至57.5%; 铜 (Cu) 从12.9%上升至24.9%; 钒 (V) 从2.9%上升至6.2%。在中心得到了目标组成Ti_{41.8}Ni_{37.5}Cu_{16.0}V_{4.6}。元素的分布与溅射室内部的元素靶枪位置相对应。

3.2. 由温度相关电阻测量确定转变温度

根据相变曲线确定的SME是该库的重点。这些是通过温度相关的电阻测量而获得的。采用切线法确定了奥氏体终点 (A_f) 的相变温度和马氏体起点 (M_s) 温度[21]。图2 (a) 显示了每种成分的相变活性随薄膜库中晶片位置的变化。观察到以“U”和“2”的变化曲线表示的转变区域被限制在晶片的右侧。左半部分可以分为两个主要区域: 第一个区域包含晶片中心的许多成分, 无转变且呈线性; 第二个区域仅限于最左边的成分, 无转变且呈非线性, 没有清晰的曲线。由于SME活性而聚集的位置和成分分别显示在图2 (b)、(c) 中, 其中存在具有非线性 $R(T)$ 曲线 (黄色、青色、粉色), 具有线性曲线的无转变区域用蓝色表示, 而有非线性曲线的用绿色和红色表示。热滞 ($\Delta T = A_f - M_s$)、奥氏体相变终点 (A_f) 和马氏体相变起始 (M_s) 温度的相变参数如图3所示。表1列出了所有具有相变行为的成分。32种成分的SME中, 有5种成分的热滞为零或接近零, 而其中一种成分的最大 ΔT 为17.2 °C。观察到具有SME成分的元素原子分数范围如下: Ti = 49.4%~57.5%, Ni = 21.3%~30.9%, Cu = 13.8%~21.6%, V = 4.1%~6.2%。观察到发生奥氏体相变的温度范围的边界集中在13~29 °C, 而马氏体相变起始温度在10~20 °C之间略有降低。在19种组合中观察到 ≤ 4 °C的热滞。

3.3. 晶体结构和相识别

数据可视化平台CombiView可将晶片上的样品位置与其相应的成分和衍射图联系起来。通过对衍射图进行

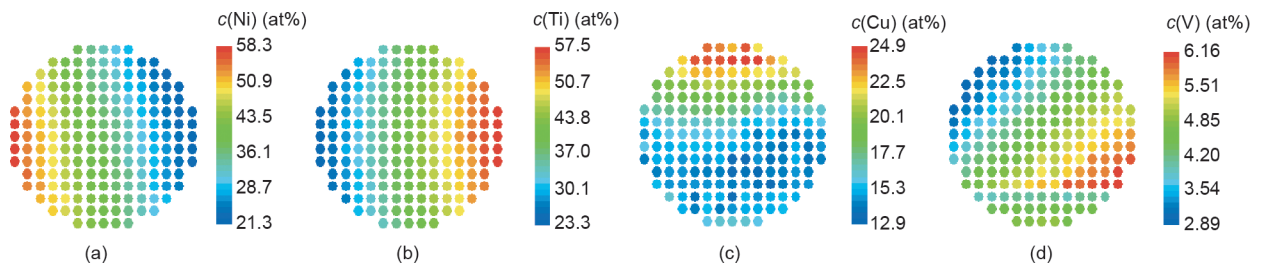


图1. 在3 in Si晶片上的Ni (a)、Ti (b)、Cu (c)、V (d) 的元素分布。每个元素从红色到蓝色的颜色刻度表示从高到低的原子分数组成。晶片朝向底部长平边缘。

