



HAL
open science

**Films Ni-Mn-Ga et mémoire de forme magnétique :
Elaboration et caractérisation des propriétés
structurales et magnétiques**

Jérémy Tillier

► **To cite this version:**

Jérémy Tillier. Films Ni-Mn-Ga et mémoire de forme magnétique : Elaboration et caractérisation des propriétés structurales et magnétiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. Français. NNT: . tel-00553096

HAL Id: tel-00553096

<https://theses.hal.science/tel-00553096>

Submitted on 6 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité Physique des Matériaux

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée et soutenue publiquement par

TILLIER JEREMY

le 7 décembre 2010

**FILMS Ni-Mn-Ga ET MÉMOIRE DE FORME MAGNÉTIQUE :
ÉLABORATION ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS
STRUCTURALES ET MAGNÉTIQUES**

Thèse dirigée par M. Bourgault Daniel

JURY

M. Fruchart Daniel, directeur de recherche à l'Institut NÉEL, Grenoble	Président
M. Chateigner Daniel, professeur de l'Université de Caen, CRISMAT, Caen	Rapporteur
M. Delobelle Patrick, ingénieur de recherche à l'Institut FEMTO-ST, Besançon	Rapporteur
M. Bourgault Daniel, directeur de recherche à l'Institut NÉEL, Grenoble	Examinateur
M ^{me} Caillault Nathalie, ingénieure de recherche à Schneider Electric, Grenoble	Examinatrice
M. Esling Claude, professeur de l'Université de Metz, LETAM, Metz	Examinateur

Thèse préparée à Grenoble au sein du CRETA, de l'Institut NÉEL et de Schneider Electric,
dans l'École Doctorale de Physique de Grenoble



UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité Physique des Matériaux

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée et soutenue publiquement par

TILLIER JEREMY

le 7 décembre 2010

**FILMS Ni-Mn-Ga ET MÉMOIRE DE FORME MAGNÉTIQUE :
ÉLABORATION ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS
STRUCTURALES ET MAGNÉTIQUES**

Thèse dirigée par M. Bourgault Daniel

JURY

M. Fruchart Daniel, directeur de recherche à l'Institut NÉEL, Grenoble	Président
M. Chateigner Daniel, professeur de l'Université de Caen, CRISMAT, Caen	Rapporteur
M. Delobelle Patrick, ingénieur de recherche à l'Institut FEMTO-ST, Besançon	Rapporteur
M. Bourgault Daniel, directeur de recherche à l'Institut NÉEL, Grenoble	Examineur
M ^{me} Caillault Nathalie, ingénieure de recherche à Schneider Electric, Grenoble	Examinatrice
M. Esling Claude, professeur de l'Université de Metz, LETAM, Metz	Examineur

Thèse préparée à Grenoble au sein du CRETA, de l'Institut NÉEL et de Schneider Electric,
dans l'École Doctorale de Physique de Grenoble

Remerciements

Remerciements

J'adresse mes remerciements à Alain Fontaine, directeur de l'Institut NÉEL, à Eric Beaugnon, directeur du Consortium de Recherche pour l'Émergence de Technologies Avancées (CRETA), et à André Sulpice, directeur du département Matière Condensée et Basses Températures (MCBT) pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Ce travail de thèse a été financé par la société Schneider Electric, dans le cadre d'une collaboration avec le CNRS. Il s'inscrit dans le projet Botero, qui vise à étudier de nouveaux matériaux sous forme de couches minces, pour développer des fonctions innovantes pouvant être intégrées dans les futurs produits Schneider Electric. Je tiens à remercier Nathalie Caillault, coordonatrice du projet Botero à Schneider Electric, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse de doctorat sur la passionnante thématique des alliages magnétiques à mémoire de forme. De plus, je remercie sincèrement Nathalie pour ses conseils avisés, sa bonne humeur permanente et pour la confiance qu'elle a accordée à mon travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier Daniel Bourgault, mon directeur de thèse, pour m'avoir accompagné pendant ces trois années dans la compréhension des alliages magnétiques à mémoire de forme et pour la qualité de son encadrement scientifique. Je remercie spécialement Daniel pour sa grande disponibilité, ses encouragements et pour ses conseils très enrichissants dans la réalisation d'expériences originales et dans la rédaction des publications. Je remercie également Daniel pour sa patience et pour l'autonomie qu'il m'a accordée pendant ce travail de thèse.

J'adresse mes remerciements à Laurent Carbone, avec qui j'ai beaucoup échangé sur l'élaboration de films métalliques par pulvérisation cathodique magnétron. Je remercie

amicalement Laurent pour sa disponibilité, et pour toute l'aide qu'il m'a apportée pendant ces trois années.

Mes remerciements sont également destinés à Olivier Leynaud, Éric Mossang, Philippe Odier et Luc Ortega, pour leur aide dans l'acquisition et l'interprétation des figures de pôles. Je remercie spécialement Philippe Odier pour sa disponibilité, pour le temps qu'il a consacré à me former sur le diffractomètre texture, et pour les conseils très enrichissants qu'il m'a donnés, notamment dans la rédaction des publications et dans l'interprétation des figures de pôles. Mes remerciements vont également à Éric Mossang pour sa précieuse aide lors de l'étude de diffraction des rayons X en température.

Je tiens à remercier Sébastien Pairis pour le temps qu'il a passé à me former sur les MEB du département Matière Condensée, Matériaux et Fonctions (MCMF) et pour toutes les connaissances qu'il m'a apportées dans le domaine de la microscopie électronique à balayage.

J'adresse également mes remerciements à Jacques Marcus, Philippe Plaindoux et Bartosz Zawilski, pour les mesures de résistance électrique haute température et de DSC. Je remercie Jacques pour sa disponibilité et ces conseils lors de la mise en place des contacts électriques, Philippe pour sa formation sur la DSC et le temps qu'il a passé à la dépanner lorsque j'ai rencontré des problèmes, et Bartosz pour ces explications du programme d'instrumentation.

Mes remerciements vont également à Didier Dufeu, Éric Eyraud et Denis Maillard pour les mesures magnétiques. Je remercie Didier pour sa disponibilité et la formation qu'il m'a donnée sur le magnétomètre à échantillon vibrant, Éric pour m'avoir appris le fonctionnement et l'utilisation du SQUID, et Denis pour sa formation sur les magnétomètres à extraction.

Mes remerciements sont également destinés à Paul Chometon et Laureline Porcar, sans qui je n'aurais pas pu réaliser l'étude de la transformation martensitique réversible avec observation de la morphologie de surface et mesure in-situ de la résistance électrique.

J'adresse mes remerciements à Olivier Fruchart et Valérie Santonacci pour les observations AFM. Je remercie spécialement Olivier pour le temps qu'il a consacré à me former sur l'AFM et pour les discussions, toujours très enrichissantes, que nous avons eu sur le magnétisme et la structure des couches Ni-Mn-Ga.

Mes remerciements sont également destinés à Pierre Courtois, pour l'élaboration des monocristaux Ni-Mn-(Co)-In et Ni-Mn-Ga, pour les études de diffraction des rayons X durs et pour tout l'intérêt et l'aide qu'il a apportés aux recherches menées pendant ce travail de thèse.

Je tiens à remercier Nora Dempsey, Bernard Barbara, Laurent Ranno et Wolfgang Wernsdorfer pour leur aide lors de l'interprétation des mesures magnétiques. Je remercie tout spécialement Bernard Barbara pour le temps qu'il m'a consacré et pour les utiles conseils qu'il m'a donnés lors de l'étude du magnétisme des films libres polycristallins.

Mes remerciements vont également à Sophie Rivoirard et Jean-Louis Soubeyroux, pour la formation qu'ils m'ont donnée sur le four de recuit sous vide secondaire.

Je remercie Thierry Crozes pour ses conseils sur l'utilisation du spin-coater et Sébastien Dufresnes pour la formation qu'il m'a apportée sur la machine de gravure RIE.

J'adresse mes remerciements à André Sulpice pour la formation qu'il m'a donnée sur le SQUID du département MCBT, pour le temps qu'il a passé à m'expliquer le fonctionnement des bobines supraconductrices, pour ses conseils sur la réalisation des mesures magnétiques, et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens à remercier Philippe David pour les discussions sur la croissance épitaxiale et Laurent Cagnon pour les échanges concernant le fonctionnement du MEB.

Je tiens à remercier l'équipe Supraconducteurs : matériaux, innovation et transfert du MCBT, pour le financement des déplacements en conférence.

J'adresse mes remerciements à Christine Martinelli et Patricia Poirier pour l'organisation des déplacements et à Marie-Dominique Bernardinis pour sa bonne humeur et son aide lors des commandes.

Mes remerciements vont également aux membres du jury de soutenance. Je remercie Daniel Chateigner et Patrick Delobelle pour le temps qu'ils ont consacré à rapporter mon travail de thèse. J'adresse également mes remerciements à Claude Esling et Daniel Fruchart, pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit de thèse.

Enfin, je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont encouragé et assisté amicalement pendant ces trois années. Mes remerciements vont à Angélique, Alexandre, Baptiste, Bianca, Catherine, Cécile du CRETA, Cécile de la Repro, Cédric, Cheik, Christelle, Dom, Farid, Gildas, Ghislain, Isabelle, Jean-François, Jun, Mélissa, Nathalie, Nicolas, Patricia, Pierre-Frédérique, Samir, Sarah, Sophie, Sylvain, Thomas, Tristan, Xavier. Je remercie spécialement Cédric Giroud-Garampon pour ses conseils dans les dépôts PVD, son aide pour les cartographies de composition et pour ses encouragements. Je tiens particulièrement à remercier Angélique et Nathalie pour l'organisation du pot de soutenance, ainsi que toutes les personnes qui les ont aidées.

Il m'est très difficile de lister toutes les personnes avec qui j'ai apprécié travailler pendant ces trois années, et je suis à peu près certain d'avoir oublié de citer du monde. La liste précédente

n'est pas exhaustive, et, par conséquent, je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont assisté amicalement pendant ces trois années très agréables.

Sommaire

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Alliages magnétiques à mémoire de forme et déformations « géantes » induites par le champ magnétique..... 4

I. Alliages à mémoire de forme..... 4

I.1. Transformation martensitique thermoélastique..... 4

I.2. Effet mémoire de forme..... 7

I.3. Matériaux et applications..... 9

II. Alliages Magnétiques à Mémoire de Forme 10

II.1. Réarrangement de la structure martensitique par le champ magnétique..... 10

II.1.1. Mécanisme de réarrangement induit par le champ magnétique 10

II.1.2. Déformations géantes induites par le champ magnétique 11

II.1.3. Réversibilité de la déformation lors de la suppression du champ magnétique..... 13

II.2. Transformation martensitique métamagnétique 15

II.2.1. Décalage des températures de transformation martensitique sous un champ magnétique 16

II.2.2. Effet mémoire de forme métamagnétique 17

II.3. Quels matériaux pour quels effets ? 19

II.3.1. Les alliages magnétiques à mémoire de forme et leurs effets 19

II.3.2. Comparaison avec les autres matériaux actifs 20

III. Les alliages Ni-Mn-Ga 21

III.1. Structure cristallographique des différentes phases 22

III.1.1. La phase austénite cubique..... 22

III.1.2. La martensite non-modulée (NM) ou martensite tétragonale (T) 23

III.1.3. Les martensites en couches, ou modulées 23

III.2. Propriétés mécaniques et magnétiques des phases martensitiques..... 26

III.2.1. Propriétés mécaniques..... 26

III.2.2. Propriétés magnétiques 28

III.2.3. Réarrangement induit magnétiquement : les phases actives 30

III.3. Séquence de phases des alliages Ni-Mn-Ga..... 31

III.3.1. Influence de la composition sur T_M et T_C 32

III.3.2. Séquence des transformations inter-martensitiques 33

III.4. Films Ni-Mn-Ga..... 34

Chapitre II : Technique d'élaboration et méthodes de caractérisation des films 36

I. Elaboration de films par pulvérisation cathodique magnétron 36

I.1. Mécanisme de base 37

I.1.1. Pulvérisation	37
I.1.2. Energie des ions pulvérisés	38
I.1.3. Effet magnétron	38
I.2. Dépôt d'alliages métalliques	39
I.2.1. Choix des cibles	39
I.2.2. Contraintes internes	40
I.3. Description des pulvérisateurs utilisés	40
II. Méthodes de caractérisation des films	42
II.1. Mesure d'épaisseur par profilométrie à stylet	42
II.2. Analyse de structure et de texture par diffraction des rayons X	42
II.2.1. Montage θ - 2θ (Bragg-Brentano)	43
II.2.2. Goniomètre quatre cercles et analyse de texture	44
II.2.2.1. Alignement des échantillons	45
II.2.2.2. Utilisation en θ - 2θ	46
II.2.2.3. Analyse de texture : Mesure de figures de pôle	46
II.3. Caractérisations magnétiques : les différents magnétomètres utilisés	48
II.3.1. Magnétomètre à extraction	48
II.3.2. Magnétomètre à échantillon vibrant	49
II.3.3. Magnétomètre à SQUID	49
II.3.3.1. Quantification du flux dans une boucle supraconductrice	50
II.3.3.2. La jonction Josephson	51
II.3.3.3. Fonctionnement du SQUID DC	51
II.3.3.4. Mise en oeuvre	52
II.4. La microscopie électronique à balayage (MEB)	53
II.4.1. Principe du MEB	53
II.4.2. Contraste des électrons rétrodiffusés	55
II.4.3. Contraste des électrons secondaires	56
II.4.4. Emission de photons X	56
II.5. La microscopie à force atomique	57
II.5.1. Principe et fonctionnement	57
II.5.2. Les différents modes d'utilisation	57
II.6. Détermination des températures des transformations	58

Chapitre III : Elaboration de films Ni-Mn-Ga par pulvérisation cathodique magnétron..... 60

I. Elaboration de films libres Ni-Mn-Ga	61
I.1. Choix du substrat	61
I.2. Optimisation des paramètres de dépôt	62
I.3. Optimisation des paramètres de recuit	63
I.3.1. Les films recuits dans un creuset en alumine	63
I.3.2. Les films recuits entre deux plaques d'alumine polies	66
II. Texturation du film Ni-Mn-Ga : croissance épitaxiale	70
II.1. Choix du substrat	70

II.2. Optimisation des paramètres de dépôt.....	72
II.3. Contrôle de la composition.....	74
III. Résumé du chapitre III.....	77
Chapitre IV : Etude des propriétés d'un film libre polycristallin obtenu par recuit post-dépôt	80
I. Structure et texture	80
II. Propriétés magnétiques.....	82
II.1. Comportement thermomagnétique et cycles d'aimantation	82
II.2. Evolution de l'aimantation à saturation et modélisation des cycles d'aimantation pendant la transformation martensitique.....	85
II.3. Réarrangement induit par le champ magnétique.....	89
III. Evolution de la morphologie de surface pendant la transformation martensitique : surface à mémoire de forme.....	90
IV. Résumé du chapitre IV	93
Chapitre V : Etude des films Ni-Mn-Ga déposés épitaxialement sur substrat MgO (001).....	95
I. Structure et texture	96
I.1. Identification des phases	98
I.2. Coexistence de plusieurs phases : un état "gelé" de la transformation martensitique ?	101
I.3. Texture des différentes phases et nature adaptative de la martensite 14M dans alliages Ni-Mn-Ga	103
II. Morphologie de surface.....	111
II.1. Analyse des morphologies de surface	111
II.2. Taille des macro-domaines et proportion des variante B de la martensite 14M adaptative.....	114
III. Températures des transformations martensitique et inverse.....	118
IV. Propriétés magnétiques	122
IV.1. Propriétés magnétiques de la série des films déposés épitaxialement.....	122
IV.2. Propriétés magnétiques d'un film épais déposé épitaxialement.....	126
IV.3. Amélioration des propriétés magnétiques	132

V. Perspectives de libération des films déposés épitaxialement sur MgO (001)	132
VI. Résumé du chapitre V	134
Conclusions et perspectives	136
Bibliographie	140
Annexe 1 : Glossaire	159
Annexe 2 : Conversions SI-CGS et autres unités utilisées	161
Annexe 3 : Publications liées à la thèse	162

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux actifs appliqués actuellement, comme les piézoélectriques et les magnétostrictifs, peuvent respectivement changer leur forme par l'application d'un champ électrique, et d'un champ magnétique. La portée des allongements relatifs de ces matériaux, est typiquement de l'ordre du dixième de pour cent. Le développement de ces matériaux fonctionnels, et plus précisément des céramiques piézoélectriques, a été une condition primordiale au développement de plusieurs nouvelles innovations. Les applications vont du microscope à effet tunnel aux nouveaux injecteurs piézoélectriques pour l'automobile.

Les alliages à mémoire de forme constituent une autre classe de matériaux intelligents. Ils peuvent présenter des changements de forme réversibles, déclenchés par des variations de la température. L'origine de cet effet mémoire de forme est la transformation de phase réversible entre une phase austénite haute température, et une phase martensite basse température.

Dans des monocristaux particuliers d'alliages à mémoire de forme possédant des propriétés magnétiques, un nouveau mécanisme fondamental d'actionnement a été découvert en 1996 dans la phase martensite. Il a été observé, que des champs magnétiques relativement faibles (inférieurs au tesla), sont suffisants pour faire mouvoir les plans de macles du matériau. Les plans de macles constituant des frontières entre régions de différentes orientations cristallographiques, leur mise en mouvement conduit à une réorientation du cristal. Ceci permet de contrôler la microstructure et la forme de l'échantillon, par application d'un champ magnétique extérieur. Au cours de l'année 2002, l'optimisation de ce nouvel effet mémoire de forme a mené à l'observation d'allongements relatifs qui atteignent la dizaine de pour cent dans les monocristaux d'alliages Ni-Mn-Ga. Ces déformations sont deux ordres de grandeur plus grandes que celles des piézoélectriques ou magnétostrictifs. Grâce à la combinaison unique d'une très grande déformation, d'une haute densité d'énergie, et d'une fréquence d'actionnement magnétique qui est relativement élevée, les alliages magnétiques à mémoire de forme ouvrent la porte à de nouvelles applications, qui ne peuvent pas être réalisées avec les matériaux actifs classiques.

En collaboration avec Schneider Electric et dans le but d'utiliser le potentiel élevé de miniaturisation de l'effet mémoire de forme magnétique, les recherches se sont concentrées sur la réalisation de films Ni-Mn-Ga dans ce travail de thèse. Depuis les travaux pionniers

réalisés en utilisant l'épitanie par jet moléculaire, des efforts considérables ont été menés pour élaborer des films Ni-Mn-Ga, en utilisant d'autres méthodes de dépôt plus rapides et moins onéreuses. La progression dans ce sens a néanmoins été particulièrement lente. Ce n'est que très récemment, en 2008, que furent observés les premiers réarrangements induits magnétiquement dans des films Ni-Mn-Ga déposés épitanialement sur MgO (001) par pulvérisation cathodique. Ces réorientations de microstructure se réalisent cependant sans changement de forme, car une des interfaces du film est bloquée par le substrat rigide. La libération des films déposés épitanialement s'est depuis retrouvée au centre des recherches sur les films Ni-Mn-Ga. Bien que des méthodes de libération aient été proposées et appliquées, aucun des films libres déposés épitanialement par pulvérisation cathodique ne présente à ce jour d'effet mémoire de forme magnétique.

Ce travail de thèse s'articulera en cinq chapitres. Dans un premier temps, le chapitre I introduira le principe fondamental des différents effets mémoire de forme et présentera, de manière plus détaillée, la science des alliages Ni-Mn-Ga.

Un deuxième chapitre présentera succinctement la technique d'élaboration de film utilisée au cours de cette thèse, à savoir la pulvérisation cathodique magnétron. La deuxième arborescence du chapitre II se concentrera sur la description des différentes techniques de caractérisation, qui ont permis d'analyser la structure, la texture et les microstructures, ainsi que d'étudier les transformations martensitiques et les propriétés magnétiques des films obtenus.

Une troisième arborescence décrira les paramètres de dépôt et de traitement thermique, qui ont permis l'obtention de films libres polycristallins libérés de leur substrat, ainsi que des films déposés épitanialement sur MgO (001).

Une quatrième partie traitera de l'étude des propriétés intrinsèques aux films libres polycristallins. La structure, la texture, les propriétés magnétiques et l'effet surface à mémoire de forme de ces films seront analysées.

Enfin, le dernier chapitre se focalisera sur une série de films Ni-Mn-Ga de différentes compositions, déposés épitanialement en utilisant un procédé de copulvérisation. L'effet mémoire de forme magnétique des alliages Ni-Mn-Ga, se produit uniquement dans certaines phases martensites modulées, dont la nature est encore énormément débattue aujourd'hui.

Nous verrons que l'analyse détaillée des structures et textures de nos films déposés épitaxialement a permis de mieux comprendre la nature des martensites modulées des alliages Ni-Mn-Ga.

Chapitre I :

*Alliages magnétiques à mémoire de
forme et déformations « géantes »
induites par le champ magnétique*

Chapitre I :

Alliages magnétiques à mémoire de forme et déformations « géantes » induites par le champ magnétique

I. Alliages à mémoire de forme

Lorsqu'un métal ou alliage métallique est soumis à une contrainte mécanique supérieure à sa limite d'élasticité, il subit habituellement une déformation plastique qui subsiste après cessation de la contrainte. Cette déformation n'évolue alors plus ou très peu lors de traitements thermiques ultérieurs. Les alliages à mémoire de forme semblent échapper à ce comportement familier aux métallurgistes et mécaniciens : un échantillon d'un tel alliage, déformé de façon apparemment plastique à une température donnée, peut intégralement récupérer sa forme initiale par simple chauffage. Cette déformation peut atteindre la dizaine de pour cent en traction. Ce phénomène est appelé mémoire de forme et est associé à une transformation structurale de type martensitique réversible, qui se produit entre la température à laquelle l'échantillon est déformé et celle à laquelle il est réchauffé pour qu'il retrouve sa forme. Cette transformation martensitique est aussi à l'origine d'autres propriétés thermoélastiques inhabituelles telles que la superélasticité [Guénin, 1996].

I.1. Transformation martensitique thermoélastique

L'Effet Mémoire de Forme (EMF) est étroitement lié à une transformation structurale réversible du réseau cristallin. Lors de cette transformation, la phase mère haute température de symétrie cubique, se transforme en une phase fille basse température de symétrie moindre. La transformation responsable de l'effet mémoire de forme est de type martensitique, la phase mère est appelée austénite et la phase fille martensite [Guénin, 1996].

La transformation se déroule sans diffusion et se réalise uniquement par réarrangement structural du réseau cristallographique. Les déplacements collectifs d'atomes mis en jeu sont très faibles, typiquement de l'ordre du dixième d'une distance interatomique [Christian, 1965]. La première étape de la Transformation Martensitique (TM), est la nucléation de régions martensitiques dans la phase mère austénitique. Ces régions possèdent des paramètres de maille sensiblement différents de la phase mère et sont donc déformées par rapport au

réseau environnant. Ceci conduit alors à la présence de contraintes locales d'élongation ou de contraction, selon les différentes orientations cristallographiques. La relaxation de ces contraintes s'opère par la formation de macles (figure I.1.). La formation des macles de martensite nécessite un plan invariant, appelé plan de macle, le long duquel les mailles tournent afin de restaurer la continuité du réseau cristallographique à travers le plan de macle [Wechsler et al., 1956 ; Khachaturyan et al., 1991].

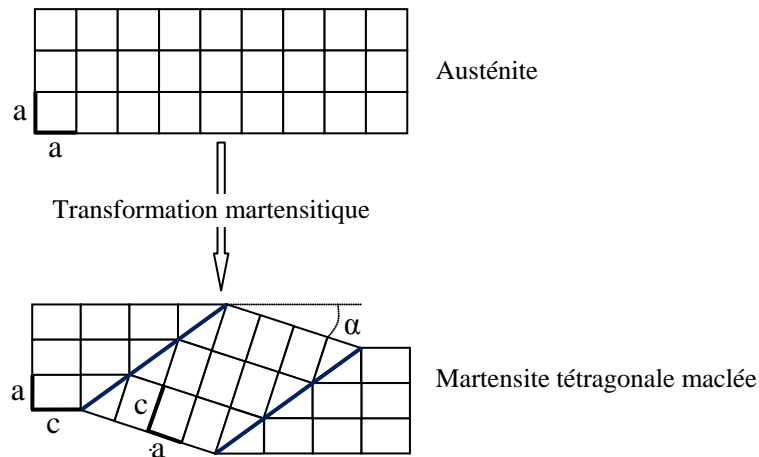


Figure I.1. Représentation schématique de la formation de martensite maclée, lors de la transformation martensitique. Le schéma présente l'exemple des variantes A et C d'une martensite tétragonale.

Les domaines, qui diffèrent de par leur orientation cristallographique, sont appelés variantes. L'angle de rotation α entre deux variantes partenaires découle des paramètres de la maille tétragonale :

$$\alpha = 2 * \left[\frac{\pi}{4} - \arctan\left(\frac{a}{c}\right) \right] \quad \text{Equation (I.1.)}$$

Le refroidissement d'un Alliage à Mémoire de Forme (AMF) induit la transformation martensitique dans la phase mère austénitique. Cette transformation commence à la température M_S (Martensite Start) et finit à la température M_F (Martensite Finish). Les températures de début et de fin de la transformation inverse, lors de la nucléation de l'austénite dans la martensite, sont communément dénommées A_S (Austenite Start) et A_F (Austenite Finish). Ces températures caractéristiques peuvent être déterminées à la position où la dépendance en température de certaines propriétés physiques s'écarte de la tendance normale. Dans la littérature, la méthode conventionnelle des tangentes est très largement utilisée pour déterminer les températures des transformations. La figure I.2 ci-après représente

la dépendance en température de la résistance électrique, pour un AMF présentant une TM réversible. Dans les phases austénite et martensite, la résistance électrique présente un comportement métallique. La martensite possédant une résistivité intrinsèquement plus élevée que l'austénite, le passage de la transformation martensitique est caractérisée par une augmentation abrupte de la résistance électrique. Similairement, une baisse drastique de la résistance est observée lors de la transformation inverse.

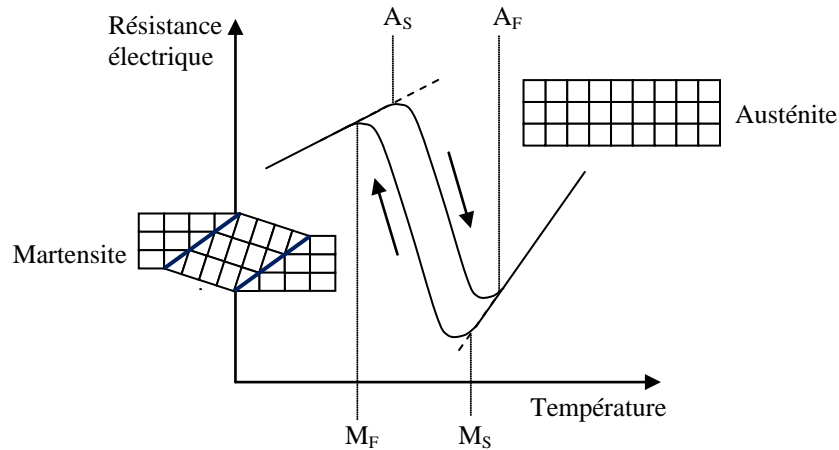


Figure I.2. Dépendance en température de la résistance électrique, pour un AMF présentant une TM réversible. Les températures caractéristiques sont déterminées à la position où la pente de la résistance commence à varier.

La température moyenne T_M est couramment utilisée pour décrire la transformation réversible :

$$T_M = \frac{A_S + M_S}{2} \quad \text{Equation (I.2.)}$$

D'un point de vue thermodynamique, cette température correspond au point où les énergies de Gibbs des deux phases sont égales. La largeur du cycle d'hystérésis thermique dépend des énergies élastiques et de surfaces stockées pendant la transformation [Guénin, 1996].

La transformation martensitique est nécessaire mais ce n'est pas une condition suffisante pour obtenir un effet mémoire de forme [Zhang, 2009]. L'effet est seulement observé dans les alliages possédant une Transformation Martensitique Thermoélastique (TMT), qui montre des propriétés particulières [Christian, 1965] :

- Lors d'une TMT, la martensite croît de manière continue avec un abaissement de la température. Ce n'est pas le cas des transformations martensitiques classiques, pour lesquelles la martensite se forme quasiment instantanément.
- Le chemin de transformation inverse est le même que pour la transformation martensitique, ce qui n'est généralement pas réalisable dans le cas de transformations martensitiques classiques.
- Les matériaux qui présentent une TMT possèdent une structure austénitique ordonnée, tandis que ceux qui montrent une TM classique ont souvent une structure austénitique désordonnée.
- Du fait du grand ordre cristallographique, l'énergie d'interface générée pendant la TMT entre les phases austénite et martensite est bien plus faible comparée à une TM classique.

I.2. Effet mémoire de forme

Les phases martensites des alliages à mémoire de forme peuvent se déformer facilement grâce à la grande mobilité des plans de macles. La martensite induite par refroidissement en dessous de la température de transformation martensitique possède un état multi-variantes. Le réarrangement des variantes de martensite se produit lorsqu'une contrainte mécanique suffisamment élevée est appliquée. Le réarrangement est observé par un plateau dans les courbes contraintes-déformations (figure I.3.). A la fin du plateau, la martensite se retrouve dans un état constitué d'une unique variante.

