

*Identification des températures de
transition de phase*

Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous allons aborder la caractérisation des températures de transformation martensitique et de transition de Curie. La mise en évidence de la température de transformation martensitique et de la température de Curie permettra de qualifier notre film en tant qu'alliage aux propriétés AMF magnétique. À cet effet, des analyses de diffraction des rayons X (DRX) en température seront reportées en première partie de ce chapitre. En seconde partie, nous présenterons les résultats obtenus par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie. La résistivité des phases austénite et martensite étant différente, nous pouvons envisager une détermination de la température de transformation par la technique à 4 pointes avec correction de Van Der Pauw [78, 79]. Ces résultats seront exposés dans la troisième partie de ce chapitre. Pour finir, nous présenterons les analyses Vibrating Sample Magnetometer (VSM) en température. La sensibilité de ces outils de caractérisation permet de mettre en évidence à la fois la transition martensitique et la transition magnétique des films et donc d'apporter des éléments particulièrement fiables de validation de l'état des films.

V.1 DRX en température

Les analyses DRX du chapitre précédent ont permis de mettre en évidence la structuration des couches recuites durant 36 ks à 600 °C en phase martensite. Celle-ci est ferromagnétique et appelée arbitrairement phase *martensite périodique (c)*. Le pic caractéristique est intense, synonyme de la cristallinité de la couche. Notre appareil de mesure DRX est équipé d'une chambre pilotée en température et d'un balayage de gaz inerte N_2 . L'évolution de la structure cristalline peut donc être suivie en temps réel. Dans notre cas, nous scannons la zone angulaire comprise entre 40° et 50° et pour des températures comprises entre 25 °C et 200 °C. Les diffractogrammes obtenus sur les films d'une épaisseur de 1,5 μm non recuit et recuit pendant 36 ks à 600 °C sont reportés sur la figure V.1, respectivement en (a) et en (b). Le film non traité thermiquement diffracte à une position de 43,6° pour une température d'analyse de 25 °C. Sur la figure IV.21, le pic témoin des films élaborés à 120 W et 1 Pa se situe à 43,15°. Le film est composé d'un mélange composé majoritairement de grains de *martensite (a)* et de grains d'austénite (43,9°). Le pic à 43,6° tend à dire que la tendance est inversée pour la couche testée. Le film recuit 36 ks à 600 °C est structuré en phase *martensite périodique (c)*, on retrouve le un pic témoin sur la figure IV.29.

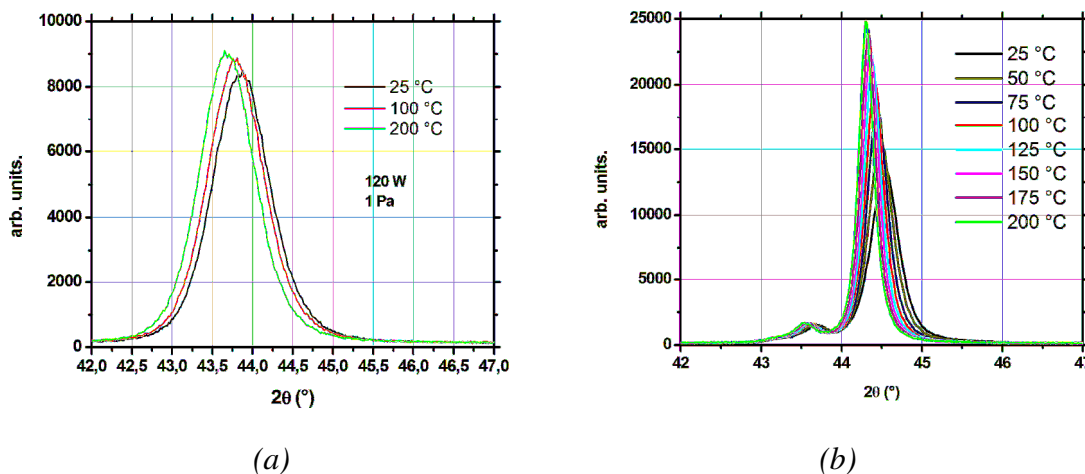


Figure V.1 : Diffractogrammes obtenus par DRX sur une couche élaborée à 120 W et 1 Pa (a) non traitée thermiquement, (b) une couche recuite pendant 36 ks à 600 °C. Les acquisitions ont été obtenues à des températures comprises entre 25 °C et 200 °C.

La position des pics de diffraction permet de calculer la distance inter-planaire entre deux plans réticulaires (chapitre II). À partir des diffractogrammes de la figure V.1, on trace

l'évolution de cette distance en fonction de la température d'expérience. Les graphiques obtenus révèlent une évolution linéaire pour le film non recuit, le coefficient de dilatation thermique α_{th} est égal à $16.10^{-6} K^{-1}$ (fig. V.2). On peut affirmer que le film non traité thermiquement ne subit pas de transition de phase dans la plage de température testée. Cette observation est en accord avec le postulat émis précédemment où l'on considère la couche structurée majoritairement en phase austénite.

Sur les films recuits 36 ks à 600 °C, on observe 2 changements de comportement à 87 °C et 152 °C. On peut alors affirmer qu'en fonction de la température, on se retrouve en présence de 3 phases différentes avec des coefficients de dilatation thermique distincts. Entre la température ambiante et 87 °C, le coefficient de dilatation thermique calculé α_{th} est égal à $33.10^{-6} K^{-1}$. Entre 87 °C et 152 °C, ce même coefficient α_{th} vaut $15.10^{-6} K^{-1}$ et au-delà de 152 °C, $\alpha_{th} = 18.10^{-6} K^{-1}$. Si on considère les températures caractéristiques mises en évidence, on peut émettre l'hypothèse que cette évolution est respectivement due aux transitions de phases de l'état martensite ferromagnétique à l'état martensite paramagnétique à 87 °C ; et de la transition de l'état martensite paramagnétique à l'état austénite paramagnétique à 152 °C. Suivant cette hypothèse, on établit que la température de Curie est de 87 °C et la température de transition martensitique voisine de 152 °C.