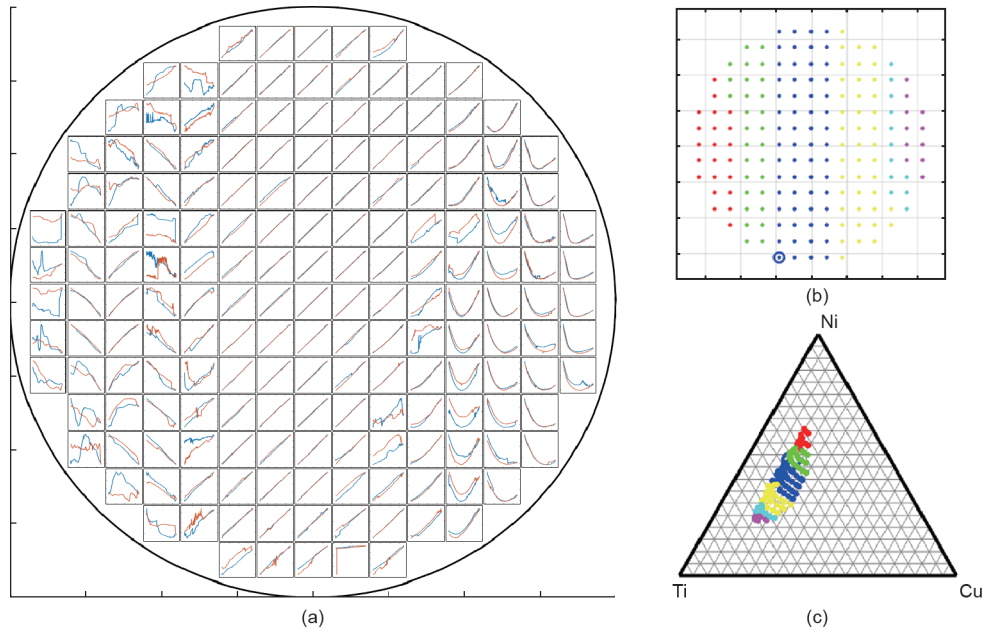


图2. (a) $[\text{Ni}_{36}\text{-Ti}_{52}\text{-Cu}_{12}]_{(100-x)}\text{V}_x$ 随温度变化的电阻 $R(T)$ 曲线显示了转变区域。在晶片的右侧部分观察到可逆转换，如宽的“U”形和“2”形曲线所示。加热和冷却曲线分别用红色和蓝色表示。(b) 按SME位置对晶圆位置进行分组，以及 (c) 在三元Cu-Ni-Ti图上投影的成分，其中，V的原子分数为2.9%~6.2%。

