

Généralités sur les alliages à mémoire de forme

Après avoir défini le terme d'alliage à mémoire de forme et la transformation martensitique qui en est caractéristique, une brève description des températures de transformation et de l'effet mémoire de forme sera proposée.

I.1.1 Définition d'un alliage à mémoire de forme

Les alliages à mémoire de forme présentent la propriété singulière de pouvoir mémoriser une forme déterminée préalablement. Un tel matériau pourra, après avoir subi une déformation à « froid » apparemment plastique de quelques pour cents, récupérer intégralement une forme de référence à haute température par simple chauffage au-dessus d'une température seuil.

Ce phénomène a été découvert par hasard en 1938 par des chercheurs américains qui travaillaient sur des alliages or-cadmium [4]. Cet effet mémoire de forme est longtemps resté une curiosité de laboratoire ; ce n'est qu'en 1963 que les recherches reprennent et que des applications industrielles et médicales apparaissent. Il existe actuellement trois types d'alliage à mémoire de forme industriels : les alliages à base de Ni-Ti, les alliages à base de Cu-Zn-Al et les alliages à base de Cu-Al-Ni.

L'effet mémoire de forme repose sur l'existence d'une transformation de phase renversable de type martensitique thermoélastique entre un état structural à une température dite haute appelée austénite et un état structural à une température dite basse appelée martensite. En 2006, E. Patoor reporte un état sur les avancées des différents modèles explicitant le comportement des alliages à mémoire de forme [5, 6].

I.1.2 La transformation martensitique

Historiquement, le terme de transformation martensitique décrit la transformation de l'austénite des aciers (alliage fer-carbone) en martensite lors d'une trempe. Par extension, ce terme a été généralisé pour un grand nombre d'alliages dont les transformations de phase possèdent certaines caractéristiques typiques de la transformation des aciers.

Guenin (1986) [7] en donne la définition suivante : une transformation structurale displacive du premier ordre présentant une déformation du réseau cristallographique homogène, principalement constituée par un cisaillement.

Le terme de transformation displacive signifie que les déplacements relatifs des atomes sont faibles (de l'ordre du dixième d'une distance interatomique).

Lors d'une transformation martensitique, la maille élémentaire change donc de forme : la microstructure de la martensite est conditionnée par ce changement de forme et par une différence de volume qui existe entre elle et la phase austénitique. Il s'ensuit des contraintes internes lors de l'apparition de domaines martensitiques au sein de l'austénite. Elles peuvent être relaxées en partie par l'organisation de plusieurs domaines de martensite formant un groupement auto-accommodé afin de minimiser la déformation globale induite. Ces domaines appelés « variantes » correspondent à des cisaillements équivalents du point de vue de la direction cristallographique mais orientés dans différentes directions. En l'absence de contraintes externes, ces variantes sont équiprobables et la distribution des groupements auto-accommodés permet au matériau transformé de conserver sa forme initiale. La formation de la martensite ne peut entraîner alors que des déformations élastiques donc réversibles. À température constante, dans le domaine biphasé, les interfaces martensite-austénite sont immobiles ; une modification de la température dans un sens ou dans l'autre fait déplacer ces interfaces au profit de l'une ou l'autre structure. Les interfaces peuvent aussi se mouvoir sous l'action d'une contrainte. Un objet peut donc être déformé non pas par glissement (mécanisme usuel de la déformation plastique) mais au moyen de la croissance et de la disparition des variantes de martensite.

Les caractéristiques principales de la transformation martensitique sont donc :

- un mouvement collectif d'atomes sur de très petites distances qui conduit à une déformation du réseau cristallin ;
- une faible variation de volume ($< 100 \text{ ppm}$) mais un cisaillement de la structure dans une direction déterminée ;
- une croissance des cristaux de martensite en plaquettes pour minimiser l'énergie à l'interface.

I.1.3 Les températures de transformation

La transformation martensitique est caractérisée par quatre températures (fig. I.1) :

- M_s : température au-dessous de laquelle la martensite apparaît (« martensite start »)
- M_f : température au-dessous de laquelle tout l'échantillon est transformé en martensite (« martensite finish »)
- A_s : température au-dessus de laquelle l'austénite apparaît (« austenite start »)
- A_f : température au-dessus de laquelle tout l'échantillon est transformé en austénite (« austenite finish »)

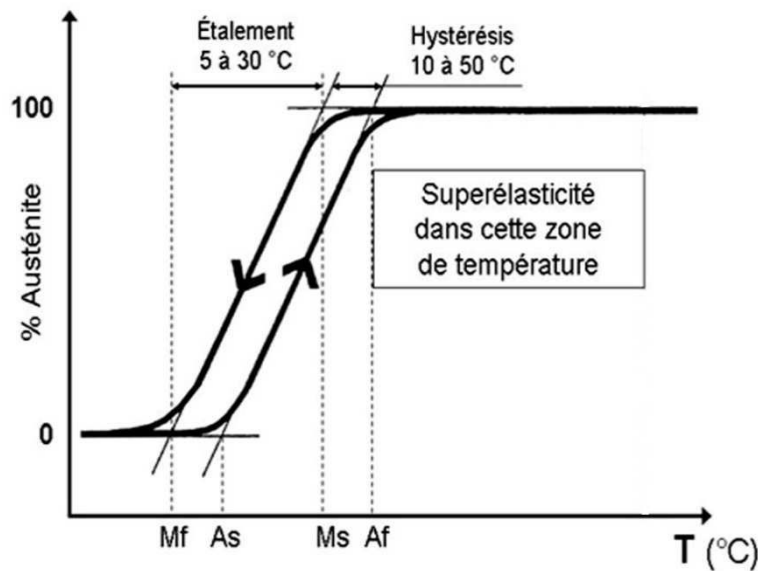


Figure I.1 : Les températures de transformation martensitique [8].

La transformation débute au refroidissement à la température M_s . Cette transformation est complète à la température M_f . Entre ces deux températures, il y a coexistence des deux phases (caractéristique d'une transformation du 1^{er} ordre [8]). Si le refroidissement est interrompu, le matériau n'évolue plus dans la plupart des cas. On montre ainsi que la transformation est théoriquement indépendante du temps. Au retour, à température croissante, la transformation inverse débute à la température A_s et se termine à A_f qui est plus élevée que M_s . Si l'on trace la fraction volumique de matériau transformé en fonction de la température, on observe une fonction « hystérésis », due à la présence d'une énergie irréversible correspondant à une dissipation d'énergie mécanique transformée en chaleur.

Ces températures de transformation sont très sensibles à la composition chimique de l'alliage ainsi qu'à son histoire thermomécanique.

I.1.4 L'effet mémoire de forme

L'effet « mémoire de forme simple sens » traduit le recouvrement de forme d'un objet au chauffage après déformation en phase dite basse température.

Un matériau initialement austénitique possède une forme donnée. Refroidi à une température inférieure à M_f , il devient totalement martensitique et sa forme macroscopique reste inchangée. Si on lui applique une contrainte suffisante à l'état martensitique, il prend une autre forme en privilégiant les variantes de martensite dont la déformation associée réalise le changement de forme, au détriment des autres. Il conserve cette forme basse température après cessation de l'application de la contrainte puisque la martensite est stable à cette température. Si l'alliage est réchauffé au-dessus de A_f , on assiste à un retour à l'état austénitique et le matériau reprend sa forme initiale (toutes les variantes redonnent la même austénite) (fig. I.2).

Dans un échantillon poly-cristallin, vient s'ajouter le problème de la compatibilité entre les déformations des différents grains qui limitent le pourcentage de déformation « plastique » au-delà duquel on ne peut plus retrouver la forme initiale ; ce pourcentage est de l'ordre de 8 % pour les alliages de Ni-Ti et supérieur à 10 % pour les alliages Ni-Mn-Ga.

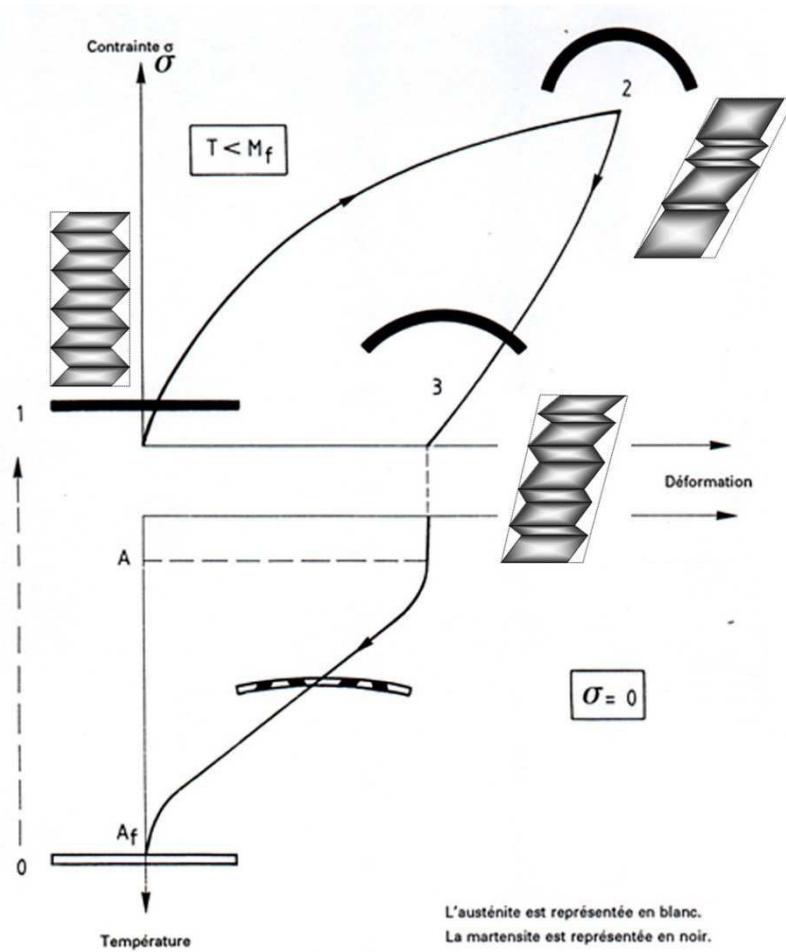


Figure I.2 : Effet mémoire de forme des AMF (Norme AFNOR.- Alliages à mémoire de forme : Vocabulaire et mesures. (Indice de classement : A 51-080.), Avril 1991).