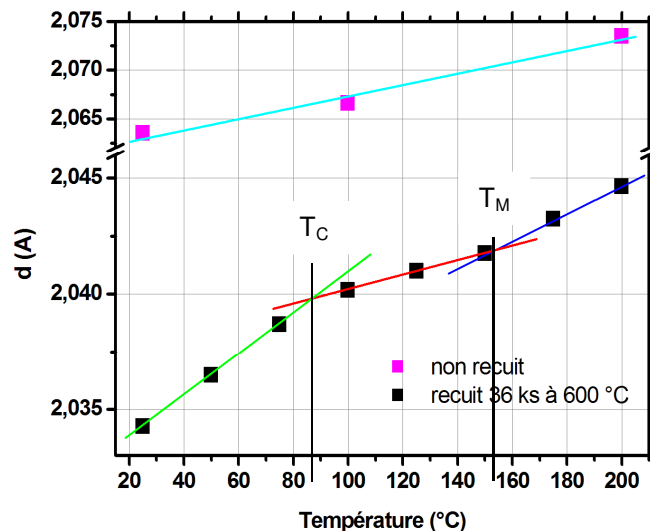


Figure V.2 : Evolution de la distance inter-planaire (Å) en fonction de la température d'analyse (°C). Les carrés roses représentent le film non recuit et les carrés noirs, le film recuit pendant 36 ks à 600 °C.

À partir de la largeur de pic à mi-hauteur, on calcule la taille de grain des cristallites. Pour ceci, on utilise l'équation de Sherrer [80] :

$$L = \frac{K \lambda}{FWHM \times \cos \theta}, \quad \text{eq. V.1}$$

L représente la taille des grains (nm), K le facteur de forme propre à l'appareillage (ici 0,9), λ la longueur d'onde de la source d'émission (nm), $FWHM$ (*Full Width at Half*) la largeur de pic à mi-hauteur (déterminée par calcul) et θ l'angle de diffraction.

Les calculs de tailles de grains L sont reportés sur la figure V.3. De façon analogue à la figure précédente, on peut mettre sensiblement en évidence trois types de comportement pour lesquels on observe des diamètres de grains différents. À température ambiante, la taille de grain calculée est de 280 nm (en accord avec la figure IV.20(b)). L'augmentation de la taille de ceux-ci est linéaire jusqu'à $87 \text{ }^\circ\text{C}$ où ils atteignent un diamètre d'environ 400 nm . Entre $87 \text{ }^\circ\text{C}$ et $152 \text{ }^\circ\text{C}$, l'augmentation de la taille de grain avec la température se stabilise. Au-delà de $152 \text{ }^\circ\text{C}$, on observe un dernier changement de comportement où les films peuvent être constitués de grains d'une taille supérieure à 600 nm . En comparaison, la taille de grain pour des films non traités thermiquement est reportée sur le graphe (triangle) et n'excède jamais la valeur de 130 nm .

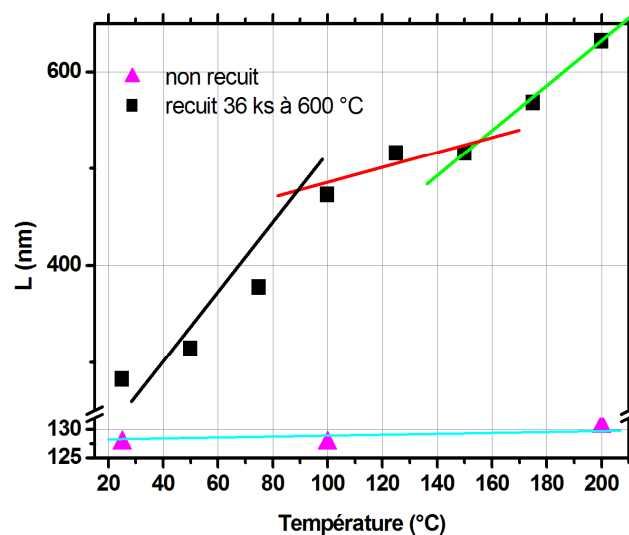


Figure V.3 : Taille de grain (nm) en fonction de la température d'expérience ($^\circ\text{C}$). Les triangles roses représentent le film non recuit et les carrés noirs, le film recuit durant 36 ks à $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ces observations tendent à confirmer l'hypothèse que le film recuit 36 ks à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ possède une température de Curie de $87 \text{ }^\circ\text{C}$ et une température de transformation martensitique de

l'ordre de 150 °C. On remarque que ces analyses ont été réalisées sur films déposés sur Si. Les couches sont donc soumises à des contraintes d'origine thermique dues au substrat. Il est usuellement reconnu que dans les matériaux AMF magnétiques, les contraintes mécaniques induisent une augmentation de la température de transformation [81]. On peut donc supposer que les températures remarquables intrinsèques aux couches sont plus faibles que celles mises en évidence lors de cette analyse, du moins pour le point de transformation martensitique.

Nous avons vu dans ce paragraphe que les analyses DRX en température permettent de proposer un modèle d'évolution de la structure d'un film recuit en fonction de la température. Les deux techniques d'analyse directe que nous allons aborder dans le paragraphe suivant vont permettre de vérifier la pertinence d'une telle proposition.