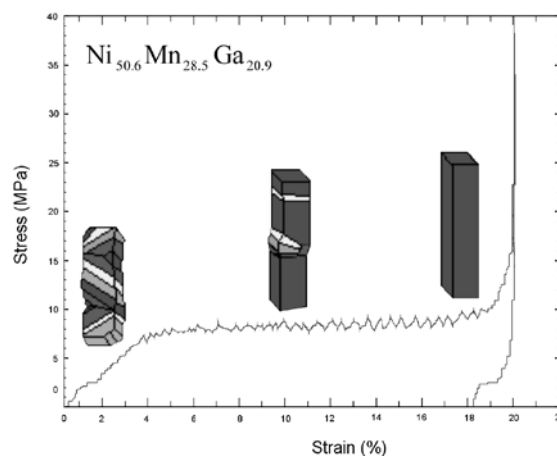


Figure I.3. Déformation en fonction de la contrainte de traction appliquée, pour la phase martensitique tétragonale d'un alliage à mémoire de forme Ni-Mn-Ga [Söderberg, 2004].

Lorsque la contrainte appliquée dépasse une contrainte critique, les plans de macle commencent à se mouvoir et de grandes déformations sont obtenues sous une contrainte extérieure approximativement constante. Cette contrainte est par la suite dénommée contrainte de réarrangement. Les déformations sont obtenues par réarrangement structural de la structure martensitique maclée, la variante favorablement orientée croît au détriment des autres variantes, comme représenté schématiquement en figure I.3. La déformation maximale avant rupture du matériau dépend de la tétragonalité de la phase martensite. La figure I.4 ci-après décrit schématiquement les trois mécanismes de l'effet mémoire de forme :

- L'alliage est d'abord refroidi en dessous de M_F , l'austénite se transforme alors totalement en martensite maclée.
- L'application d'une contrainte permet de déformer la martensite maclée par réarrangement structural.
- La troisième étape consiste à chauffer l'alliage au-dessus de la température A_F . Ce dernier se transforme alors totalement en austénite et la forme initiale est restaurée.

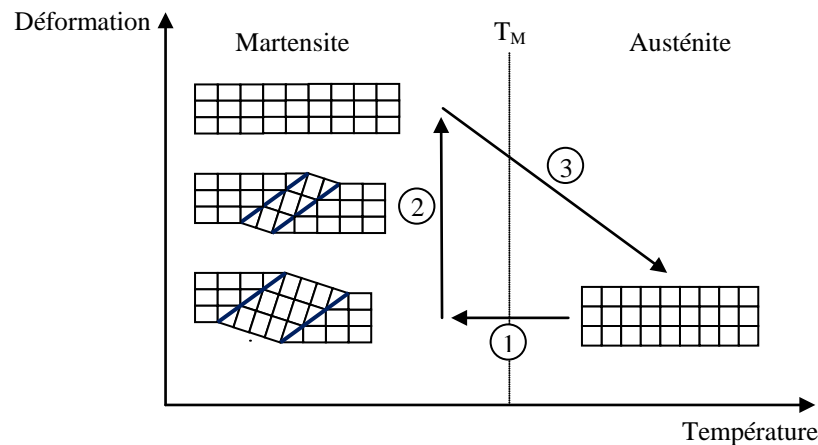


Figure I.4. Représentation schématique des mécanismes gouvernant l'effet mémoire de forme.

Il est également possible d'éduquer un AMF par répétition de cycles thermomécaniques spécifiques. L'éducation permet d'introduire un certain nombre de dislocations induisant des contraintes internes orientées dans la phase mère. Lors du refroidissement de l'alliage, ces contraintes provoquent la croissance préférentielle d'une variante de la martensite maclée. Le matériau présente alors deux positions stables : une au dessus de T_M et l'autre en dessous de T_M , l'étape 2 de la figure I.4 n'est pas nécessaire. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet mémoire double sens [Guénin, 1996].

Parmi les propriétés remarquables des AMF, il faut également citer l'effet superélastique qui est en fait un effet mémoire de forme contrôlé par application d'une contrainte mécanique. Une force externe suffisamment intense permet d'induire la TMT et de favoriser une orientation des variantes de martensite. Ceci conduit alors à l'observation d'une déformation macroscopique du matériau à des températures bien supérieures à A_F . Après cessation de la sollicitation mécanique, la phase martensite se transforme en austénite et la forme originale est restaurée. Cet effet se produit car la formation de martensite maclée est énergétiquement le processus le plus favorable pour relaxer la contrainte appliquée [Guénin, 1996].

I.3. Matériaux et applications

L'effet mémoire de forme a été découvert par Chang et Read qui observèrent la capacité d'un alliage binaire or-cadmium à retrouver une forme connue après avoir été déformé [Chang et Read, 1951]. L'EMF est longtemps resté une curiosité de laboratoire. Ce n'est qu'en 1963, lors de la découverte de l'effet mémoire de forme d'un alliage intermétallique nickel-titane par Buehler et Wiley du Naval Ordnance Laboratory (origine du nom « nitinol » Nickel-Titane Naval Ordnance Laboratory) [Buehler et al., 1963], que l'intérêt pour la recherche et le potentiel commercial des alliages à mémoire de forme prirent réellement leur envol. Depuis, d'autres alliages exhibant des propriétés de mémoire de forme ont été développés, les plus populaires commercialement étant des alliages ternaires contenant du cuivre tels que Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al et Cu-Al-Be [Guénin, 1996].

Les applications des alliages à mémoire de forme concernent des domaines très variés allant de l'ingénierie mécanique à la médecine en passant par les produits domestiques et même la mode. La connexion de tubes est historiquement le premier type d'application (société Raychem) : un manchon cylindrique en alliage Ni-Ti, dont la température de transformation est largement en dessous de la température ambiante, est fabriqué de telle sorte que son diamètre intérieur en phase mère soit légèrement inférieur à la cote extérieure des tubes à joindre. En dessous de la température M_F , ce manchon est déformé pour que son diamètre interne devienne supérieur au diamètre des tubes. Le manchon, enfilé sur les tubes, reprend sa forme initiale par chauffage à l'ambiante et assure ainsi la liaison, rendant l'ensemble étanche. Ce système a été utilisé pour raccorder les tuyauteries hydrauliques des avions de chasse F14 dès 1967. De nombreuses applications industrielles ont ensuite vu le jour : les connexions électriques à base de cuivre Souriau, le compteur de cycle de cuisson pour friteuse SEB en alliage Cu-Al-Ni ou le thermo-marqueur pour congélateur Imago, qui utilise un ressort

hélicoïdal en alliage Cu-Zn-Al. L'effet superélastique a également inspiré un grand nombre de chercheurs et d'ingénieurs et a donné naissance à des applications diverses à base d'alliages Ti-Ni : fils guides pour cathéter, fils d'orthodontie, armatures de soutiens-gorges ou encore montures de lunettes [Guénin, 1996].

La fréquence de fonctionnement des alliages à mémoire de forme est cependant limitée à une centaine d'hertz du fait de la nature thermique de la sollicitation [Otsuka et Wayman, 1998 ; Krulevitch et al., 1996 ; Otsuka et Ren, 1999]. Le couplage des propriétés magnétiques et thermiques a été récemment démontré dans les Alliages Magnétiques à Mémoire de Forme (AMMF).

II. Alliages Magnétiques à Mémoire de Forme

En plus de la TMT, les AMMF possèdent des propriétés magnétiques. Le couplage magnéto-structural de ces matériaux a conduit à la découverte de nombreux autres effets. Dans l'effet mémoire de forme magnétique des alliages Ni-Mn-Ga, découvert en 1996 par Ullakko et al., la structure de la martensite maclée se réarrange sous l'application d'un champ magnétique [Ullakko et al., 1996].

II.1. Réarrangement de la structure martensitique par le champ magnétique

II.1.1. Mécanisme de réarrangement induit par le champ magnétique

L'effet mémoire de forme magnétique est un Réarrangement de la martensite maclée Induit Magnétiquement (RIM). Les phases martensites des AMMF possèdent un axe de facile aimantation du fait de leur anisotropie magnétocristalline. En l'absence de champ magnétique extérieur, les moments magnétiques de chaque variante pointent en direction de l'axe de facile aimantation de la maille martensitique (axe c). Lorsqu'un champ magnétique est appliqué au système, les moments magnétiques tendent à s'aligner dans la direction du champ magnétique afin de réduire l'énergie magnétique du système. L'alignement se réalise par la croissance de la variante la plus favorablement orientée par mouvement des plans de macle (figure I.5). Les plans de macle commencent à se mouvoir lorsque le champ magnétique dépasse une valeur critique pour laquelle la différence d'énergie Zeeman entre deux variantes dépasse l'énergie mécanique nécessaire au déplacement collectif des atomes au voisinage du plan de macle [Ullakko et al., 1996]. Cet aspect est développé dans les paragraphes II.1.3 et III.2.3.

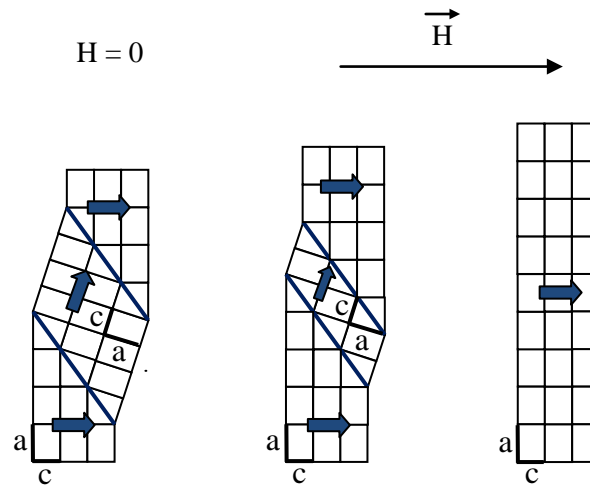


Figure I.5. Représentation schématique du réarrangement de la martensite maclée par application d'un champ magnétique extérieur. Le schéma présente l'exemple d'une martensite pseudo-orthorhombique, le petit axe c est l'axe de facile aimantation.

L'activation de ce processus nécessite deux conditions : une forte anisotropie magnétocristalline et une faible contrainte de réarrangement. La première condition assure le blocage des moments de chaque variante selon l'axe de facile aimantation. La seconde condition, corrélée à la première, assure que le mouvement des plans de maclage se réalise dans un champ modéré, bien inférieur au champ nécessaire à aligner les moments dans la direction du champ par simple rotation. De plus, il a été démontré que le mouvement des plans de maclage se réalise en l'absence de mouvement des parois des domaines magnétiques. L'augmentation de l'aimantation dans les variantes dont l'axe de facile aimantation est quasiment perpendiculaire au champ, se réalise uniquement par rotation des moments magnétiques pendant le mouvement des plans de maclage [Lai et al., 2007].

II.1.2. Déformations géantes induites par le champ magnétique

Comme décrit précédemment, un processus de démaclage se produit lorsque les variantes de martensite sont soumises à l'application d'un champ magnétique extérieur. Une variante croît au détriment de l'autre et ce phénomène est accompagné d'une déformation macroscopique. L'optimisation de cet effet a conduit à l'observation de déformations de 9.5%, induites par un champ magnétique inférieur au tesla, dans une martensite monocristalline [Sozinov et al., 2002]. Le mécanisme pour obtenir de telles déformations est décrit en figure I.6. L'échantillon est d'abord soumis à une contrainte mécanique pour obtenir un état où une variante unique de martensite (variante A de la figure I.6) occupe tout le volume de

l'échantillon. La variante cristallise dans une maille pseudo-orthorhombique avec une tétragonalité inférieure à un ($c/a < 1$). Les structures cristallographiques des différentes phases martensites des alliages Ni-Mn-Ga sont détaillées au paragraphe III.1. Son axe de facile aimantation est orienté le long du petit axe c . Lorsqu'un champ magnétique perpendiculaire à l'axe de facile aimantation de la structure est appliqué, la variante dont l'axe de facile aimantation est très proche de la direction du champ (variante B de la figure I.6) nucléée dans la variante initiale (variante A de la figure I.6) pour réduire l'énergie magnétique du système. Les nouvelles variantes sont maclées avec les variantes initiales. Lorsque le champ magnétique appliqué dépasse une valeur critique, les nouvelles variantes croissent par mouvement des plans de macle. Finalement, la structure de l'échantillon est uniquement composée de la nouvelle variante. L'intensité de la déformation dépend de la tétragonalité de la phase martensite. Elle peut atteindre 10% [Sozinov et al., 2002], une valeur deux ordres de grandeur supérieure aux déformations observées dans les matériaux piézoélectriques [Park et Shtrout, 1997, Li et al., 2008] et magnétostrictifs [Pasquale, 2003] (voir paragraphe II.3.2).

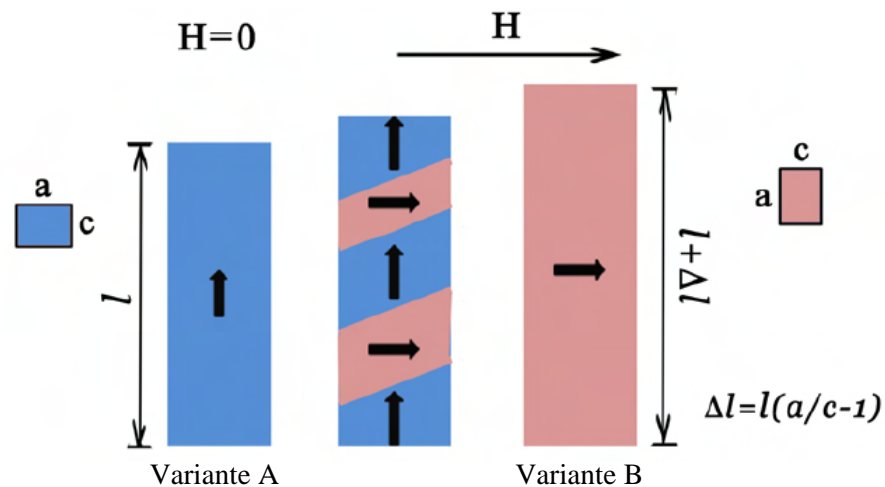


Figure I.6. A partir d'un état variante unique, l'application d'un champ magnétique perpendiculaire à la direction de facile aimantation de la variante initiale transforme les variantes A en variantes B et induit une elongation $\Delta l \approx l(a/c - 1)$ dans la direction perpendiculaire au champ magnétique appliqué.

Le processus de réarrangement conduit également à une augmentation abrupte de l'aimantation [Heczko et al., 2002 ; Heczko, 2005 ; Wilson et al., 2007]. La figure I.7 représente le cycle d'aimantation typique ainsi que l'évolution de la déformation avec le champ magnétique pour un monocristal Ni-Mn-Ga. Avant les mesures d'aimantation, l'échantillon est soumis à une contrainte mécanique pour obtenir un état possédant une unique

variante. La croissance de la nouvelle variante résulte en une augmentation abrupte de l'aimantation en raison du grand degré d'alignement de l'aimantation des nouvelles variantes par rapport au champ. Comme le montre la figure I.7, une hausse de l'aimantation (ΔM) d'environ 50% de l'aimantation à saturation est induite pendant le réarrangement structural. Ce processus est accompagné d'une déformation macroscopique d'environ 5,5%. Le procédé de désaimantation ne suit pas le même chemin que le procédé d'aimantation, indiquant que le matériau conserve la déformation après le réarrangement. L'application d'un champ magnétique inverse aligne les moments magnétiques dans la direction du champ mais ne permet pas de retrouver la structure initiale.

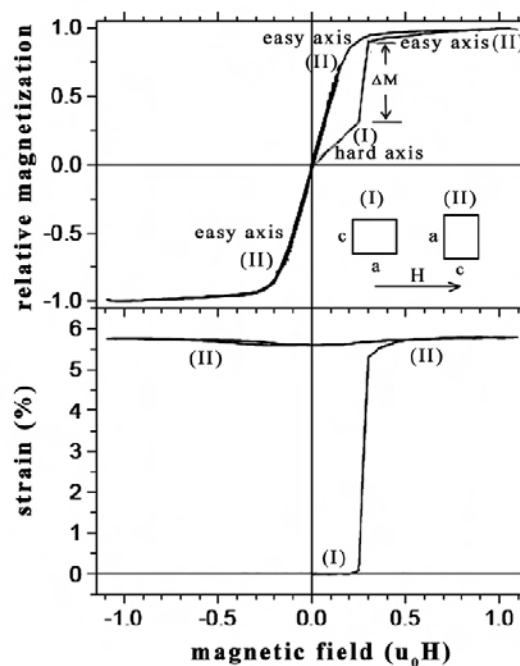


Figure I.7. Cycle d'aimantation (en haut) et déformation en fonction du champ (en bas) d'un monocristal Ni-Mn-Ga présentant un effet RIM. Les mailles de la variante initiale (I) et de la variante générée par le champ (II), sont représentées sur la figure [Heczko et al., 2002].

II.1.3. Réversibilité de la déformation lors de la suppression du champ magnétique

Afin d'obtenir une déformation complètement réversible lors de la suppression du champ magnétique, une contrainte de compression peut être appliquée perpendiculairement à la direction du champ appliqué [Heczko, 2005]. Une telle contrainte peut faire nucléer la variante initiale dans la variante générée par le champ lors de la cessation de ce dernier, donnant lieu au retour à la forme initiale accompagné d'une chute abrupte de l'aimantation.

L'intensité de la contrainte doit être supérieure à la contrainte de réarrangement mais inférieure à la contrainte exercée par le champ magnétique. Si la contrainte appliquée est plus faible que la contrainte de réarrangement, le réarrangement inverse est partiel et l'échantillon contient les deux types de variantes lorsque le champ est supprimé. Si la contrainte appliquée est plus élevée que la contrainte exercée par le champ, le processus de RIM est supprimé. Les trois cas sont illustrés en figure I.8. La figure I.8 révèle que, même dans le cas du réarrangement réversible, une hystérésis des champs d'activation est observée entre les procédés d'aimantation et de désaimantation.

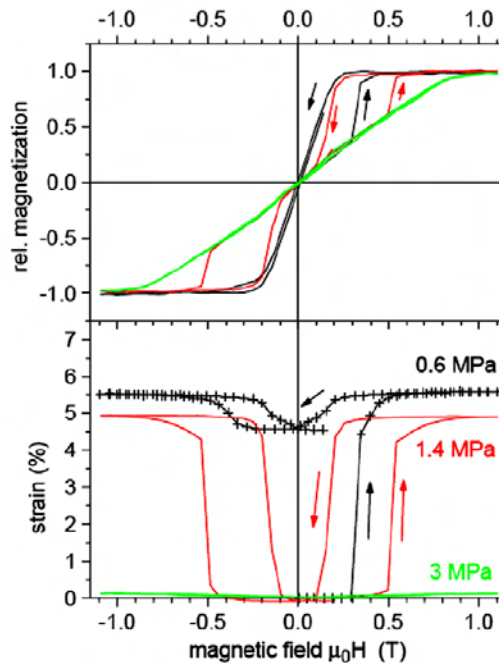


Figure I.8. Cycle d'aimantation (en haut) et déformation en fonction du champ (en bas) d'un monocristal Ni-Mn-Ga sous différentes contraintes de compression appliquées perpendiculairement à la direction du champ magnétique. L'échantillon montre un réarrangement partiellement réversible, un réarrangement réversible et l'absence de réarrangement pour des contraintes mécaniques appliquées de 0,6 MPa, 1,4 MPa et 3 MPa, respectivement. Le sens d'application et de suppression du champ magnétique est indiqué par des flèches [Heczko, 2005].

La présence d'un comportement hystérétique peut être expliquée par les inégalités ci-dessous :

$$\sigma_{mag}^{réarrangement} \geq \sigma_{mec}^{réarrangement} + \sigma_{mec}^{extérieure} \quad \text{Equation (I.3.)}$$

$$\sigma_{mec}^{extérieure} \geq \sigma_{mag}^{réarrangement-inverse} + \sigma_{mec}^{réarrangement} \quad \text{Equation (I.4.)}$$

Dans les inégalités précédentes, $\sigma_{mag}^{réarrangement}$ et $\sigma_{mag}^{réarrangement-inverse}$ correspondent aux contraintes exercées par le champ magnétique lors du réarrangement et du réarrangement inverse. Ces contraintes sont proportionnelles à l'intensité du champ magnétique appliqué. $\sigma_{mec}^{réarrangement}$ et $\sigma_{mec}^{extérieure}$ représentent respectivement la contrainte mécanique de réarrangement (plateau de la figure I.3.) et la contrainte mécanique extérieure appliquée à l'échantillon. Ces contraintes ne dépendent pas du champ magnétique.

L'inégalité (I.3.) décrit la première partie du cycle, où la force induite magnétiquement doit être suffisante pour dépasser la contrainte de réarrangement et la contrainte extérieure. L'inégalité (I.4.) représente le processus de réarrangement inverse, pour lequel une grande contrainte extérieure est nécessaire pour nucléer et faire croître les variantes initiales. Les inégalités précédentes peuvent être réécrites sous la forme :

$$\sigma_{mag}^{réarrangement} \geq \sigma_{mec}^{extérieure} + \sigma_{mec}^{réarrangement} \quad \text{Equation (I.5.)}$$

$$\sigma_{mag}^{réarrangement-inverse} \geq \sigma_{mec}^{extérieure} - \sigma_{mec}^{réarrangement} \quad \text{Equation (I.6.)}$$

Il apparaît alors que $\sigma_{mag}^{réarrangement-inverse}$ est inférieure à $\sigma_{mag}^{réarrangement}$. Cette situation indique que le processus de réarrangement inverse se produit pour une intensité de champ magnétique plus faible que le réarrangement induit lors de l'application du champ magnétique, expliquant la présence d'une hystérésis entre les deux processus.

II.2. Transformation martensitique métamagnétique

Depuis la découverte de déformations géantes induites par le champ magnétique dans les alliages Ni-Mn-Ga [Ullakko et al., 1996 ; Sozinov et al., 2002], de nombreux autres alliages à mémoire de forme magnétiques comme Fe-Pd [James et Wuttig, 1998 ; Sakamoto et al., 2003 ; Wada et al., 2003], Fe-Pt [Kakeshita et al., 2000], Ni-Co-Ga [Wuttig et al., 2001 ; Oikawa et al., 2001a] ou encore Ni-Co-Al [Oikawa et al., 2001a ; Oikawa et al., 2001b ; Morito et al., 2002] ont été découverts. Plus récemment, des chercheurs japonais ont montré que de nouveaux systèmes d'AMMF comme Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn et Ni-Mn-Sb [Sutou et al., 2004] ont la particularité de posséder une aimantation à saturation dans la phase martensite beaucoup plus faible que dans la phase austénite.

II.2.1. Décalage des températures de transformation martensitique sous un champ magnétique

Le changement de température de transformation ΔT induit par une variation de champ magnétique ΔH peut être approximé dans le diagramme de phase magnétique par la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta M} \quad \text{et} \quad \Delta T \approx \frac{\Delta M}{\Delta S} * \Delta H \quad \text{Equation (I.7.)}$$

Dans l'équation précédente, T est la température absolue, H est le champ magnétique appliqué et ΔM et ΔS sont respectivement la différence d'aimantation et d'entropie entre les phases austénite et martensite [Kainuma et al., 2006]. Le fort ΔM des alliages Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn et Ni-Mn-Sb permet d'obtenir des ΔT élevés, offrant la possibilité d'induire l'austénite dans la phase martensite par application d'un champ magnétique. La figure I.9 ci-après présente le caractère thermomagnétique d'un alliage Ni-Co-Mn-In pour différentes valeurs du champ magnétique extérieur [Kainuma et al., 2006]. Le dopage au cobalt permet d'augmenter la température de Curie de l'alliage. Pendant la première chauffe, réalisée sous un champ magnétique de 0,5 kOe (1st heating sur la figure I.9 ; 0,5 kOe = 0,05 T), l'aimantation chute drastiquement lors du passage de la température de Curie T_C de la phase austénite. Une autre chute abrupte de l'aimantation liée à la TMT est observée lorsque l'alliage est refroidi de 330K à 200K sous un champ de 0,5 kOe (0,05 T). Ensuite, lorsque l'échantillon est réchauffé, l'aimantation augmente brusquement de nouveau lors du passage de la transformation inverse.

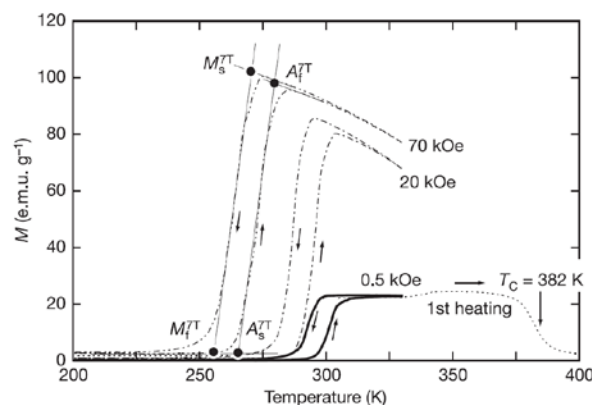


Figure I.9. Comportement thermomagnétique d'un alliage Ni-Co-Mn-In. L'échantillon a d'abord été mesuré durant la chauffe, de la température ambiante à 473K et dans un champ de 0,5 kOe (0,05 T). Les températures de transformation martensitique et de transformation inverse ont ensuite été mesurées pour des champs de 0,5 kOe (0,05 T), 20kOe (2 T) et 70kOe (7 T) [Kainuma et al., 2006].

La figure I.9 révèle que les températures des transformations décroissent rapidement lorsque le champ magnétique appliqué augmente. Ceci est dû à la grande différence d'aimantation entre les phases austénite et martensite. En effet, l'aimantation de la martensite est très faible comparée à celle de la phase mère austénite, même dans un champ de 70 kOe (7 T). L'état magnétique de la phase martensite n'est cependant pas décrit précisément à ce jour, la martensite pourrait être antiferromagnétique ou paramagnétique [Kainuma et al., 2006]. Des travaux similaires ont été effectués sur des monocristaux au sein du laboratoire et ont montrés des résultats intéressants pour des applications magnétocaloriques [Bourgault et al., 2010].

II.2.2. Effet mémoire de forme métamagnétique

La découverte des Transformations Martensitiques Thermoélastiques Métamagnétiques (TMTM) des systèmes Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn et Ni-Mn-Sb a ouvert la porte à un nouveau type d'effet mémoire de forme, l'Effet Mémoire de Forme Métamagnétique (EMFM). La figure I.10 ci-après représente le mécanisme de l'EMFM. L'échantillon, cristallisé en phase martensite à température ambiante, est déformé par application d'une contrainte. Comme pour les alliages à mémoire de forme classiques, de grandes déformations apparemment plastiques peuvent être obtenues par mouvement des plans de macle et croissance de la variante préférentiellement orientée.

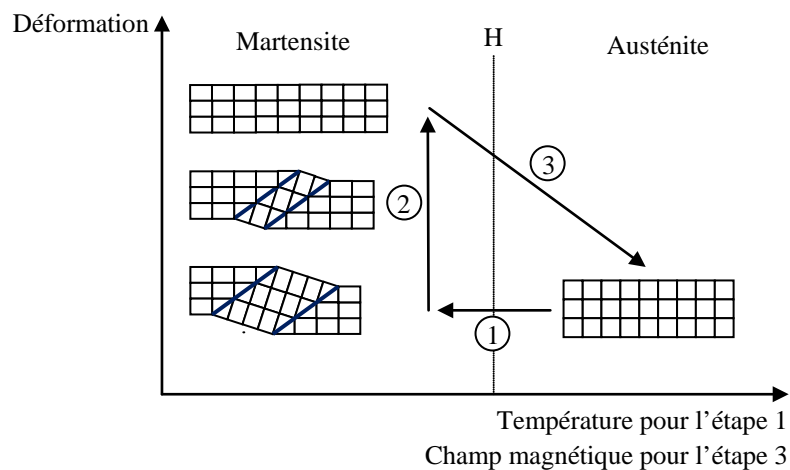


Figure I.10. Représentation schématique des mécanismes gouvernant l'effet mémoire de forme métamagnétique. L'étape 1 consiste à refroidir l'échantillon en dessous de M_F pour obtenir la structure martensitique maclée. Lors de l'étape 2, l'application d'une contrainte permet de déformer le matériau par mouvement des plans de macle. L'étape 3 permet de restaurer la forme initiale, en amorçant la nucléation puis la croissance de l'austénite dans la martensite par application d'un champ magnétique.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à la martensite déformée, la température de transformation commence à diminuer. A partir d'un champ magnétique critique H_C , la température de transformation inverse devient inférieure à la température de fonctionnement et l'échantillon retrouve intégralement sa forme initiale.

Kainuma et al. ont récemment mis en évidence l'effet mémoire de forme métamagnétique d'un alliage Ni-Mn-Co-In [Kainuma et al., 2006]. La figure I.11 montre l'évolution de la déformation d'un échantillon monocristallin, en fonction du champ magnétique appliqué. L'échantillon a été déformé d'environ 3% avant la mesure, qui a été réalisée à une température située juste en dessous de la valeur de la température de TMTM inverse à champ nul.