Pour qu'un matériau présente un effet de mémoire de forme efficace, il faut que la transformation soit, d'une part réversible et d'autre part, que les effets d'hystérésis et d'étalement ($M_s - M_f$) ne soient pas trop importants ($< 50 \text{ }^\circ\text{C}$).

I.2 Les alliages à mémoire de forme ferromagnétiques Ni_2MnGa

Après une brève description de l'effet mémoire de forme conventionnel et les termes qui sont usuellement employés, nous allons aborder les propriétés caractéristiques des alliages de Ni_2MnGa et faire un état des avancées des différents processus mis en jeu dans ces alliages à l'état massif et à l'état de couches minces.

I.2.1 Les alliages à mémoire de forme Ni_2MnGa à l'état massif

Dans les alliages à mémoire de forme conventionnels paramagnétiques, la transformation martensitique est provoquée par des contraintes d'origine thermique ou mécanique. De manière analogue, cette transformation est observée dans les alliages à mémoire de forme ferromagnétiques, pour lesquels, elle n'est pas seulement initiée par des contraintes thermiques ou mécaniques mais aussi par l'action d'un champ magnétique. Ces alliages ferromagnétiques sont typiquement des alliages d'Heusler (X_2YZ) où X et Y sont des métaux de transitions et Z un élément de la colonne III, IV ou V (fig. I.3) qui cristallisent selon une structure $L2_1$ (4 réseaux cubiques face centrée imbriqués) [9].

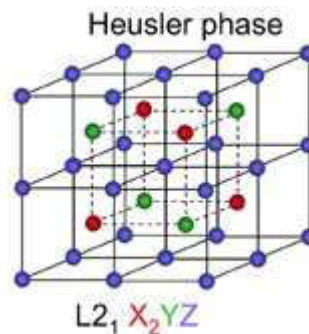


Figure I.3 : Structure d'un alliage d'Heusler X_2YZ , 4 réseaux cubiques face centrée imbriqués.

À l'heure actuelle, le meilleur exemple d'AMF ferromagnétique est le Ni_2MnGa (de température de Curie $T_C \sim 103 \text{ }^\circ\text{C}$) qui peut atteindre des déformations de l'ordre de 10 % [1]. Du point de vue de la cristallographie, le composé stœchiométrique à haute température (austénite) cristallise selon un structure cubique de paramètre de maille $a = 5.825 \text{ \AA}$ [10]

(fig. I.4). En dessous de la température de transformation martensitique ($T_M \sim -71\text{ °C}$), la phase à basse température (martensite) cristallise selon une structure quadratique de paramètres de maille $a = 5.92\text{ Å}$ et $c = 5.57\text{ Å}$ [11] (fig. I.5).

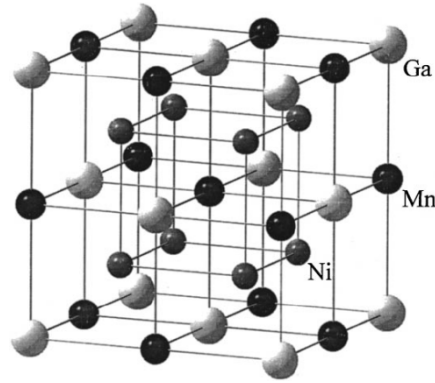


Figure I.4 : Structure cubique Heusler L_{21} , considérée comme un réseau de Mn et Ga de structure NaCl et d'atomes de Ni en position tétraédrique [10].

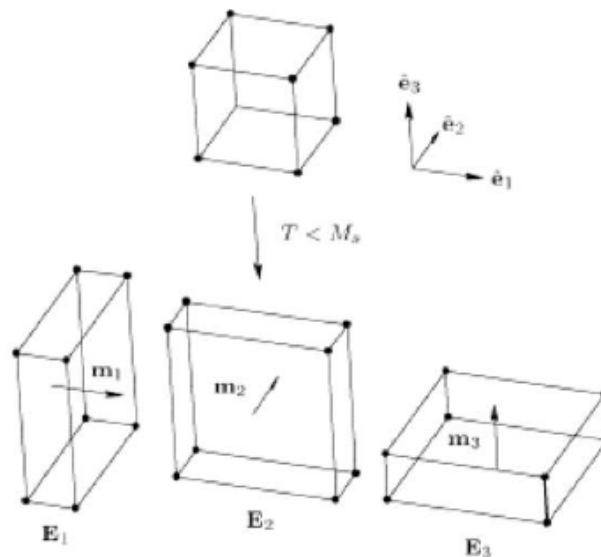


Figure I.5 : Les différentes structures quadratiques à basse température ($T < T_M$) de la phase cubique Heusler [10].

La capacité de déformation induite par champ magnétique du Ni_2MnGa [12] en fait un candidat intéressant pour la réalisation d'actionneurs. Cependant, l'emploi de ce matériau dans des systèmes actuels fonctionnant à température ambiante n'est pas viable à cause de sa température de transformation martensitique très basse (-71 °C). Toutefois, il a été remarqué que des films minces de cet alliage permettent de relever cette température de manière remarquable ($> 25\text{ °C}$).

I.2.2 Les alliages à mémoire de forme Ni_2MnGa en couches minces

Des études récentes de M. A. Marioni et son équipe [13] mettent en évidence le cycle d'hystérésis de l'AMF à partir de l'évolution de diffractogrammes de rayons X (DRX) et de mesures de magnétisation en fonction de la température. Le composé étudié est $Ni_{0.5}Mn_{0.285}Ga_{0.215}$ dont les températures caractéristiques sont pour T_M de 30 °C et pour T_C , 90 °C. Sur les clichés de diffraction des rayons X, on observe au cours du refroidissement, une diminution de symétrie de la phase cubique, caractérisée par le dédoublement des pics (224) et (400) à $T = 30$ °C. Lors du chauffage, le phénomène inverse est obtenu à $T = 35$ °C (fig. I.6). Cette hystérésis s'observe de manière analogue sur les courbes d'aimantation. Ces dernières mettent en évidence une diminution de l'aimantation dans le domaine ferromagnétique, caractéristique d'une évolution de l'anisotropie magnétocristalline et donc de la structure cristallographique en présence (fig. I.7). À ceci, on peut ajouter qu'à environ 90 °C, l'énergie d'agitation thermique étant supérieure à l'énergie d'interaction magnétique du composé, on se retrouve alors avec une aimantation nulle caractéristique d'un système paramagnétique.

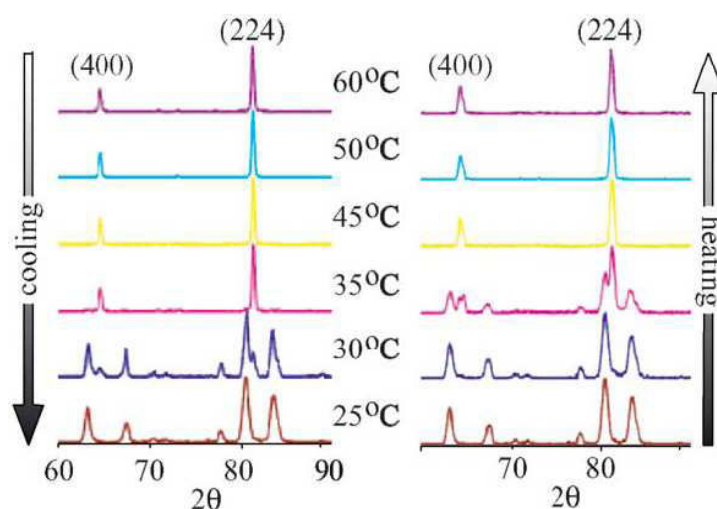


Figure I.6 : Diffractogrammes de RX de poudre de $Ni_{0.5}Mn_{0.285}Ga_{0.215}$ à différentes températures. On observe un dédoublement des pics (224) et (400) caractéristique de la transformation martensitique au cours du refroidissement [13].

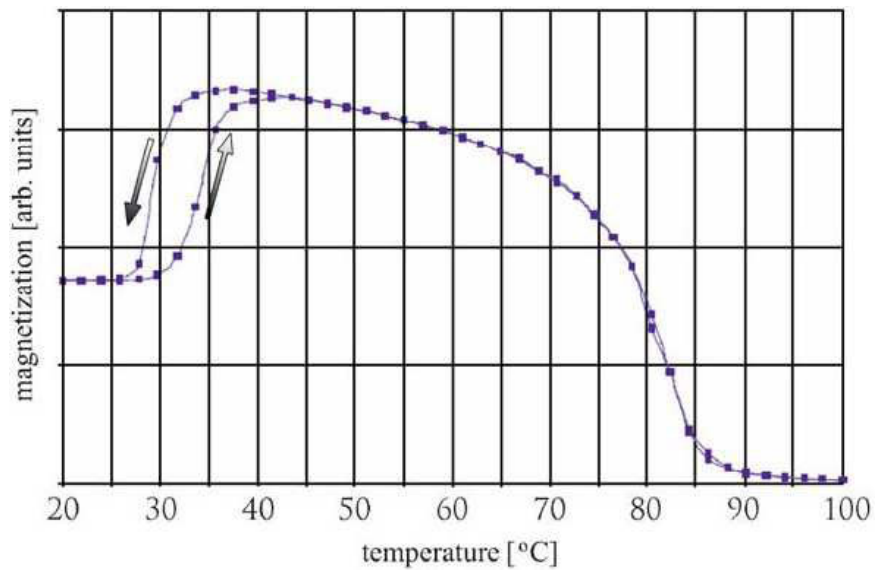


Figure I.7 : Magnétisation en fonction de la température mesurée dans un VSM pour un champ appliqué de 100 Oersted (Oe) [13].