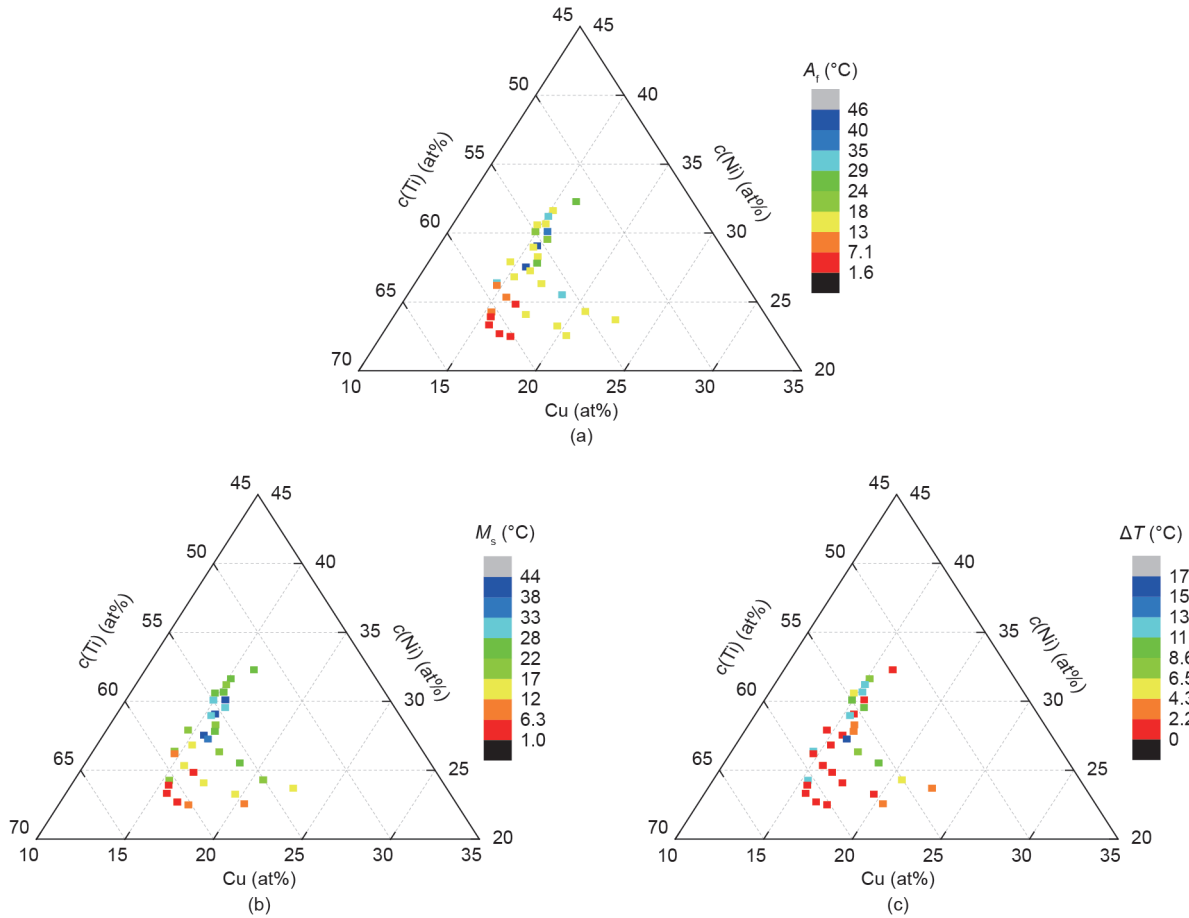


图3. 具有SME的Ni-Ti-Cu-V成分投影到Cu-Ni-Ti三元图上，V的原子分数保持恒定为2.9%~6.2%。(a) 奥氏体表面 (A_s) 温度 ($^{\circ}\text{C}$) 的相变参数；(b) 马氏体起始 (M_s) 温度 ($^{\circ}\text{C}$)；(c) 热滞 $\Delta T = A_s - M_s$ ，单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。从蓝色到红色的颜色刻度条表示从高温到低温。

表1 四元数-Ni-Ti- Cu-V SMA随Ti含量升高的热滞、奥氏体表面和马氏体起始温度

c (Ti) (at%)	c (Ni) (at%)	c (Cu) (at%)	c (V) (at%)	A_f (°C)	M_s (°C)	DT
49.4	30.9	15.5	4.2	25.0	24.0	1.0
50.0	29.7	14.3	6.0	22.8	16.0	6.8
50.6	29.4	14.2	5.8	30.0	17.5	12.5
51.0	28.9	14.4	5.7	26.5	15.2	11.3
51.2	22.6	21.6	4.5	14.4	12.0	2.4
51.7	28.9	14.0	5.4	24.0	18.0	6.0
51.7	28.0	15.1	5.2	30.7	20.4	10.3
52.0	27.3	14.6	6.2	45.6	43.5	2.1
52.0	28.5	14.1	5.4	30.6	21.7	8.9
52.1	28.9	15.0	4.1	40.0	38.0	2.0
52.4	23.1	19.7	4.8	21.2	15.2	6.0
52.5	27.3	14.5	5.7	28.8	16.4	12.4
52.5	26.7	15.1	5.8	18.0	14.0	4.0
52.9	26.3	15.3	5.5	26.8	24.0	2.8
53.0	24.2	17.8	5.0	34.4	24.8	9.6
53.3	25.8	14.7	6.1	42.9	41.9	1.0
53.6	25.0	16.3	5.1	21.2	14.4	6.8
53.7	25.8	15.2	5.3	35.2	18.0	17.2
54.2	21.5	19.5	4.9	13.6	10.0	3.6
54.2	22.1	18.6	5.1	14.8	14.0	0.8
54.3	25.2	14.4	6.1	16.0	16.0	0.0
54.3	26.4	13.8	5.5	19.6	17.6	2.0
55.5	22.8	16.5	5.2	13.2	12.8	0.4
55.5	24.8	13.8	5.9	29.5	17.2	12.3
55.5	23.5	15.6	5.4	5.2	3.6	1.6
55.7	23.9	14.8	5.6	12.0	10.0	2.0
55.8	24.7	13.9	5.7	11.6	9.6	2.0
56.7	22.8	14.4	6.0	21.2	10.4	10.8
57.1	22.5	14.6	5.8	1.6	1.2	0.4
57.1	21.3	16.5	5.1	6.4	4.8	1.6
57.5	22.0	14.8	5.7	6.0	6.0	0.0
57.5	21.5	15.7	5.3	4.4	2.4	2.0