V.2 Les analyses thermiques : DSC et TGA

Les analyses thermiques différentielles nous permettent de mesurer le flux de chaleur entre un échantillon et une référence. Le film utilisé a été recuit 36 ks à 600 °C avec une puissance et une pression de respectivement 120 W et 1 Pa. Les résultats sont reportés en rouge sur la figure V.4. On observe un changement de comportement typique d'une transition de phase à 72 °C au cours de la montée en température et à 62 °C au cours de la descente. On rappelle que pour ces analyses, les films ont été libérés de leur substrat, entraînant ainsi une relaxation des contraintes. La température de transformation mise en évidence ici est inférieure à celle mesuré par DRX sur films supportés qui était de 150 °C.

On en déduit qu'à partir de l'étude sur les contraintes en fonction des paramètres d'élaboration (chapitre IV), nous sommes également capables de maîtriser la température de transformation du film.

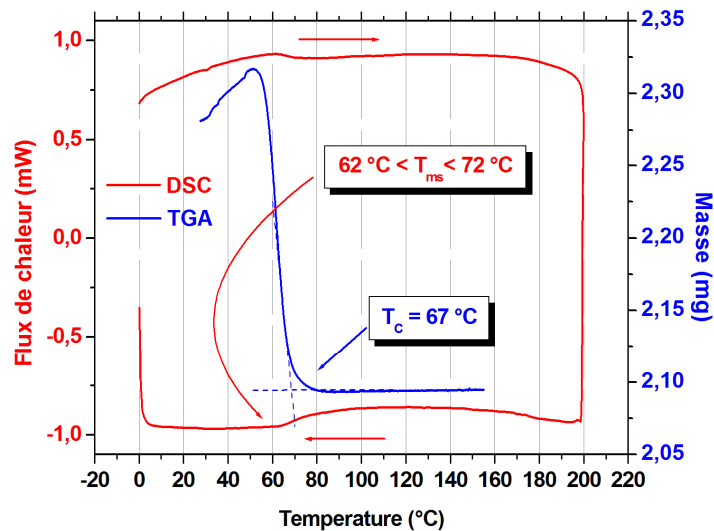


Figure V.4 : Flux thermique obtenu par analyse DSC (en rouge) et masse mesurée par analyse TGA sous champ magnétique (en bleu) en fonction de la température : film recuit durant 36 ks à 600 °C.

La température de Curie a été mise en évidence par thermogravimétrie. On mesure le poids d'une couche soumise à un champ magnétique permanent avec une balance de précision. Le champ magnétique est tel que le film applique effectivement un poids sur la balance. On augmente ensuite la température de l'expérience jusqu'à dépasser la température de Curie. On observe alors un brusque changement de poids car la couche devient paramagnétique et n'est

donc plus attirée par l'aimant permanent (fig. V.5). Sur les couches recuites durant 36 ks à 600 °C, on détermine la température de Curie à 67 °C.

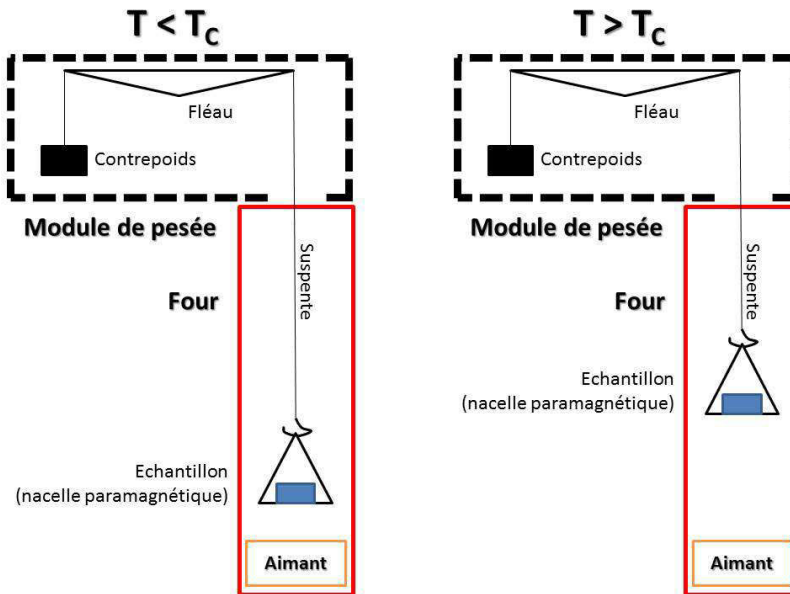


Figure V.5 : Schéma de principe de l'expérience de thermogravimétrie (TGA) sous champ magnétique.

Les hypothèses de modèle de structure pour les couches recuites de $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}$ traitées thermiquement (chapitre V.1) sont donc en accord avec ces analyses thermiques directes. On remarque que pour le film lié à son substrat (et donc soumis à une contrainte de l'ordre de 1500 MPa), la température de transformation martensitique augmente jusqu'à une valeur de 152 °C, soit une élévation de 5,7 °C pour 100 MPa en interpolation linéaire (soit 17 MPa.K⁻¹). La température de Curie n'est pas soumise à l'influence du niveau de contrainte, cependant on observe que la température diminue de 1,3 °C pour 100 MPa. Cette évolution non attendue n'est pas expliquée et demande des investigations plus poussées.

V.3 Résistivité en température avec correction de Van Der Pauw

Les phases austénite et martensite présentent des résistivités différentes. En mesurant ces dernières en fonction de la température, on peut déterminer la température de transition de phase. Les essais sur couches déposées sur Si n'ont pas été révélateurs. Le contact des pointes avec la couche est modifié lors du phénomène de renversement de macles. Il a donc été décidé de réaliser les analyses sur des films déposés sur un substrat en saphir d'épaisseur 2 mm. La rigidité imposée par le substrat permet de garder le contact entre les pointes de mesure et le film. Cependant, le système de mesure n'étant pas calibré pour ce type de substrat, il peut induire une erreur de mesure. Toutefois, le but de cette expérience étant la mise en évidence d'un changement de comportement électrique de nos couches, la pertinence des résultats a été considérée suffisante pour une telle qualification. Dans cette optique, des films sont déposés sur saphir avec une puissance de 120 W et une pression de 1 Pa. Le bi-lame saphir/film est ensuite recuit 36 ks à 600 °C. La figure V.6 présente les mesures de résistivités réalisées dans une plage de température comprise entre 285 K et 385 K. Elles mettent en évidence une transition de phase à 346 K (73 °C). Le changement de pente de la courbe lors de la montée et de la descente en température atteste du changement d'état structural du film. Ces analyses confirment l'état structural martensitique à température ambiante des films recuits 36 ks à 600 °C. La température de transformation martensitique déterminée de façon qualitative est de 73 °C, soit assez proche de celle déterminé par DSC.