Cette augmentation de l'anisotropie magnétocristalline peut être expliquée à partir du mécanisme de transformation martensitique (fig. I.8). La phase austénite de symétrie cubique possède plusieurs axes de symétrie équivalents et donc plusieurs axes d'aimantation facile (ou direction de magnétisation privilégiée). À la température de transformation, il y a compression de la structure qui induit une perte de symétrie. Les moments magnétiques s'orientent alors suivant le seul axe d'aimantation facile restant qui correspond à l'axe cristallographique de plus petite longueur, ce qui se traduit par une augmentation notable de l'anisotropie magnétocristalline. Celle-ci peut être minimisée en appliquant un champ magnétique perpendiculaire à l'axe d'aimantation facile afin de rétablir le maximum de symétrie dans la structure. Dans le cas de Ni_2MnGa , on observe dans la phase austénite (fig. I.8(a)) une symétrie par rapport au plan (202) que l'on ne retrouve pas dans la phase martensite (fig. I.8(b)). Dans le cas où les atomes se déplacent selon la direction martensitique [13], le réseau obtenu est symétrique par rapport au plan (202), alors considéré comme le plan d'habitat (plan invariant, fig. I.8(c)). Ainsi, les structures de part et d'autre de ce plan sont quadratiques et identiques. Ces mouvements atomiques peuvent être déclenchés par l'action d'un champ magnétique. En effet, l'orientation des moments magnétiques se fait suivant l'axe c (le plus court) en l'absence de champ magnétique. Cependant, lors de l'application d'un champ de direction a , les moments magnétiques tournent pour s'aligner selon le champ (fig. I.8(c)), ce qui induit la création d'une contrainte orientée selon l'axe c (fig. I.8(d)).

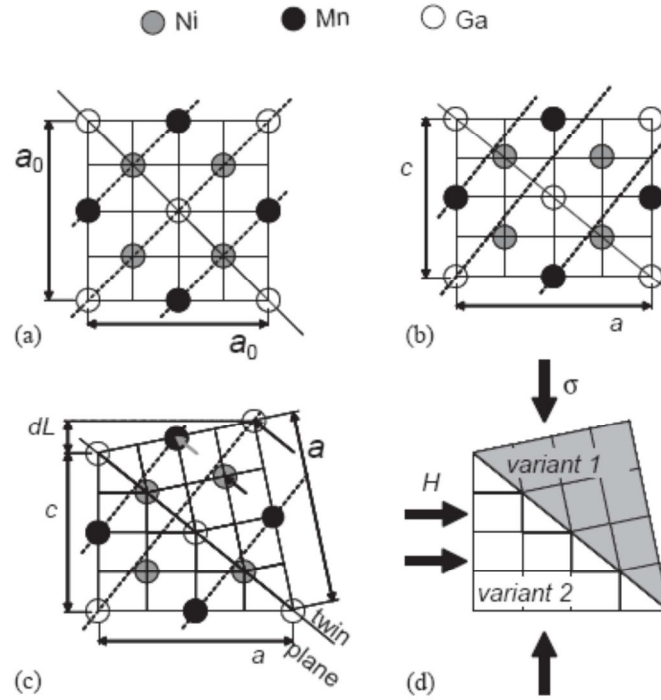


Figure I.8 : Mécanisme de la transformation martensitique dans l'alliage Ni_2MnGa ; (a) phase austénite, (b) phase martensite, (c) réseau symétrique martensitique et (d) application d'un champ magnétique [13].

À partir de ce modèle, on peut schématiser le mécanisme de changement de forme de Ni_2MnGa comme suit. Dans la figure I.9, le schéma de gauche représente la phase martensite de très forte anisotropie magnétocristalline où l'on peut observer des macles de martensite. En soumettant le matériau à un champ magnétique, les mouvements atomiques tendent à minimiser cette anisotropie en augmentant la symétrie de la couche. Ce mécanisme de mouvement atomique permet ainsi d'observer à l'échelle macroscopique un changement de forme du matériau.

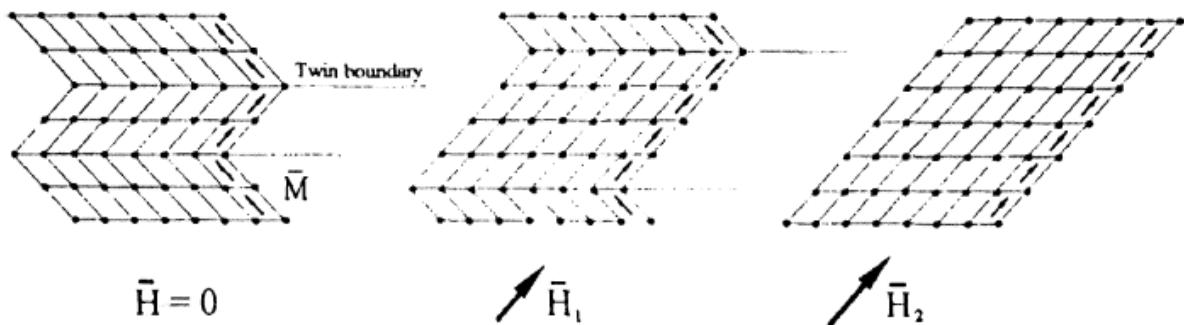


Figure I.9 : Schéma représentant un AMF ferromagnétique soumis à différents champs magnétiques avec $H_2 > H_1$ [10].

Nous venons de voir que le mécanisme de changement de forme des AMF magnétiques combine deux contributions : l'une thermique, qui correspond à un changement de structure cristallographique et l'autre magnétique faisant intervenir les macles de structure martensite. Le couplage de ces deux facteurs permet d'obtenir des déformations importantes ($> 10\%$). On peut aisément le mettre en évidence en effectuant deux types de mesures de déformation : l'une, sans champ magnétique appliqué et l'autre, en présence d'un champ [14]. Sur la figure suivante (fig. I.10), l'amplitude de la déformation est beaucoup plus importante en présence du champ magnétique de 10 kOe ; à la température de transition, l'austénite se transforme en martensite qui se relaxe grâce au champ magnétique (alignement des macles). On obtient alors une déformation 7 fois plus importante qu'en l'absence de champ magnétique.

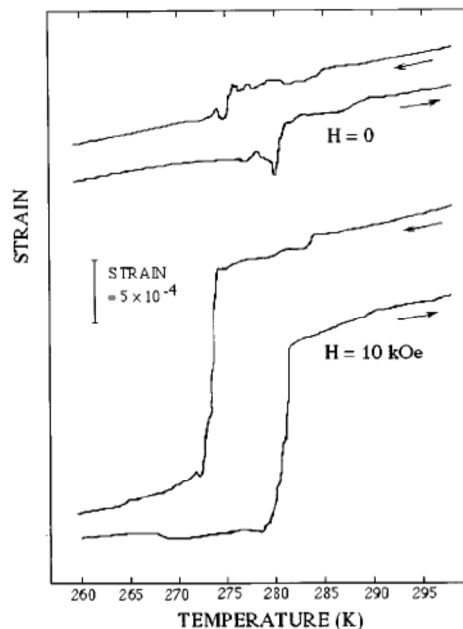


Figure I.10 : Courbe de déformation en fonction de la température, dans un champ magnétique nul et dans un champ magnétique de 10 kOe. Les valeurs de déformation à la température de transformation sont : $\Delta l/l_{H=0} = 2.10^{-4}$ et $\Delta l/l_{H=10} = 1,45.10^{-3}$ [14].

Pour confirmer le modèle de fonctionnement des alliages AMF magnétiques proposé ci-dessus, on peut se reporter à des mesures de déformation en fonction de la direction du champ appliqué (fig. I.11). On retrouve alors une direction privilégiée où la déformation est importante ($> 15.10^{-4}$) à cause du mouvement des plans invariants, et des directions non privilégiées qui provoquent des déformations dont l'origine se trouve dans les effets de magnétostriction ($< 5.10^{-4}$).