层次聚类分析确定结构相图，如图4所示。Pearson相关系数聚类分析得出Ni-Ti-Cu-V材料库有6个聚类。表2列出了在该库中发现的相的晶体结构和空间群。对于无转变成分，观察到线性和非线性 $R(T)$ 曲线，这归因于双相和低对称晶体结构。默认的结构类型为立方相，除非在原型下另外说明。

3.4. 薄膜相图的评估

表1和表2分别列出了本研究中确定的转化性质和相的结果。电阻测量确定的马氏体相变表明，形状记忆效应仅限于富钛区域。SME随Ni和V含量的变化而变化，因此观察到SME的Ni原子分数为21.3%~33.4%，V

原子分数为4.0%~6.2%。这与Frenzel等[9]和Schmidt等[26]大量报道的数值一致。

使用Pearson相关系数模型的聚类衍射图与基于形状记忆行为的组合进行匹配。在V含量最高的富钛区，发现了具有立方 $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$ 和四方 CuNiTi 混合物的立方 NiTi 。观察到Ni被V替代量的增加，从而稳定了可变形的立方和四方马氏体变体（图5）。具有原型分子式 $(\text{Ti}_{0.64}\text{Zr}_{0.36})\text{Ni}$ 和六方 $\text{Ti}(\text{Cu}_{0.053}\text{Ni}_{0.947})_3$ 的立方晶体结构的混合物构成了该材料库中没有转变的大部分组成空间。对于富镍区域，随着Ni含量的降低，可以确定 $\text{TiNi}_2\text{Cu}/\text{TiNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ 与六方 $(\text{Ti}_{0.67}\text{V}_{0.33})\text{Ni}_3$ 共混物的正交晶相结构。