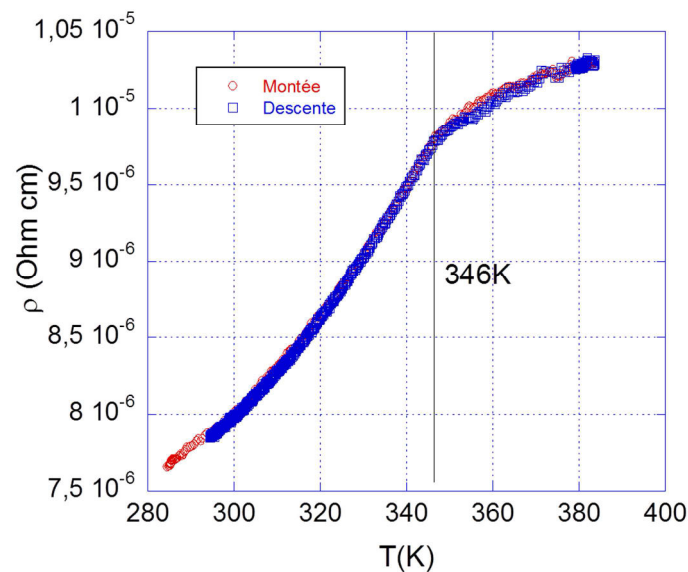


Figure V.6 : Graphe représentant la résistivité (ohm.cm) en fonction de la température (K) pour une montée et une descente, respectivement en rouge et en bleu. Film élaboré sur saphir, d'épaisseur 1,5 μm et recuit 10 h à 600 °C.

V.4 Essais magnétiques

Des mesures d'aimantation en fonction de la température ont été effectuées sur des films déposés sur saphir. Les conditions d'élaboration permettant d'obtenir un film de structure martensite dans un état ferromagnétique ont été utilisées pour pulvériser ce film. Ce dernier est déposé avec une puissance de 120 W et une pression de 1 Pa puis ensuite recuit 36 ks à 600 °C. Pour cela, les échantillons ont au préalable été virginisés afin de s'affranchir de leur histoire magnétique. Expérimentalement, on chauffe le film au-delà de sa température de Curie sous champ nul puis l'on redescend à la température de départ, toujours sous champ nul. On réalise ensuite les mesures d'aimantation sous un champ de 100 Oe, en effectuant une montée (fig. V.7 courbe du bas) et une descente en température (fig. V.7 courbe du haut). La température varie de - 263 °C à 127 °C. On observe 3 transitions magnétiques : la première vers 0 °C qui n'est pas encore attribuée, suivie de la T_M vers 75 °C et de la T_C vers 100 °C. Cette dernière est clairement identifiable grâce à la chute de l'aimantation. On n'observe qu'une petite inflexion de la courbe pour la transformation martensitique, moins énergétique d'un point de vue magnétique.

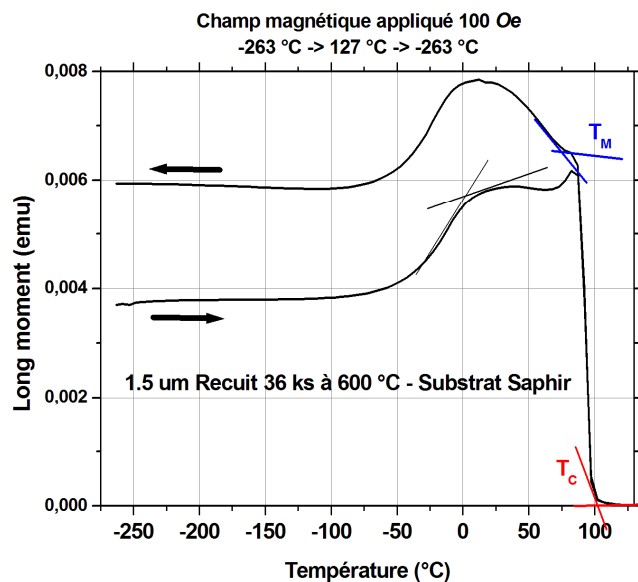


Figure V.7 : Aimantation (emu) en fonction de la température (°C) sous un champ magnétique appliqué de 100 Oe pour une couche de 1,5 μm déposée sur saphir. L'échantillon est soumis à une séquence de montée/descente en température de - 263 °C à 127 °C.

Sur la figure V.8, on reporte les résultats obtenus pour des films élaborés sur saphir, d'épaisseur $3 \mu\text{m}$ et recuits pendant 72 ks à $600 \text{ }^\circ\text{C}$. De manière analogue à l'interprétation précédente, 3 transitions magnétiques vers $-25 \text{ }^\circ\text{C}$, T_M vers $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et T_C vers $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sont clairement identifiables.