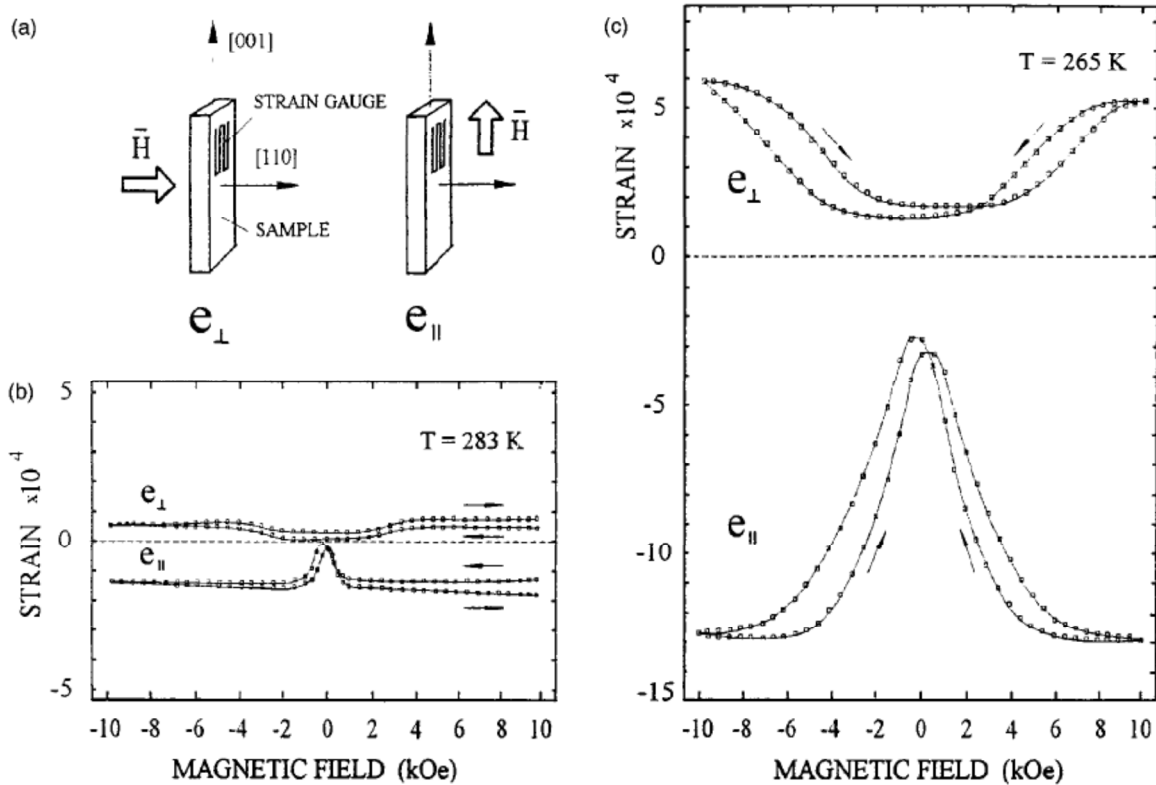


Figure I.11 : (a) Orientation relative du monocristal, du champ magnétique et de l'appareil de mesure de déformation.
 (b) Courbes de déformation en fonction des champs appliqués à $T = 283 \text{ K}$, le monocristal est dans la phase austénite. La déformation résultante est uniquement due à la magnétostriction du matériau. $\Delta l/l_{[110]-[001]} = 2 \cdot 10^{-4}$.
 (c) Courbes de déformation en fonction des champs appliqués à $T = 265 \text{ K}$, le monocristal est dans la phase martensite. La déformation correspondant au champ $e_{//}$ est due à un mouvement des plans de martensite, cette direction de champs magnétiques provoque une grande déformation. $\Delta l/l_{[110]-[001]} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ [14].

On observe aisément cette différence sur la figure I.11. De plus, en comparant les valeurs de $\Delta l/l_{[110]-[001]}$ pour $T > T_M$ et $T < T_M$, on retrouve encore des divergences de valeurs de déformations. Dans ce cas, c'est directement la nature cristallographique de la phase martensite qui en est la cause.

Lors de la fabrication de ces alliages par pulvérisation cathodique, on a pu observer une déviation de la stœchiométrie entre la cible et le film déposé, la tendance générale étant un enrichissement en Ni et un appauvrissement en Mn et Ga. Il a été reconnu que cette légère déviation de la composition permet de faire augmenter la température de transformation martensitique T_M de manière significative [15]. Nous allons aborder cette particularité dans le paragraphe suivant.

I.2.3 Influence de la variation de la stœchiométrie dans les films minces de NiMnGa

Les alliages d'Heusler de type Ni_2MnGa sont des alliages dont les propriétés d'AMF magnétique sont particulièrement intenses dans leur état ferromagnétique. Cela implique que la température de transition martensitique soit inférieure à la température de Curie T_C . Des études ont montré que le changement de stœchiométrie permet de s'approcher de ces températures caractéristiques [16]. À partir des considérations abordées auparavant, il est possible de déterminer T_M et T_C à partir des mesures de susceptibilité magnétique (fig. I.12(a)). Les courbes obtenues permettent ainsi de tracer l'évolution de ces températures en fonction de la quantité de Ni en excès par rapport au composé stœchiométrique (fig. I.12(b)).

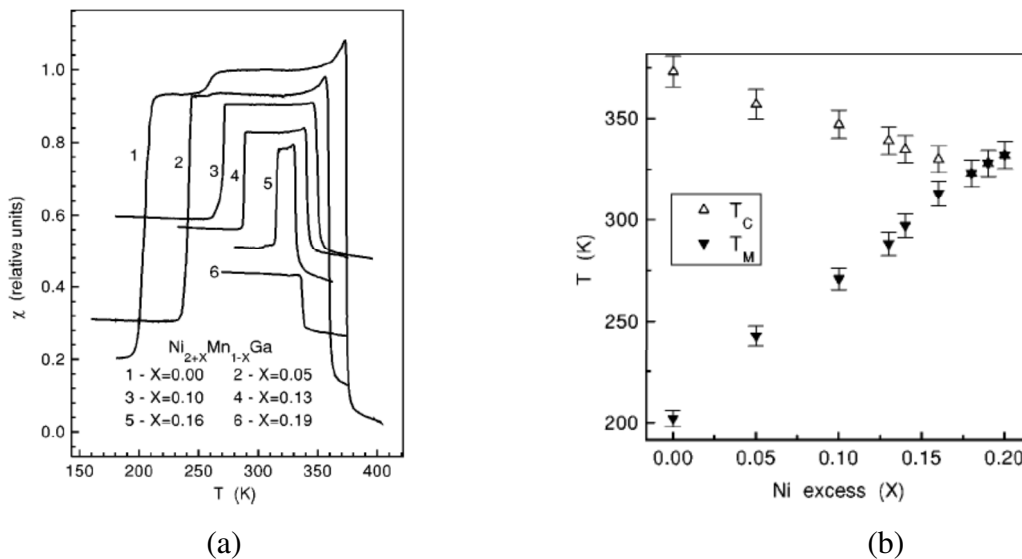


Figure I.12 : (a) Susceptibilité magnétique sous faible champ magnétique (10 Oe) en fonction de la température pour les alliages de $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$.
 (b) Évolution des températures de transformation martensitique et de Curie en fonction de la sur-stœchiométrie en Ni (x) obtenues à partir de (a) pour l'alliage de $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ [16].

On observe que la substitution de Ni dans cet AMF permet d'augmenter la température de transformation martensitique et de diminuer la température de Curie. Cette évolution est très intéressante car elle permettrait de coupler les déformations induites de manière thermique et magnétique et d'obtenir ainsi des déformations du matériau maximales.

Phénoménologiquement, l'augmentation de T_M avec la substitution de Ni est reliée à la diminution du volume de la maille et à l'augmentation de la concentration électronique (tab. I.1) [17]. Sur la figure I.13, on remarque que l'augmentation des températures de transformation est la plus importante dans le cas où le Ni se substitue au Ga. En corrélation avec les données du Tableau I.1, on note une diminution du volume de maille et une augmentation de la concentration électronique (2,75 %). Dans les cas où le Ni se substitue au Mn ou à Mn et Ga, le volume de maille augmente mais l'augmentation de la concentration électronique est conservée (2 % et 1,97 %).

En parallèle, on observe au niveau des structures cristallographiques en présence (tab. I.1) que la substitution du Ni (par le Ga et/ou le Mn) entraîne des conséquences différentes selon le site de substitution. Dans le cas de $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$, on est en présence de la phase austénite pour $x = 0,1$; lorsque x augmente, on retrouve un mélange d'austénite et de martensite ; puis pour $x = 4,5$, l'alliage présente une structure martensite. Lorsque Mn et Ga sont remplacés par Ni ($Ni_{50+x}Mn_{25-0.5x}Ga_{25-0.5x}$), on retrouve une évolution analogue à la précédente où la phase martensite prédomine pour $x = 4,5$. Le cas le plus intéressant est observé lorsque Ni se substitue à Ga, $Ni_{50+x}Mn_{25}Ga_{25-x}$, pour $x = 2$, on est en présence d'un mélange de phase austénite et martensite à prédominance martensitique (déterminé à partir du volume moyen des mailles) ; ensuite, pour des x supérieurs, on retrouve la seule phase martensite. Cette dernière permet d'atteindre des températures de transformation supérieures à 200 °C, ce qui respecte donc le cahier des charges imposé pour une application en tant que micro-actionneur.

Compositions	Crystal phase ^a	Lattice parameters		Unit-cell volume (Å ³)	Electronic concentration (<i>e/a</i>)
		<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)		
<i>Ni substitution for Mn</i>					
$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$	A	5.828		197.9	7.50
$Ni_{51}Mn_{24}Ga_{25}$	A	5.825		197.6	7.53
$Ni_{52}Mn_{23}Ga_{25}$	A+M	5.816		196.7	7.56
$Ni_{53}Mn_{22}Ga_{25}$	A+M	5.815		196.6	7.59
$Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$	M	7.774	6.502	394.0	7.62
$Ni_{55}Mn_{20}Ga_{25}$	M	7.752	6.550	394.0	7.65
<i>Ni substitution for Ga</i>					
$Ni_{52}Mn_{25}Ga_{23}$	A+M	7.826	6.483	397.1	7.64
$Ni_{53}Mn_{25}Ga_{22}$	M	7.753	6.598	396.6	7.71
$Ni_{54}Mn_{25}Ga_{21}$	M	7.671	6.689	393.6	7.78
$Ni_{55}Mn_{25}Ga_{20}$	M	7.610	6.771	392.1	7.85
<i>Ni substitution for both Mn and Ga</i>					
$Ni_{52}Mn_{24}Ga_{24}$	A+M	5.829		198.0	7.60
$Ni_{53}Mn_{23.5}Ga_{23.5}$	A+M	7.794	6.541	397.3	7.65
$Ni_{54}Mn_{23}Ga_{23}$	M	7.742	6.590	395.0	7.70
$Ni_{55}Mn_{22.5}Ga_{22.5}$	M	7.707	6.642	394.5	7.75

Tableau I.1 : Influence de la substitution du nickel sur la structure cristallographique et la concentration électronique. A représente l'austénite et M représente la martensite [17].