向二元NiTi中添加Cu，使Cu取代Ni，可以减少奥

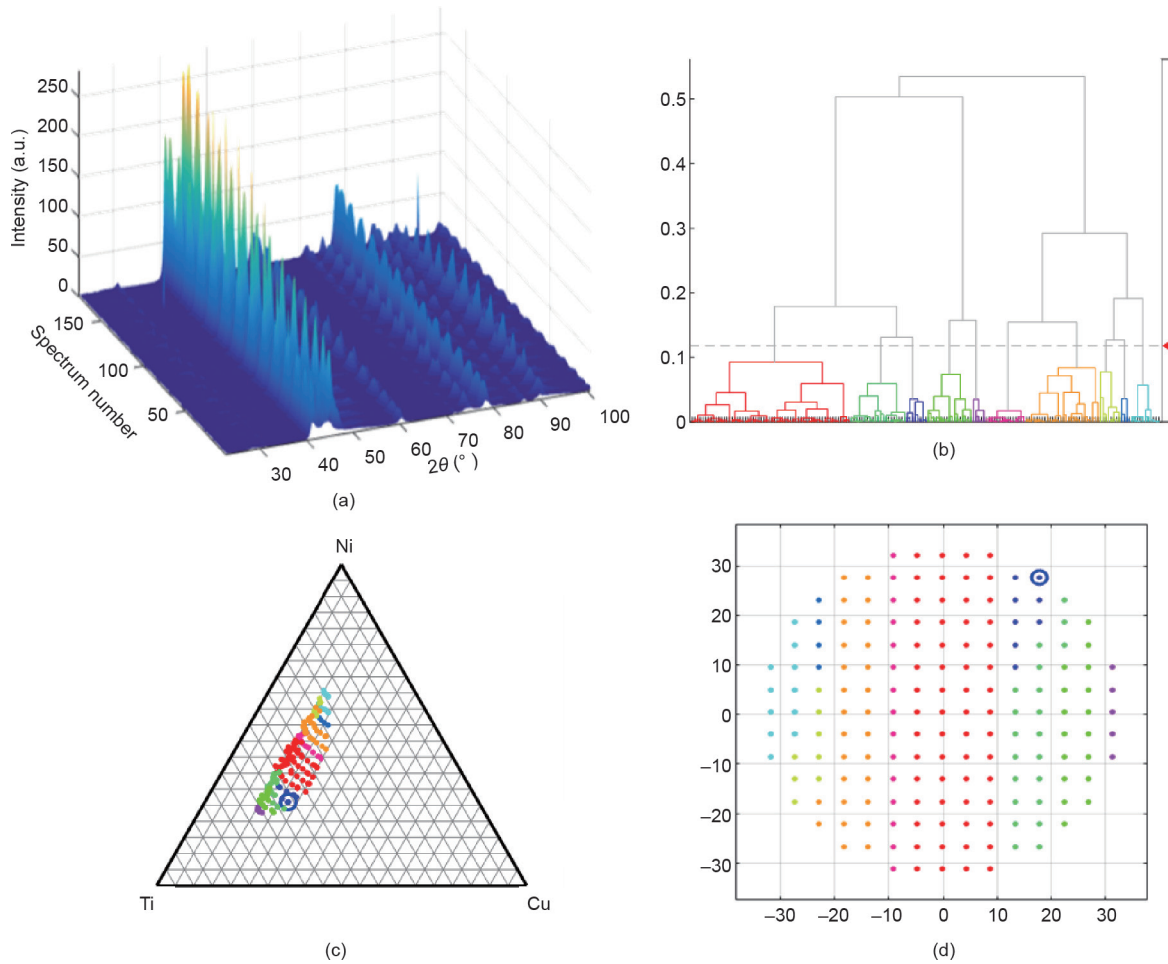


图4. 四级薄膜库衍射图谱的层次聚类分析，范围为 $[\text{Ni}_{36}\text{-Ti}_{52}\text{-Cu}_{12}]_{(100-x)}\text{V}_x$ 。基于MATLAB的数据可视化平台CombiView允许将晶片上的样品位置及其成分和衍射图谱链接起来，用于层次聚类分析，以创建结构相图。(a) 177个衍射图，x轴的 2θ 为 $22^\circ\sim 100^\circ$ ；(b) Pearson相关系数聚类分析模型，显示基于峰位相似性的XRD模式进行分组；(c) 本研究中覆盖的组成空间，投影在具有恒定V的Cu-Ni-Ti三元图上，确定了如图(b)中所示的层次聚类划定的结构相界；(d) 按晶片上的位置分组（底部长而平坦的边缘）。

表2 Ni-Ti-Cu-V材料库中确定的晶体结构概述

Formula	Space group	Space group number	Prototype
NiTi	$Pm\text{-}3m$	221	$(\text{Ti}_{0.64}\text{Zr}_{0.36})\text{Ni}$
$\text{TiNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$	$P21/m$	11	Monoclinic
CuNiTi	$I4/mmm$	139	Tetragonal
$\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}$	$Im\bar{3}m$	229	
$\text{Ti}_2\text{C}_{0.06}$	$P6_3/mmc$	194	Hexagonal
$(\text{Cu}_{0.03}\text{Ni}_{0.97})_3\text{Ti}$	$P6_3/mmc$	194	
$\text{Ti}(\text{Ni}_{2.79}\text{Cu}_{0.21})$	$R\text{-}3m$	166	Rhombo. H. axes
$\text{TiNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$	$Pmam$	51	Orthorhombic
$\text{Ti}(\text{Cu}_{0.053}\text{Ni}_{0.947})_3$	$P6_3/mmc$	194	
$(\text{Ti}_{0.67}\text{V}_{0.33})\text{Ni}_3$	$P6_3/mmc$	194	
TiNi_2Cu	$Pmmn$	59	