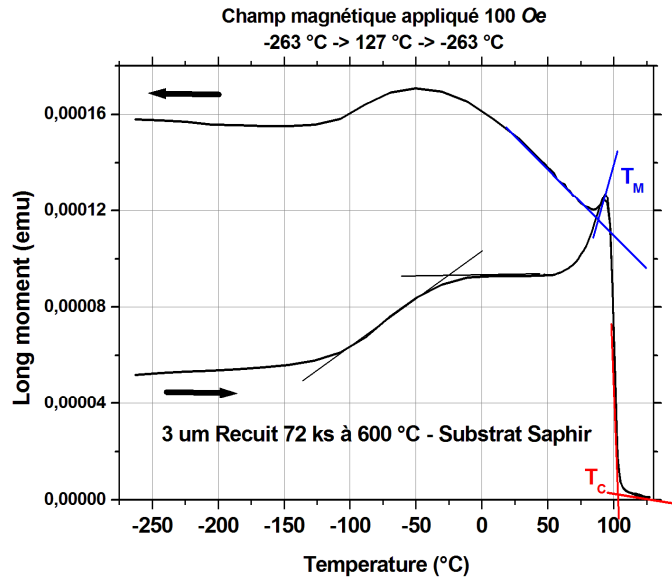


Figure V.8 : Aimantation (emu) en fonction de la température ($^\circ\text{C}$) sous un champ magnétique appliqué de 100 Oe pour une couche de $3 \mu\text{m}$ déposée sur saphir. L'échantillon est soumis à une séquence de montée/descente en température de $-263 \text{ }^\circ\text{C}$ à $127 \text{ }^\circ\text{C}$.

La température de transformation mise en évidence sur les films d'épaisseur $1,5 \mu\text{m}$ est inférieure de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ à celle du film d'épaisseur $3 \mu\text{m}$. Ce dernier, d'une épaisseur plus importante et qui a subi un recuit de plus longue durée, peut avoir un niveau de contrainte différent du film d'épaisseur $1,5 \mu\text{m}$. Ceci peut expliquer la différence de température de transformation. Ces analyses confirment que le film est dans un état martensitique ferromagnétique à la température ambiante.

En parallèle, des analyses sous plus faible champ (30 Oe) ont été réalisées sur des couches déposées et recuites sur quartz (fig. V.9). Dans ces conditions, deux transitions magnétiques sont observables à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ et $102 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondant respectivement à la température de transformation martensitique et à la température de Curie. On remarque cependant une contribution à basse température de la transition d'état magnétique non identifiée sous champ de 100 Oe .

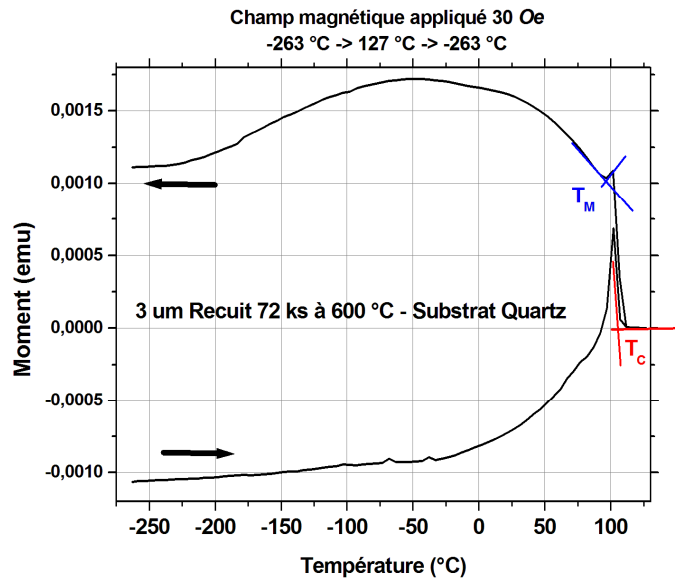


Figure V.9 : Aimantation (emu) en fonction de la température (°C) sous un champ magnétique appliqué de 30 Oe pour une couche de 3 μm déposée sur quartz. L'échantillon est soumis à une séquence de montée/descente en température de - 263 °C à 127 °C.

La température de Curie ne varie pas en fonction de l'épaisseur, de la nature du substrat ou du champ appliqué pendant l'expérience. À l'opposé, la température de transformation martensitique évolue entre 75 °C et 90 °C. Ces disparités sont provoquées par les contraintes dans le film reconnues comme influente sur la température de transformation martensitique.

Dans la perspective d'une transposition technologique, des couches de 3 μm d'épaisseur ont été déposées sur un substrat recouvert d'une électrode en Cr (épaisseur 100 nm). On présente les courbes obtenues sur la figure V.10. Contrairement aux films déposés sur saphir, on n'observe qu'une seule transition magnétique, la T_C à 80 °C. Cette couche de Ni_2MnGa présente un comportement austénitique ferromagnétique. On émet alors deux hypothèses : la sous-couche de Cr bloque le réarrangement en phase martensitique durant le recuit. Structuré majoritairement en phase austénite, le film ne présente donc pas de comportement d'AMF. On peut aussi considérer le cas où la couche de Cr induit une contrainte telle que T_M soit supérieur à T_C , le film serait toujours structuré en phase martensite en dessous de 130 °C. On retient donc que l'emploi d'un matériau de cette nature n'est pas envisageable pour la réalisation d'électrodes ou de couches d'accroche, usuellement utilisées dans la mise en œuvre de MEMS.