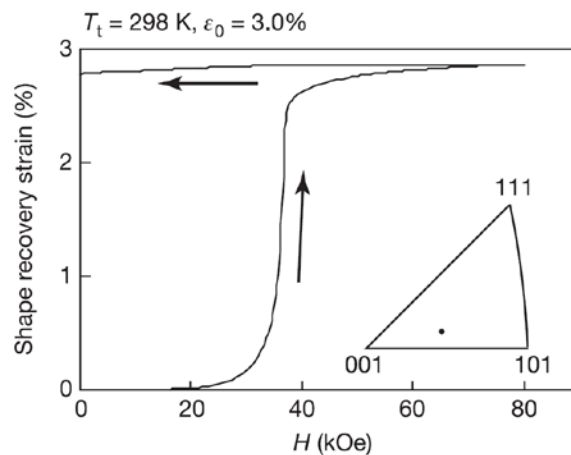


Figure I.11. Retour à la forme initiale d'un monocristal Ni-Co-Mn-In à 298K. Une déformation en compression de 3% a été appliquée avant la mesure dans le même sens que le champ magnétique appliqué et la déformation mesurée. Le retour à la forme initiale est dû à la transformation martensitique inverse induite par le champ magnétique. Cet effet est appelé effet mémoire de forme métamagnétique [Kainuma et al., 2006].

La déformation commence à augmenter lorsque le champ dépasse une valeur critique d'environ 2 teslas. A cette valeur de champ magnétique, l'austénite commence à nucléer dans la martensite car la température A_S devient égale à la température de la mesure. La déformation continue d'augmenter avec le champ magnétique appliqué, qui joue le rôle de force motrice de la transformation martensitique inverse. La déformation tend ensuite jusqu'à 3% pour un champ d'environ 8 teslas. A 8 T, la température A_F est inférieure à la température de la mesure, l'alliage est en phase austénite et la forme initiale est intégralement retrouvée.

La décroissance du champ magnétique n'affecte alors quasiment plus la forme de l'échantillon qui demeure en phase austénite du fait de l'hystérésis de la transformation.

II.3. Quels matériaux pour quels effets ?

II.3.1. Les alliages magnétiques à mémoire de forme et leurs effets

La représentation schématique de la figure I.12 rassemble différents AMMF présentant des propriétés magnétiques en plus de la TMT. La figure indique quels effets ont été observés pour quels matériaux. Les alliages Ni-Mn-Ga, Fe-Pt ou Fe-Pd possèdent des phases martensites présentant une grande anisotropie magnétocristalline et une faible contrainte mécanique de réarrangement. Ils sont donc d'excellents candidats pour le Réarrangement Induit Magnétiquement (RIM). Par contre, en raison de la faible différence d'aimantation entre les phases austénite et martensite, l'obtention d'Effet Mémoire de Forme Métamagnétique (EMFM) dans ces alliages est très limitée.

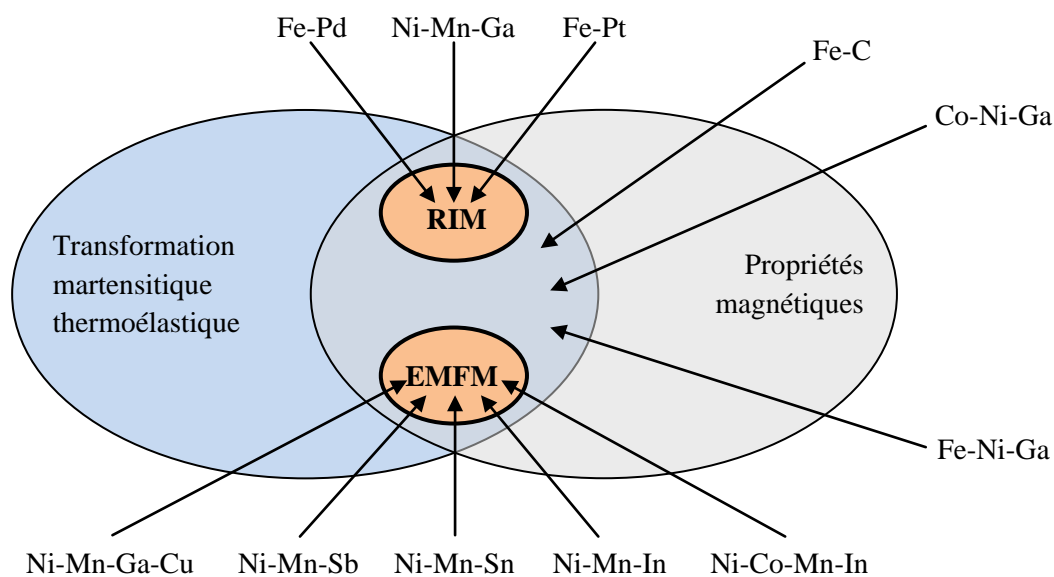


Figure I.12. Différents AMMF et leurs effets associés. RIM représente le Réarrangement Induit Magnétiquement et EMFM représente l'Effet Mémoire de Forme Métamagnétique (Adaptée de [Fähler et Müllner, 2009]).

Les phases martensites des alliages Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sb, Ni-Co-Mn-In ou encore Ni-Mn-Ga-Cu possèdent une aimantation à saturation très faible, comparée à celle de la phase mère austénite. Cette grande différence d'aimantation entre les deux phases donne lieu à des effets mémoire de forme métamagnétique très intéressants. L'absence d'aimantation dans la

phase martensite et les contraintes de réarrangement très élevées de ces alliages conduisent cependant à un effet RIM inexistant. D'autres systèmes comme Fe-C, Co-Ni-Ga ou Fe-Ni-Ga, ne montrent ni effet RIM ni EMFM, bien qu'ils présentent des propriétés magnétiques et une TMT.

II.3.2. Comparaison avec les autres matériaux actifs

Les matériaux actifs changent leurs propriétés lors de l'application d'une sollicitation extérieure. Ils peuvent fonctionner comme actionneurs, détecteurs ou les deux simultanément. Mis à part les alliages magnétiques à mémoire de forme, ces matériaux sont des piézoélectriques, des magnétostrictifs, des alliages à mémoire de forme classiques ou encore des polymères électroactifs. Les matériaux piézoélectriques sont largement utilisés dans la détection et l'actionnement, essentiellement pour les applications qui nécessitent des hautes fréquences. Ils changent leur dimension sous un champ électrique ou créent un courant électrique lorsqu'ils sont déformés mécaniquement [Muralt, 2001 ; Boller, 2001 ; Neurgaonkar, 2001 ; Quandt, 2001a]. Les piézoélectriques peuvent être des matériaux polymères comme le PVDF (PolyVinylidene Fluoride) ou bien des céramiques. Le piézoélectrique le plus utilisé est indéniablement le PZT ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$), qui montre une déformation de 0,16%. Les matériaux magnétostrictifs changent leur dimension sous un champ magnétique [Guruswamy et al., 2000 ; Quandt et Claeysen, 2000 ; Peuzin, 2001 ; Quandt, 2001b]. Les nouveaux magnétostrictifs les plus prometteurs sont les matériaux basés sur le système Fe-Ga [Guruswamy et al., 2000 ; Clark et al., 2003 ; Kumagai et al., 2004]. Néanmoins, le matériau le plus utilisé dans les applications industrielles demeure le Terfenol D ($\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_2$). Il fonctionne à température ambiante à des fréquences pouvant atteindre la vingtaine de kHz avec une déformation d'environ 0,2% pour un champ magnétique de seulement 0,05 tesla [Clark, 1980 ; Clark, 1992 ; O'Handley et Allen, 2001]. Les alliages à mémoire de forme classiques permettent de combiner grandes déformations (8% pour le nitinol) et bons travaux de sortie (quelques mégajoules par mètre cube), en changeant la température. Par contre, dans le domaine de l'actionnement, les fréquences de fonctionnement sont bien inférieures à celles des autres matériaux actifs car elle est limitée par le processus de refroidissement, qui est particulièrement lent [Duerig, 1990 ; Otsuka et Wayman, 1998 ; Friend, 2001 ; Quandt, 2001a].

Les alliages à mémoire de forme magnétiques constituent une nouvelle famille de matériaux actifs très prometteurs. Des effets RIM de 10% sous un champ inférieur au tesla ont été

observés dans une phase martensite de monocristaux Ni-Mn-Ga [Sozinov et al., 2002 ; Sozinov et al., 2003]. L'actionnement d'un autre type de martensite a été démontré avec une déformation de 6% jusqu'à 2kHz sous un champ magnétique d'environ 0,8 tesla [Henry et al., 2002 ; Henry et al., 2003 ; Marioni et al., 2003]. De plus, le réarrangement induit magnétiquement des alliages magnétiques à mémoire de forme se produit sur une large gamme de températures, bien que cet intervalle soit limité par les transformations de phases inter-martensitiques et par la dépendance en température de la contrainte de réarrangement [Heczko et al., 2002 ; Koho et al., 2003 ; Heczko et Straka, 2003 ; Söderberg et al., 2004]. Cependant, la contrainte de sortie induite par le champ magnétique est limitée à quelques MPa dans l'effet RIM. La force motrice est en effet limitée par l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, même sous l'application de champs magnétiques très intenses [Kainuma et al., 2006]. L'effet mémoire de forme métamagnétique permettrait d'obtenir des contraintes de sortie proches de celles obtenues dans l'effet mémoire de forme classique, puisque le champ magnétique induit la transformation martensitique inverse. La température de fonctionnement doit cependant être proche de la température de début de transformation inverse, ce qui limite leur utilisation à une température donnée. De plus, pour que l'échantillon se transforme entièrement en austénite et qu'il retrouve intégralement la forme initiale, le champ magnétique doit être assez intense pour décaler la température de fin de transformation inverse en-dessous de la température de fonctionnement. Pour une déformation totalement réversible de 3%, le champ magnétique doit être de 7 teslas dans un monocristal $Ni_{45}Co_5Mn_{36,6}In_{13,4}$ [Kainuma et al., 2006].

III. Les alliages Ni-Mn-Ga

Les alliages Ni-Mn-Ga sont actuellement les alliages magnétiques à mémoire de forme les plus performants pour l'effet RIM. En 1984, Webster et al. observèrent une transformation martensitique thermoélastique réversible accompagnée d'un changement abrupt de l'aimantation dans le composé stœchiométrique Ni_2MnGa [Webster et al., 1984]. Cette découverte suggéra alors la possibilité d'obtenir l'effet mémoire de forme classique dans ce matériau. Une douzaine d'année plus tard, Ullako et al. ont obtenu une déformation de 0,2% dans un monocristal Ni_2MnGa en utilisant un champ magnétique de 8 Tesla [Ullakko et al., 1996]. Cette trouvaille introduisit le concept de l'effet RIM et initia la recherche intense sur les alliages Ni-Mn-Ga, qui a continué les décennies suivantes. Les propriétés mécaniques et

magnétiques des alliages Ni-Mn-Ga et donc les propriétés de l'effet RIM sont intimement liées à la structure de la phase martensite, qui dépend énormément de la composition chimique, de la température et de la contrainte mécanique.

III.1. Structure cristallographique des différentes phases

La phase martensite des alliages Ni-Mn-Ga peut cristalliser dans différentes structures selon la composition chimique, la température ou encore la contrainte de compression appliquée. Les phases martensitiques des alliages Ni-Mn-Ga sont dénommées diversement et des structures distinctes sont communément utilisées dans la littérature pour les décrire. Cette partie a pour but d'explicitier les différentes approches utilisées pour représenter les structures martensitiques modulées, la martensite tétragonale non modulée et la phase mère austénitique.

III.1.1. La phase austénite cubique

La diffraction des rayons X et des neutrons a permis de caractériser la phase austénite sans ambiguïté. La phase mère austénite des alliages Ni-Mn-Ga proche de l'état stœchiométrique Ni_2MnGa , cristallise dans la structure cubique $L2_1$ avec un paramètre de maille a compris entre 5.76 et 5.97 Å, selon la composition et la température [Webster et al., 1984, Chernenko et al., 1995, Inoue et al., 2000, Ge et al., 2003]. La structure ordonnée est décrite par le groupe d'espace $Fm-3m$. Le manganèse occupe les positions $0\ 0\ 0$ (4a), le gallium les positions $\frac{1}{2}\ 0\ 0$ (4b) et le nickel les positions $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$ (8c).

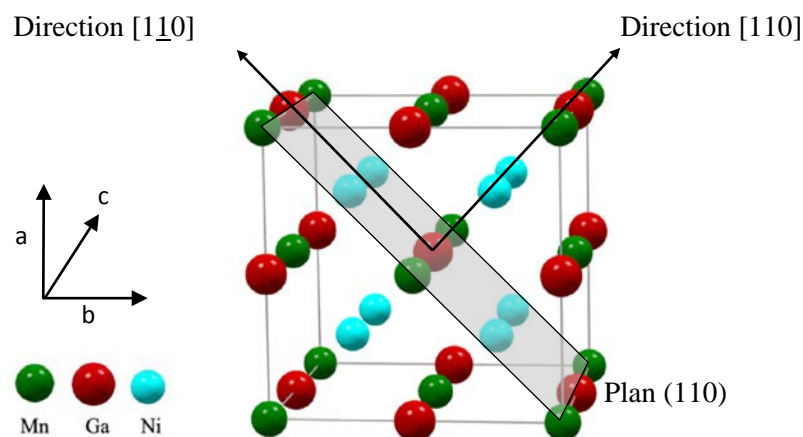


Figure I.13. Représentation schématique de la structure Heusler $L2_1$ de la phase mère austénite des alliages Ni-Mn-Ga (Adaptée de [Ge, 2007]).

La structure de la phase austénite est appelée système Heusler complet du type X_2YZ , ici $X = Ni$, $Y = Mn$ et $Z = Ga$. Ce système est constitué de quatre réseaux cubiques faces centrées s'interpénétrant. Dans les demi-systèmes Heusler XYZ , 3 réseaux cubiques faces centrées s'interpénètrent [Entel et al., 2006].

III.1.2. La martensite non-modulée (NM) ou martensite tétragonale (T)

La martensite non modulée cristallise dans une maille tétragonale et est souvent appelée martensite T pour Tétragonale ou NM pour Non Modulée. Dans la littérature deux mailles tétragonales différentes sont utilisées pour décrire la structure. La différence réside simplement en la sélection des axes cristallographiques [Pons et al., 2000]. Une des deux mailles possède une structure $L1_0$ [Pons et al., 2000 ; Liu et al., 2010] et l'autre description est une structure Tétragonale Corps Centré (TCC). Les axes de la structure TCC dérivent des axes cristallographiques de la phase mère cubique tandis que la maille de la structure $L1_0$ est tournée de 45° autour de l'axe c de la maille mère cubique. Les paramètres de la maille $L1_0$ peuvent être déduits des axes TCC dérivant de la phase mère cubique :

$$a_{L1_0} = \sqrt{2}a_{TCC} \quad \text{et} \quad c_{L1_0} = c_{TCC} \quad \text{Equation (I.8.)}$$

La maille $L1_0$ possède une tétragonalité c/a inférieure à l'unité et conduit à des plans de macle de type (111) [Pons et al., 2000 ; Liu et al., 2010]. Dans la description TCC, la tétragonalité de la maille est supérieure à l'unité et les plans de macle sont du type (110) [Backen et al., 2010 ; Tillier et al., 2010a]. On préférera utiliser la description TCC, car ses axes cristallographiques représentent directement les axes de facile et difficile aimantation de la structure [Söderberg et al., 2006].

III.1.3. Les martensites en couches, ou modulées

La structure martensitique en couches, appelée également martensite modulée, a en premier lieu été décrite dans le système de coordonnées cubiques. Les pics de diffraction supplémentaires trouvés le long des plans (110) indiquent que ces derniers montrent des décalages périodiques le long des directions $\pm [1\bar{1}0]$, les plans (110) revenant à leur position initiale toutes les x couches si $x-1$ pics de diffraction supplémentaires sont observés. Ces décalages peuvent être décrits par une onde de modulation avec laquelle la structure martensitique est affinée par le coefficient de modulation à partir des données de diffraction des rayons X. Le cisaillement de transformation a lieu périodiquement sur les plans (110) et

dans les directions $\pm [1\bar{1}0]$. D'un point de vue purement géométrique, la martensite en couches se forme par cisaillement de l'empilement des plans (110) de l'austénite cubique (figure I.15.). Il y a deux possibilités pour la direction de cisaillement, les directions $\pm [1\bar{1}0]$ sur chaque plan (110) [Ge, 2007].

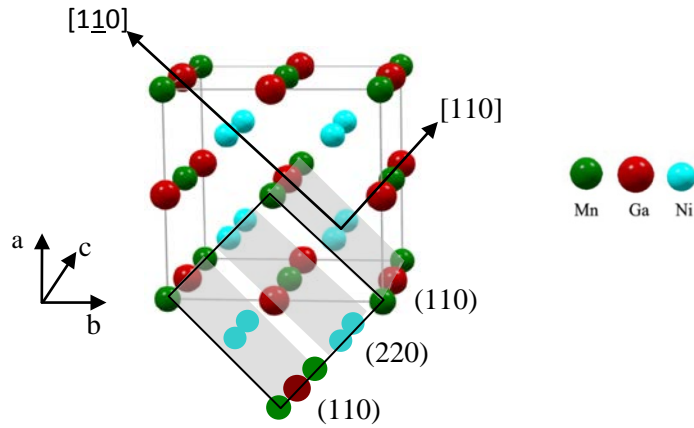


Figure I.14. Les plans (110) et (220) qui composent l'empilement compact $[1\bar{1}0]$ dans la phase mère cubique (Adaptée de [Ge, 2007]).

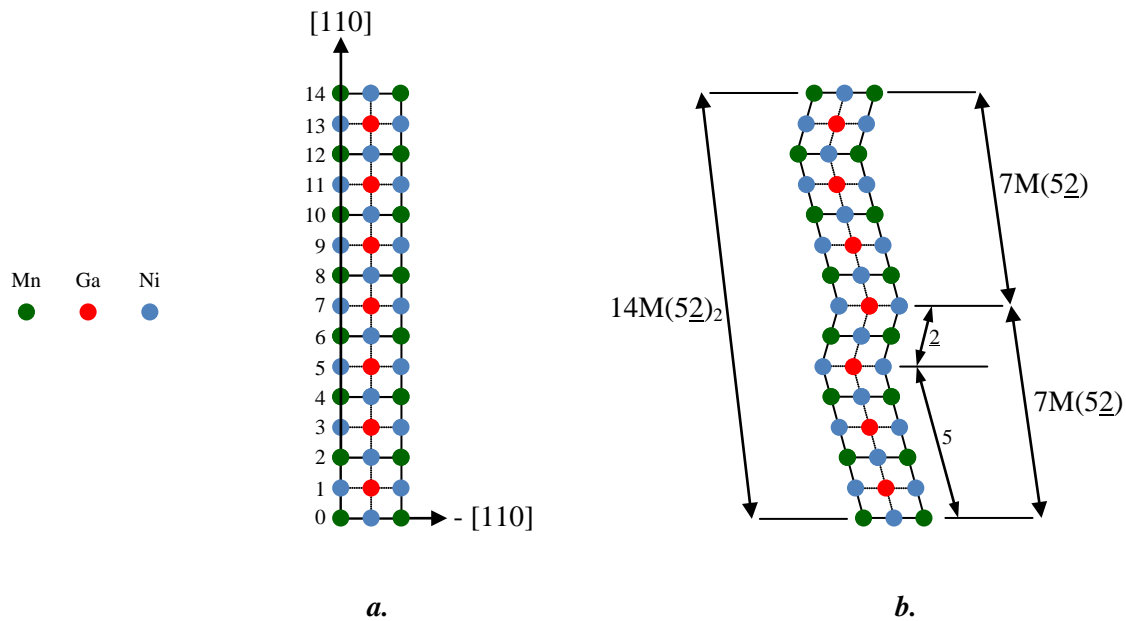


Figure I.15.a. Empilement $[1\bar{1}0]$ de la phase mère austénite. Les plans atomiques (110) et (220) composant cet empilement sont représentés en figure I.14. **b.** Martensite $14M = 2 \cdot 7M$ résultant du cisaillement de l'empilement de la figure I.15.a.

La martensite en 7 couches est une structure bien connue dans les alliages Ni-Al. Elle a été nommée $(5\bar{2})$ dans la notation de Zhdanov et $7R$ dans la notation de Ramsdell, pour laquelle

R représente la symétrie Rhomboédrique [Ge, 2007]. Plus tard, le terme 7R a été remplacé par 7M, où la lettre M représente la symétrie Monoclinique [Noda et al., 1990]. En effet cette martensite en 7 couches ne montre pas de symétrie rhomboédrique, même si l'ordre atomique n'est pas pris en compte. L'abréviation 14M est également trouvée dans la littérature lorsque la maille unitaire utilisée est composée de 14 plans atomiques. En conséquence, lorsque la martensite en 5 couches a été découverte dans les alliages Ni-Mn-Al, elle a été nommée 10M pour considérer un empilement de dix plans atomiques [Inoue et al., 1994].

Dans les alliages Ni-Mn-Ga, les abréviations 5M ou 10M pour la martensite en 5 couches et 7M ou 14M pour la martensite en 7 couches sont donc couramment utilisées dans la littérature. Le problème de nomenclature des martensites en couches provient du fait que ces phases possèdent une structure ordonnée sur une longue période, et, afin de décrire la structure cristalline précisément, l'ordre d'empilement doit être spécifié. L'utilisation de la lettre M à la place de la lettre R en plus du nombre de couches est bien acceptée, car cette notation reflète la symétrie monoclinique, comme pour Ni-Al. Il est également nécessaire d'utiliser la notation de Zhdanov pour indiquer explicitement la séquence d'empilement, comme (52) pour la martensite 7M ou (32) pour la martensite 5M.

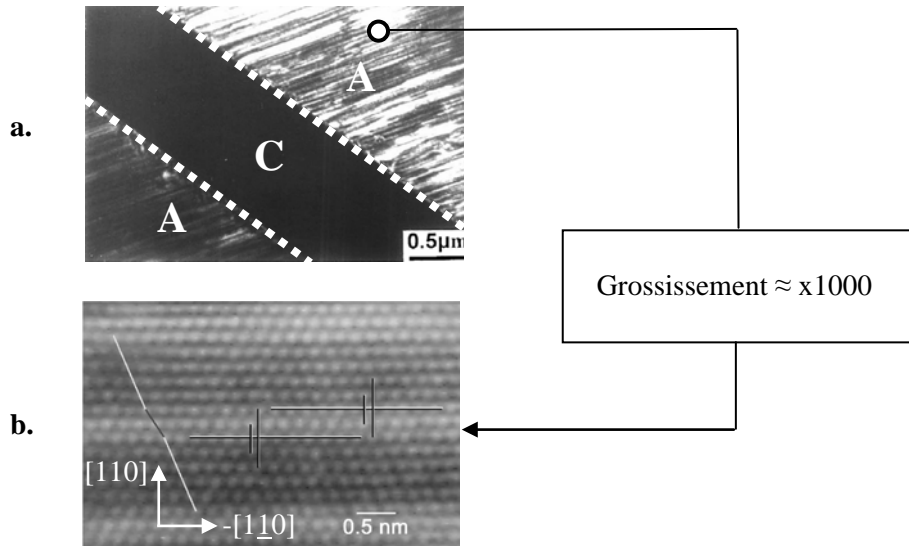


Figure I.16. Images expérimentales d'une martensite 7M d'alliages Ni-Mn-Ga non stœchiométriques. **a.** Image MET d'un alliage $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}$: deux variantes séparées par des plans de macle [Ma et al., 2007]. Les deux variantes, notées A et C sur la figure, sont séparées par des plans de macle indiqués par les lignes pointillées blanches. **b.** Image MET haute résolution d'un alliage $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$. L'image révèle l'ordre d'empilement (52) de la martensite 7M [Pons et al., 2006]. Les directions $[110]$ et $-[110]$ sont indiquées sur la figure.

La figure I.16 présente deux images expérimentales, réalisées à température ambiante, de deux alliages Ni-Mn-Ga massifs cristallisés dans la structure martensitique modulée 7M. L'image de la figure I.16.a met en évidence deux variantes (A et C sur la figure) séparées par des plans de macles (lignes pointillées blanches sur la figure). L'image de la figure I.16.b a été réalisée à un grossissement environ supérieur de 3 ordres de grandeur. Elle permet d'observer les plans atomiques (110) de la phase mère décalés les uns par rapport aux autres suivant les directions $\pm [1\bar{1}0]$. Les directions $[110]$ et $-[1\bar{1}0]$ sont indiquées par des flèches sur la figure. La période de la structure est de 7 couches, 5 couches sont décalées dans la direction $+ [1\bar{1}0]$ et 2 sont décalées dans la direction $- [1\bar{1}0]$, ce qui justifie la notation martensite 7M accompagnée de la séquence d'empilement (5 $\bar{2}$).

La seconde approche fréquemment utilisée pour décrire les martensites en couches des alliages Ni-Mn-Ga est de considérer la structure en couches comme une fonction de modulation 1D superposée à la structure de base. Le décalage des atomes par rapport à leurs positions initiales sont définies par la fonction de modulation. Cette dernière peut être décrite par une série de Fourier [Ge, 2007].

III.2. Propriétés mécaniques et magnétiques des phases martensitiques

La possibilité d'obtenir, à une température donnée, un réarrangement induit par le champ dans les alliages Ni-Mn-Ga découle directement du couplage entre les propriétés magnétiques et mécaniques de la phase martensite. Ces propriétés dépendent énormément de la structure cristallographique de la phase martensite [Söderberg et al., 2006]. Cette partie décrit les propriétés intrinsèques des différentes structures martensitiques introduites dans la partie précédente.

III.2.1. Propriétés mécaniques

La structure cristalline influe considérablement sur les propriétés mécaniques des alliages Ni-Mn-Ga. Le comportement mécanique est très important car il prédit la possibilité d'obtenir un effet RIM, ainsi que les déformations atteignables. Dans les alliages Ni-Mn-Ga, la pression hydrostatique stabilise la phase mère austénite [Kanomata et al., 1987], tandis que le cisaillement favorise la martensite et déclenche même l'effet superélastique [Kokorin et al., 1992 ; Martynov et Kokorin, 1992 ; Chernenko et al., 1998 ; Chernenko et al., 2003 ; González-Comas et al., 1999]. Des contraintes de 40-80 MPa ou de valeurs plus élevées conduisent approximativement à des déformations réversibles de 4% liées à la formation de

martensite dans la phase mère austénite. De plus, si la contrainte déclenche des transformations inter martensitiques, les déformations peuvent atteindre 6-10% [Martynov et Kokorin, 1992].

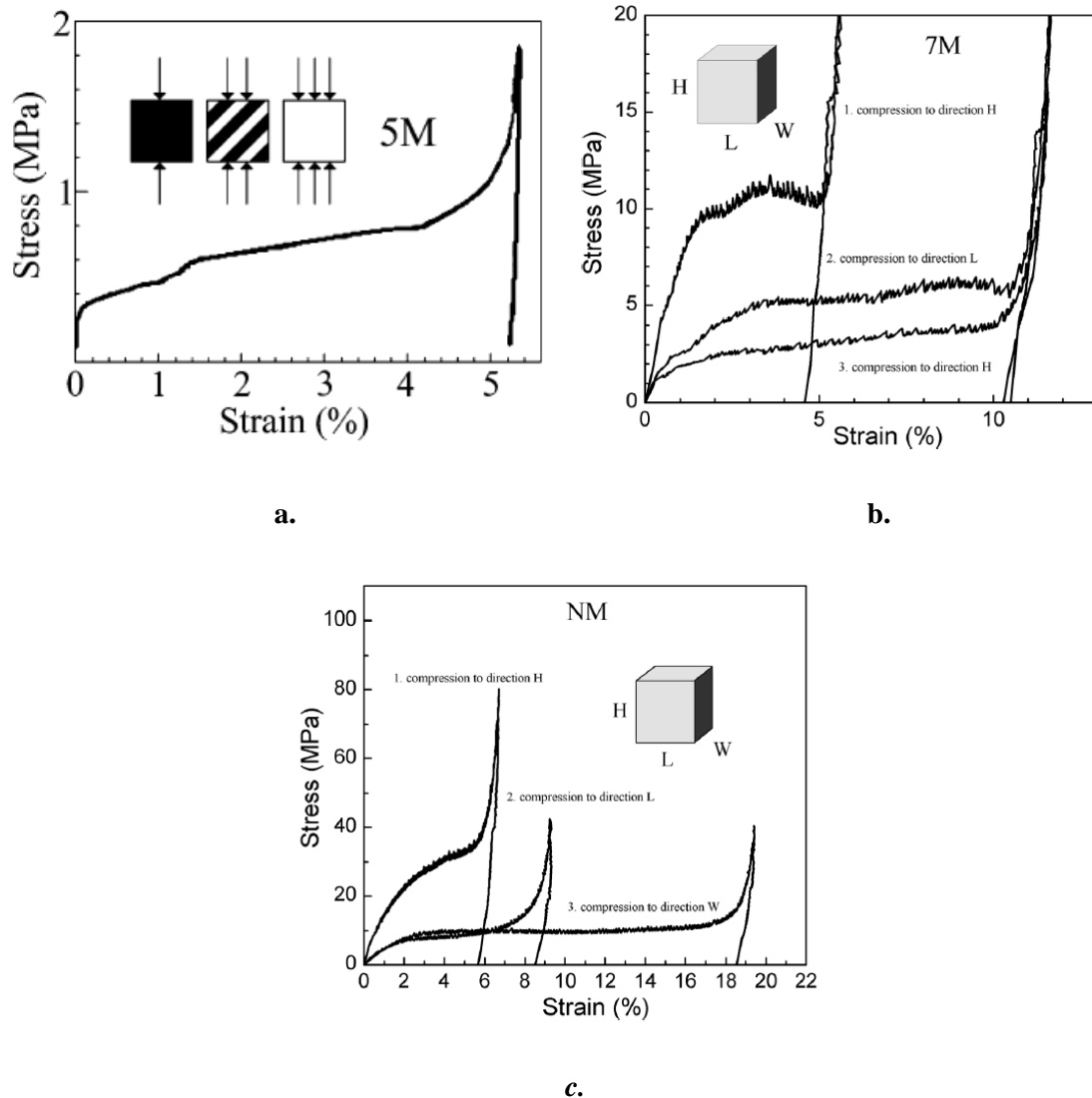


Figure I.17. Le réarrangement des variantes de martensites en compression pour les alliages Ni-Mn-Ga cristallisés en phase : **a.** 5M, **b.** 7M et **c.** NM (Adaptée de [Söderberg et al., 2006]).