氏体和马氏体晶格之间的不匹配。这转化为 M_s 的略微下降和热滞宽度的减小，当两者结合时，可以改善疲劳性能。Frenzel等[9]报道了添加V作为三元元素对NiTi

的影响，结果是 M_s 降低。此外，其力学性能更加稳定，并且与二元NiTi相比，保持了较小的残余应变。Ni-Ti-Cu-V已被证明是一种弹性材料，能够满足在带状形式

中使用 $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{47.25}\text{Cu}_5\text{V}_{2.75}$ [26]和在方棱形形式中使用 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{45.3}\text{V}_{4.7}$ [27] 的潜力。识别降低热滞的新组合物，是扩大实验规模以通过机械测试确定其长期耐用性的起点。

3.5. 温度循环对薄膜电阻的影响

在优化传热和确定功能疲劳时，多循环中的热稳定性是重要的考虑因素，特别是使用SMA进行弹性热冷却时[28]。在 $-40\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 的循环库之前，需要测量室温下的薄膜电阻[图6 (a)]，以进行与温度相关的电阻测量。由于该库经历了84个温度循环，因此评估了温度循环对薄膜电阻的影响，如图6 (b)所示，其差异如图6 (c)所示。从图2中观察到的转变可看到，尽管SME是稳定的，但是薄层电阻整体减小。热循环后收集的XRD测

量结果显示，衍射图谱几乎没有变化，表明了良好的结构稳定性（数据未显示）。

4. 结论

在这项工作中，我们报道了四元合金的组合薄膜合成和高通量表征。通过成分-结构-特性图概述了材料特性对成分和结构的依赖关系。我们合成的Ni-Ti-Cu-V材料库跨越了具有形状记忆行为的成分区域。微观结构和相变性质以及相组成之间有很强的相关性。SMA效应在富含钛区中很显著，有大量成分存在近零的热滞。根据观察，增加V的含量可以稳定立方相和四方相的混合物，该混合物是在表现SMA行为的组合物中鉴定出来

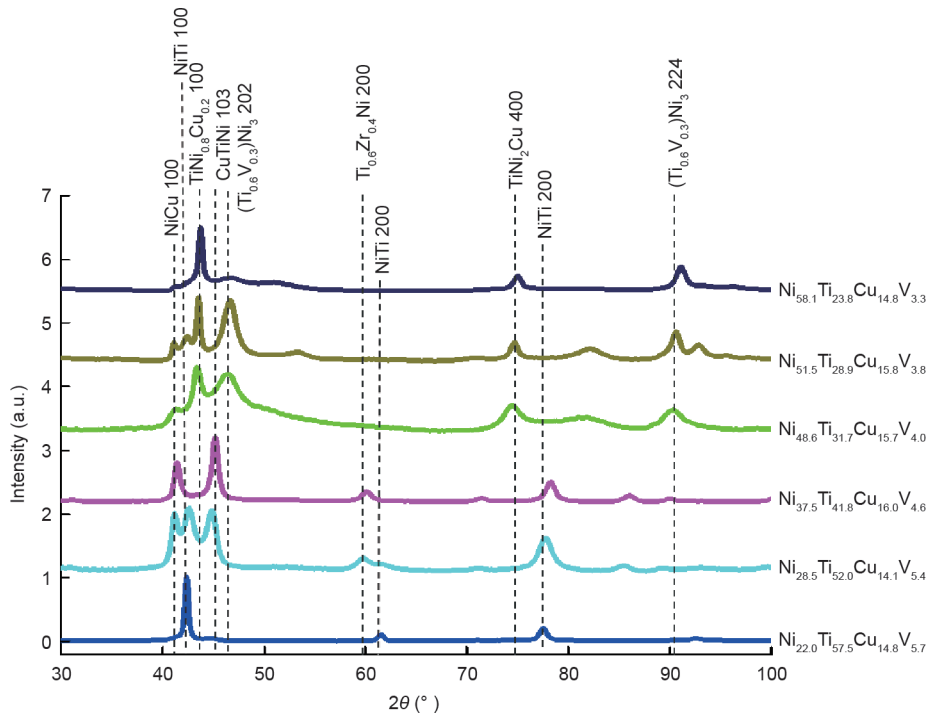


图5. 通过皮尔逊相关系数聚类模型确定的6个聚类的代表性衍射图谱。V对Ni的取代量随着横坐标的增加而增加，反映了无相变的正交相和六方相混合物向可相变的立方晶和正方晶结构的转变。为了清楚起见，图案已偏移。