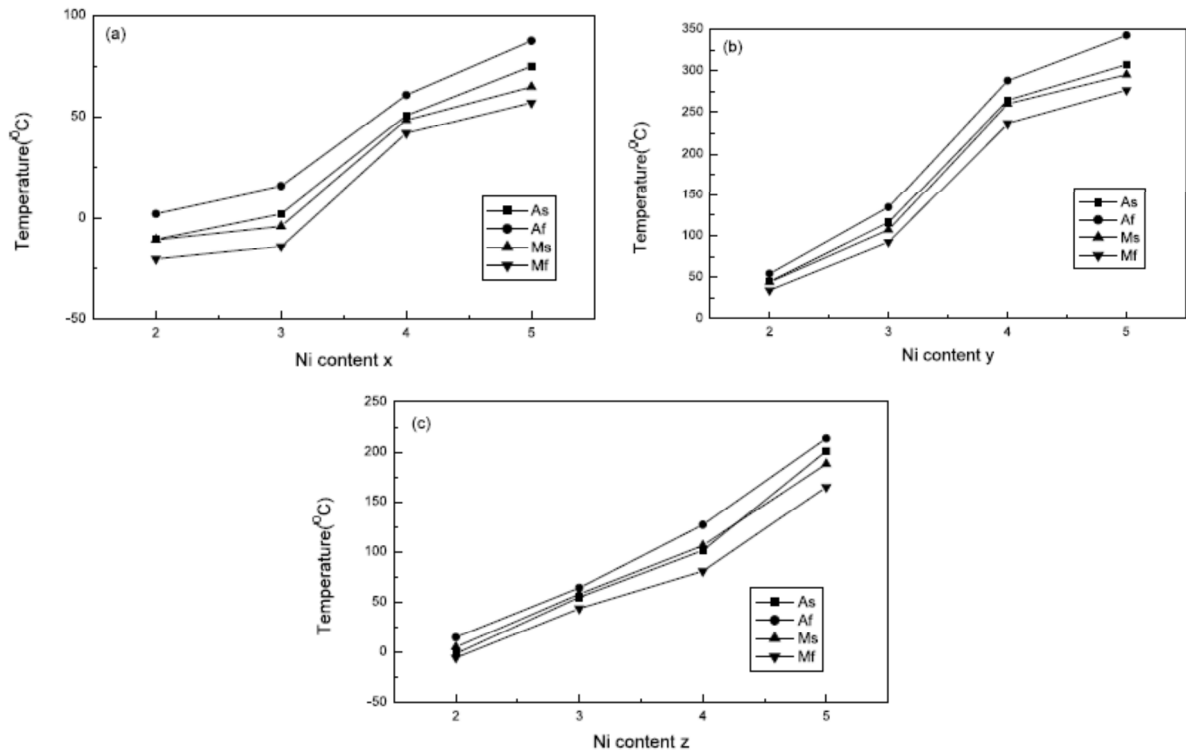


Figure I.13 : Températures de transformation, M_s , M_f , A_s , A_f en fonction du type et de la quantité de substitution de Ni [17].

(a) $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$

(b) $Ni_{50+y}Mn_{25}Ga_{25-y}$

(c) $Ni_{50+z}Mn_{25-0.5z}Ga_{25-0.5z}$

On vient de voir au cours de ce paragraphe que la stœchiométrie du matériau influe sur les températures caractéristiques de l'alliage de NiMnGa. En parallèle, on a pu observer une évolution de la structure cristallographique qui peut être, elle aussi, reliée à l'augmentation de la température de transformation. À partir de ces considérations, on peut dire que la sur-stœchiométrie en Ni permet de passer d'une température de transformation martensitique T_M de l'ordre de -100 °C à des valeurs dépassant les 300 °C , dans le cas de la substitution du Ga par le Ni.

1.3 Les couches minces d'alliage à mémoire de forme de Ni₂MnGa

Nous venons de voir les propriétés remarquables ainsi que l'intérêt de développer ce type d'alliage en jouant sur sa stoechiométrie. À présent, nous allons discuter des différents paramètres d'élaboration que l'on peut retrouver lors du dépôt de ces couches minces par dépôt physique en phase vapeur (PVD).

I.3.1 Influence de la nature du substrat

La pulvérisation cathodique radiofréquence permet d'influer sur de nombreux paramètres de procédés. Avant d'aborder ceux-ci, il est utile de déterminer le substrat le plus adapté à la réalisation de films minces de Ni₂MnGa cristallisés. À partir d'une étude réalisée par DRX sur des substrats d'alumine (Al₂O₃) [18], de quartz cristallin (SiO₂), de polyvinyle-alcool (PVA) et de verre [19], on a observé que les films déposés à température ambiante forment une couche non cristallisée que l'on peut qualifier de quasi-amorphe (fig. I.14(a)). Les films ont ensuite été soumis à des recuits d'homogénéisation à différentes températures permettant de mettre en évidence la formation de phases cristallisées. Les positions des pics de diffraction des phases martensites (non périodique quadratique centré (bct)), 10M et 14M sont reportées en figure I.14(b).

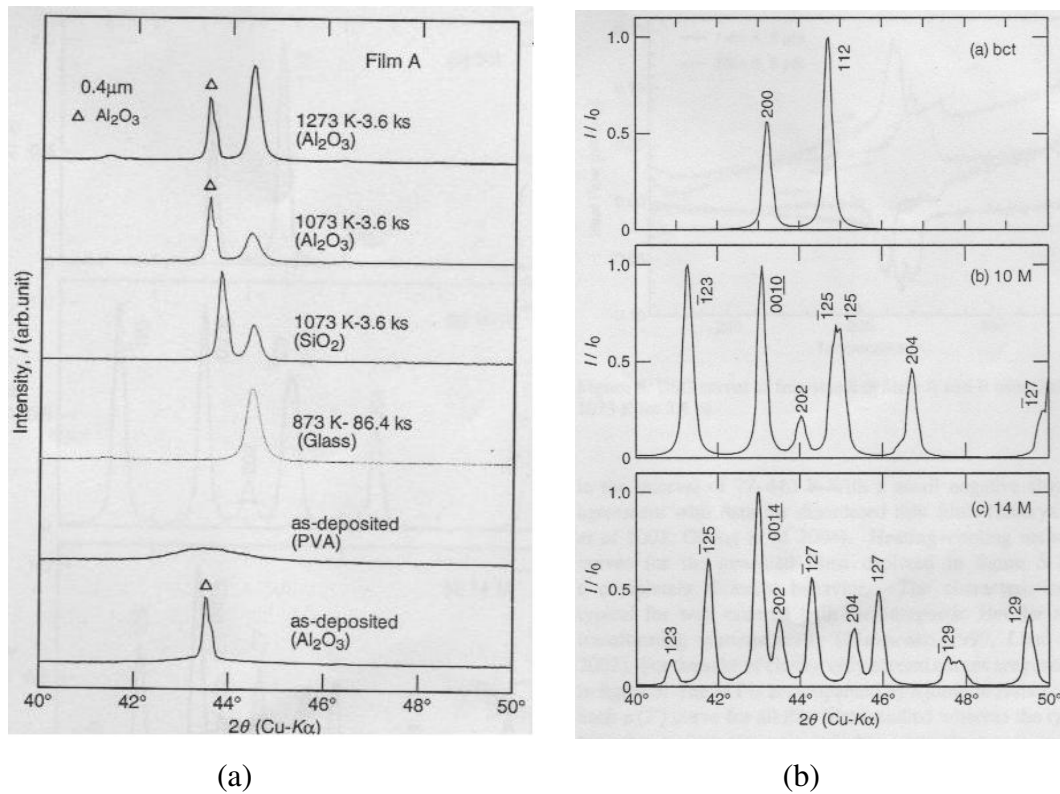


Figure I.14 : (a) DRX entre 40° et 50° de films de Ni₂MnGa déposés sur des substrats d'alumine (Al₂O₃), de quartz (SiO₂), de verre et de polyvinyle-alcool (PVA) ; non recuits, recuits à 873 K, à 1073 K et à 1273 K.
 (b) DRX obtenues par calcul des phases martensite non périodique (bct), 10M et 14M [19].

Cependant, si la nature du substrat n'a aucune influence sur les dépôts non recuits, elle permet, après traitement thermique, de favoriser différentes directions de croissance (fig. I.14(a)).

Cette tendance est aussi retrouvée sur substrat en silicium, les analyses de structure de ces films révélant une couche quasi-amorphe (fig. I.15) [20].