L'état variante unique de la martensite 5M peut être obtenu avec une simple compression et, la contrainte, qui est nécessaire au réarrangement de la structure, peut être inférieure à 1 MPa (figure I.17.a.) [Söderberg et al., 2006]. La contrainte de réarrangement de la martensite 7M peut être diminuée jusqu'à environ 1 MPa en réalisant trois compressions dans deux directions cristallographiques différentes [Söderberg et al., 2006]. L'état variante unique de la martensite NM peut être réalisé par des compressions successives le long des trois axes cristallographiques ou par répétition de cycles traction-compression [Söderberg et al., 2006].

La contrainte de réarrangement la plus faible observée pour une martensite NM est d'environ 6 MPa [Sozinov et al., 2004 ; Söderberg et al., 2004].

La déformation maximale d'un type de martensite dans son état variante unique dépend de la tétragonalité de la maille unitaire et peut être calculée comme suit si c et a sont donnés dans les coordonnées de la phase mère cubique [O'Handley et Allen, 2001]:

$$\xi_0 = 1 - \frac{c}{a} \quad \text{Equation (I.9.)}$$

Ceci prédit des déformations maximales ξ_0 d'environ 6% pour la martensite 5M, 10% pour la martensite 7M et 20% pour la martensite NM. Il faut également signaler que dans le cas de la martensite NM décrite dans le repère de phase mère cubique, le rapport c/a est supérieur à 1 et l'équation (I.9.) devient $\xi_0 = c/a - 1$.

La contrainte de réarrangement décroît lorsque la température augmente [Heczko et al., 2002 ; Koho et al., 2003 ; Heczko et Straka, 2003 ; Söderberg et al., 2004].

III.2.2. Propriétés magnétiques

L'anisotropie magnétocristalline ainsi que l'aimantation à saturation de la phase martensite sont des paramètres importants pour l'effet RIM. Il est également important de mentionner l'interaction entre domaines cristallographiques et magnétiques.

L'anisotropie magnétocristalline des alliages Ni-Mn-Ga a été étudiée expérimentalement pour la phase austénite et les différentes structures martensitiques [Tickle et James, 1999 ; Likhakev et Ullakko, 2000 ; Murray et al., 2000 ; Sozinov et al., 2001 ; Straka et al., 2002 ; Straka et al., 2004 ; Straka et Heczko, 2003 ; Heczko et Straka, 2004a]. Les courbes d'aimantation à 300K des martensites 5M, 7M et NM mesurées dans différentes directions cristallographiques sont représentées en figure I.18. La densité d'énergie de l'anisotropie magnétocristalline est calculée comme l'aire entre les directions de facile et difficile aimantation. Pour obtenir des résultats corrects, la phase martensite doit être dans un état variante unique [Tickle et James, 1999].

Pour la martensite 5M, l'axe de facile aimantation est le petit axe c de la structure. Des valeurs de constantes d'anisotropie uniaxiale K_U comprises entre $1,2 \cdot 10^5$ et $2,0 \cdot 10^5$ J/m³ ont été rapportées dans la littérature pour la température ambiante. La grande différence entre les

valeurs de K_U reflète probablement la dépendance en composition [Albertini et al., 2002 ; Heczko et Straka, 2004a].

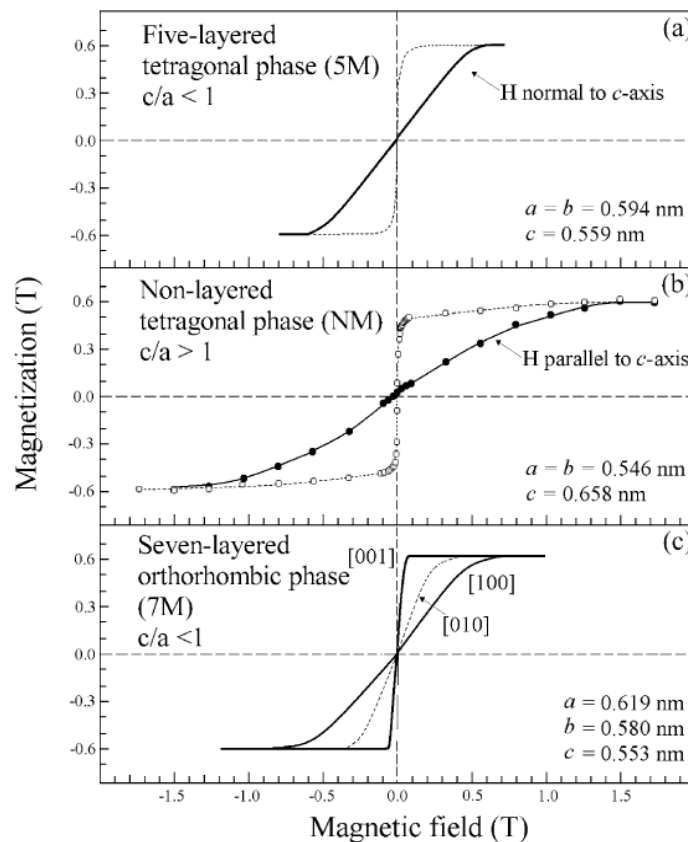


Figure 1.18. Courbes d'aimantation des structures martensitiques des alliages Ni-Mn-Ga mesurées à 300K dans différentes directions cristallographiques : (a) martensite 5M, (b) martensite NM et (c) martensite 7M (Adaptée de [Söderberg et al., 2006]).

Dans la martensite 7M, le petit axe c est également l'axe de facile aimantation. Le long axe a coïncide avec l'axe de difficile aimantation et l'axe b est un axe intermédiaire. Deux constantes d'anisotropie sont donc nécessaires pour caractériser cette structure orthorhombique. Leurs valeurs K_a et K_b sont déduites de l'aire entre les courbes d'aimantations mesurées selon a et c, et b et c, respectivement. $K_a = 1,6 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ et $K_b = 0,7 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ pour $\text{Ni}_{48,8}\text{Mn}_{29,7}\text{Ga}_{21,5}$ et $K_a = 1,74 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ et $K_b = 1,02 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ pour $\text{Ni}_{50,5}\text{Mn}_{29,4}\text{Ga}_{20,1}$ à température ambiante [Sozinov et al., 2002 ; Heczko et al., 2003].

Dans la martensite NM, l'axe c est l'axe de difficile aimantation et les axes a et b forment un plan de facile aimantation. Ceci est dû à la différence de distorsion tétragonale entre la martensite NM ($c/a > 1$) et les martensites 5M ou 7M ($c/a < 1$). A température ambiante, la constante d'anisotropie magnétocristalline de la martensite NM est proche de $-2 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ dans les monocristaux massifs [Söderberg et al., 2006].

L'aimantation à saturation dépend de la composition et la température [Jin et al., 2002 ; Takeuchi et al., 2003 ; Heczko et Straka, 2004a]. L'anisotropie magnétique augmente lorsque la température diminue [Heczko et al., 2002 ; Heczko et Straka, 2003 Straka et Heczko, 2003 Straka et al., 2004].

III.2.3. Réarrangement induit magnétiquement : les phases actives

Il est possible de réarranger les variantes de martensite par l'application d'un champ magnétique si la contrainte induite magnétiquement par la différence d'énergie Zeeman entre deux variantes dépasse la contrainte mécanique nécessaire à réarranger les variantes sans champ magnétique [Zhang, 2009]. La figure I.19 ci-après représente schématiquement le comportement mécanique d'une martensite 5M dans son état variante unique sous un champ de 1 tesla.

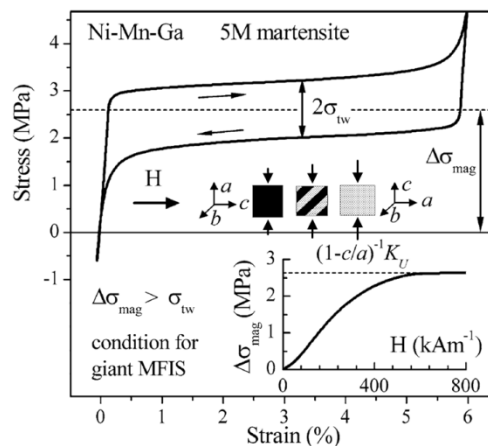


Figure I.19. Comportement mécanique en compression d'une martensite 5M dans son état variante unique sous un champ magnétique constant de 1 tesla. La direction du champ magnétique est indiquée par une flèche, la contrainte mécanique de compression est appliquée perpendiculairement à la direction du champ magnétique. Les encarts montrent la dépendance en champ magnétique de la contrainte induite magnétiquement $\Delta\sigma_{mag}$ et le réarrangement structural par mouvement des plans de macle. MFIS signifie Magnetic Field-Induced Strain [Söderberg et al., 2006].

Au début de l'expérience, le champ magnétique est appliqué le long du petit axe c qui est l'axe de facile aimantation de la martensite 5M, le champ magnétique favorise donc cette configuration initiale. Le réarrangement de la structure est amorcé par l'application d'une contrainte mécanique perpendiculaire à la direction du champ magnétique. Le champ magnétique s'opposant au réarrangement, une intensité de contrainte plus importante qu'à champ nul est nécessaire pour faire mouvoir les plans de macle et réarranger la structure. Cette contrainte supplémentaire, notée $\Delta\sigma_{mag}$ (magnetically induced stress) sur la figure I.19

est la contrainte induite par le champ magnétique. Elle augmente avec le champ magnétique appliqué comme le montre l'encart de la figure I.19. La valeur de la contrainte induite magnétiquement sature à la valeur :

$$\Delta\sigma_{mag}^{max} = \frac{K_U}{1 - c/a} \quad \text{Equation (I.10.)}$$

Pour une contrainte mécanique constante et un champ magnétique variable, il a été démontré en partie II.1.3 que l'écart de contrainte nécessaire entre les deux processus de réarrangement est de deux fois la contrainte mécanique de réarrangement à champ nul. Cette dernière est notée σ_{tw} (« twinning stress ») sur la figure I.19. Ici aussi, où le champ magnétique est constant et la contrainte mécanique variable, la différence de contraintes entre les deux processus est de deux fois σ_{tw} , comme le montre schématiquement la figure I.19.

Si la déformation mécanique est réalisée sans champ magnétique, la déformation de 6% demeure après cessation de la sollicitation. Cependant, sous un champ magnétique assez élevé pour atteindre $\Delta\sigma_{mag}^{max}$ et si $\Delta\sigma_{mag}^{max}$ dépasse la contrainte mécanique de réarrangement à champ nul σ_{tw} , l'échantillon reprend intégralement sa forme lorsque la contrainte appliquée est enlevée. Cet effet peut être réalisé dans une large gamme de température dans les alliages Ni-Mn-Ga.

La martensite 7M possède un comportement similaire à celui de la 5M, avec une contrainte induite magnétiquement qui sature à environ 1.6 MPa et des déformations pouvant atteindre les 10% [Sozinov et al., 2002 ; Likhachev et al., 2004].

Dans la martensite NM, la contrainte mécanique de réarrangement à champ nul dépasse la contrainte induite magnétiquement et, conséquemment, l'effet RIM n'a pas été observé dans cette structure [Sozinov et al., 2004].

III.3. Séquences de phases des alliages Ni-Mn-Ga

L'alliage stoechiométrique Ni₂MnGa (Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₅) se transforme martensitiquement de la phase mère L2₁ à une structure martensite à approximativement 200K [Webster et al., 1984 ; Ooiwa et al., 1992 ; Pons et al., 2000 ; Brown et al., 2002]. Cette température de transformation moyenne, appelée T_M, varie lorsque l'on s'écarte de la stoechiométrie.

III.3.1. Influence de la composition sur T_M et T_C

Dans les alliages Ni-Mn-Ga non stœchiométriques, la transformation martensitique dépend énormément de la composition et a lieu à des températures inférieures à 630K [Chernenko et al., 1995 ; Mañosa et al., 1999 ; Lanska et al., 2004]. Les mesures expérimentales ont révélé que les températures de transformation martensitique dépendent linéairement de la concentration moyenne en électrons de valence. Dans le cas des alliages Ni-Mn-Ga, la concentration moyenne en électrons de valence (e/a) est calculée à partir des configurations électroniques suivantes : Ni = [Ar]3d⁸4s², Mn = [Ar]3d⁵4s² et Ga = [Ar]4s²4p¹. Le nickel possède donc 10 électrons de valence, le manganèse 7 et le gallium 3. La concentration moyenne (e/a) est calculée comme suit :

$$\left(\frac{e}{a}\right) = \frac{10 * Ni_{\%at.} + 7 * Mn_{\%at.} + 3 * Ga_{\%at.}}{100} \quad \text{Equation (I.11.)}$$

La température de début de transformation martensitique M_S ainsi que la température de Curie T_C de différents alliages non stœchiométriques sont représentées en fonction de leur rapport (e/a) sur la figure I.20.

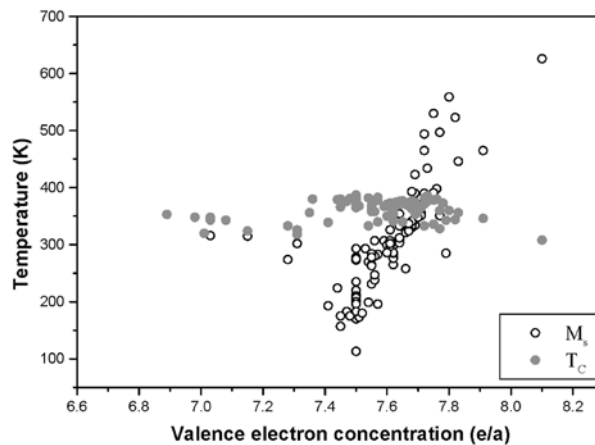


Figure I.20. La température de début de transformation martensitique M_S et la température de Curie T_C d'alliages Ni-Mn-Ga en fonction de la concentration moyenne en électrons de valence (e/a) [Söderberg et al., 2006].

La figure I.20 révèle que la température de transformation martensitique augmente considérablement avec le rapport (e/a), tandis que la température de Curie est moins affectée. Cette dernière dépend plus de la qualité de l'ordre chimique que de la composition.

III.3.2. Séquences des transformations inter-martensitiques

Etant donné que l'effet RIM ne peut être obtenu que dans certaines structures martensitiques, les transformations inter-martensitiques limitent sa température de fonctionnement minimale. Les transformations inter-martensitiques peuvent être déclenchées thermiquement ou mécaniquement [Martynov et Kokorin, 1992 ; Wang et al., 2001 ; Soolshenko et al., 2003 ; Dai et al., 2004 ; Khovailo et al., 2004 ; Sozinov et al., 2004]. La structure finale est usuellement la martensite NM. Cette martensite est thermodynamiquement la plus stable [Entel et al., 2006], mais ne montre pas d'effet RIM du fait de sa grande contrainte de réarrangement [Sozinov et al., 2004]. La séquence de transformation dépend de la composition de l'alliage Ni-Mn-Ga comme le montre la figure I.21 ci-après. Afin d'augmenter les températures de fonctionnement de l'effet RIM, de nombreuses recherches ont porté sur l'augmentation des températures de transformations et de Curie ainsi que la suppression des transformations inter-martensitiques en alliant l'alliage Ni-Mn-Ga avec un quatrième élément [Kokorin et al., 1989 ; Tsuchiya et al., 2004 ; Liu et al., 2002 ; Cherechukin et al., 2003 ; Lu et al., 2003 ; Yamaguchi et al., 2003].

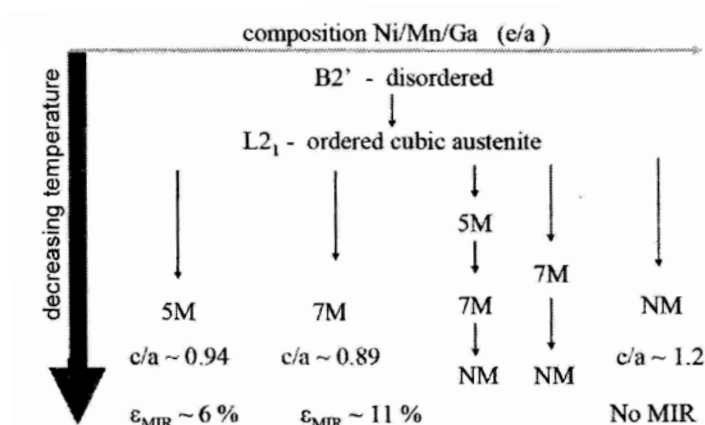


Figure I.21. Séquences de phases des alliages Ni-Mn-Ga non stœchiométriques. La structure B2' est similaire à la structure ordonnée L2₁ de l'austénite cubique, mais les atomes n'occupent pas des positions bien définies. ε_{MIR} représente la déformation maximale pouvant être obtenue par effet RIM. MIR est le sigle de Magnetically-Induced Rearrangement et correspond à l'effet RIM (Adaptée de [Fähler et Müllner, 2009]).

La figure I.21 met en évidence que la séquence de phases dépend considérablement de la composition et reflète la difficulté d'obtenir une martensite modulée à température ambiante.

III.4. Films Ni-Mn-Ga

Depuis la découverte de l'effet RIM de l'alliage Ni₂MnGa par Ullako et al. en 1996 [Ullakko et al., 1996], les alliages magnétiques à mémoire de forme Ni-Mn-Ga ont été intensivement étudiés. Afin d'introduire l'effet RIM dans des applications fonctionnant à l'échelle microscopique, des efforts considérables ont été réalisés pour élaborer des films Ni-Mn-Ga [Ohtsuka et Itagaki, 2000 ; Wuttig et al., 2000 ; Isokawa et al., 2001 ; Tello et al., 2002 ; Dubowik et al., 2004 ; Girard et al., 2008]. La progression dans ce sens a néanmoins été particulièrement lente. Les premières recherches ont conduit à l'obtention de films présentant une basse qualité cristallographique et sans relation épitaxiale avec le substrat utilisé [Ahn et al., 2001 ; Golub et al., 2004 ; Hakola et al., 2004 ; Rumpf et al., 2006]. La basse qualité cristallographique a été attribuée à la température de dépôt ($T \leq 450^\circ\text{C}$) qui limite la cristallisation et la croissance des grains.

Le premier progrès conséquent a été obtenu avec un procédé pour lequel les films sont produits lors d'un dépôt à basse température suivi d'un traitement thermique à haute température [Chernenko et al., 2005b ; Liu et al., 2008 ; Bernard et al., 2007 ; Bernard et al., 2008 ; Bernard et al., 2009]. Les films polycristallins élaborés par cette technique possèdent de meilleures propriétés magnétiques et sont capables de se transformer entre les phases martensite et austénite. Ce succès a suscité l'intérêt pour l'étude de nombreuses propriétés des films comprenant la structure cristalline de la phase martensite [Suzuki et al., 2002], l'effet de l'épaisseur des films sur les températures de transformation [Chernenko et al., 2005a], la magnéto-résistance [Koike et al., 2007], la structure des domaines magnétiques [Chernenko et al., 2005b], la susceptibilité magnétique [Chernenko et al., 2005a], ou encore le module élastique [Liu et al., 2008].

Une indication d'effet mémoire de forme magnétique dans les films Ni-Mn-Ga a été observée en 2004 dans les travaux pionniers de Dong et al. [Dong et al., 2004]. Le film de composition stœchiométrique a été déposé par épitaxie par jet moléculaire (MBE pour Molecular Beam Epitaxy) sur des substrats monocristallins GaAs (001), en utilisant une couche tampon déposée épitaxialement Sc_{0,3}Er_{0,7}As de quelques couches atomiques. Le film a été libéré en combinant plusieurs étapes de photolithographie et de gravure sèche et chimique. Une indication de réarrangement induit par le champ magnétique est observée à 135K.

Plus récemment, des techniques de dépôt à haute température plus rapides et moins onéreuses comme la pulvérisation cathodique magnétron [Ohtsuka et Itagaki, 2000 ; Liu et al., 2008 ;

Backen et al., 2009] ou le dépôt par laser pulsé (PLD pour Pulsed Laser Deposition) [Tello et al., 2002 ; Hakola et al., 2004 ; Zhang et al., 2009 ; Zhang et al., 2010] ont permis d'obtenir des films épitaxiés de bonne qualité cristallographique et de composition homogène [Jakob et Elmers, 2007 ; Jakob et al., 2007 ; Thomas et al., 2008 ; Heczko et al., 2009 ; Buschbeck et al., 2009 ; Zhang et al., 2009 ; Zhang et al., 2010]. Dans ces travaux, l'évaporation préférentielle du Mn et du Ga pendant le dépôt à haute température est compensée par l'enrichissement approprié du matériau cible utilisé. La composition est ainsi maîtrisée et des phases martensites modulées peuvent être obtenues à température ambiante.

Très récemment, des effets RIM partiels ont été obtenus dans des films épitaxiés attachés à leurs substrats monocristallins [Thomas et al., 2008 ; Fähler et al., 2008 ; Buschbeck et al., 2009 ; Zhang et al., 2010]. Cependant, la contrainte de sortie de l'effet RIM est bien trop faible pour déformer le substrat rigide. Une surface du film est attachée au substrat et l'effet RIM des alliages magnétiques à mémoire de forme se réalise sans changement de volume. Le réarrangement partiel induit magnétiquement dans les films sur substrats se réalise donc sans changement de forme.

La libération des films s'est depuis retrouvée au centre des recherches sur les films Ni-Mn-Ga. Les investigations se sont focalisées sur la recherche de substrats solubles comme le polymère soluble PVA (PolyVinyl Alcohol) [Ohtsuka et Itagaki, 2000 ; Chernenko et al., 2005a ; Auernhammer et al., 2008], le NaCl [Hakola et al., 2007 ; Zhang et al., 2008 ; Heczko et al., 2009] ou le silicium, qui peut être gravé sélectivement [Bernard et al., 2009]. La recherche de couches sacrificielles comme la résine de photolithographie S1818 [Tillier et al., 2010b] ou encore le chrome [Backen et al., 2010], qui permet de transmettre la texture biaxiale du substrat MgO à la couche Ni-Mn-Ga déposée, a également été menée. Des films libres polycristallins et des films libres déposés épitaxialement ont ainsi été obtenus.

Chapitre II :

*Technique d'élaboration et méthodes de
caractérisation des films*

Chapitre II :

Technique d'élaboration et méthodes de caractérisation des films

Dans la première partie de ce chapitre est succinctement décrite la technique d'élaboration de film utilisée au cours de cette thèse, à savoir la pulvérisation cathodique magnétron. La deuxième arborescence de ce chapitre se concentre sur la description des différentes techniques de caractérisation, qui ont permis d'analyser la structure, la texture et les microstructures, ainsi que d'étudier les transformations martensitiques et les propriétés magnétiques des films obtenus.

I. Elaboration de films par pulvérisation cathodique magnétron

Les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapour Deposition) constituent un ensemble de techniques de synthèse de films métalliques ou céramiques trouvant leurs applications dans des domaines aussi divers que la mécanique, l'optique, l'électronique, les industries chimiques, l'aéronautique, etc [Perry et Billard, 2005].

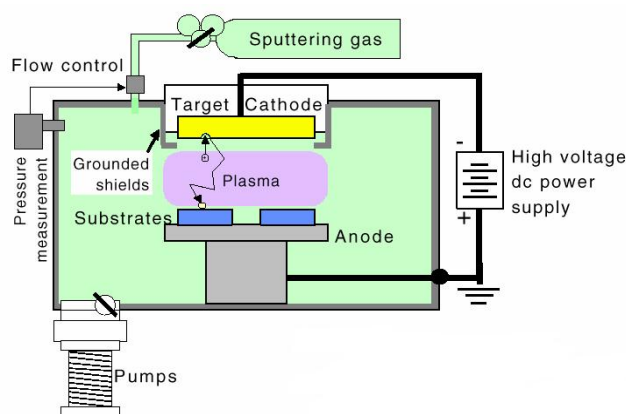


Figure II.1. Représentation schématique de l'architecture typique d'un pulvérisateur cathodique.

D'un point de vue général, les couches sont réalisées sous atmosphère raréfiée ($< 0,1$ mbar) suivant trois étapes : la création d'une vapeur métallique à partir d'une cible, son transport au sein d'un réacteur et sa condensation à la surface d'un substrat à revêtir. Un réacteur de dépôt physique assisté plasma est constitué au minimum d'une chambre à vide secondaire, d'une

source de vapeur métallique, d'un porte substrat isolé du reste de l'installation, de débitmètres ou jauges de pression, et des générateurs nécessaires à la création de la décharge électrique et à la polarisation des substrats (voir figure II.1.) [Perry et Billard, 2005].

Nous nous intéresserons ici spécifiquement à une technique qui connaît un essor industriel important, fruit des progrès considérables réalisés au cours de ces vingt à trente dernières années dans la compréhension des mécanismes qui la gouvernent : la pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère neutre [Perry et Billard, 2005].

I.1. Mécanismes de base

I.1.1. Pulvérisation

La polarisation négative de l'ordre de 0,5 à 3 kV d'une électrode (cible) en présence d'une atmosphère raréfiée d'argon à une pression d'environ 10^{-2} à 10^{-1} mbar selon la taille du réacteur, conduit à l'établissement d'une décharge électrique diode lumineuse (ou anormale) entre la cible et les parois du réacteur [Perry et Billard, 2005].

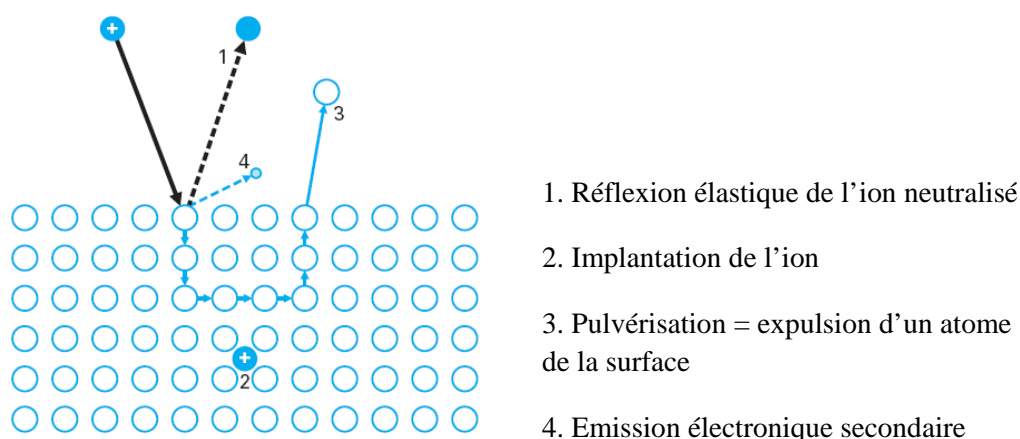


Figure II.2. Illustration schématique des principaux mécanismes issus de l'interaction d'un ion énergétique et d'une surface (adaptée de [Perry et Billard, 2005]).

Les parois du réacteur, reliées à la masse, jouent le rôle d'anode. Les ions Ar^+ créés dans la décharge sont accélérés dans la gaine cathodique et acquièrent ainsi de l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, l'implantation de l'ion incident, la réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge, ou encore l'émission d'électrons qui serviront à entretenir la décharge (voir figure II.2.) [Perry et Billard, 2005].

I.1.2 Energie des ions pulvérisés

Les atomes métalliques émis de la surface de la cible possèdent une énergie moyenne de l'ordre de 5 à 10 eV. Lors de leur trajet entre la cible et le substrat, les atomes de métal pulvérisés subissent des collisions avec les atomes d'argon, au cours desquelles ils sont susceptibles de transférer une partie de leur énergie cinétique. Le nombre de collisions est proportionnel à la distance parcourue par l'atome pulvérisé et à la pression de travail. Pour une décharge d'argon à 10^{-2} mbar, le libre parcours moyen des atomes pulvérisés, c'est-à-dire la distance moyenne entre deux collisions successives avec des atomes d'argon, est d'environ 1 cm. La distance séparant la cible du substrat à revêtir étant usuellement de l'ordre d'une dizaine de centimètres, la majeure partie des atomes pulvérisés perdent l'essentiel de leur énergie cinétique au cours des différentes collisions et atteignent le substrat à l'état thermalisé, c'est-à-dire avec une énergie cinétique de l'ordre de 0,1 eV, ce qui nuit à la qualité des revêtements [Perry et Billard, 2005].