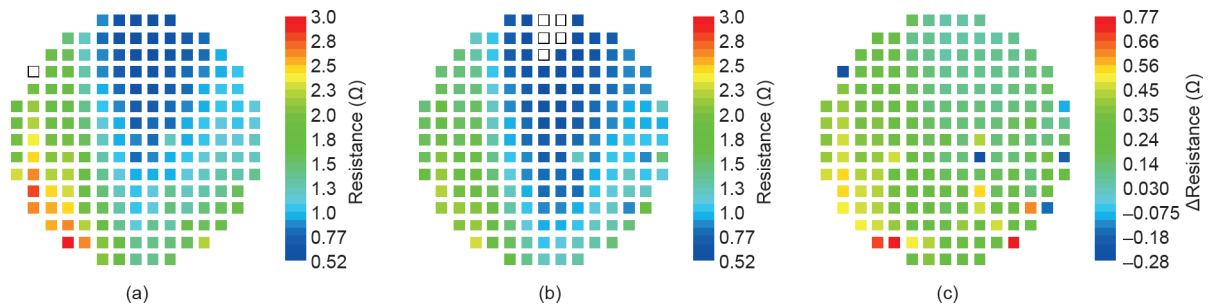


图6. 在 $-40\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 的84个温度循环之前 (a) 和之后 (b) 的室温下的薄膜电阻。使用与预循环相同的量绘制后循环阻力；超出此范围的值用无色方框表示；(c) 与 (a) 和 (b) 的电阻差异。从红色到蓝色的颜色刻度分别表示高值和低值。晶片朝向底部长平边缘。

的。对于无转变的成分，观察到线性和非线性的 $R(T)$ 曲线，这归因于双相和低对称晶体结构。SME和热滞在近100个周期内保持稳定。本工作探索并验证了V作为第四元素在弹性冷却应用温度条件下微调Ni-Ti-Cu三元合金工作温度的作用。在NiTi合金中添加V对提高弹性热效应的效率和功能稳定性的限制，仍有待研究。

Acknowledgements

The author thanks Tieren Gao, Peer Decker, Alan Savan, and Manfred Wuttig for fruitful discussions. The authors gratefully acknowledge funding support by the National Science Foundation Graduate Research Fellowship Program (DGE 1322106).

Compliance with ethics guidelines

Naila M. Al Hasan, Huilong Hou, Suchismita Sarkar, Sigurd Thienhaus, Apurva Mehta, Alfred Ludwig, and Ichiro Takeuchi declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.05.003>.