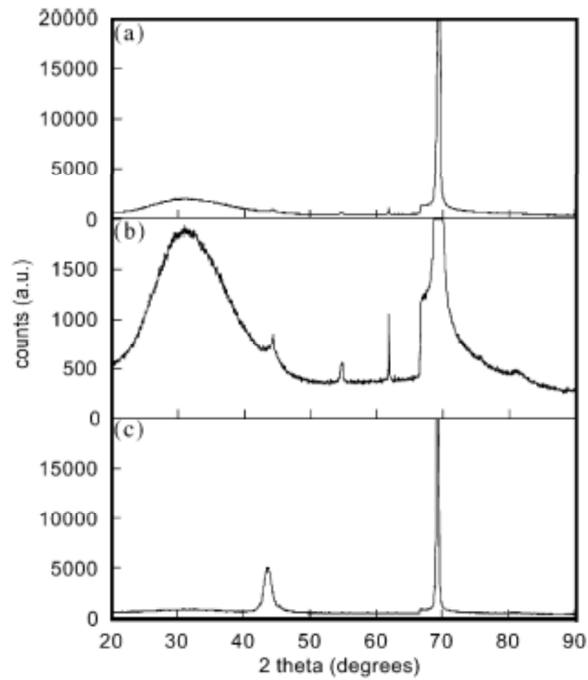


Figure I.15 : DRX de films de Ni_2MnGa déposés sur substrat $Si(100)$; (a) Couche d'une épaisseur de $1,5 \mu m$; (b) Zoom du cliché (a) ; (c) Couche d'une épaisseur de $5 \mu m$ [19].

Des films sont déposés sur substrat de type $MgO / SrTiO_3$ afin de réaliser une croissance épitaxiale du Ni_2MnGa . Les études ont démontré la faisabilité de ce type de couche jusqu'à son utilisation dans la réalisation d'un micro-actionneur [21, 22, 23, 24, 25].

I.3.2 Influence de l'épaisseur du film sur les propriétés

Lors des analyses usuelles par DRX en fonction de l'épaisseur des films, il est reconnu que l'intensité des pics est directement liée à l'épaisseur de la couche du fait de sa texturation (fig. I.15). Dans le cas des films de Ni_2MnGa traités thermiquement, on peut même observer un changement de la structure cristallographique (fig. I.16). Les pics indexés sur des films de $5 \mu m$ correspondent au plan (202) de la phase martensite 14M. Pour des films d'une épaisseur inférieure, on observe un déplacement des pics dû aux contraintes imposées par le substrat jusqu'à atteindre une épaisseur critique synonyme de changement de structure.

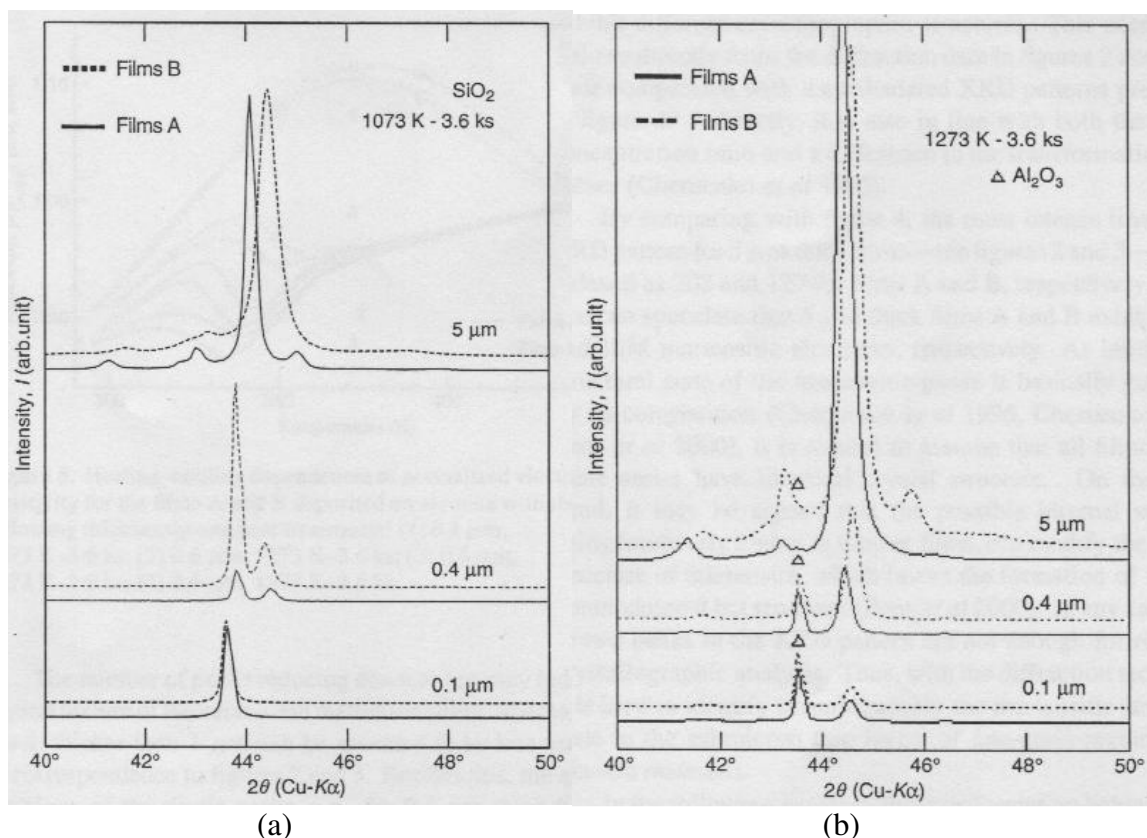


Figure I.16 : DRX de films déposés à partir de cible $Ni_{49.5}Mn_{28}Ga_{22.5}$ (A) et $Ni_{52}Mn_{24}Ga_{24}$ (B) pour différentes épaisseurs ; (a) sur substrat de quartz recuit à 1073 K pendant 3,6ks ; (b) sur substrat en alumine recuit à 1273 K pendant 3,6ks [19].

Au niveau macroscopique, ce léger changement de structure influence directement sur les propriétés magnétiques du matériau. Sur la figure I.17, la réduction de l'épaisseur des films (a) induit une diminution de l'anisotropie magnétocristalline ainsi que la saturation de la magnétisation. Les films (b) obtenus à partir d'une cible de composition chimique riche en Ni ont un comportement magnétique inversé aux films (a). Le décalage des pics sous-entend un déplacement des axes cristallographiques de la structure et donc un changement angulaire de l'axe d'aimantation facile par rapport au plan (le substrat), ce qui pourrait expliquer la diminution de l'affinité de la couche avec les champs appliqués parallèlement et perpendiculairement au plan du substrat.

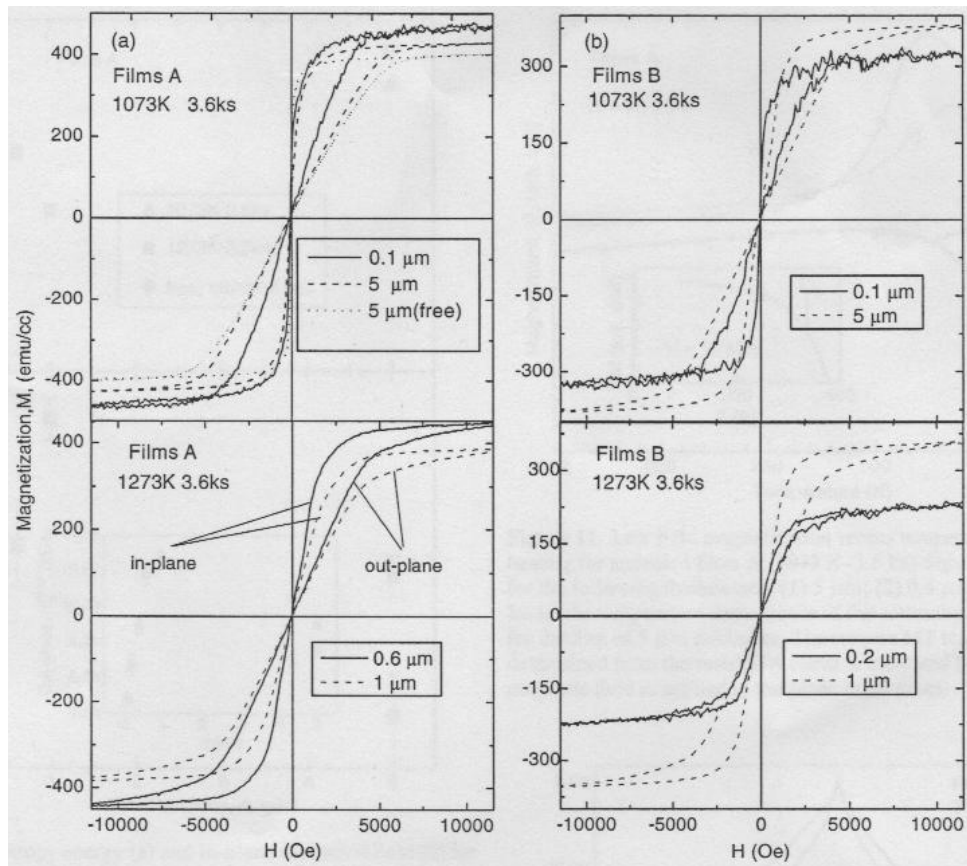


Figure I.17 : Mesures par VSM de la magnétisation dans le plan et perpendiculairement au plan à 293 K pour des films traités thermiquement d'épaisseurs différentes [19].

(a) Films A, déposés à partir d'une cible $Ni_{49.5}Mn_{28}Ga_{22.5}$.

(b) Films B, déposés à partir d'une cible $Ni_{52}Mn_{24}Ga_{24}$.

Des modèles analytiques basés sur des résultats expérimentaux explicitent la relation entre l'épaisseur du film et la température de transformation martensitique [26]. Il en ressort que l'augmentation de son épaisseur à des échelles submicroniques permet une élévation de M_S de l'ordre de 5 K.