I.1.3 Effet magnétron

Deux problèmes principaux résultent du procédé diode. D'une part, le faible taux d'ionisation de la décharge conduit à de faibles vitesses de dépôt ($< 0,1 \mu\text{m/h}$), et d'autre part, la forte thermalisation des atomes pulvérisés entraîne la synthèse de revêtements poreux. Pour éviter ces deux inconvénients, on équipe généralement la cible d'un dispositif magnétron, constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses. Une pièce polaire ferme le circuit magnétique d'un côté, tandis que la cible, laisse les lignes de champ se refermer au sein de la phase gazeuse, ce qui a pour effet de piéger les électrons secondaires et ainsi d'accroître leur possibilité de rencontrer un atome d'argon dans le cadre d'une interaction ionisante (voir figure II.3.) [Perry et Billard, 2005]. Les aimants permanents peuvent être élaborés à partir de différents matériaux [Manasterski, 2005] :

- Ferrites au baryum/strontium : ces alliages fournissent un champ magnétique de 0,5 tesla et ne se corrodent pas dans l'eau de refroidissement. Par contre, ils ne permettent pas de déposer des cibles en matériaux magnétiques. [Manasterski, 2005]
- Samarium/cobalt : d'un coût plus élevé, ils fournissent 0,9 tesla, sont sensibles à la corrosion mais permettent de déposer des cibles en matériaux magnétiques [Manasterski, 2005].

- Néodyme/fer/bore : encore plus onéreux, ils donnent un champ magnétique de 1,1 tesla et permettent également le dépôt de cibles en matériaux magnétiques [Manasterski, 2005].

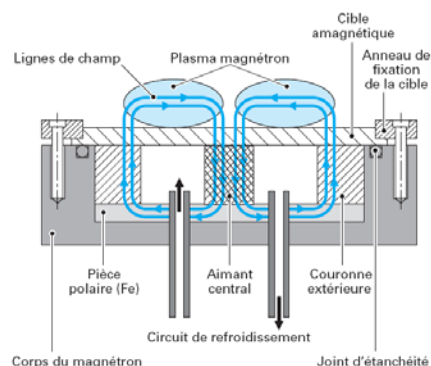


Figure II.3. Schéma de principe du dispositif magnétron [Perry et Billard, 2005].

Un plasma dense est alors généré au droit de l'entrefer des aimants, ce qui conduit, malgré une érosion hétérogène de la cible, à augmenter considérablement le courant de décharge et, par la suite, la vitesse de dépôt jusqu'à de 10 $\mu\text{m/h}$. L'utilisation d'un magnétron conduit également à une diminution sensible de la pression d'amorçage de la décharge aux alentours de 10^{-3} mbar, ce qui favorise la synthèse de revêtements denses [Perry et Billard, 2005].

I.2. Dépôts d'alliages métalliques

La pulvérisation cathodique magnétron est particulièrement bien adaptée à la synthèse de dépôts d'alliages métalliques, notamment lorsqu'ils combinent des éléments de températures de fusion très différentes [Perry et Billard, 2005].

I.2.1 Choix des cibles

On peut imaginer différents moyens d'élaboration de revêtements d'alliage par pulvérisation cathodique magnétron, tout d'abord par l'emploi de plusieurs cibles. Il est alors impératif que le substrat soit animé d'un mouvement, généralement de rotation, avec une vitesse angulaire compatible avec la vitesse instantanée de dépôt. En effet, pour garantir l'homogénéité chimique dans l'épaisseur de la couche, l'épaisseur maximale déposée devant chaque cible doit être inférieure à environ 1 nm (environ 3 monocouches). Si on souhaite se limiter à l'emploi d'une seule cible, les différentes solutions envisageables sont liées aux possibilités d'élaboration à l'état massif de l'alliage à pulvériser. S'il peut être coulé, que ce soit d'un point de vue technique ou économique, on préférera cette solution qui est la plus simple à

mettre en œuvre. Dans le cas contraire, on peut utiliser une cible composite ou un mélange de poudres compactées ou frittées [Perry et Billard, 2005].

I.2.2 Contraintes internes

Les contraintes internes sont intimement liées à l'énergie dissipée par atome incident, elle même tributaire de trois paramètres principaux : la pression de dépôt, la polarisation des substrats et le rapport des masses molaires des éléments constituant la cible et du gaz. Pour une polarisation et un système cible/gaz donné, la pression d'argon contrôle l'état des contraintes internes du film.

I.3. Description des pulvérisateurs utilisés

Deux pulvérisateurs cathodiques différents ont été utilisés dans le cadre de ce travail. Les films libres polycristallins, dont les paramètres d'élaboration et les propriétés seront respectivement décrits en chapitre III et IV, ont été élaborés dans un petit pulvérisateur monocible développé au sein du laboratoire CRETA, et prêté à la société Schneider Electric dans le cadre d'une collaboration. La cathode magnétron, permet de déposer des cibles magnétiques de deux pouces de diamètre. Cette dernière peut être polarisée en tension continue DC, ou en radiofréquence RF. Ici, le générateur DC est toujours utilisé, puisque les cibles utilisées sont conductrices électriques. Le porte-substrat, situé en dessous de la cible dans ce pulvérisateur, peut accueillir des échantillons de deux pouces carrés et peut être chauffé grâce à une régulation de température avec PID. Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire à palette et d'une pompe secondaire turbo-moléculaire, permettant d'obtenir des pressions de base de l'ordre de 10^{-6} mbar. La pression de travail d'argon est régulée en ajustant le flux de gaz traversant l'enceinte, par le biais d'une micro-vanne. De ce fait, le contrôle indépendant de la pression de travail et du flux de gaz n'est pas réalisable.

Un pulvérisateur multi-cathodes confocales, réceptionné dans les locaux de Schneider Electric en cours de thèse, a été utilisé pour réaliser la croissance épitaxiale de nos films. Les paramètres de dépôt ainsi que les propriétés des films déposés épitaxialement, seront respectivement présentés dans les chapitres III et V. Premièrement, ce pulvérisateur est équipé d'un sas de transfert, autorisant l'insertion de substrats dans l'enceinte de dépôt tout en conservant le vide secondaire. Dans ce pulvérisateur, le substrat est situé au-dessus des cibles pendant le dépôt. Les porte- substrats sont des plaques métalliques, spécialement développées

par Laurent Carbone de Schneider Electric, pour accueillir des substrats de deux pouces carrés (alumine polycristalline) et de 1 centimètre carré (MgO (001)).

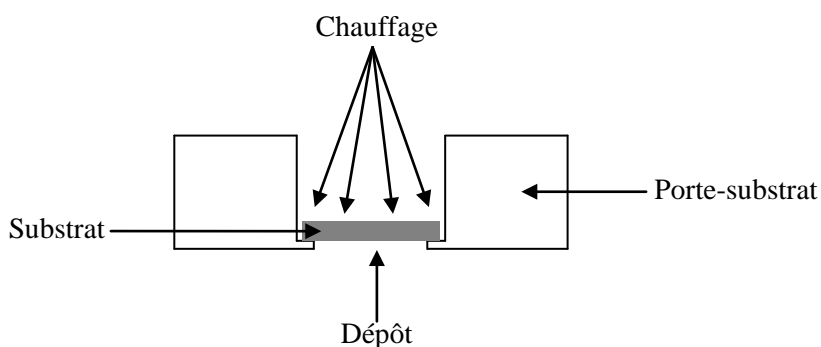


Figure II.4. Représentation schématique d'un porte-substrat du pulvérisateur multi-cathodes confocales.

Le design des porte-substrats, permet de chauffer le substrat pendant le dépôt par rayonnement direct, sur sa face arrière. Le système de chauffe autorise la régulation de la température du substrat jusqu'à 800°C. Le groupe de pompage, constitué d'une pompe primaire à palette et d'une pompe secondaire turbo-moléculaire permet d'atteindre des pressions de base de l'ordre de 10^{-8} mbar. Le flux d'argon, ainsi que la pression de travail, peuvent être contrôlés indépendamment, grâce à l'asservissement de l'ouverture d'une vanne, située devant la pompe turbo-moléculaire. Comme le montre la figure II.5, le pulvérisateur est équipé de six cathodes.

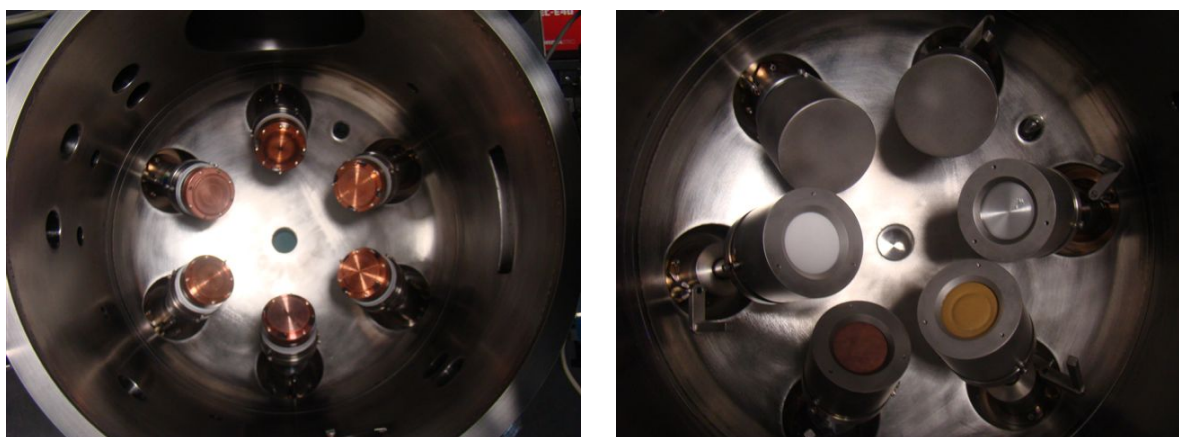


Figure II.5. Les six cathodes du pulvérisateur multi-cathodes confocales. Toutes les cathodes sont dirigées en direction du centre du porte-substrat, d'où le nom de système confocal.

Chaque cathode est orientée en direction du centre du porte-substrat. Trois des six cathodes peuvent être alimentées en polarisation DC, tandis que les autres cathodes sont équipées de

générateurs RF. Un générateur RF supplémentaire permet de polariser le substrat pendant le dépôt. Un tel système permet de réaliser des multicouches ou encore de copulvériser plusieurs cibles. Le substrat sera alors animé d'un mouvement de rotation pour assurer l'homogénéité de l'épaisseur et de la composition de la couche déposée. Le réacteur multi-cathodes confocales de Schneider Electric constitue un outil de recherche et de développement des couches minces très polyvalent.

II. Méthodes de caractérisation des films

II.1 Mesure d'épaisseur par profilométrie à stylet

Avant le dépôt, un bout de scotch ou d'alumine est placé sur le substrat afin de créer une marche sur le film déposé. Cette marche permet par la suite de déterminer l'épaisseur de la couche par profilométrie à stylet. L'appareil utilisé dans les laboratoires de Schneider Electric est un profilomètre à stylet Dektak 3. Un stylet en diamant de 12,5 micromètres de rayon est abaissé pour entrer en contact avec la surface du film à analyser. La force appliquée sur le stylet est maintenue constante et correspond à un poids de 50 milligrammes. Le stylet réalise ensuite un balayage sur une distance choisie, avec une vitesse imposée par l'utilisateur. Les variations de position verticale du stylet génère un signal analogique qui est ensuite converti en numérique, stocké, analysé, puis affiché à l'écran. Le profilomètre Dektak 3 peut mesurer des déplacements verticaux dans la gamme 10nm-65µm.

II.2 Analyse de structure et de texture par diffraction des rayons X

La diffraction utilise les interférences d'ondes diffusées par un réseau d'entité, qui est plus ou moins périodique. Selon la source d'onde utilisée, l'entité de diffusion diffère. Par exemple, les photons X interagissent avec le nuage d'électrons composant les atomes de la maille tandis que les neutrons ont une interaction avec les noyaux des atomes. D'une manière générale, la longueur d'onde de la source doit être de l'ordre de grandeur des distances interatomiques.

La diffraction des rayons X se produit dans la direction 2θ lorsque la loi de Bragg est satisfaite :

$$2 * d_{hkl} * \sin(\theta) = n * \lambda \quad \text{Equation (II.1.)}$$

Dans l'équation (II.1.), n est l'ordre de la diffraction, λ est la longueur d'onde qui est diffractée, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl) et θ est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur). En pratique est utilisée soit une source poly-chromatique et un échantillon fixe (méthode de Laue), soit une source mono-chromatique et des montages permettant de diffracter et récolter les intensités diffractées aux différents angles 2θ , qui dépendent des distances entre les différents plans (hkl). Les diffractomètres utilisés pendant cette thèse sont équipés d'une source à anticathode de cuivre, permettant d'obtenir un rayonnement quasi mono-chromatique de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha(\text{Cu})} = 1,5412 \text{ \AA}$. Il faut cependant signaler que le rayonnement de la source est composé des deux raies $K\alpha$ du cuivre, $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, qui possèdent respectivement des longueurs d'onde de $1,5406 \text{ \AA}$ et $1,5418 \text{ \AA}$. La diffraction des rayons X permet d'analyser la cristallinité et la texture des films obtenus. La comparaison des spectres mesurés avec des bases de données donne l'opportunité d'identifier les phases en présence.

II.2.1 Montage θ - 2θ (Bragg-Brentano)

Le montage θ - 2θ , très couramment utilisé pour réaliser des spectres de poudres, utilise une source fixe. L'échantillon tourne à la vitesse ω tandis que le détecteur se déplace avec une vitesse 2ω le long du cercle goniométrique. Le détecteur, toujours en position 2θ , enregistre les intensités diffractées à l'angle θ entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon.

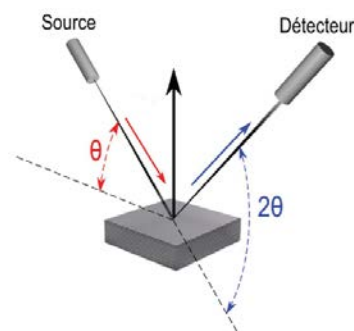


Figure II.6. Illustration schématique de la géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ (adaptée de [Devillers, 2008]).

Ce montage permet uniquement de récolter les intensités diffractées par les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon. Ceci ne pose pas de problème particulier dans le cas d'une poudre, qui montre une multitude de grains aléatoirement orientés par rapport à la surface. En contraste, cette géométrie de diffraction ne permet pas de distinguer une texture uniaxiale d'une texture biaxiale (voir figures II.7.b et II.7.c).

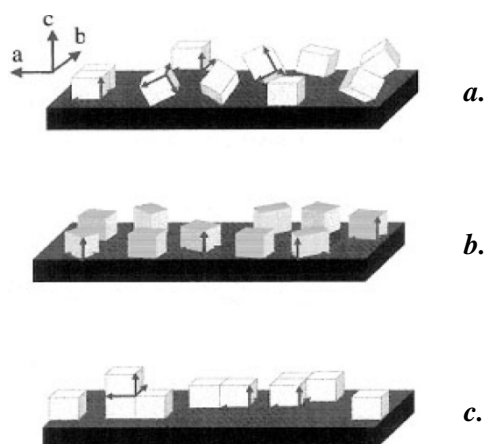


Figure II.7. Représentation schématique de différents alignements des grains : **a.** Pas de texture : les grains sont aléatoirement orientés. **b.** Texture uniaxiale hors du plan : les grains sont aléatoirement orientés dans le plan mais alignés dans la direction perpendiculaire au plan (texture de fibre) **c.** Texture biaxiale : les grains sont orientés dans et hors du plan.

Un diffractogramme qui montre toutes les raies de la phase analysée, et dont les intensités relatives sont proches des fiches JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) correspondra à un échantillon polycristallin n'ayant pas d'orientation préférentielle (figure II.7.a). Une modification des intensités relatives de chaque famille de plans indique une orientation préférentielle. Dans le cas où les grains posséderaient une unique orientation hors du plan, la distinction entre une texture de fibre et une texture biaxiale nécessite l'utilisation d'un diffractomètre quatre cercles.

II.2.2 Goniomètre quatre cercles et analyse de texture

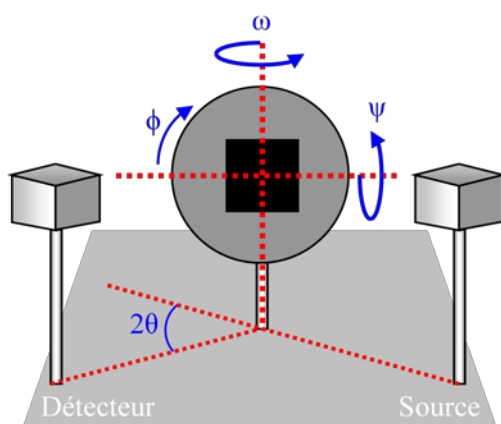


Figure II.8. Représentation schématique des quatre angles caractéristiques du goniomètre quatre cercles.

Le goniomètre quatre cercles est spécifiquement dédié à l'analyse des textures. Il permet de repérer l'orientation d'une famille de plans dans toutes les directions de l'espace. En plus des deux cercles qui permettent l'acquisition de spectres θ - 2θ , deux cercles supplémentaires permettent de faire tourner l'échantillon sur lui-même (angle Φ) ainsi que d'incliner l'échantillon (angle ψ) pour faire entrer en diffraction des plans qui ne sont pas parallèles à la surface de l'échantillon. Un dernier réglage en translation permet d'avancer l'échantillon dans le faisceau de rayon X.

II.2.2.1 Alignement des échantillons

Le porte échantillon est équipé de deux berceaux, permettant de corriger les désorientations de la surface de l'échantillon analysé. Un premier réglage préliminaire consiste à régler le zéro de la position 2θ , en mesurant, dans le faisceau direct, un spectre de l'intensité récoltée par le détecteur autour de la position $2\theta=0^\circ$. A $\omega=\psi=\Phi=0^\circ$, l'échantillon est ensuite avancé dans le faisceau de rayons X pour qu'il coupe la moitié de l'intensité du faisceau direct. Par la suite, différentes méthodes permettent d'optimiser le réglage de l'alignement. Une première méthode consiste à mesurer, à $\psi=0^\circ$, des ω -scans autour de la position $\omega=0^\circ$, dans le faisceau direct. Le premier berceau est réglé afin de maximiser l'intensité récoltée aux positions $\Phi=0^\circ$ et $\Phi=180^\circ$. La procédure est répétée aux angles de rotation $\Phi=90^\circ$ et $\Phi=270^\circ$ pour déterminer l'angle à corriger avec le deuxième berceau. Lorsque le film est déposé sur un substrat monocristallin, une deuxième méthode bien plus précise est utilisée. Pour ce faire, la position 2θ du détecteur est fixée pour récolter l'intensité de plans parallèles à la surface du substrat. Ici, pour nos substrats MgO (001), nous utilisons la raie correspondant à la diffraction des plans (002) de l'oxyde de magnésium. Pour régler le premier berceau, deux ω -scan sont mesurés à $\psi=0^\circ$, autour de la position θ , pour deux angles de rotation $\Phi=0^\circ$ et $\Phi=180^\circ$. Le premier berceau est alors utilisé pour amener la position de la raie (002) à la moyenne des positions obtenues à $\Phi=0^\circ$ et $\Phi=180^\circ$. Le réglage du deuxième berceau est réalisé similairement, pour des angles de rotation $\Phi=90^\circ$ et $\Phi=270^\circ$. Cette deuxième méthode permet également de régler le zéro de l'angle ω . En effet, si après le réglage, les positions ω aux différents angles de rotation Φ sont égales mais diffèrent légèrement de la moitié de la position 2θ théorique de la raie (002) du MgO, il est possible de corriger électroniquement la position de l'angle ω . Un dernier réglage manuel de l'axe de translation permet de s'assurer que l'échantillon coupe la moitié de l'intensité du faisceau direct après l'optimisation de l'alignement.

II.2.2.2 Utilisation en θ - 2θ

Le goniomètre quatre cercles offre la possibilité de réaliser des spectres θ - 2θ de plans réticulaires qui ne sont pas parallèles à la surface de l'échantillon. Il est en effet possible de choisir n'importe quelle orientation en modifiant le couple $[\psi ; \Phi]$. Il est nécessaire de signaler que pour des angles ψ supérieurs à 80° , les intensités diffractées deviennent très faibles du fait de l'angle d'incidence réduit entre le faisceau et la surface de l'échantillon.

Cette manipulation a été utilisée pour observer les réflexions des différentes phases martensites, qui sont légèrement décalées par rapport à la surface des films déposés épitaxialement. La procédure a également été menée pour déterminer les positions 2θ optimisées des différentes familles de plans analysées.

II.2.2.3 Analyse de texture : mesure de figures de pôle

La mesure des figures de pôle consiste à rechercher les orientations d'une famille de plans $\{hkl\}$ sélectionnée, dans tout le volume sondé de l'échantillon. Pour ce faire, les angles ω et 2θ sont fixés pour satisfaire la condition de Bragg de la famille $\{hkl\}$ analysée. Ensuite, des spectres sont mesurés en faisant varier l'angle Φ de 0° à 360° (Φ -scan) pour des valeurs de l'angle de tilt ψ comprises entre 0 et 90° . La représentation de la figure de pôle directe de la famille $\{hkl\}$ se réalise par projection stéréographique des intensités récoltées sur la sphère de pôle (figure II.9.a).

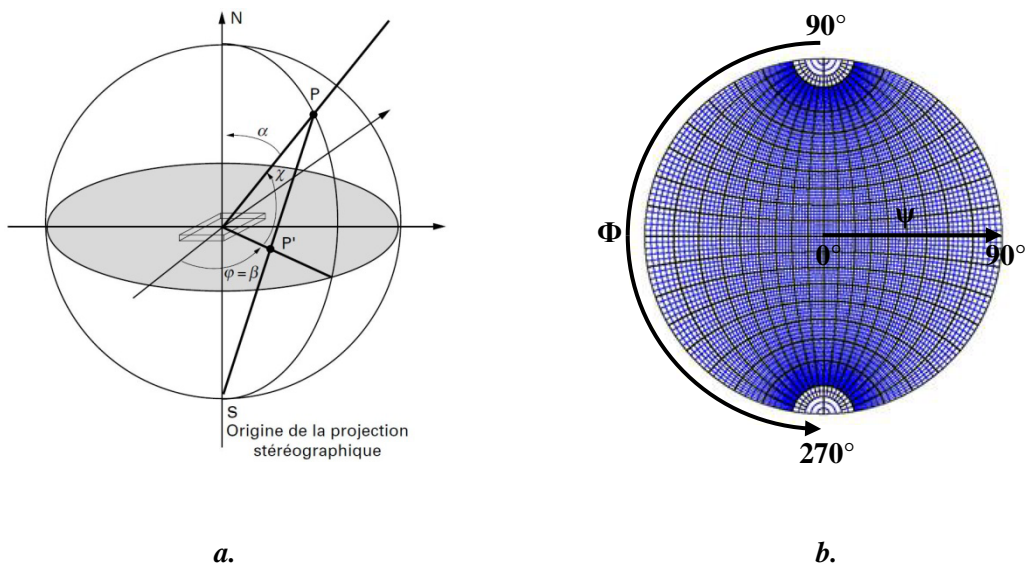


Figure II.9.a. Projection stéréographique d'un point P (adaptée de [Broll, 1996]). **b.** Abaque de Wulff.

Une échelle de couleur de l'intensité est ensuite choisie pour distinguer les intensités sur le disque de la figure de pôle. Les échelles radiales et azimutales ne sont pas linéaires, elles sont données par l'abaque de Wulff (figure II.9.b).

Afin de déterminer la présence ou l'absence d'une texture dans le plan, il est nécessaire de mesurer une figure de pôle de plans qui ne sont pas parallèles au plan de l'échantillon. Ainsi, pour l'échantillon orienté (001) hors du plan, la figure de pôle $\{hk0\}$ montrera des intensités diffractées à un angle ψ correspondant à l'angle entre le plan de l'échantillon et les plans $\{hk0\}$ analysés. Dans le cas d'une texture de fibre, l'intensité sera répartie le long de l'axe de rotation Φ du fait de l'absence de texture dans le plan. Pour l'échantillon à texture biaxiale, des pics intenses seront observés le long de l'axe de rotation, indiquant qu'il existe une unique orientation dans le plan de l'échantillon.

L'échantillon parfaitement texturé n'existe pas. Les plans d'une même famille, parallèles entre eux dans chaque grain, sont plus ou moins décalés d'un grain à l'autre. L'analyse de texture par diffraction des rayons X permet d'estimer la désorientation moyenne entre les grains. Deux mesures différentes sont réalisées pour déterminer les désorientations moyennes hors du plan et dans le plan de l'échantillon. L' ω -scan permet d'estimer les désorientations hors du plan tandis que le Φ -scan donne une information sur les désorientations dans le plan.

ω -scan :

La première étape consiste à choisir une famille de plans, parallèle au plan de l'échantillon et qui diffracte les intensités les plus intenses. Ici, nous choisissons la raie (004) de l'austénite. Les angles ψ et Φ sont fixés à zéro, la position 2θ du détecteur est imposée pour récolter l'intensité diffractée par les plans (004) de l'austénite et l'angle ω est varié autour de la position θ .

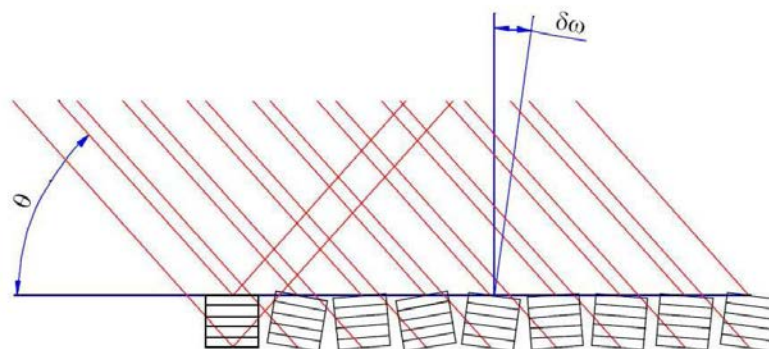


Figure II.10. Un ω -scan d'une famille de plans parallèles au plan de l'échantillon permet d'estimer les désorientations moyennes hors du plan.

La largeur à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) du pic obtenu indique alors la valeur moyenne des désorientations hors du plan.

Φ -scan :

Similairement, le Φ -scan permet d'analyser la texture de l'échantillon dans le plan. Pour réaliser cette analyse, il est nécessaire de choisir une réflexion ayant une intensité relativement élevée, fixer sa position θ - 2θ , fixer l'angle ψ qui permet aux plans choisis d'entrer en réflexion et enfin de réaliser la mesure en faisant varier Φ de 0° à 360° . Il est également important de choisir une famille de plans non parallèle à la surface du film, pour obtenir une information sur la qualité de la texture dans le plan.

Sur la figure de pôle, la texture en dehors du plan du film est appréciée en analysant la largeur radiale des pics. La texture dans le plan est évaluée en mesurant l'étalement azimutal des pics de diffraction.

II.3 Caractérisations magnétiques : les différents magnétomètres utilisés

Les études des comportements thermomagnétiques ainsi que les acquisitions des cycles d'aimantation ont été réalisées dans les différents magnétomètres mis à disposition au sein du pôle magnéto-métrie de l'Institut NÉEL : magnétomètre à extraction, magnétomètre à échantillon vibrant (VSM pour Vibrating Sample Magnetometer) et magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

II.3.1 Magnétomètre à extraction

Dans ce type de magnétomètre, la mesure de l'aimantation utilise la détermination de la tension induite par le déplacement vertical de l'échantillon magnétique dans un système de détection résistif. Le système de détection comporte ici deux bobines en cuivre montées en série-opposition sur l'axe vertical, et à environ 10 cm l'une de l'autre. Le déplacement de l'échantillon se fait du centre de la première bobine au centre de la deuxième et la tension induite par la variation de flux magnétique dans les bobines est intégrée à l'aide d'un voltmètre intégrateur. L'échantillon se trouve dans un système qui permet de réguler la température de 1,5K à 300K. L'échantillon et le système de détection sont entourés d'une bobine supraconductrice qui peut générer un champ magnétique extérieur de 11 teslas. Le tout est introduit dans un cryostat, refroidi à l'hélium liquide. La résolution de l'appareil est de 10^{-4} uem [Heresanu, 2003]. L'échantillon est placé dans une capsule qui se connecte au bout de la

canne de mesure et il est très difficile de contrôler l'orientation du champ magnétique par rapport à l'échantillon.