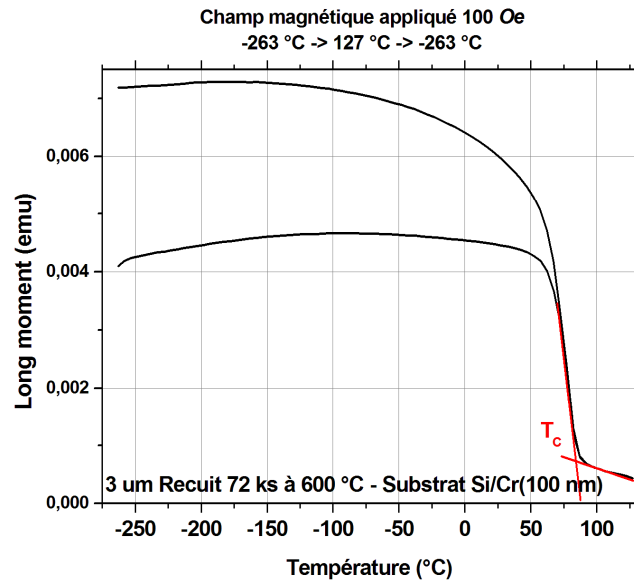


Figure V.10 : Aimantation (emu) en fonction de la température (°C) sous un champ magnétique appliqué de 100 Oe pour une couche de 3 μm déposée sur Si/Cr(100nm). L'échantillon est soumis à une séquence de montée/descente en température de - 263 °C à 127 °C.

Dans ce paragraphe essai magnétique, les températures remarquables des films déposés sur saphir et quartz ont été mises en évidence. Elles diffèrent des températures caractérisées sur substrat en silicium. On rappelle que ces températures de transformation sont déterminées sous champ magnétique, ce qui influe sur le réarrangement structural. On peut cependant affirmer que l'observation des transitions de phase confirme l'état structural martensitique des films à température ambiante, paramètre nécessaire pour la perspective de l'emploi de ces couches comme MEMS.

Conclusion

Pour conclure ce chapitre qui traite de l'étude des températures caractéristiques, on peut affirmer que les films élaborés présentent les propriétés caractéristiques des couches minces d'alliage à mémoire de forme magnétique. Dépendante de leur composition chimique, les températures mises en évidence sont inférieures à celle attendues à partir des modèles obtenus sur le matériau massif. On rappelle que le terme de concentration électronique définit la T_M théorique à 147 °C pour un alliage de composition $Ni_{55}Mn_{23}Ga_{22}$.

Ces analyses magnétiques viennent compléter les analyses structurale et thermique des paragraphes précédents. Les températures caractéristiques de nos couches se situent entre 87 °C et 100 °C. Ces températures, supérieures à la température ambiante, respectent le cahier des charges émis au début de cette étude. En parallèle, l'écart entre la température de transformation martensitique et la température de Curie permet d'envisager le couplage de leurs effets lors de la réalisation de microsystèmes et particulièrement dans le cas de micro-actionneurs mécaniques (chapitre I). On retient que les contraintes induites dans les films ont une influence notable sur les températures de transformation. À partir des résultats du chapitre IV.3, on est donc capable de piloter ces températures. Cette étude préliminaire se révèle ainsi d'un grand intérêt pour modifier les températures fonctionnelles du matériau et ainsi en permettre l'usage au sein de MEMS intégrant un actionnement par AMF magnétique.

Conclusion

Les alliages à mémoire de forme sont très intéressants pour leurs propriétés (i.e. la super-élasticité, la mémoire de formes, l'amortissement, etc...), mais aussi, pour les différentes voies d'activation possibles (par exemple la thermique, la mécanique et, pour certains, le magnétisme). Les alliages ferromagnétiques du type Ni-Mn-Ga font partie de cette classe de matériaux qualifiés de « smart materials ». Ils présentent en plus un grand intérêt pour des applications MEMS et MOEMS lorsqu'ils sont élaborés en films minces par pulvérisation radiofréquence sur différents types de substrats dont le silicium.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans ce cadre avec comme objectif principal l'élaboration de l'alliage à mémoire de forme magnétique Ni_2MnGa sous forme de couches minces exploitables au sein de microsystemes.

Pour cela, nous avons proposé, dans un premier temps, une revue de ses propriétés remarquables. Il a été rappelé que l'effet mémoire de forme est fondé sur la transition de phase d'un état structural à « haute » température vers un état structural à « basse » température. Cette transition de phase appelée transformation martensitique consiste en un déplacement d'atomes sur de très petites distances qui conduit à une déformation du réseau cristallin. Cette caractéristique lui permet de combiner de « grandes » amplitudes de cisaillement avec de « très faibles » variations de volumes. Le Ni_2MnGa est un alliage de type Heusler ferromagnétique qui a la particularité de présenter un effet de mémoire de forme activable à la fois mécaniquement, thermiquement et magnétiquement. L'anisotropie magnétocristalline de la phase martensite ferromagnétique permet une réorientation de la structure cristalline sous champ magnétique. On remarque que cette anisotropie induit une déformation dépendante de l'orientation du champ magnétique soumis (perpendiculaire ou parallèle à l'axe facile d'aimantation). Le couplage de ces 3 variantes permet d'atteindre des amplitudes de déformation de l'ordre de 10 %, jusqu'ici non accessible avec l'utilisation de « smart materials ». Les températures caractéristiques de ces alliages sont la température de transition de phase martensitique et la température de Curie. Il a été démontré que ces températures sont dépendantes de la composition chimique. Le terme de concentration électronique (e/a) directement corrélé à la composition, permet de déterminer des modèles expérimentaux des températures caractéristiques. On remarque qu'une forte concentration en nickel permet d'obtenir des températures de transformation martensitique et une température

de Curie proches de la température ambiante. Les avancées en termes d'élaboration de couches minces ont démontré la nécessité de soumettre les couches pulvérisées à des traitements thermiques afin d'obtenir un effet mémoire de forme magnétique. Les études ont été réalisées sur des substrats de type quartz (silice amorphe), alumine, poly vinyle-alcool ainsi que sur films libérés de leur substrat, capables de supporter des recuits de longue durée. Un exemple de démonstrateur simple a été reporté pour clore la fin du premier chapitre, il met en évidence un couplage des 3 effets pour obtenir un actionneur électrique.