References

- [1] Otsuka K, Wayman CM, editors. Shape memory materials. Cambridge: Cambridge University Press; 1998.
- [2] Buehler WJ, Wang FE. A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering. *Ocean Eng* 1968;1(1):105–20.
- [3] Stöckel D. The shape memory effect: phenomenon, alloys, applications. In: Proceedings of the 1995 Shape Memory Alloys for Power Systems EPRI; 1995; Fremont, CA, USA; 1995. p. 1–13.
- [4] Otsuka K, Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Prog Mater Sci* 2005;50(5):511–678.
- [5] Lagoudas DC, editor. Shape memory alloys: modeling and engineering applications. Boston: Springer; 2008.
- [6] Lobo PS, Almeida J, Guerreiro L. Shape memory alloys behaviour: a review. *Procedia Eng* 2015;114:776–83.
- [7] Mohd Jani J, Leary M, Subic A, Gibson MA. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Mater Des* 2014;56:1078–113.
- [8] Zarinejad M, Liu Y. Dependence of transformation temperatures of NiTi-based shape-memory alloys on the number and concentration of valence electrons. *Adv Funct Mater* 2008;18(18):2789–94.
- [9] Frenzel J, Wiczorek A, Opahle I, Maaß B, Drautz R, Eggeler G. On the effect of alloy composition on martensite start temperatures and latent heats in Ni-Ti-based shape memory alloys. *Acta Mater* 2015;90:213–31.
- [10] Otsuka K, Ren XB. Factors affecting the ms temperature and its control in shape-memory alloys. *Mater Sci Forum* 2002;394–395:177–84.
- [11] Morgan N. Medical shape memory alloy applications—the market and its products. *Mater Sci Eng A* 2004;378(1–2):16–23.
- [12] Petrini L, Migliavacca F. Biomedical applications of shape memory alloys. *J Metall* 2011;2011:1–15.
- [13] Otsuka K, Kakeshita T. Science and technology of shape-memory alloys: new developments. *MRS Bull* 2002;27(2):91–100.
- [14] Qian S. Development of thermoelastic cooling systems [dissertation]. Maryland: University of Maryland, College Park; 2015.
- [15] Qian S, Geng Y, Wang Y, Pillsbury TE, Hada Y, Yamaguchi Y, et al. Elastocaloric effect in CuAlZn and CuAlMn shape memory alloys under compression. *Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci* 2016;374(2074):20150309.
- [16] Chluba C, Ge W, Lima de Miranda R, Strobel J, Kienle L, Quandt E, et al. Ultralow-fatigue shape memory alloy films. *Science* 2015;348(6238):1004–7.
- [17] Vasile SI, Grabowska KE, Ciesielska-Wrobel I, Ghitaiga J. Analysis of hybrid woven fabrics with shape memory alloys wires embedded. *Fibres Text East Eur* 2010;18(1):64–9.
- [18] Xue D, Xue D, Yuan R, Zhou Y, Balachandran PV, Ding X, et al. An informatics approach to transformation temperatures of NiTi-based shape memory alloys. *Acta Mater* 2017;125:532–41.
- [19] Xue D, Balachandran PV, Hogden J, Theiler J, Xue D, Lookman T. Accelerated search for materials with targeted properties by adaptive design. *Nat Commun* 2016;7(1):1–9.
- [20] Cui J, Chu YS, Famodu OO, Furuya Y, Hattrick-Simpers J, James RD, et al. Combinatorial search of thermoelastic shape-memory alloys with extremely small hysteresis width. *Nat Mater* 2006;5(4):286–90.
- [21] Zarnetta R, Takahashi R, Young ML, Savan A, Furuya Y, Thienhaus S, et al. Identification of quaternary shape memory alloys with near-zero thermal hysteresis and unprecedented functional stability. *Adv Funct Mater* 2010;20(12):1917–23.
- [22] Van der Pauw LJ. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res Rep* 1958;13(1):1–9.
- [23] Thienhaus S, Zamponi C, Rumpf H, Hattrick-Simpers J, Takeuchi I, Ludwig A. High-throughput characterization of shape memory thin films using automated temperature-dependent resistance measurements. *MRS Proc* 2006;894:197.
- [24] Mueller T, Kusne A, Ramprasad R. Machine learning in materials science: recent progress and emerging applications. *Rev Comput Chem* 2016;29:186–273.
- [25] Long CJ, Hattrick-Simpers J, Murakami M, Srivastava RC, Takeuchi I, Karen VL, et al. Rapid structural mapping of ternary metallic alloy systems using the combinatorial approach and cluster analysis. *Rev Sci Instrum* 2007;78(7):072217.
- [26] Schmidt M, Ullrich J, Wiczorek A, Frenzel J, Schütze A, Eggeler G, et al. Thermal stabilization of NiTiCuV shape memory alloys: observations during elastocaloric training. *Shape Mem Superelasticity* 2015;1(2):132–41.
- [27] Kim Y, Jo MG, Park JW, Park HK, Han HN. Elastocaloric effect in polycrystalline Ni50Ti45.3V4.7 shape memory alloy. *Scr Mater* 2018;144:48–51.
- [28] Bechtold C, Chluba C, Lima de Miranda R, Quandt E. High cyclic stability of the elastocaloric effect in sputtered TiNiCu shape memory films. *Appl Phys Lett* 2012;101(9):091903.