I.3.3 Corrélation entre la composition et la structure cristalline

Comme nous avons pu l'observer au début de ce chapitre, le changement de composition de l'alliage considéré influe sur le volume de sa maille cristalline et peut aller jusqu'à induire un changement de structure du film. Expérimentalement, comme on l'observe sur la figure I.16, les films sur-stœchiométriques en Ni ont tendance à connaître une déviation des pics aux grands angles qui correspond à une diminution de la distance inter-planaire et donc à une diminution du volume de la maille. Il s'ensuit un changement des températures

caractéristiques T_M et T_C , températures que l'on doit être capable de maîtriser en vue de l'application visée. Sur la figure I.18 qui représente les températures de transformation pour deux films de composition différentes, l'un sous-stœchiométrique en Ni et l'autre sur-stœchiométrique en Ni, on observe une différence de comportement de l'évolution des températures en fonction de l'épaisseur du dépôt.

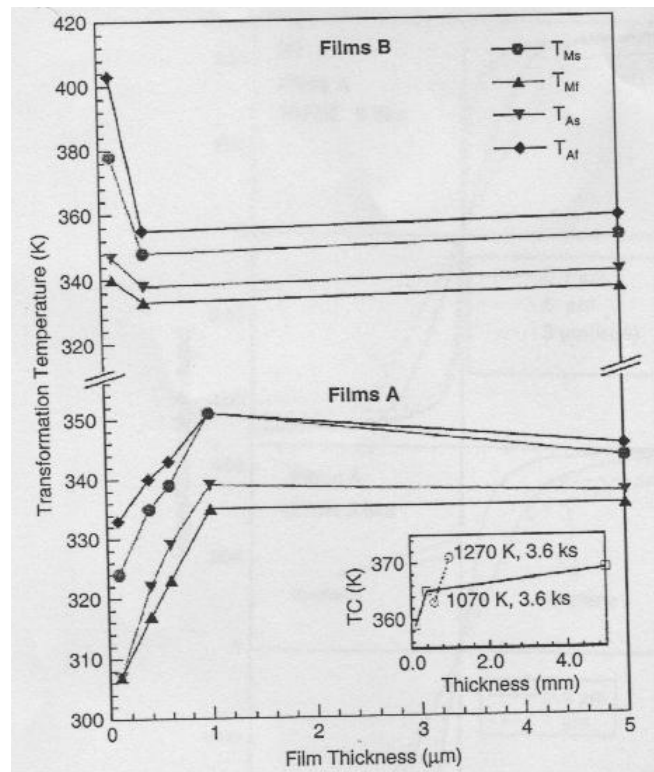


Figure I.18 : Évolution de la température de transformation martensitique en fonction de l'épaisseur du film pour des couches déposées sur alumine et traitées thermiquement, films A $Ni_{49.5}Mn_{28}Ga_{22.5}$ et films B $Ni_{52}Mn_{24}Ga_{24}$; l'encadré en bas à droite de la figure représente l'évolution de la température de Curie en fonction de l'épaisseur pour le film A et à différentes températures de recuit [19].

I.3.4 Les traitements thermiques

Nous avons vu depuis le début de ce chapitre l'importance des traitements thermiques : ceux-ci permettent de cristalliser les films ainsi que d'obtenir une meilleure texturation qu'en l'absence de recuit. Au niveau de la microstructure, on observe sur les dépôts non recuits une structure colonnaire fine. Suite aux traitements thermiques, nous pouvons remarquer que la taille des grains augmente proportionnellement à la température de recuit [27]. On se retrouve donc en présence de grains de forme polygonale avec une

distribution régulière de grains allant de $0,1 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$. À partir de températures de l'ordre de 1073 K , la structure granulaire devient non discernable.

Lors des traitements thermiques à faible température ($< 873 \text{ K}$), la formation de précipités de $\text{Ni}_3(\text{MnGa})$ de structure cubique face centrée ($L1_0$) peut également être observée [27]. Cependant, l'élévation de la température ($> 873 \text{ K}$) permet la dissolution de ces derniers. Ces alliages peuvent également subir une oxydation destructive lors des recuits, caractérisée par la formation de MnO qui peut apparaître pour des recuits à basse température (573 K) et qui, dans ce cas, se développe avec l'augmentation de la température et la durée du recuit.

La dureté du film est usuellement corrélée avec la structure cristalline du matériau. Dans le cas des couches minces, les mesures de nano-indentation nous donnent aussi l'état des contraintes internes du film. Comparées aux valeurs de Ni_2MnGa à l'état massif, elles peuvent se révéler un indicateur représentatif de la qualité des couches. Ainsi, l'étude de la dureté en fonction de la température de recuit permet de déterminer la température nécessaire à l'obtention de films à propriétés de mémoire de forme effectives (fig. I.19). De manière générale, la dureté des films non recuits est supérieure à celle du matériau à l'état massif. La structure colonnaire de couches pulvérisées induit un comportement mécanique différent d'un matériau de microstructure granulaire. Sur la figure I.19, on observe une augmentation de la dureté pour des recuits de 873 K , causée par la formation de précipités de $\text{Ni}_3(\text{MnGa})$. À une température de 1073 K , on observe une diminution de la dureté jusqu'à atteindre des valeurs proches de celle du matériau massif. L'augmentation de la taille des grains et la diminution des contraintes internes permet d'expliquer cet état de fait. L'augmentation de la température de recuit à des valeurs supérieures à 1100 K , ne conduit à aucun changement de structure, ce qui permet d'affirmer que la température maximum utile pour le recuit est de l'ordre de 1073 K .

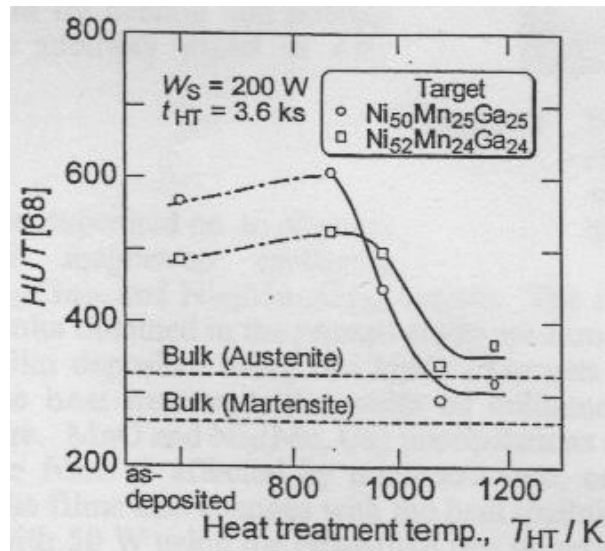


Figure I.19 : Mesure de dureté en fonction de la température de recuit réalisée par nano-indentation sur des films pulvérisés à partir de cibles de $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ et de $Ni_{52}Mn_{24}Ga_{24}$ [27].

La mesure du module d'élasticité déterminée à partir de la rigidité de contact suite au retrait de l'indenteur, nous donne des informations analogues à celles décrites dans le cas des mesures de dureté. Or, de manière usuelle, pour des composés intermétalliques, seul le changement de composition permet de faire varier le module d'élasticité qui n'est pas affecté par la microstructure de la couche. On attribuera donc les variations du module d'élasticité aux contraintes internes du film. Ainsi, pour les couches non recuites, on observe une valeur beaucoup plus importante du module d'élasticité due aux effets de surfaces engendrés lors de la pulvérisation. L'élévation de la température corrélée à l'évolution de la matrice du film permet de diminuer ce module. On observe alors une décroissance significative de celui-ci à partir d'une température avoisinant les 873 K sans toutefois atteindre les propriétés du matériau à l'état massif pour les températures de 1073 K (fig. I.20).

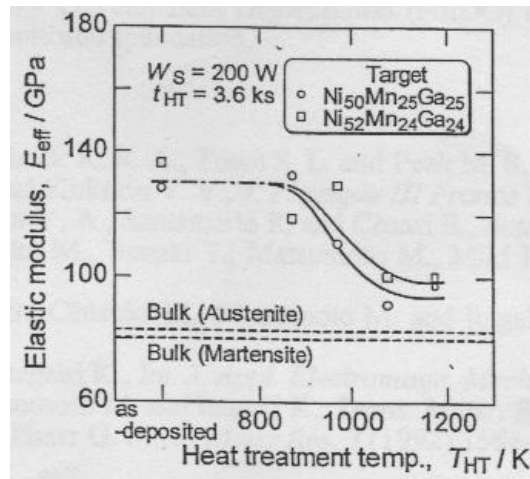


Figure I.20 : Mesure du module d'élasticité en fonction de la température de recuit réalisée sur des films pulvérisés à partir de cibles de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ et de $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$ [27].

Des études réalisées par D. Bourgault et son équipe ont démontré que les films recuits à une température de 1093 K pendant 36 ks permettent d'obtenir des couches aux propriétés d'AMF magnétiquement activables [28].

I.3.5 Influence de la puissance et de la pression sur les propriétés du film

L'étude de ces paramètres d'élaboration peut être aisément réalisée à partir d'un spectroscope d'émission optique *in situ* [29]. À partir de raies d'émission judicieusement choisies, on peut déterminer l'influence de la variation de ces paramètres de puissance et de pression sur les propriétés du film déposé sous de telles conditions.