Les techniques d'élaboration et de caractérisation ont été abordées en seconde partie de ce mémoire. Le procédé de pulvérisation cathodique a été présenté ainsi que les processus mis en jeu. Il en ressort que la pression de gaz plasmagène et la puissance de pulvérisation sont les facteurs prépondérants de cette technique d'élaboration. Les mesures de nano-indentation nous ont servi de référence tout au long de cette étude afin d'orienter nos axes de recherche. En termes de préparation, on remarque que les échantillons préparés pour le MET et pour les mesures d'aimantation ont nécessité une attention particulière, avec des adaptations spécifiques à la nature de notre échantillon (super-élastique et magnétique). La détermination des températures de transformation sur des alliages AMF magnétiques dimensionnés de la sorte a imposé la mise en place de méthodes de caractérisation propres, comme par exemple les mesures de TGA sous champ magnétique.

Les paramètres d'élaboration des couches minces ont ensuite été reportés. La cible utilisée est de composition chimique $\text{Ni}_{50\text{at}\%}\text{Mn}_{25\text{at}\%}\text{Ga}_{25\text{at}\%}$. Les interactions entre le champ magnétique de la cathode magnétron et le nickel ferromagnétique de la cible ont mis en évidence une épaisseur critique de travail e_{cible} de 2 mm. Les traitements thermiques comme les recuits d'homogénéisation ont été réalisés *in situ* et sous vide secondaire jusqu'à des températures de 600 °C. Les films ainsi réalisés ont été soumis avec succès à des tests de gravure humide (Etch Ni et Etch Cr) au sein de la centrale MIMENTO, qui nous permettent d'envisager une structuration des films. En parallèle, des libérations des couches de leur substrat ont été menées par attaque KOH, résultat renforçant le potentiel de structuration évoqué ci-avant.

La caractérisation croisée des différents résultats d'analyse nous a permis d'optimiser les paramètres d'élaboration de nos films. Dans un premier temps, les analyses de composition nous révèlent une dérive de la composition entre la cible et le film, respectivement de composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ et $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}$ (pour un film élaboré à 120 W / 1 Pa / Recuit 36 ks à 600 °C / $e = 1,5 \mu\text{m}$). Contrairement à ce que l'on pourrait attendre en regard des rendements de pulvérisation, on observe que la puissance n'a qu'une faible

influence sur la composition du film ; on la fixe alors à 120 W, compromis entre vitesse de dépôt et modification néfaste de la surface de la cible. On travaille ainsi avec une vitesse de déposition de 60 nm/min. L'étude des profils de concentration réalisés par RBS nous révèle une pollution négligeable du matériau résultant au cours des traitements thermiques. En parallèle, il a été démontré qu'aucune diffusion n'est observée à l'interface couche/substrat lors des recuits de longues durées. À partir du calcul de la concentration électronique pour un film de composition $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}$, on obtient une valeur théorique de température de transformation de 147 °C. Les films pulvérisés à des pressions de 2 Pa présentent des anomalies de comportement révélées lors de l'étude sur la microstructure. Cette dernière nous permet d'observer une augmentation significative de la rugosité rms lors des traitements thermiques supérieurs à 400 °C. Cette évolution de microstructure est à corrélérer avec les analyses MET réalisées sur ces couches, où l'on observe une transition d'une structure en aiguilles à une structure granulaire. Pour une épaisseur typique de 1,5 μm , le recuit optimal est défini à 600 °C pour une durée de 36 ks (10 heures) ; la structure colonnaire des films élaborés à cette température n'est alors plus observée. En accord avec les images MET, l'étude sur la caractérisation structurale par DRX révèle une transition de structure sur les échantillons traités thermiquement à 600 °C. Les recuits appliqués durant 36 ks permettent d'obtenir des couches totalement cristallisées en phase martensite. La caractérisation mécanique a permis d'établir des modèles d'évolution des contraintes dans le film. Un lieu particulier de contraintes nulles a été mis en évidence en fonction des paramètres de pression et de puissance de pulvérisation. À partir de ces modèles, la pression de travail optimale a été définie à 1 Pa. Les analyses magnétiques ont été reportées en fin du quatrième chapitre, les déformations induites par un champ magnétique ont été observées sur les échantillons déposés en température. Elles peuvent atteindre 350 ppm sous un champ de 10^6 A/m. Nous avons vu que la caractérisation des films joue un rôle prépondérant pour le choix des paramètres d'élaboration ; en fonction de ces derniers, les propriétés des couches ont pu être maximisées afin d'obtenir un composite $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}/\text{Si}$ aux propriétés d'AMF magnétique effectives.

La fin de cette étude s'est portée sur la détermination des températures remarquables, nécessaires pour les applications fonctionnelles des couches. L'évolution de la structure cristalline en fonction de la température d'analyse nous permet de déterminer la température de transformation martensitique et la température de Curie, respectivement à 152 °C et 87 °C. On rappelle que ces alliages sont activables mécaniquement et donc dépendants des contraintes induites par le substrat. Conformément au comportement d'AMF, les analyses réalisées sur films libérés mettent en évidence des températures inférieures à celles des films

liés à leur substrat $62\text{ }^{\circ}\text{C} < T_M < 72\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $T_C = 67\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour compléter ces analyses, les transitions de phase sous champ magnétique ont pu être observées par VSM et SQUID. Le réarrangement des grains de martensite contraints magnétiquement est défini à $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour un film supporté, et sa transition d'état magnétique à $102\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Au terme de ces travaux, nous avons défini un procédé d'élaboration de couches de Ni_2MnGa aux propriétés d'AMF magnétique. L'originalité de cette étude est l'utilisation de substrats en silicium en vue de l'intégration de ces AMF au sein de microsystèmes. En effet, nous avons vu qu'en fonction des paramètres d'élaboration, il est nécessaire de faire subir aux couches, un traitement thermique afin d'obtenir un alliage au comportement d'AMF magnétique. Les contraintes liées à ces recuits ont poussé les équipes de recherche à utiliser des substrats d'autres natures, de type alumine (qui diminue les amplitudes de déflexion), voire à utiliser la couche mince sous sa forme libérée. Contrairement à eux, nous avons affiné notre procédé afin de limiter les durées de recuit, ce qui nous permet de conserver le silicium comme substrat, facilitant ainsi la mise en œuvre vers une transposition technologique.