II.3.2 Magnétomètre à échantillon vibrant

Le VSM utilisé pendant cette thèse est un magnétomètre commercial Oxford Instruments 8 teslas. Le principe de cet appareil consiste à mesurer le flux induit dans un système de détection résistif par le déplacement périodique de l'échantillon d'aimantation M . Plus précisément, l'échantillon est placé au centre du système de détection et est animé d'un mouvement de vibration avec une fréquence f_0 et une amplitude x_0 . Le système de détection est ici composé de quatre bobines en cuivre en série-opposition. Elles sont compensées deux à deux, ce qui permet d'obtenir une compensation axiale et une compensation radiale. La tension de mesure alternative V induite par le mouvement de l'échantillon est donnée par :

$$V = C * M * x_0 * f_0 \quad \text{Equation (II.2.)}$$

Dans l'équation précédente, C est une constante. Pour le VSM Oxford, le vibreur placé à l'extérieur et en tête de l'insert de variation thermique, est du type Mössbauer. La canne de mesure vient se fixer sur la membrane de ce vibreur. L'un des intérêts de cette méthode de mesure est sa rapidité car les dérives parasites gênantes sont des signaux pseudo-continus facilement éliminés par la détection synchrone. Le VSM utilisé permet de réguler la température de 10K à 300K et de mesurer des aimantations avec une résolution de $5 * 10^{-6}$ uem, sous des champs magnétiques pouvant atteindre 8 teslas [Dumas-Bouchiat, 2005]. Pour les mesures réalisées avec le champ magnétique extérieur appliqué dans le plan du film, l'échantillon est placé sur un méplat, avec l'orientation souhaitée. Dans le cas de mesures avec le champ magnétique perpendiculaire au plan du film, l'échantillon est placé dans une paille alimentaire, perpendiculairement à l'axe de cette dernière. Il est fixé à l'intérieur de la paille en insérant deux bouts de paille de part et d'autre du film.

II.3.3 Magnétomètre à SQUID

Le magnétomètre à SQUID de l'Institut NÉEL a été utilisé pour caractériser les propriétés magnétiques des films de faibles épaisseurs. Cet appareil commercial (MPMS de Quantum Design) permet en effet de mesurer des aimantations très faibles (10^{-8} uem), sous des champs magnétiques extérieurs pouvant atteindre 5 teslas et dans une gamme de température allant de 2K à 400K. Les principaux éléments constitutifs d'un magnétomètre à SQUID sont :

- Une bobine supraconductrice permettant de créer un champ magnétique intense autour de l'échantillon.
- Des bobines de détection où un courant est induit lors de l'extraction de l'échantillon magnétique. Cet élément est constitué d'un filament supraconducteur formant un gradient mètre de second ordre, entouré par un écran supraconducteur afin de l'isoler des variations des champs magnétiques extérieurs. La géométrie du bobinage de détection est donnée en figure II.11.
- Un SQUID couplé aux bobines de détection via un transformateur de flux. C'est cet élément qui donne la mesure de l'aimantation.
- Un système de contrôle de la température de l'échantillon (cryogénie et chauffage).

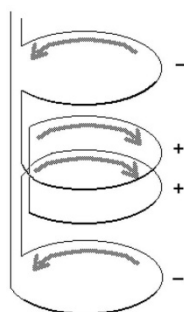


Figure II.11. Illustration schématique du bobinage de détection du magnétomètre à SQUID. Le filament est supraconducteur.

La description de l'appareillage se concentrera sur l'élément SQUID, qui est le dispositif fondamental de ce type de magnétomètre. Afin d'expliciter le fonctionnement du SQUID, il est nécessaire d'introduire quelques considérations fondamentales.

II.3.3.1 Quantification du flux dans une boucle supraconductrice

Dans un matériau supraconducteur refroidi à une température située en dessous de sa température critique, les électrons se groupent pour former les paires de Cooper. Toutes les paires de Cooper se condensent dans un état cohérent et peuvent être décrites par une fonction d'onde de phase φ . La phase φ de cette fonction d'onde est affectée par le passage d'un super courant ou par l'action d'un champ magnétique extérieur [Devillers, 2008].

Dans le cas d'un anneau supraconducteur parcouru par un super courant, la cohérence de la fonction d'onde autour de la boucle impose une quantification du flux magnétique traversant l'anneau supraconducteur. Le quantum de flux magnétique Φ_0 vaut $2,07 \cdot 10^{-15}$ tesla par mètre carré (1 weber = 1 tesla par mètre carré) [Devillers, 2008].

II.3.3.2 La jonction Josephson

Dans une jonction Josephson composée de deux matériaux supraconducteurs séparés par une très fine couche isolante, un super courant I peut traverser la barrière isolante. La fonction d'onde des paires de Cooper traversant alors la jonction subit un déphasage $\Delta\varphi$ tel que :

$$I = I_C(\text{jonction}) * \sin(\Delta\varphi) \quad \text{Equation (II.3.)}$$

Lorsque le courant I dépasse le courant critique $I_C(\text{jonction})$, la jonction perd son caractère supraconducteur. Elle devient donc résistive et une tension s'établit à ses bornes [Devillers, 2008].

II.3.3.3 Fonctionnement du SQUID DC

Le SQUID DC est constitué d'un anneau supraconducteur coupé par deux jonctions Josephson, comme présenté en figure II.12. Les jonctions sont élaborées pour que leurs courants critiques $I_C(\text{jonction})$ soient égaux. En l'absence de champ magnétique extérieur, le courant I injecté dans le SQUID DC se sépare également entre les deux branches de la boucle et chaque jonction est traversée par un courant $I/2$. Lorsqu'un champ magnétique traverse la boucle, un courant i est induit dans l'anneau supraconducteur. Une des deux jonctions est alors parcourue par un courant $I/2 + i$ tandis que l'autre jonction est traversée par un courant $I/2 - i$.

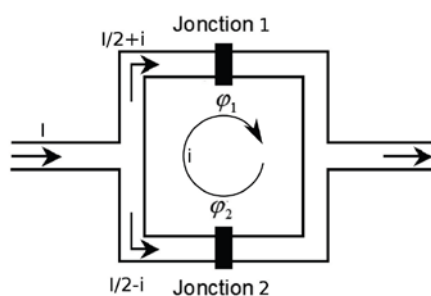


Figure II.12. Illustration schématique du SQUID DC. L'anneau supraconducteur est coupé par deux jonctions Josephson, de courants critiques $I_C(\text{jonction})$, adaptée de [Devillers, 2008].

Les jonctions étant parcourues par des courants différents, elles sont caractérisées par deux phases φ_1 et φ_2 des fonctions d'onde des paires de Cooper (voir équation (II.3.)). La quantification du flux magnétique traversant l'anneau supraconducteur est alors décrite par la relation :

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \Delta\varphi = n\pi \frac{\phi}{\phi_0} \quad \text{Equation (II.4.)}$$

Dans l'équation précédente, $\Delta\varphi$ est le déphasage autour de la boucle, Φ est le flux magnétique la traversant et Φ_0 est le quantum de flux magnétique. En posant $\delta = \varphi_1 + \varphi_2$, le système d'équation suivant est obtenu :

$$I/2 + i = I_C(\text{jonction}) \sin(\varphi_1) = I_C(\text{jonction}) \sin(\Delta\varphi + \delta) \quad \text{Equation (II.5.)}$$

$$I/2 - i = I_C(\text{jonction}) \sin(\varphi_2) = I_C(\text{jonction}) \sin(\Delta\varphi - \delta) \quad \text{Equation (II.6.)}$$

Le courant I injecté dans le SQUID DC peut alors être écrit sous la forme :

$$I = 2I_C(\text{jonction}) \cos(\Delta\varphi) \sin(\delta) = 2I_C(\text{jonction}) \sin(\delta) \cos\left(n\pi \frac{\phi}{\phi_0}\right)$$

$$\text{Equation (II.7.)}$$

L'équation précédente ne peut pas être satisfaite si $I > 2I_C(\text{jonction}) \cos\left(n\pi \frac{\phi}{\phi_0}\right)$. Cette valeur de courant I_C (SQUID DC) correspond au courant critique du SQUID DC. Pour des courants plus élevés que I_C (SQUID DC), le SQUID DC passe de l'état supraconducteur à un état résistif. La détermination du courant critique du SQUID DC permet donc de remonter au flux magnétique le traversant.

L'oscillation du courant parcourant le SQUID DC en fonction du champ magnétique le traversant peut être vue comme le résultat des interférences quantiques des deux fonctions d'ondes associées aux paires de Cooper parcourant chaque branche du SQUID DC [Devillers, 2008].

II.3.3.4 Mise en œuvre

Dans la pratique, le SQUID DC ne mesure pas directement le champ magnétique rayonné par l'échantillon. L'échantillon subit généralement une extraction à travers les bobines de détection, c'est-à-dire une translation verticale, qui induit un courant dans les bobines de détection de la figure II.11. Les bobines de détection sont couplées par un bobinage secondaire au SQUID DC. Ce système est couramment appelé transformateur de flux. Le

SQUID proprement dit et sa chaîne d'acquisition mesurent alors le champ induit par le passage du courant dans le bobinage secondaire [Devillers, 2008].

L'échantillon est dans un premier temps placé dans du film alimentaire. Une entaille est ensuite réalisée de part et d'autre d'une paille alimentaire, parallèlement ou perpendiculairement à son axe, respectivement pour les mesures avec le champ magnétique extérieur dans le plan ou hors du plan de la couche à mesurer. L'échantillon, entouré de son film alimentaire, est alors inséré dans la paille, à travers les entailles.

II.4 La microscopie électronique à balayage (MEB)

II.4.1. Principe du MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est principalement fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface de l'échantillon sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires, qui balaye la surface observée. Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nanomètres, avec une grande profondeur de champ [Paqueton et Ruste, 2006].

Les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon sont également utilisées : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface [Paqueton et Ruste, 2006].

L'instrument permet de former un faisceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV ou plus, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés ...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images [Paqueton et Ruste, 2006].

Typiquement, comme le montre la figure II.13, un microscope électronique à balayage est constitué de :

- Une colonne maintenue sous un vide suffisant (secondaire et éventuellement ionique au niveau du canon).

- Une source d'électrons.
- Un dispositif haute-tension permettant d'accélérer les électrons.
- Un ensemble de lentilles électromagnétiques, destiné à affiner le faisceau d'électron.
- Un condenseur final et un diaphragme permettant de focaliser le faisceau d'électron sur la surface sondée.
- Un dispositif de déflexion couplé à un générateur de balayage.
- Un porte échantillon mobile.
- Un détecteur d'électrons (principalement secondaires) avec son dispositif d'amplification du signal, rapide et à faible bruit.
- Un système de visualisation d'image couplé au générateur de balayage.

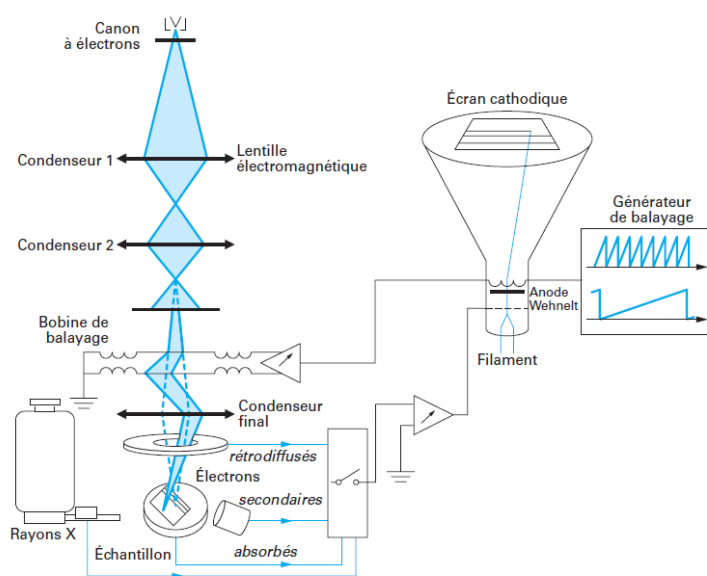


Figure II.13. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage ([Paqueton et Ruste, 2006]).

Un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur de rayons X sont très souvent adjoints au système. Deux types de sources d'électrons peuvent être rencontrés :

- Le filament de tungstène est la source la plus usuelle. Les électrons sont produits par effet thermoélectronique, le filament étant chauffé par le passage d'un courant.
- La source à émission de champ, qui est basée sur l'application d'un champ électrique intense en pointe de cathode. Ce type de source permet d'obtenir une bien meilleure résolution.

Deux MEB, équipés de chaque type de source, ont été utilisés durant cette thèse. Le MEB 840A de JEOL est équipé d'une source à filament de tungstène tandis que le MEB Ultra + de ZEISS possède une source à effet de champ.

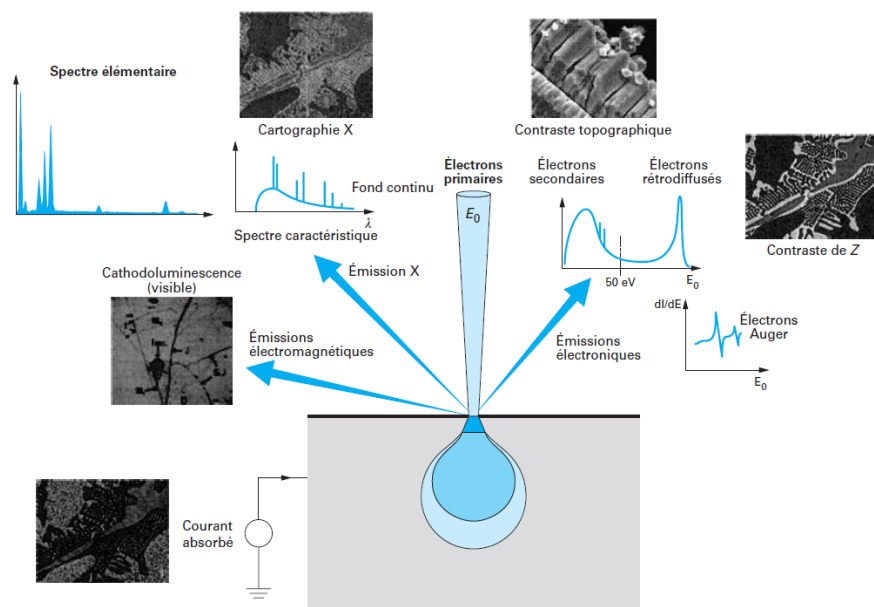


Figure II.14. Principales émissions électroniques et électromagnétiques provenant des interactions entre le faisceau électronique et l'échantillon ([Paqueton et Ruste, 2006]). Z correspond au numéro atomique.

La figure II.14 représente les différentes émissions résultant de l'interaction entre le faisceau d'électron et la surface sondée [Paqueton et Ruste, 2006]. Dans le cadre de cette thèse, seules les émissions d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de photons X ont été utilisées.

II.4.2. Contraste des électrons rétrodiffusés

Un électron rétrodiffusé est par définition un électron qui s'échappe de la surface sondée avec une énergie supérieure à 50 eV. Ces électrons sont des électrons du faisceau primaire, qui subissent des collisions élastiques dans le matériau sondé, et en ressortent en ayant perdu peu d'énergie. Le signal détecté dépend de la composition chimique de l'échantillon, puisque l'angle moyen des collisions élastiques augmente avec le numéro atomique. Un détecteur d'électrons rétrodiffusés, placé pour capter les électrons s'échappant de la surface analysée, permet l'acquisition d'une image. L'intensité de chaque pixel dépend directement du nombre d'électrons rétrodiffusés récoltés. Cette technique permet donc de différencier différentes phases, de numéro atomique moyen différent. Généralement, une région plus claire

correspond à une phase de numéro atomique plus élevé. Il est également important de signaler que pour un numéro atomique donné, la quantité d'électrons rétrodiffusés varie avec l'orientation cristallographique.

II.4.3. Contraste des électrons secondaires

Les électrons secondaires résultent d'interactions inélastiques et sont définis comme étant les électrons s'échappant de la surface sondée avec une énergie inférieure à 50 eV. Le rendement de ces électrons montre une dépendance très faible avec le numéro atomique de la surface sondée. Cependant, lorsque les électrons rétrodiffusés s'échappent de la surface analysée, ils contribuent à la génération d'autres électrons secondaires. L'information obtenue n'est donc pas uniquement topologique. Le signal est enregistré grâce au capteur d'électrons secondaires, bien plus rapide que le détecteur d'électrons rétrodiffusés. L'imagerie en électrons secondaires est donc très largement utilisée pour observer la topographie d'échantillons, essentiellement à cause de sa simplicité d'emploi et de sa rapidité.

II.4.4. Emission de photons X

Lors de l'interaction inélastique d'un électron primaire avec un électron d'un niveau de cœur, le transfert d'énergie est susceptible d'ioniser le niveau considéré, avec émission d'un électron secondaire. La lacune électronique ainsi créée conduit à un réarrangement de cet état excité de l'atome. La lacune est comblée par un électron provenant d'une couche électronique plus externe que le niveau excité. Ce phénomène se traduit par une libération d'énergie, égale à la différence d'énergie des niveaux électroniques mis en cause. La désexcitation se réalise soit par une transition radiative, avec émission d'un photon X, soit par une transition Auger, avec émission d'un électron Auger. Ces deux émissions, caractéristiques de l'atome ionisé, sont à la base de la microanalyse X par sonde électronique et de la spectrométrie Auger [Paqueton et Ruste, 2006].

Les MEB utilisés dans cette thèse sont tous deux équipés d'un détecteur de photon X sélectif en énergie. Les spectres obtenus représentent le nombre de photons X recueillis en fonction de leur énergie. Des logiciels spécialisés permettent de soustraire le fond continu et de remonter à la composition chimique. Les analyses de composition ont été réalisées sans standard au cours de cette thèse. L'incertitude sur les compositions quantitatives est donc typiquement de 2%. Nous avons néanmoins vérifié en réalisant six analyses par film (trois analyses

ponctuelles + trois analyses moyennes, grossissement x1000) que l'erreur relative sur les compositions est inférieure à 0,5%, justifiant pourquoi les dixièmes de pour cent atomique sont indiqués dans les compositions atomiques présentées dans ce travail.

II.5 La microscopie à force atomique

II.5.1. Principe et fonctionnement

La Microscopie à Force Atomique (MFA ou AFM pour Atomic Force Microscopy) fait partie de la famille des microscopes à champ proche (ou à sonde locale). Elle repose sur les interactions (forces de répulsion ionique, forces de Van der Waals, forces électrostatiques, forces magnétiques ...) entre une sonde de taille nanométrique et une surface. Ces interactions dépendent d'une part de la distance entre la sonde et la surface, et d'autre part de la nature physicochimique des deux protagonistes. La distance sonde-surface est ajustée par un matériau piézoélectrique dont la déformation est contrôlée avec une précision de l'ordre du dixième de nanomètre. Généralement, la sonde utilisée est une pointe pyramidale très fine ou une sphère, fixée à l'extrémité d'un micro-levier de constante de raideur k . Lorsque la pointe est approchée d'une surface, les forces d'interactions provoquent la déflexion du micro-levier. Cette déviation est enregistrée par un système de détection optique, grâce au déplacement de la réflexion du faisceau laser (voir figure II.15.).

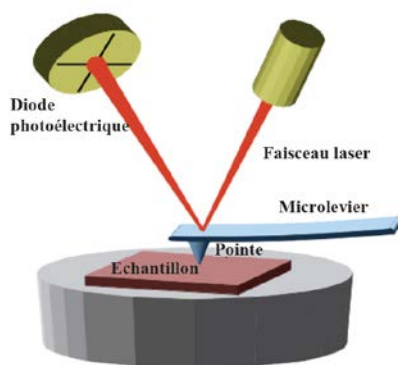


Figure II.15. Principe de fonctionnement du microscope à force atomique [Combes, 2009].

Le faisceau laser est focalisé sur l'extrémité réfléchissante du micro-levier. Il est ensuite réfléchi vers un système de détection constitué de photodiodes.

II.5.2. Les différents modes d'utilisation

Trois principaux modes de fonctionnement peuvent être distingués :

- Le mode contact utilise les forces répulsives. La pointe « appuie » sur la surface et est repoussée par les interactions à courtes distances, ce qui engendre une déflexion du levier. La boucle de rétroaction maintient une déflexion constante du levier.
- Le mode non contact exploite les forces d'attractions. La pointe oscille au dessus de la surface à une fréquence supérieure à la fréquence de résonance du micro-levier. L'amplitude des oscillations est inférieure à 10 nm. Ici, c'est la fréquence d'oscillation du micro-levier qui est maintenue constante par la boucle de rétroaction.
- Le mode résonant, ou « tapping », consiste à faire osciller le micro-levier à sa fréquence de résonance. La pointe interagit périodiquement avec la surface et lorsque celle-ci « touche » la surface, l'amplitude et la fréquence des oscillations sont modifiées. La boucle de rétroaction maintient ici une amplitude d'oscillation constante.

Dans le cadre des travaux présentés dans cette thèse, les images présentées ont été réalisées en mode « tapping » à l'aide d'un AFM NT-MDT Ntegra Aura Instrument.

II.6 Détermination des températures des transformations

De nombreuses techniques permettent de caractériser les transformations martensitique et inverse des alliages Ni-Mn-Ga.

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est très largement utilisée pour observer les transformations de phases et changement d'états. Dans le cas de nos films Ni-Mn-Ga, les masses mises en jeu sont trop faibles et aucun pic exo ou endo-thermique n'est détecté, bien que la transition ait lieu.

Lorsque la température de transformation martensitique est située en dessous de la température de Curie de l'alliage, elle peut être déterminée par suivi de la dépendance en température de l'aimantation à champ faible. L'aimantation montre en effet une baisse abrupte due au durcissement du procédé d'aimantation dans la martensite pour des faibles valeurs de champ magnétique. Cet aspect est détaillé dans le paragraphe II.1 du chapitre IV.

Pour les compositions Ni-Mn-Ga conduisant à une température de transformation austénitique supérieure à la température de Curie, nous avons utilisé la diffraction des rayons X en température. Le protocole expérimental est explicité dans le paragraphe III du chapitre V.

Une autre méthode permet de caractériser les températures de transformation, et ce quelque soit la composition des films Ni-Mn-Ga. Il s'agit du suivi de la résistance électrique en fonction de la température (voir figure I.2.). Pour ce faire, la méthode des quatre pointes a été mise en œuvre pour s'affranchir de la résistance des fils. Deux contacts externes permettent d'injecter le courant et deux sondes internes servent à mesurer la tension. L'échantillon est placé sur une plaque de cuivre isolée électriquement. Une régulation en température est obtenue en adaptant le flux d'azote liquide et un chauffage avec PID, l'échantillon se trouvant dans une enceinte sous vide primaire.

Enfin la transformation de l'austénite à la martensite et la transformation inverse associée peuvent être déterminée par observation de la morphologie de surface par microscopie optique, électronique à balayage ou encore à force atomique. Le paragraphe III du chapitre IV présente les observations en température réalisées par microscopie optique et électronique à balayage.

Chapitre III :

*Elaboration de films Ni-Mn-Ga par
pulvérisation cathodique magnétron*

Chapitre III :

Elaboration de films Ni-Mn-Ga par pulvérisation cathodique magnétron

La première partie de ce chapitre décrit la technique utilisée pour obtenir des films Ni-Mn-Ga polycristallins libérés de leur substrat. Une deuxième arborescence se focalisera sur les conditions de dépôt qui permettent de réaliser la croissance épitaxiale de l'austénite sur MgO (001).

Les films Ni-Mn-Ga déposés sur substrats non chauffés sont quasiment amorphes et ne montrent ni propriétés magnétiques ni transformation martensitique et ce quelque soit la nature du substrat utilisé. Les analyses de films Ni-Mn-Ga déposés sur des substrats Si (001) non chauffés ont révélé que de tels films présentent des nanoparticules cristallisées, avec une taille inférieure à 50 nm [Wu et al., 2002 ; Bernard et al., 2009].

Un traitement thermique à haute température est nécessaire pour conférer l'ordre chimique et faire croître les grains du film. Ce dernier doit être réalisé sous vide secondaire pour s'affranchir des phénomènes d'oxydation. Rumpf et al. ont étudié la cristallisation post-dépôt de films libres $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ [Rumpf et al., 2006], en utilisant un procédé de traitement thermique rapide (RTA pour Rapid Thermal Annealing). Ce procédé permet d'atteindre une rampe de montée en température de 50 K/s, la circulation d'eau permettant de contrôler une vitesse de refroidissement de 1 K/s. L'apparition successive des propriétés magnétiques et de la transformation martensitique réversible a été observée lorsque la température de recuit est augmentée dans la gamme 200-700°C, le temps de palier de recuit étant fixé à 30 minutes. Les propriétés magnétiques apparaissent pour une température de recuit de 400°C tandis qu'une température de traitement thermique supérieure à 600°C conduit à des films polycristallins présentant une transformation martensitique réversible. L'ordre chimique et donc les propriétés magnétiques sont présents dans les petits grains obtenus par le recuit à 400°C mais une taille de grain critique d'environ un micromètre semble être nécessaire à l'apparition de la transformation martensitique réversible [Rumpf et al., 2006].

Un recuit dans la gamme de température 600-1000°C serait donc primordial en vue d'obtenir des films qui présentent une transformation martensitique. Les traitements thermiques, que nous avons réalisés à de telles températures pour des temps de palier supérieurs à une heure, posent cependant un certain nombre de problèmes comme la diffusion du substrat dans la couche (notamment pour les films déposés sur silicium) ou encore le craquement du film du fait de la différence de coefficients d'expansion thermique entre le film déposé et son substrat. C'est le cas des composites Ni-Mn-Ga/Al₂O₃, pour lesquels la couche s'effrite littéralement pendant le recuit.

Deux solutions ont été étudiées pour pallier ces problèmes. La première consiste à libérer le film de son substrat avant le recuit à haute température. La seconde combine les étapes de dépôt et de recuit en réalisant un dépôt sur substrat chauffé. Cette dernière méthode permet de réaliser la croissance épitaxiale du film si le substrat est favorablement choisi. Dans ce chapitre sont décrites les conditions d'élaboration des films Ni-Mn-Ga. La caractérisation des propriétés est détaillée dans les chapitres IV et V, respectivement pour les films libres polycristallins et pour les films déposés épitaxialement sur MgO monocristallin.

I. Elaboration de films libres Ni-Mn-Ga

Pour une partie de cette thèse, l'étude s'est focalisée sur l'obtention de films libérés de leur substrat en vue de les recuire sous vide secondaire afin de leur conférer des propriétés magnétiques et une transformation martensitique réversible. Cette approche est très intéressante car l'observation de déformations induites par le champ magnétique nécessite la libération du film.

I.1. Choix du substrat

Différents substrats solubles ont été utilisés dans la littérature pour déposer puis libérer des films Ni-Mn-Ga. Les substrats monocristallins en chlorure de sodium NaCl peuvent être dissous dans l'eau et permettre l'obtention d'une croissance épitaxiale du film [Thomas et al., 2009]. Bien que cette approche semble être très simple, les substrats NaCl montrent un certain nombre d'inconvénients. Tout d'abord, NaCl est hygroscopique et demande donc une attention particulière pour évaporer toute l'eau avant le dépôt. De très faibles quantités d'eau affectent considérablement la morphologie des films qui peuvent alors exhiber des cratères, en

contraste avec la morphologie dense et homogène recherchée. Deuxièmement, l'adhérence du film métallique sur NaCl est pauvre. En particulier pour les films épais ou contraints, ceci conduit parfois à la délamination du film, déjà en cours de dépôt [Backen et al., 2010]. D'autres groupes de recherches ont obtenu des films libres Ni-Mn-Ga en utilisant un substrat en polymère PVA (PolyVinyl Alcohol), qui est soluble dans l'eau [Ohtsuka et Itagaki, 2000 ; Chernenko et al., 2005a ; Auernhammer et al., 2008]. Les essais réalisés pendant cette thèse ont montré que les substrats souples en PVA ont cependant tendance à fluer pendant le dépôt et il est très difficile d'obtenir un film, qui ne s'enroule pas sur lui-même ou ne se craque pas, lors de la dissolution du substrat.

Une solution alternative, directement inspirée des techniques de la microélectronique, a été étudiée durant la première partie de cette thèse. Il s'agit de déposer une couche sacrificielle de résine de photolithographie par spin-coating, sur un substrat en alumine Al_2O_3 polycristalline polie. Le film Ni-Mn-Ga est ensuite déposé sur ce composite résine/ Al_2O_3 , la dissolution de la résine dans l'acétone permettant de libérer le film déposé. La résine utilisée est une Shipley S1818, l'accélération de la tournette est fixée à 4000 rpm/s et le temps de dépôt est de 30 secondes à 4000 rpm. La résine est ensuite recuite une minute à $115^\circ C$ afin d'évaporer le solvant résiduel.



Figure III.1.a. Dépôt de la résine S1818 sur Al_2O_3 par spin-coating. **b.** Dépôt du film Ni-Mn-Ga sur le composite S1818/ Al_2O_3 par pulvérisation cathodique magnétron. **c.** Libération du film Ni-Mn-Ga par dissolution de la résine S1818 dans l'acétone. **d.** Photo du film libre ainsi obtenu.

La photo de la figure III.1.d montre qu'avec des paramètres de dépôt adéquats, il est possible de libérer intégralement le film sans que ce dernier ne se craque ou ne s'enroule sur lui-même.