De façon générale, on compare les rapports d'intensité entre 2 raies pour caractériser la composition du film. Lors de la pulvérisation d'une cible ternaire Ni_2MnGa , on effectue le rapport entre les raies du Mn et Ni, et Ga et Ni. L'étude de ces rapports d'intensité en fonction de la puissance et de la pression permet de déterminer en temps réel la composition du film (fig. I.21(a) et I.21(b)). Néanmoins, il est nécessaire d'établir préliminairement une loi reliant les compositions aux rapports d'intensité.

Il a été ainsi mis en évidence que l'augmentation de la puissance de pulvérisation n'a aucune influence sur la composition du film, contrairement à la dureté de la couche directement liée à celle-ci. Lors de l'étude de l'effet d'augmentation de la pression sur la composition du film, on a remarqué une croissance du rapport de Mn/Ni comparé au rapport

Ga/Ni, ce qui traduit une augmentation de la quantité de Mn par rapport au Ga au sein du film.

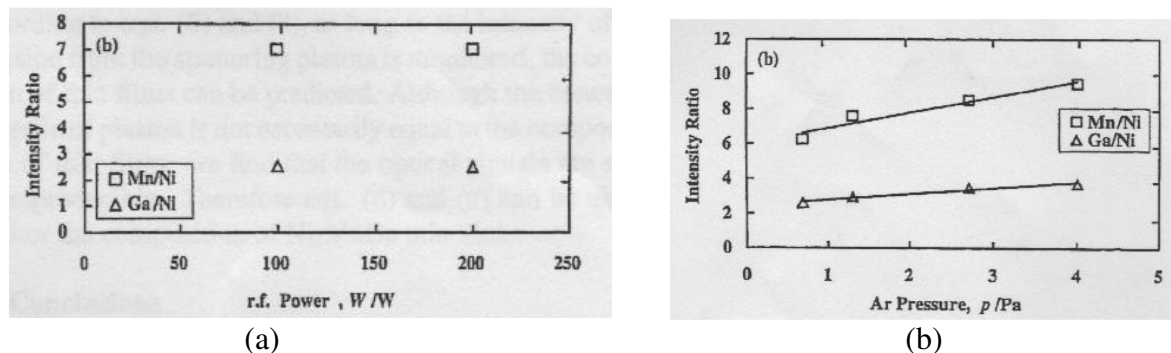


Figure I.21 : (a) Évolution des rapports d'intensité Mn/Ni et Ga/Ni en fonction de la puissance.

(b) Évolution des rapports d'intensité Mn/Ni et Ga/Ni en fonction de la pression [29].

Nous avons vu qu'au-delà des paramètres usuels d'élaboration que sont la pression et la puissance, une épaisseur minimale critique de film est nécessaire pour obtenir un matériau au comportement AMF ($> 3 \mu\text{m}$). À l'heure actuelle, les avancées pour déposer des couches sur substrats en silicium ne permettent pas l'élaboration de films structurés en phase martensite, l'emploi d'alumine ou de PVA est plus communément utilisé (pour éviter la diffusion). Au cours de cette étude bibliographique, les traitements thermiques se placent donc comme le facteur prépondérant pour acquérir les propriétés mécaniques nécessaires à la réalisation de couches activables.

I.3.6 Exemple de microsysteme à base d'AMF

Dans le cadre d'un projet européen de grande envergure, M. Kohl et M. Ohtuska [30, 31, 32] ont développé un démonstrateur à l'échelle macroscopique utilisant une couche mince d'AMF magnétique de type Ni_2MnGa élaboré par PVD. Cet actionneur à effet mécanique fait à la fois intervenir les propriétés thermique et magnétique des films. L'épaisseur de $10 \mu\text{m}$ du film (importante comparée aux épaisseurs généralement déposées pour ce type de matériau ou pour des couches de Ni-Ti) et le dimensionnement à l'échelle macroscopique de l'actionneur permettent d'obtenir des déformations suivant un axe de l'ordre de $1000 \mu\text{m}$. Pour obtenir un tel résultat, 2 grandes bandes de matériau actif sont reliées à des fils électriques et soumis à

l'influence d'un aimant permanent (fig. I.22). Les fils permettent un échauffement du film par effet joule et le champ magnétique permanent exalte les propriétés ferromagnétiques de l'alliage. Lorsque qu'aucun courant de chauffe n'est appliqué, la couche est dans l'état martensitique ferromagnétique, la force d'attraction magnétique est alors plus importante que la force induite par le film en phase martensite. Les 2 bandes se retrouvent alors en contact avec l'aimant permanent (fig. I.22(a)). Quand le microsysteme est soumis au courant de chauffe jusqu'à atteindre une température supérieure à T_M et T_C , le film passe dans un état austénitique paramagnétique, les forces de recouvrement sont donc dominantes et le film se retrouve dans un état plan, hors de contact avec l'aimant. La modélisation des déplacements induits par éléments finis permet d'envisager l'élaboration de micro-actionneurs plus complexes [33, 34].

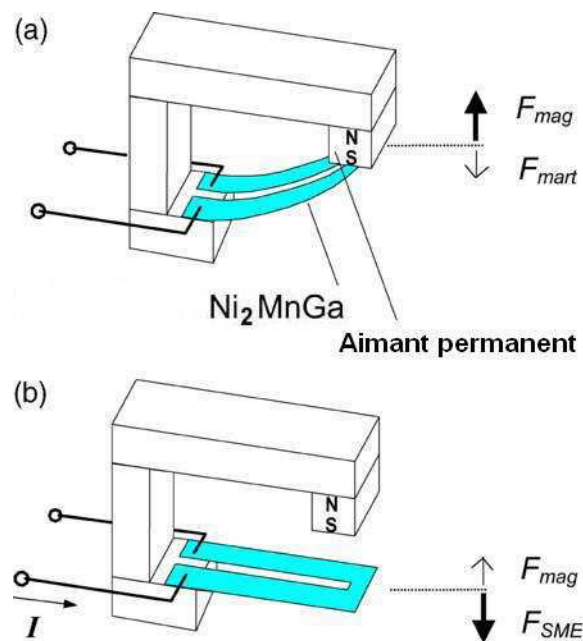


Figure I.22 : Schéma d'un démonstrateur d'AMF magnétique Ni_2MnGa . (a) Aucun courant de chauffe ne parcourt le film, les forces magnétiques dominent ; (b) un courant de chauffe est appliqué jusqu'à atteindre T_C , les forces magnétiques sont alors négligeables comparées aux forces de recouvrement de forme, le contact est rompu.

L'exemple de ce démonstrateur met en évidence l'utilité d'un alliage activable à la fois mécaniquement, thermiquement et magnétiquement. La réalisation de microsystemes analogues à celui-ci à des échelles microscopiques ouvre un grand champ d'investigation en termes de micro-actionneurs et des applications inédites à cette échelle [35]. Dans ce cadre, on peut envisager la réalisation d'un disjoncteur de puissance d'échelle microscopique, où le film pourrait couper un contact électrique en fonction de la charge du système (au lieu de se

servir d'un effet bilame) ou par détection de court-circuit. Les propriétés magnétiques de l'alliage induisant une grande force de recouvrement, elles permettraient l'emploi de ce type de micro-actionneur dans des conditions sévères de stabilités.

Les recherches sur ce sujet mettent en évidence la complexité de réalisation de microsystemes à base d'alliage NiMnGa. La nécessité de faire subir des traitements thermiques afin d'obtenir un comportement AMF empêche l'utilisation de substrats en silicium. À l'opposé, la mise en œuvre de systemes utilisant des couches sous leur forme libérée limite grandement leur emploi (à cause de la perte de rigidité). Les démonstrateurs réalisés sur substrats d'autre nature tels que le quartz ou l'alumine mettent en évidence une diminution des amplitudes de déformation. Cependant, les propriétés remarquables de cet alliage nous permettent de le positionner comme un candidat très prometteur pour la réalisation de micro-actionneurs. C'est suivant ces considérations et dans l'optique d'une intégration technologique que se place cette étude, où l'objectif est d'approfondir les recherches de faisabilité sur substrat en silicium.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons fait un rappel sur les propriétés remarquables des alliages à mémoire de forme. Nous avons passé brièvement en revue les différentes natures d'AMF compatibles avec la réalisation de films minces et donc avantageusement utilisables pour des applications miniaturisées et réalisées de façon collective.

Les demandes en termes de miniaturisation ont amené à développer de nouveaux matériaux composites afin d'exploiter ces voies technologiques. Il en ressort que l'alliage de nickel manganèse gallium se présente comme l'un des meilleurs candidats à l'heure actuelle. Dans cette perspective, nous avons traité des avancées réalisées sur cet alliage et particulièrement sous sa forme de couche mince.

La combinaison des propriétés thermique, électrique, mécanique et magnétique de ce type de matériau offre des possibilités d'actionnement inédites à l'échelle micrométrique. Son élaboration sous forme de films minces doit néanmoins être maîtrisée avec précision afin d'obtenir de manière répétable des propriétés de déformabilité maximalisées. En particulier, nous avons mis en évidence l'importance de la stœchiométrie du film sur ses propriétés physiques. La maîtrise de ce paramètre impose une connaissance fine de l'impact des paramètres de dépôt sur la structure et la composition du film. Sans une caractérisation complète des relations intimes entre conditions de dépôts et propriétés du film, il semble bien peu probable de pouvoir atteindre les objectifs que nous nous sommes fixés.

Au cours de ces travaux, on se propose d'étudier le comportement des films minces de Ni_2MnGa en fonction des paramètres d'élaboration. À partir des remarques énoncées dans ce chapitre, il en ressort que la limitation technologique pour la production de ces alliages est due à la nature des substrats employés. Les microsystèmes actuels sont principalement à base de silicium, il est indispensable de développer un procédé d'élaboration permettant l'utilisation de substrats de cette nature.