Au vu de cette étude, les résultats obtenus sur ces alliages sont très prometteurs. Dans la perspective d'obtenir un effet de mémoire de forme d'une amplitude supérieure aux films élaborés, il a été envisagé d'augmenter l'épaisseur des couches à $3\text{ }\mu\text{m}$. Ces travaux sont réalisés actuellement dans le cadre du projet ANR MAFHENIX, regroupant des acteurs comme Schneider Electric ou Aperam, respectivement fabricants industriels de systèmes électriques et de matériaux. Nos travaux seront donc particulièrement utiles pour une optimisation des films élaborés dans ce contexte, tant au niveau de la méthode d'élaboration et des techniques de caractérisation qu'en termes de choix des conditions optimales de dépôt/croissance et traitements destinés à maximiser leurs propriétés.

En parallèle, des études sur la modification de la composition de la couche doivent être menées. Directement liée aux températures de transition, la faculté de pouvoir moduler celle-ci permettra d'étendre les applications fonctionnelles de ces alliages. Un plan d'expérience complet s'appuyant sur la démarche et les méthodes mises au point pour nos travaux permettra alors d'explorer toutes les phases accessibles à partir de l'alliage initial et d'en identifier les configurations les meilleures pour des AMF magnétiques spécifiques aux applications visées. Restera alors à valider l'intégration effective de ces films au sein de microsystèmes et d'en valider l'efficacité sur des cas concrets, incluant l'analyse de vieillissement et de stabilité des points de fonctionnement optimisés. La mise en œuvre d'un démonstrateur à une échelle microscopique pourrait être envisagée, l'emploi de ce type de

matériaux dans des microsystemes au fonctionnement connu, comme les micro-vannes dans les milieux fluidiques, permettrait d'atteindre des débits et des vitesses d'actionnement jusqu'ici non atteints.

Bibliographie

- [1] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, *et al.*, "Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase", *Applied Physics Letters*, vol. 80, p. 10, 2002.
- [2] E. Patoor et M. Berveiller, "Technologie des alliages à mémoire de forme, comportement mécanique et mise en oeuvre", *Traité des nouvelles technologies, série Matériaux*, Hermes, p. 1994.
- [3] F. Heusler, "Über magnetische Manganlegierungen", *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, vol. 5, p. 219, 1903.
- [4] R. G. Gilbertson, "Muscle Wires Project Book", *Mondotronics*, p. 2-1/2-8, 1994.
- [5] E. Patoor, D. C. Lagoudas, P. B. Entchev, *et al.*, "Shape memory alloys, Part I: General properties and modeling of single crystals", *Mechanics of Materials*, vol. 38, p. 391-429, 2006.
- [6] D. C. Lagoudas, P. B. Entchev, P. Popov, *et al.*, "Shape memory alloys, Part II: Modeling of polycrystals", *Mechanics of Materials*, vol. 38, p. 430-462, 2006.
- [7] G. Guénil, "Alliages à mémoire de forme", *Techniques de l'Ingénieur*, vol. 10, p. 1-11, 1986.
- [8] R. Gotthard et T. Lehnert, "Alliages à mémoire de forme", *Traité des matériaux n°19 : Matériaux émergents*, p. 81-105, 2001.
- [9] A. J. Bradley et J. W. Rodgers, "The Crystal Structure of the Heusler Alloys", *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 144, p. 340, 1934.
- [10] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, *et al.*, "Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa", *Philosophical Magazine*, vol. 49, p. 295-310, 1984.

- [11] V. V. Martynov et V. V. Kokorin, "The crystal structure of thermally- and stress-induced Martensites in Ni₂MnGa single crystals", *Journal of Physique III*, vol. 2, p. 739-749, 1992.
- [12] V. V. Kokorin et M. Wuttig, "Magnetostriction in ferromagnetic shape memory alloys", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 234, p. 25-30, 2001.
- [13] M. A. Marioni, R. C. O'Handley, S. M. Allen, *et al.*, "The ferromagnetic shape-memory effect in Ni–Mn–Ga", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 290-291, p. 35-41, 2005.
- [14] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, *et al.*, "Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals", *Applied Physics Letters*, vol. 69, p. 13, 1996.
- [15] Y. J. Tang, V. C. Solomon, D. J. Smith, *et al.*, "Magnetocaloric effect in NiMnGa particles produced by spark erosion", *Journal of Applied physics*, vol. 97, p. 10M309-10M309-3, 2005.
- [16] A. N. Vasil'ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, *et al.*, "Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga", *Physical Review B*, vol. 59, p. 1113-1120, 1999.
- [17] C. Jiang, G. Feng, S. Gong, *et al.*, "Effect of Ni excess on phase transformation temperatures of NiMnGa alloys", *Materials Science and Engineering A*, vol. 342, p. 231-235, 2003.
- [18] V. Chernenko, M. Kohl, S. Doyle, *et al.*, "Texture and transformation characteristics of Ni–Mn–Ga films deposited on alumina", *Scripta Materialia*, vol. 54, p. 1287-1291, 2006.
- [19] V. A. Chernenko, M. Ohtsuka, M. Kohl, *et al.*, "Transformation behavior of Ni-Mn-Ga thin films", *Smart Materials and Structure*, vol. 14, p. 12, 2005.
- [20] S. K. Wu, K. H. Tseng et J. Y. Wang, "Crystallization behavior of r.f.-sputtered near stoichiometric Ni₂MnGa thin films", *Thin Solid Films*, vol. 408, p. 316-320, 2002.