I.2. Optimisation des paramètres de dépôt

Les paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron ont été optimisés pour déposer des films Ni-Mn-Ga très peu contraints. La présence d'un gradient de contraintes

internes, de compression ou de traction, résultent en l'enroulement du film lors de la dissolution de la couche sacrificielle. Si les contraintes sont assez élevées, le film se craquèle lors de sa libération et de fines particules de films dispersées dans l'acétone sont obtenues. Afin de minimiser les contraintes internes induites pendant le dépôt, et donc de pouvoir libérer des films, l'influence de la vitesse de dépôt a été étudiée. Ces expériences ont été menées dans le pulvérisateur mono-cible. La distance cible-substrat est fixée à 5.5 cm afin d'obtenir un rendement de dépôt optimal. La pression d'argon de l'enceinte de dépôt est maintenue à 5.10^{-3} mbar en ajustant le flux d'argon traversant la chambre. Cette pression permet d'obtenir un plasma stable tout en minimisant le nombre de collisions des espèces pulvérisées avec le gaz. La cible ternaire Ni-Mn-Ga est polarisée à l'aide d'un générateur DC pour maximiser le rendement de pulvérisation. Le temps de dépôt est fixé à 5 heures afin d'obtenir un film assez épais pour être libéré et manipulé. L'étude a révélé qu'une vitesse de dépôt optimale de 1 micromètre par heure conduit à l'obtention de films libres qui ne se craquent pas et ne s'enroulent pas sur eux-mêmes, et ce quelque soit la composition et la nature de la cible utilisée. Selon la nature de la cible, coulée ou frittée, et sa composition, la puissance DC conduisant à une vitesse de dépôt optimale de 1 micromètre par heure varie considérablement. Il est alors nécessaire de déterminer cette puissance en réalisant des essais à différentes puissances pour un temps fixe puis mesurer l'épaisseur déposée par profilométrie, par exemple.

I.3. Optimisation des paramètres de recuit

Comme énoncé précédemment, il est impératif de réaliser le traitement thermique à haute température sous vide secondaire pour s'affranchir des phénomènes d'oxydation. Les films libres de 5 micromètres obtenus en utilisant une couche sacrificielle de résine S1818, ont tout d'abord été recuits sous vide secondaire, en les plaçant simplement dans un creuset en alumine.

I.3.1. Les films recuits dans un creuset en alumine

Une première série de recuits a été réalisée en plaçant des morceaux de films libres dans un creuset en alumine. Les recuits ont été réalisés avec une rampe de 300 °C/h et un temps de palier d'une heure pour des températures comprises dans la gamme 740-800°C. La redescente en température n'a pas été régulée et correspond à une vitesse d'environ 600 °C/h, au début de la décroissance de la température. De tels recuits réalisés dans un creuset en alumine conduisent à une forte perte en manganèse, qui s'évapore préférentiellement pendant le recuit

à haute température. En effet, pour un film libre de 5 micromètres recuit 1 heure à 800°C, la composition moyenne initiale du film non recuit $\text{Ni}_{53,1}\text{Mn}_{24,6}\text{Ga}_{22,3}$ devient $\text{Ni}_{62,2}\text{Mn}_{11,2}\text{Ga}_{26,6}$ après le recuit. La figure III.2 rassemble les compositions des films recuits à différentes températures de palier pour un temps de recuit d'une heure. Les lignes pointillées indiquent la composition initiale du film, avant le recuit. Les compositions atomiques en nickel, manganèse et gallium sont représentées en noir, rouge et bleu, respectivement.

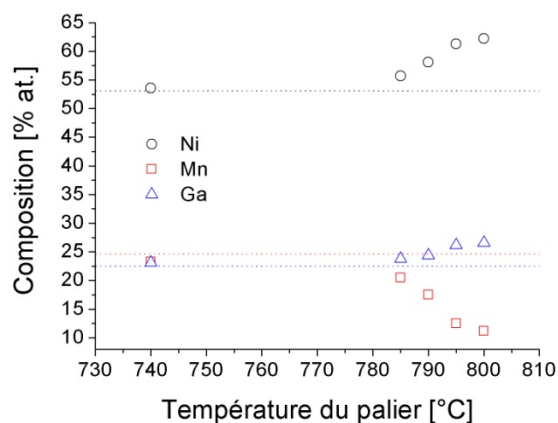


Figure III.2. Influence de la température de recuit sur la composition des films recuits 1 heure dans un creuset en alumine. Les compositions atomiques en nickel, manganèse et gallium sont représentées en noir, rouge et bleu, respectivement. Les lignes pointillées indiquent la composition initiale du film, avant le recuit.

A 740°C, la perte en manganèse est très faible et la composition du film recuit est très proche de la composition initiale du film. De tels films recuit une heure à 740°C montrent des propriétés magnétiques mais les grains sont bien trop petits, aucune transformation martensitique n'a été observée dans ces films. Une élévation de la température de recuit de seulement 50°C résulte en une forte évaporation du manganèse ainsi que l'apparition de la transformation martensitique réversible.

Comme le montre la figure III.3, l'évaporation préférentielle du manganèse conduit à l'obtention d'une structure biphasée. Les analyses EDX ont dévoilé que la composition n'est pas homogène sur la surface du film. Ce dernier présente des précipités riches en nickel dont la composition, $\text{Ni}_{69,5}\text{Mn}_{6,2}\text{Ga}_{24,2}$, est proche du composé Ni_3Ga . Ces précipités sont dispersés dans une matrice de composition $\text{Ni}_{58,9}\text{Mn}_{13,7}\text{Ga}_{27,4}$. Les zones fibreuses observées sur la figure III.3 possèdent la même composition que la matrice, suggérant qu'il s'agit bien de la même phase, mais orientée différemment d'un point de vue cristallographique. Les

zones apparemment granulaires, mises en évidence à la surface du film, correspondent à des grains colonnaires dont les fibres sont orientées dans la direction perpendiculaire au plan du film.

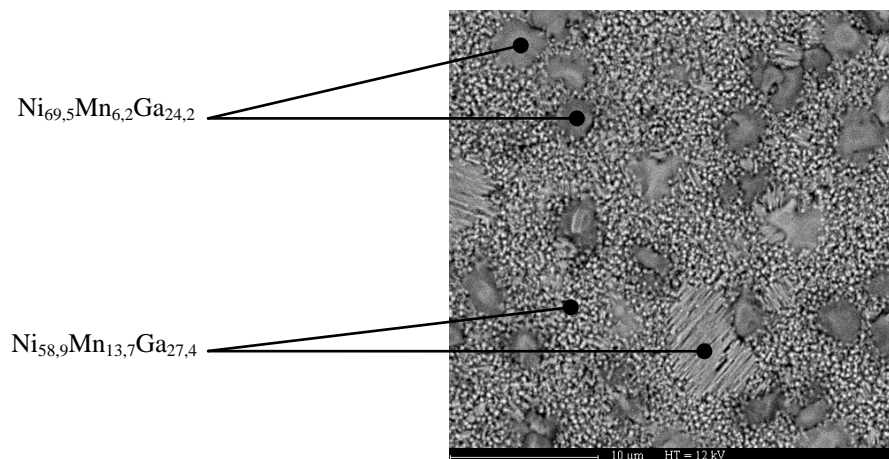


Figure III.3. Photo MEB typique d'un film libre recuit dans un creuset en alumine sous vide secondaire. Le film libre, de composition initiale $Ni_{53,1}Mn_{24,6}Ga_{22,3}$, a été recuit 1 heure à $800^{\circ}C$. L'image a été réalisée avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés.

Les figures III.4.a et III.4.b ci-après démontrent que de tels films libres biphasés exhibent des propriétés magnétiques, ainsi que la transformation martensitique réversible. Les figures présentent l'exemple d'un film recuit 1h à $790^{\circ}C$.

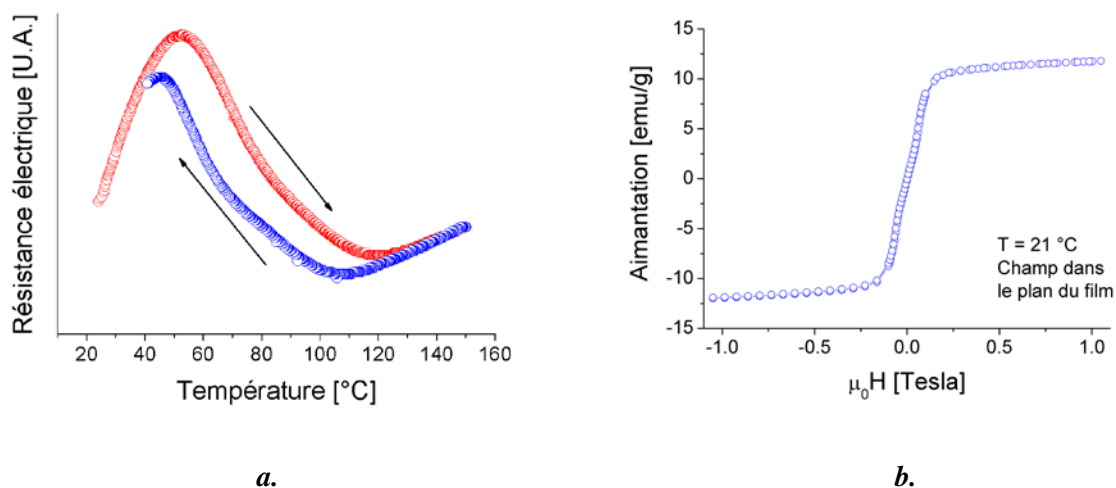


Figure III.4. Propriétés d'un film recuit une heure à $790^{\circ}C$ dans un creuset en alumine : **a.** Dépendance en température de la résistance électrique. **b.** Cycle d'aimantation à $294K$ pour un champ appliqué parallèlement au plan du film.

Le saut de résistance hystérétique observé en figure III.4.a, correspond au passage des transformations martensitique et inverse, le chauffage est représenté en rouge et le refroidissement en bleu. La figure révèle que les transformations se réalisent sur un très grand intervalle de température, d'environ 80 degrés. Cette observation confirme l'inhomogénéité en composition de ce film, les transformations de monocristaux homogènes se déroulant sur des intervalles de 10 à 20°C [Martynov et Kokorin, 1992 ; Chu et al, 2001]. La température de début de transformation martensitique M_S de la matrice $Ni_{58,9}Mn_{13,7}Ga_{27,4}$, qui possède un facteur (e/a) de 7,67, est cohérente avec les valeurs rapportées dans la littérature pour les alliages massifs [Söderberg et al., 2006]. Le cycle d'aimantation représenté en figure III.4.b démontre le caractère ferromagnétique du film recuit 1 heure à 790°C. L'aimantation à saturation du film est cependant deux fois plus faible que celle rapportée pour des alliages massifs de même rapport (e/a) à température ambiante [Jin et al., 2002].

I.3.2. Les films recuits entre deux plaques d'alumine polies

Des essais de traitements thermiques, réalisés en plaçant le morceau de film libre entre deux plaques polies d'alumine, ont permis d'obtenir des résultats bien plus intéressants. Les plaques d'alumine semblent en effet limiter la perte en manganèse. Les films de composition initiale $Ni_{53,1}Mn_{24,6}Ga_{22,3}$, recuits 1 heure à 800°C entre deux plaques d'alumine polies, possèdent une composition $Ni_{52,5}Mn_{23,8}Ga_{23,7}$, très proche de celle du film non recuit. De plus, les analyses EDX réalisées sur les films recuits entre deux plaques d'alumine polies ont révélé que la composition est homogène sur toute la surface des films. Le cliché MEB réalisé en électrons rétrodiffusés présenté en figure III.5 démontre que la surface du film est composée de grains polygonaux.

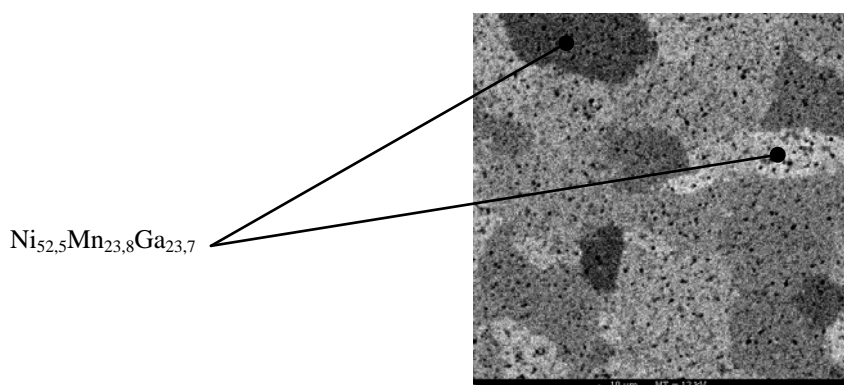


Figure III.5. Photo MEB typique d'un film libre recuit dans entre deux plaques d'alumine polies sous vide secondaire. Le film libre de composition initiale $Ni_{53,1}Mn_{24,6}Ga_{22,3}$, a été recuit 1 heure à 800°C. L'image a été réalisée avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés.

En plus d'éviter la formation de phases secondaires, le recuit entre deux plaques d'alumine polies permet de faire croître de gros grains dans le film, condition nécessaire pour obtenir une transformation martensitique réversible. Il a été vérifié en réalisant des analyses EDX ponctuelles dans chaque grain que le contraste observé ne provient pas d'une variation de composition de chaque grain, mais bien d'une différence d'orientation cristallographique.

Différentes hypothèses permettraient d'expliquer l'influence des plaques d'alumine sur la perte en manganèse. Des essais réalisés avec des anneaux de calibration thermique en céramique ont révélé qu'il ne s'agit probablement pas d'une différence de température réelle ressentie par le film. Les faibles contraintes de compression exercées par le poids de la plaque en alumine ne semblent pas suffisantes pour décaler significativement le diagramme de phase du système. Du fait de l'énorme rapport de forme du film libre, la quasi-totalité de sa surface est en contact avec l'alumine polie pendant le recuit, le film est confiné entre les plaques. La rugosité des plaques d'alumine étant très faible, le manganèse peut seulement s'évaporer au niveau des bords du film. Les plaques d'alumine permettent donc de limiter très fortement la perte en manganèse par confinement du film dans un espace restreint.

Des essais de traitements thermiques ont été réalisés à des températures de palier comprises dans la gamme 790°C-820°C et pour des temps de recuit de 1 heure et 6 heures. Lorsque le recuit est réalisé entre deux plaques d'alumine, l'évaporation préférentielle du manganèse est contenue, et la composition des films recuits ne dépend pas des paramètres du traitement thermique. Le tableau ci-après rassemble les compositions de films recuits entre deux plaques d'alumine, pour différents temps et températures de palier.

	Paramètres de recuit		Composition			
	Temps [h]	Température [°C]	Ni [% at.]	Mn [% at.]	Ga [% at.]	(e/a) [e-/at.]
Libre1	1	800	52.5	23.8	23.7	7.63
Libre2	6	800	52.4	23.9	23.7	7.62
Libre3	1	810	52.5	23.7	23.8	7.62
Libre4	6	810	52.5	23.9	23.6	7.63
Libre5	1	820	52.5	24.2	23.3	7.64

Tableau III.1. Compositions atomiques et facteurs (e/a) de films libres recuits entre deux plaques d'alumine. Le temps et la température du palier sont indiqués sur le tableau.

Le tableau précédent met en évidence que, même pour des temps de recuit de 6 heures, la composition des films demeure inchangée. La figure III.6 représente la dépendance en température de la résistance électrique pour les films présentés dans le tableau 1.

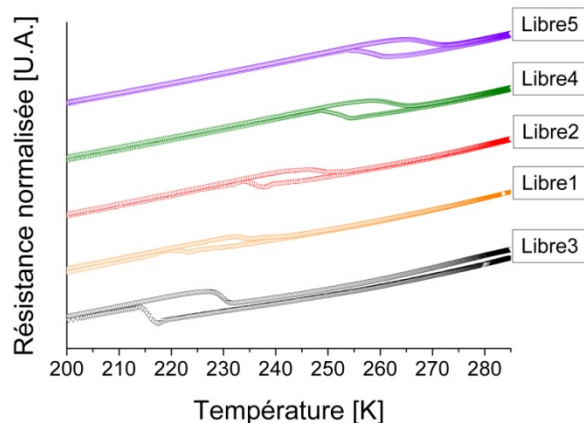


Figure III.6. Dépendance en température de la résistance électrique de films libres pour différents traitements thermiques. Le temps du palier, sa température et la composition des films sont indiqués dans le tableau III.1.

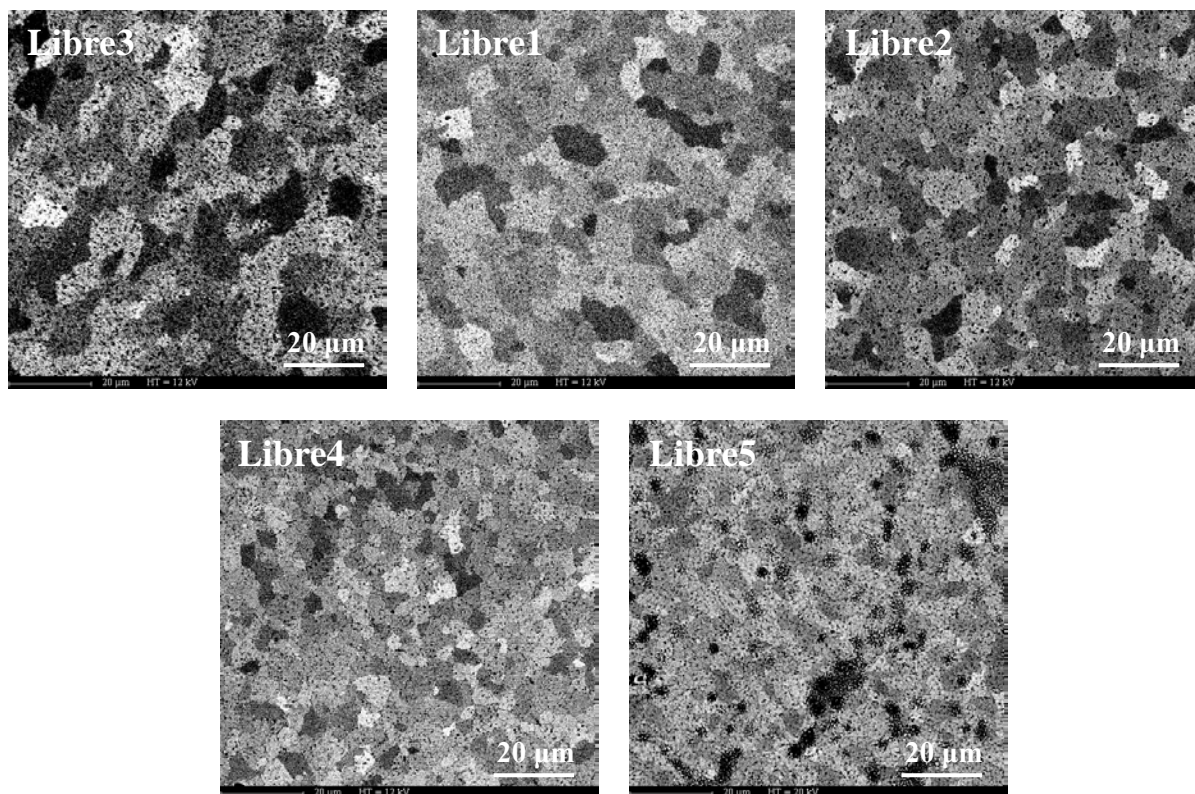


Figure III.7. Clichés MEB de la série de films réalisés en électrons rétrodiffusés, pour révéler le contraste cristallographique entre les grains. Toutes les images ont été enregistrées sous un grossissement $\times 1000$.

Premièrement, tous les films démontrent le saut de résistance hystérétique caractérisant le passage des transformations martensitiques et inverse. Deuxièmement, les transformations se déroulent sur des intervalles de températures inférieurs à 20°C, bien plus étroits que pour les films recuits dans un creuset. Enfin, la figure révèle des différences de températures de transformation. L'écart de température d'environ 40°C observé entre les échantillons Libre3 et Libre5, ne peut être interprété par une variation de composition entre les deux films. En effet l'échantillon Libre1, qui possède un facteur (e/a) identique à Libre4, présente un cycle thermique de transformation décalé d'environ 30 degrés par rapport à ce dernier échantillon. Cette observation renforce l'idée évoquée précédemment.

Les images MEB de cette série de films, réalisées avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés, sont présentées en figure III.7. La figure III.7 montre que selon les paramètres de traitements thermiques, différentes tailles de grains sont obtenues. La taille moyenne des grains de chaque film a été estimée en mesurant le nombre de joints de grains dans vingt directions verticales et vingt directions horizontales. La température moyenne de transformation, T_M , semble dépendre de la taille moyenne des grains, comme le suggère la figure III.8 ci-dessous. Rappelons que ces variations ne peuvent pas provenir des très faibles écarts de composition entre les films de la série (voir tableau III.1.)

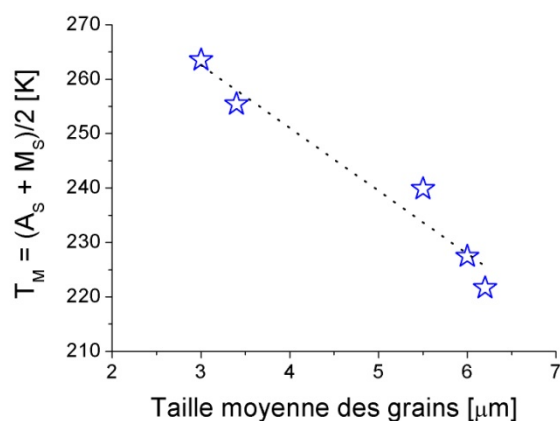


Figure III.8. Evolution de la température de transformation moyenne T_M avec la taille moyenne des grains.

Avant le recuit, le film possède une structure colonnaire quasiment amorphe. La croissance est amorcée sur différents sites de nucléation lors du traitement thermique à haute température. Les différents grains croissent et, lorsqu'ils se rencontrent, forment un joint de grain commun, ce qui induit des contraintes internes dans le film. Plus la densité de joints de

grain est grande et plus ces contraintes seront importantes. Les différences de températures de transformation observées semblent donc être liées à l'état de contrainte des films, qui dépend de la densité de joints de grain.

En contraste avec la température moyenne de transformation martensitique, les propriétés magnétiques ne sont pas affectées par la taille des grains. Tous les films de la série montrent une température de Curie d'environ 90°C. Cette température de mise en ordre magnétique est identique aux valeurs rapportées pour des alliages massifs possédant la même concentration moyenne en électrons de valence (e/a) [Söderberg et al., 2006]. De plus, l'aimantation à saturation de la série de films, qui ne varie pas en fonction des paramètres de traitements thermiques, est très proche de 50 emu.g⁻¹ à température ambiante. Cette valeur d'aimantation à saturation est légèrement supérieure aux valeurs trouvées dans la littérature pour des alliages massifs de rapport (e/a) identiques à température ambiante [Jin et al., 2002]. Les propriétés magnétiques, ainsi que l'étude de la structure et de la texture d'un des films de la série sont présentées en détails dans le chapitre IV.

II. Texturation du film Ni-Mn-Ga : croissance épitaxiale

L'étude des films libres polycristallins obtenus par recuit post-dépôt, qui sera détaillée dans le chapitre suivant (chapitre IV), a révélé que la texturation des films est primordiale en vue d'obtenir un effet mémoire de forme magnétique dans les films. Les recherches menées durant la deuxième partie de cette thèse ont donc porté sur la croissance épitaxiale de films Ni-Mn-Ga.

II.1. Choix du substrat

La croissance épitaxiale de films Ni-Mn-Ga a tout d'abord été obtenue dans les travaux pionniers de Dong et al., qui utilisèrent l'épitaxie par jet moléculaire (MBE pour Molecular Beam Epitaxy) [Dong et al., 2000]. Le film de composition stœchiométrique, a été déposé sur GaAs avec une couche intermédiaire de NiGa. Ce n'est que sept ans plus tard, que la croissance épitaxiale de films Ni-Mn-Ga a été réalisée avec succès en utilisant la pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats en alumine monocristalline orientés (110) [Jakob et Elmers, 2007], puis sur MgO (001) monocristallins [Jakob et al., 2007]. De nombreuses études ont alors confirmé la reproductibilité de la croissance épitaxiale de Ni-Mn-Ga sur MgO

(001) [Thomas et al., 2008 ; Zhang, 2009 ; Buschbeck et al., 2009 ; Backen et al., 2010 ; Tillier et al., 2010a]. De plus, une voie très prometteuse pour obtenir des films libres épitaxiés a été très récemment présentée [Backen et al., 2010]. Il s'agit d'utiliser une couche sacrificielle en chrome entre le film Ni-Mn-Ga et le substrat MgO. Cette couche de chrome épitaxiée joue le rôle de couche tampon pendant la croissance épitaxiale du film Ni-Mn-Ga et peut être dissoute par gravure chimique sélective.

Durant la deuxième partie de cette thèse, les efforts se sont donc concentrés sur la recherche des paramètres de dépôts permettant d'obtenir la croissance épitaxiale de Ni-Mn-Ga sur MgO (001). L'oxyde de magnésium MgO cristallise dans une structure cubique type NaCl avec un paramètre de maille de 4,21 Å. Les substrats MgO (001) utilisés sont taillés selon les directions [100], [010] et [001]. La surface du substrat MgO (001) est schématiquement représentée en figure III.9, les atomes de magnésium occupent les positions 0 0 0 et les atomes d'oxygène les positions $\frac{1}{2}$ 0 0. Le plan (001) de la phase mère cubique de Ni-Mn-Ga est représenté en figure III.9. Le paramètre de maille de l'austénite, compris entre 5.76 et 5.97 Å selon la composition et la température, ne permet pas d'envisager un simple arrangement cube sur cube entre le film et le substrat.

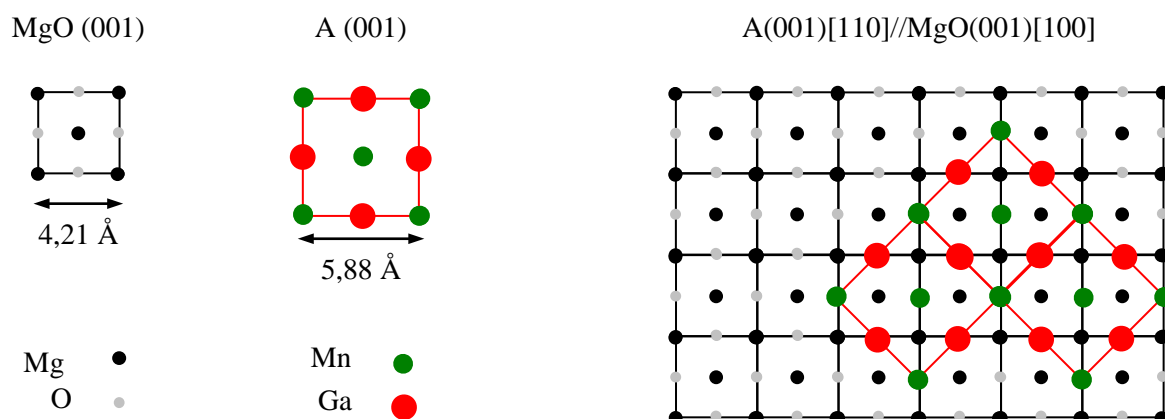


Figure III.9. Représentation schématique d'une relation épitaxiale pouvant s'établir entre la phase mère cubique des alliages Ni-Mn-Ga et un substrat MgO (001).

Néanmoins, comme le suggère la représentation schématique de la figure III.9, l'établissement d'une relation épitaxiale telle que les plans (001) du film soient parallèles aux plans (001) du substrat mais décalés de 45° autour de la direction [001], conduit à un faible désaccord cristallographique entre l'austénite déposée et son substrat MgO (001). En effet, la relation épitaxiale de l'austénite (A) déposée sur le substrat MgO (001) est

A(001)[110]//MgO(001)[100], donnant un désaccord cristallographique $(\sqrt{2}a_{\text{MgO}} - a_{\text{A}}) / a_{\text{A}}$ d'environ 2% entre l'austénite déposée et le substrat. Ce faible désaccord de paramètres cristallographiques permet d'envisager la réalisation d'une croissance épitaxiale de l'austénite sur MgO(001).

II.2. Optimisation des paramètres de dépôt

La recherche des paramètres de dépôt conduisant à la croissance épitaxiale du film Ni-Mn-Ga a été réalisée dans le pulvérisateur multi-cibles confocales. La distance de travail minimale entre la cible et le substrat, limitée par le mouvement des caches des cibles, est bien plus grande dans cette chambre, d'environ 10,5 cm. Il est alors nécessaire de travailler sous une plus grande pression d'argon, de 8.10^{-3} mbar pour obtenir un plasma stable. Le dispositif permet de fixer le débit d'argon traversant la chambre, la pression étant contrôlée par la position angulaire de la vanne située devant la pompe turbo-moléculaire. Le flux d'argon a été fixé à 25 sccm (Standart Cubic Centimeter per minute) et la puissance DC injectée sur la cible (75 W) a été optimisée pour obtenir une vitesse de dépôt de 1 micromètre par heure. Une vitesse de rotation de 5 tours par minute est imposée au substrat pendant le dépôt pour assurer l'homogénéité de l'épaisseur du film. Les précédents paramètres de dépôt étant fixés, une série de film a été déposée en faisant varier la température du substrat dans la gamme 300-500°C avec un temps de dépôt d'une demi-heure, permettant d'obtenir des films de 500 nm d'épaisseur. La cible utilisée, de composition $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_6\text{Co}_5\text{Fe}_{10}\text{Ga}_{35}$, provient des travaux ultérieurs menés au sein de la société Schneider Electric. Cette composition possède une concentration moyenne en électrons de valence (e/a) de 7,12. Cette faible valeur de rapport (e/a) assure l'obtention de la phase austénite à température ambiante.

La figure III.10.a rassemble les spectres de diffraction des rayons X de la série de films. Les angles θ et 2θ ont été dissociés ($[\theta-1]-2\theta$), afin de réduire l'intensité des raies (002) et (004) du substrat monocristallin et l'intensité des spectres est représentée en échelle logarithmique, pour bien faire ressortir les raies de l'alliage déposé. Les spectres révèlent que tous les films de la série sont cristallisés dans la structure austénitique cubique à température ambiante. Dans les spectres présentés en figure III.10.a, deux pics proviennent des réflexions du substrat MgO monocristallin. Ces pics sont indexés MgO(002) et MgO(004) sur la figure. Le spectre de diffraction du substrat MgO (001) est représenté en noir. Comme décrit précédemment, une relation épitaxiale A(001)[110]//MgO(001)[100] est attendue. La géométrie de diffraction

utilisée permet uniquement de sonder les plans parallèles à la surface de l'échantillon, une telle croissance est alors caractérisée par la croissance des pics (002) et (004) de l'austénite (A) sur les spectres de la figure III.10.a.

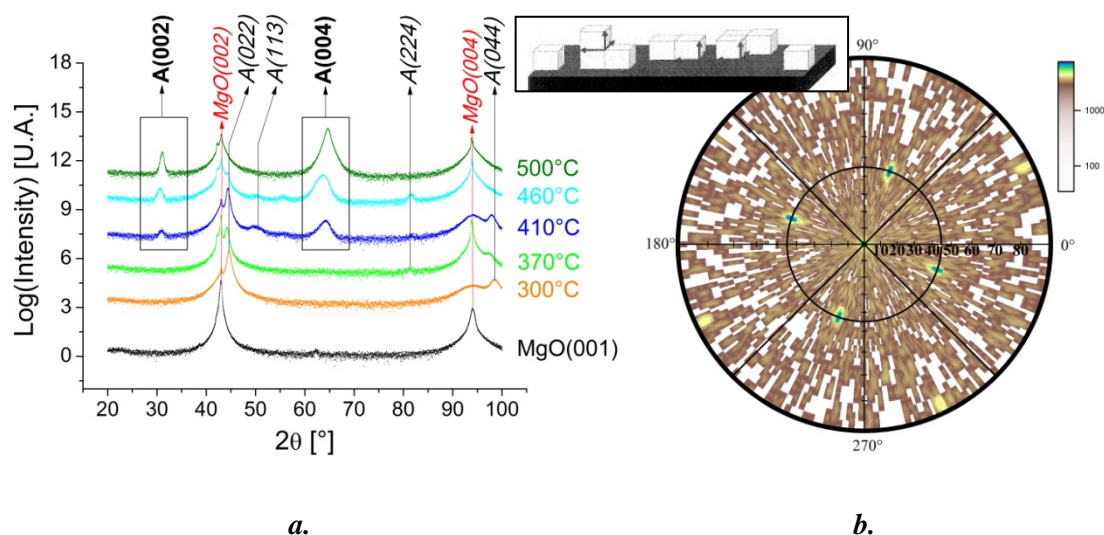


Figure III.10.a. Spectres de diffraction des rayons X d'une série de films déposés pour différentes températures du substrat MgO (001). Les films sont cristallisés en phase austénite cubique à température ambiante. **b.** Figure de pôle A(202) du film déposé à 500°C.

A 300 comme à 370°C, la température du substrat est trop faible pour amorcer la croissance épitaxiale de l'austénite déposée. En effet, aucune raie (001) de l'austénite n'est observée sur les spectres de diffraction. Une croissance épitaxiale partielle est obtenue à 410 et 460°C, les raies (002) et (004) de l'austénite sont bien présentes mais d'autres orientations sont observées sur les spectres de diffraction. Pour une température du substrat de 500°C, les seuls plans de l'austénite donnant lieu à une diffraction sont les plans (002) et (004). Cette observation indique une forte texture uniaxiale hors du plan le long de la direction [001] de l'austénite.

La figure de pôle A(202) de ce film cubique est représentée en figure III.10.b. Les quatre pics intenses observés pour un angle de tilt de 45° et séparés de 90° dans l'espace de l'angle de rotation démontrent la texture biaxiale de l'austénite cubique. En l'absence de texture dans le plan (texture de fibre), l'intensité diffractée par les plans (202) serait répartie dans l'espace de l'angle de rotation et une couronne à un angle de tilt de 45° serait observée sur la figure de pôle. Le pic au centre de la figure de pôle provient des plans (002) du substrat MgO, qui

diffraquent pour un angle 2θ très proche de celui des plans (022) de l'austénite (voir figure III.10.a.). La qualité de la texture du film déposé épitaixialement à 500°C a été analysée en mesurant un ω -scan de la raie (004) ainsi qu'un Φ -scan de la raie (202) de l'austénite. Pour l'angle de tilt ω , la largeur à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) représente l'angle moyen des désorientations hors du plan. Pour l'angle de rotation Φ , la FWHM correspond à l'angle moyen des désorientations dans le plan du film.

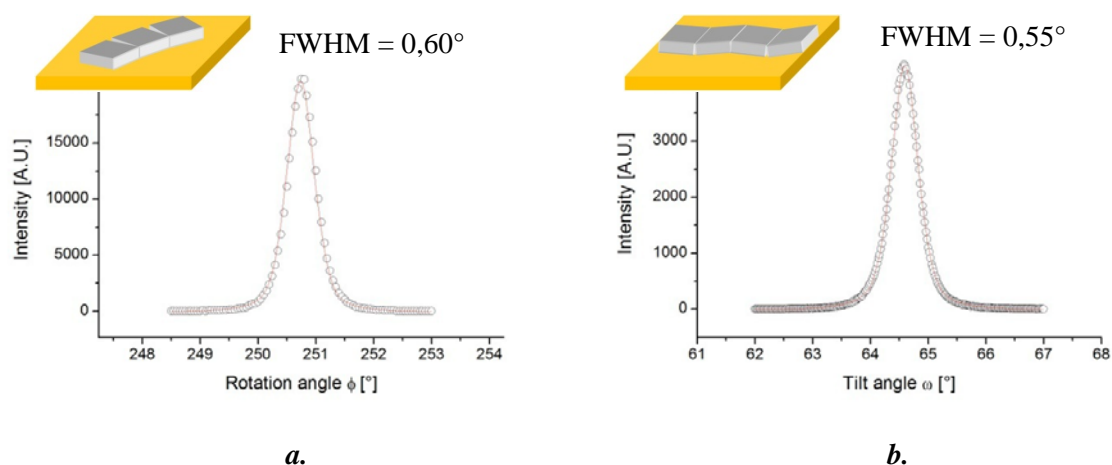


Figure III.11.a. Φ -scan de la raie (202) de l'austénite. **b.** ω -scan de la raie (004) de l'austénite

Le Φ -scan de la figure III.11.a montre une FWHM de 0,60° tandis que l' ω -scan de la figure III.11.b révèle une désorientation moyenne hors du plan de 0,55°. Ces faibles valeurs de désorientations moyennes démontrent le bon accord cristallographique entre l'austénite déposée et son substrat MgO (001).

Des essais réalisés dans le pulvérisateur mono-cible ainsi que des dépôts accomplis avec d'autres cibles de type Ni-Mn-Ga ont confirmé que la croissance épitaixiale de l'austénite est régie par le couple de paramètre vitesse de dépôt – température du substrat. Une température de 500°C couplée à une vitesse de dépôt de 1 micromètre par heure permet de croître épitaixialement le film jusqu'à des épaisseurs de 2 micromètres.

II.3. Contrôle de la composition

La pulvérisation de l'alliage Ni-Mn-Ga sur un substrat chauffé à 500°C conduit cependant à l'évaporation préférentielle du manganèse et du gallium pendant le dépôt. En utilisant une cible $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{22}$, le dépôt sur MgO (001) chauffé à 500°C conduit à un film déposé épitaixialement de composition $\text{Ni}_{60}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{20}$. Comme décrit plus précisément dans le chapitre I, les propriétés des alliages Ni-Mn-Ga dépendent énormément de la composition.

L'obtention d'une structure martensitique modulée est recherchée à température ambiante en vue d'obtenir l'effet RIM dans les films. A température ambiante, la structure de l'alliage est principalement régie par la composition, qui doit alors être contrôlée précisément. La solution semblant être la plus simple et qui est très largement utilisée dans la littérature est de modifier la composition de la cible, qui sera alors enrichie en manganèse et gallium pour compenser leur évaporation préférentielle lors du dépôt sur substrat chauffé. Dans le cadre de cette thèse, les cibles sont néanmoins fournies par divers fournisseurs qui, à ce jour, n'ont pas été capables de nous délivrer des cibles de compositions maîtrisées. Une solution alternative a donc été recherchée afin de maîtriser la composition de nos films Ni-Mn-Ga déposés épitaxialement.

Diverses méthodes ont été rapportées dans la littérature pour faire varier la composition du film sans changer de cible. Thomas et al. [Thomas et al., 2008] ont obtenu différentes compositions de films conduisant à de la martensite 7M ou NM à température ambiante en faisant varier la température du substrat. Une variation de la température du substrat pendant le dépôt affecte cependant la croissance épitaxiale de la couche. De plus, l'ordre chimique et la qualité cristallographique des films dépendent de la température de dépôt. Les propriétés magnétiques et de transformations structurales sont alors altérées par une baisse de la température du substrat pendant le dépôt. Liu et al. [Liu et al., 2006] ont rapporté que la composition du film peut être légèrement nuancée en changeant la pression de travail du pulvérisateur. Cette solution affecte également l'énergie des ions argon, ce qui conduit à une variation de la densité et de la rugosité des films déposés. De plus, cette technique permet seulement de réaliser de faibles variations (quelques pour cent atomiques) de composition. L'application d'une tension DC négative sur le substrat permet de modifier la composition du film par repulvérisation préférentielle du manganèse et du gallium pendant la croissance du film [Liu et al., 2010]. Cette solution tend néanmoins à enrichir le film déposé en nickel, tendance inverse à celle recherchée pour notre cible déjà riche en nickel. Enfin, le bombardement du film par les ions argon affecte directement la rugosité ainsi que la taille des particules du film [Liu et al., 2010]. Une dernière méthode consiste à pulvériser simultanément plusieurs cibles afin de contrôler la composition des films déposés. Girard et al. furent les premiers à étudier la copulvérisation d'une cible Ni-Mn-Ga ternaire et de cibles de nickel pures [Girard et al., 2008]. A ce jour, cette solution a néanmoins été très peu appliquée dans l'élaboration de films Ni-Mn-Ga.

Le réacteur de pulvérisation cathodique confocal de Schneider Electric, réceptionné pendant la thèse, est équipé de six cathodes confocales : trois fonctionnent en polarisation DC et trois en polarisation RF. Le contrôle indépendant de la puissance injectée sur chaque cible permet d'envisager une maîtrise fine de la composition en copulvérisant plusieurs cibles. Un enrichissement en gallium ou manganèse permettrait de diminuer la concentration moyenne en électrons de valence (e/a) des films obtenus avec la cible $Ni_{56}Mn_{22}Ga_{22}$. Le nickel est en effet l'élément du système qui montre le plus grand nombre d'électrons de valence. La température de fusion du gallium pur est d'environ $30^{\circ}C$, il n'est donc pas envisageable de pulvériser une cible de gallium pur, qui deviendrait liquide sous l'action du bombardement ionique. Aucun de nos fournisseurs n'a pu délivrer des alliages binaires Mn-Ga, qui démontrent des températures de fusion bien plus élevées et qui peuvent donc être utilisés dans un procédé de pulvérisation cathodique magnétron. La copulvérisation de la cible ternaire $Ni_{56}Mn_{22}Ga_{22}$ et d'une cible de manganèse pure a donc été étudiée en vue de diminuer le rapport (e/a) des films déposés. Pour ce faire, la cible ternaire a été insérée sur une cathode DC et la cible de manganèse sur une cathode RF. A vitesses de dépôt égales, la puissance RF injectée sur la cible Mn est plus importante que pour une cathode DC. L'insertion de la cible de manganèse sur une cathode RF permet de maîtriser plus finement la vitesse de dépôt du manganèse et donc la composition du film déposé. La puissance DC sur la cible ternaire (86W) a été optimisée pour obtenir une vitesse de dépôt d'un micromètre par heure et la température des substrats MgO (001) a été fixée à $500^{\circ}C$ pour favoriser la croissance épitaxiale des films. Pour assurer l'homogénéité chimique ainsi qu'une épaisseur constante, les dépôts ont été réalisés avec les substrats tournant avec une vitesse de 5 tours par minute. La pression de l'enceinte de dépôt est toujours de 8.10^{-3} mbar et un flux d'argon traversant la chambre de 35 sccm est nécessaire à maintenir un plasma stable sur les deux cibles. Les distances cible-substrat sont fixées à 10,5 cm, distance minimale pour ne pas engendrer des problèmes de collisions lors de l'actionnement simultané des caches des cibles et du substrat.

La figure III.12.a représente les compositions atomiques Ni, Mn et Ga en fonction de la valeur de puissance RF appliquée sur la cible de manganèse pur. Le flux d'atomes de manganèse pulvérisés augmente avec la puissance injectée sur la cible de manganèse. Ceci conduit à augmenter la composition atomique en manganèse des films déposés tandis que les compositions en nickel et en gallium diminuent. La figure III.12.a met en évidence que la baisse de la teneur en nickel est bien plus prononcée que pour le gallium. En effet, la composition des films déposés sans puissance sur la cible de manganèse (cible ternaire seule)

est $\text{Ni}_{60}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{20}$. Cette composition contenant trois fois plus de nickel que de gallium, la proportion en nickel devrait baisser trois fois plus vite que la composition en gallium lorsque la puissance sur la cible de manganèse augmente. Les régressions linéaires démontrent que le déclin est de 0,14 %at./W pour Ga et de 0,42 %at./W ($= 3 \times 0,14$) pour le nickel, confirmant l'argument évoqué précédemment. Ce comportement particulier mène à une diminution linéaire du rapport (e/a) lorsque la puissance sur la cible de manganèse augmente, comme le montre la figure III.12.b.

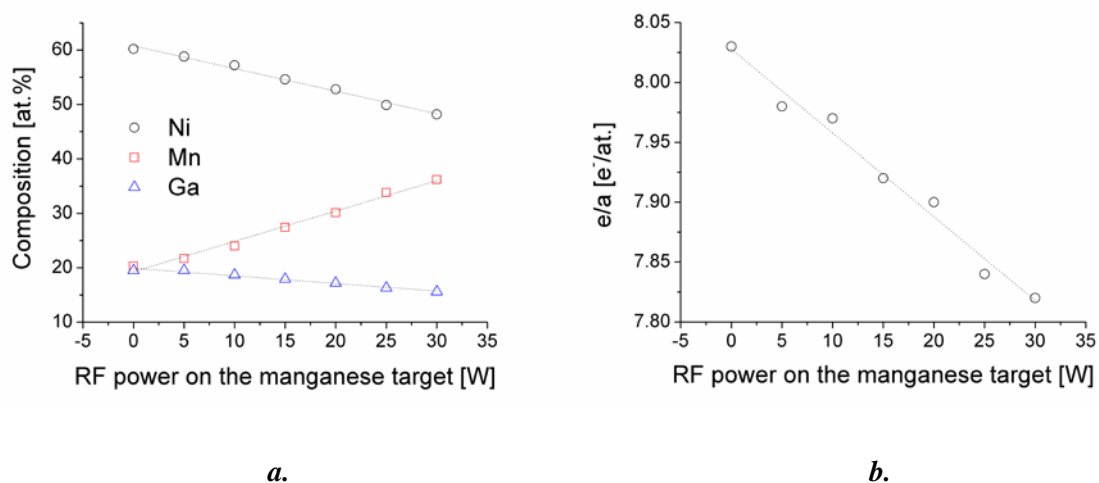


Figure III.12.a. Compositions atomiques en fonction de la puissance injectée sur la cible de manganèse. Les teneurs atomiques en nickel, manganèse et gallium sont représentées avec des ronds ouverts, des carrés ouverts et des triangles ouverts, respectivement. **b.** Influence de la puissance RF appliquée à la cible de manganèse sur la concentration moyenne en électrons de valence (e/a).

Pour chaque film de la série, six analyses EDX ont été réalisées afin de vérifier l'homogénéité de la composition. Trois analyses moyennes ont été accomplies sous un grossissement $\times 1000$, le long d'une diagonale du substrat MgO de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Les trois autres mesures ont été effectuées en mode ponctuel, le long de l'autre diagonale du substrat. Pour tous les films de la série, les analyses EDX ont révélé que la composition est homogène sur toute la surface du film.

Les propriétés structurales, texturales et magnétiques de cette série de films déposés épitaxialement sont détaillées dans le chapitre V.

III. Résumé du chapitre III

Les films Ni-Mn-Ga ont dans un premier temps été déposés sur différents substrats amorphes, polycristallins et monocristallins, sans chauffer le substrat. Les caractérisations réalisées sur de tels films ont révélé que ces derniers sont quasiment amorphes et ne présentent ni propriétés magnétiques ni transformation martensitique réversible.

Un traitement thermique à haute température semble être nécessaire pour amorcer la cristallisation, faire grossir les grains et conférer l'ordre chimique à l'alliage Ni-Mn-Ga. Le traitement thermique doit bien sûr être effectué sous vide secondaire pour s'affranchir des phénomènes d'oxydation. Les essais pratiqués ont cependant mis en évidence les problèmes engendrés par des recuits à de telles températures, comme la diffusion du substrat dans la couche, ou encore le craquement du film du fait de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le film et son substrat.

Face à ces difficultés, l'étude s'est dans un premier temps focalisée sur la recherche d'un procédé permettant de libérer le film avant le recuit à haute température. Une solution innovante directement inspirée des techniques de la microélectronique a alors été développée. Une couche sacrificielle de résine S1818 est déposée par spin-coating sur des substrats en alumine polies. Le film Ni-Mn-Ga, déposé par pulvérisation cathodique magnétron sur ce composite S1818/Al₂O₃, peut par la suite être libéré par dissolution de la résine dans l'acétone. Les paramètres de dépôt du film Ni-Mn-Ga ont été optimisés pour minimiser les contraintes internes afin d'acquiescer des films libres qui ne se craquent pas et qui ne s'enroulent pas sur eux-mêmes lors de la dissolution de la résine.

Des essais de recuit réalisés en plaçant des morceaux de films libres dans un creuset en alumine ont été accomplis dans la gamme 740-800°C. De tels traitements thermiques conduisent à une forte perte en manganèse, qui s'évapore préférentiellement pendant le recuit à haute température. Cette évaporation préférentielle mène à l'obtention d'une structure biphasée : des précipités de compositions proches du composé Ni₃Ga sont dispersés dans une matrice pauvre en manganèse. Les propriétés magnétiques de ces films sont médiocres et les transformations martensitique et inverse se produisent sur de grands intervalles de température, en contraste avec les monocristaux massifs.

Des tests de traitements thermiques réalisés en plaçant le morceau de film entre deux plaques d'alumine polies ont donné de bien meilleurs résultats. Dans l'intervalle 790-820°C, et pour des temps de palier d'une et six heures, les plaques en alumine semblent contenir la perte en manganèse. Les analyses MEB ont révélé que la composition est homogène sur toute la surface des films, qui est composée de grains polygonaux de quelques micromètres. Les transformations martensitiques et inverse se déroulent sur de faibles intervalles de température, comparables à ceux rapportés dans la littérature pour les monocristaux massifs. L'étude des microstructures et des transformations structurales a révélé que la taille des grains influence significativement la température moyenne de transformation martensitique. En contraste, les propriétés magnétiques ne sont pas affectées par la taille des grains. Tous les films de la série montrent une température de Curie d'environ 90°C. Cette température de mise en ordre magnétique est identique aux valeurs rapportées pour des alliages massifs possédant la même concentration moyenne en électrons de valence (e/a). De plus, l'aimantation à saturation de la série de films, qui ne varie pas en fonction des paramètres de traitements thermiques, est très proche de 50 emu.g⁻¹ à température ambiante. Cette valeur d'aimantation à saturation est légèrement supérieure aux valeurs trouvées dans la littérature pour des alliages massifs de rapport (e/a) identiques à température ambiante.

Une deuxième partie de ce travail sur l'élaboration a porté sur la croissance épitaxiale de films Ni-Mn-Ga. Les paramètres de dépôt permettant d'épitaxier la phase mère austénite des alliages Ni-Mn-Ga sur MgO (001) ont été recherchés. L'étude a montré que la croissance épitaxiale est essentiellement régie par le couple de paramètre vitesse de dépôt – température du substrat. Une température de 500°C couplée à une vitesse de dépôt de 1 micromètre par heure permet de croître épitaxialement le film jusqu'à des épaisseurs de 2 micromètres.

La pulvérisation de l'alliage Ni-Mn-Ga sur un substrat chauffé à 500°C conduit cependant à l'évaporation préférentielle du manganèse et du gallium pendant le dépôt.

Une solution encore très peu utilisée pour les films Ni-Mn-Ga a été étudiée puis appliquée durant cette thèse pour pallier ce problème et contrôler précisément la composition des films épitaxiés. La copulvérisation d'une cible Ni-Mn-Ga ternaire et d'une cible de manganèse pur a permis d'ajuster le rapport (e/a) des films, tout en conservant la croissance épitaxiale.

Chapitre IV :

*Etude des propriétés d'un film libre
polycristallin obtenu par
recuit post-dépôt*

Chapitre IV :

Etude des propriétés d'un film libre polycristallin obtenu par recuit post-dépôt

Il a été présenté dans le chapitre précédent que lorsque les films libres Ni-Mn-Ga sont recuits entre deux plaques d'alumine, la température et le temps du palier à haute température, n'affectent pas la composition des films dans la gamme des températures utilisées. De plus, les différents paramètres de traitement thermique testés n'influencent pas les propriétés magnétiques de la série de film. La seule incidence des paramètres de recuit est la taille moyenne des grains, qui varie de 3 à 7 micromètres selon les films.

Dans ce chapitre, l'étude des propriétés intrinsèques des films libres polycristallins est donc présentée pour un échantillon sélectionné. Ce film, de 5 micromètres d'épaisseur, a été libéré par dissolution de la résine S1818 après le dépôt du film à température ambiante. Le film libre quasiment amorphe ainsi obtenu, a ensuite été recuit à 820°C.

I. Structure et texture

Les paramètres du traitement thermique à haute température assurent une cristallisation complète du film. Après un recuit de 6 heures à 820°C, le spectre de diffraction des rayons X présenté en figure IV.1.a peut être indexé par la structure Heusler Fm-3m correspondant à la phase austénite cubique, avec un paramètre de maille a égal à 5,80 Å. Dans cette phase ordonnée ($L2_1$), les seuls pics observés proviennent de la diffraction des plans (022) et (044). Le film démontre une forte texture hors du plan le long de la direction [011]. Le spectre de rayons X ne montre pas de pic additionnel, confirmant qu'aucune précipitation ou formation de phase secondaire n'a lieu. La géométrie θ -2 θ (Bragg-Brentano) utilisée pour le spectre de la figure IV.1.a permet uniquement de récolter l'intensité diffractée par les plans parallèles à la surface du film. La présence ou l'absence d'une texture dans le plan du film n'est donc pas caractérisée par ce spectre. La détermination de la texture dans le plan du film nécessite l'acquisition de la figure de pôle (004) de l'austénite dans un diffractomètre quatre cercles. La figure de pôle, présentée en figure IV.1.b, indique que l'intensité diffractée par les plans (004)

de l'austénite est répartie dans l'espace de l'axe de rotation Φ , caractérisant l'absence de texture dans le plan du film recuit. En effet, dans le cas d'une orientation unique dans le plan du film, deux pics intenses séparés de 180° sur l'axe de rotation Φ seraient observés. La couronne est située à un angle de tilt de 45° car les plans (004) sondés forment un angle de 45° avec les plans (011), dans la maille cubique de l'austénite.

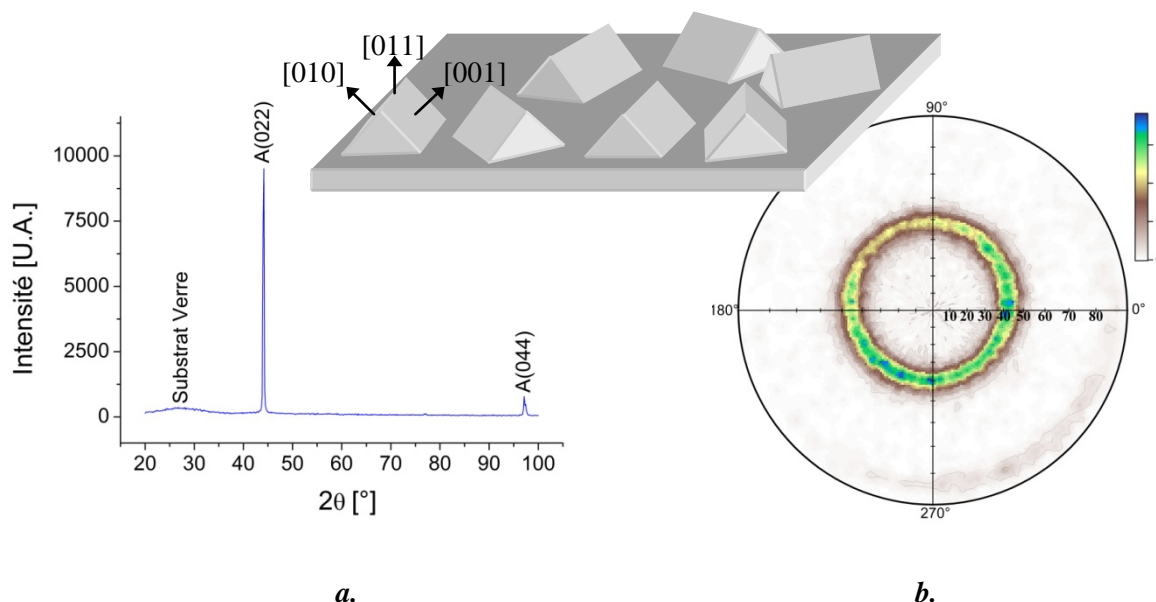


Figure IV.1. Analyse de la structure et de la texture du film recuit : **a.** Spectre de diffraction des rayons X θ - 2θ . **b.** Figure de pôle de la raie (004) de l'austénite. L'écart de la figure de pôle par rapport à la position centro-symétrique attendue provient d'un mauvais positionnement du film libre sur le substrat en verre utilisé.

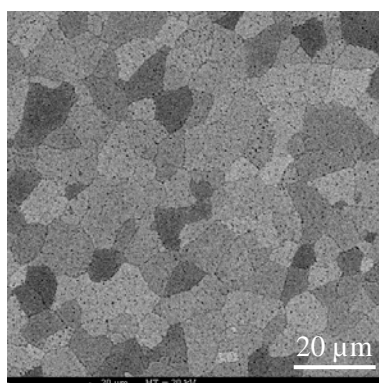


Figure IV.2. Image MEB de la morphologie de surface du film recuit. L'image a été enregistrée en utilisant le détecteur d'électrons rétrodiffusés pour mettre en évidence le contraste cristallographique entre les grains.

Les films libres recuits présentent donc une texture de fibre. Dans tous les grains, les plans (011) de l'austénite sont parallèles à la surface du film mais l'orientation des mailles cristallographiques dans le plan du film diffère d'un grain à l'autre.

L'observation MEB de la figure IV.2 révèle une structure de grains polygonaux sur la surface du film, avec une taille moyenne d'environ 7 μm . Les analyses EDX ont démontré que la composition, $\text{Ni}_{52,5}\text{Mn}_{24,0}\text{Ga}_{23,5}$, est homogène sur toute la surface du film. Le contraste observé sur le cliché MEB provient de la différence d'orientation cristallographique de chaque grain.

II. Propriétés magnétiques

I.1. Comportement thermomagnétique et cycles d'aimantation

La figure IV.3 représente la dépendance en température de l'aimantation lorsque le film est refroidi de 400K à 226K sous un champ magnétique extérieur de 0,2 tesla appliqué dans le plan du film.

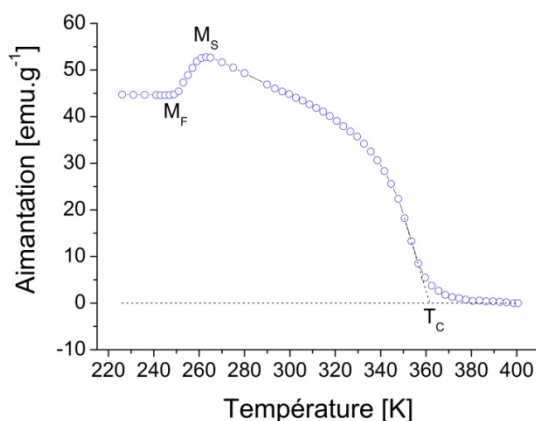


Figure IV.3. Dépendance en température de l'aimantation sous un champ magnétique extérieur de 0,2 tesla appliqué dans le plan du film libre recuit.

La courbe magnétothermique ci-dessus révèle que la température de Curie T_C du film vaut approximativement 360K. Le saut d'aimantation observé proche de 255K correspond au passage de la transformation martensitique. Les températures caractéristiques de cette transformation de phase magnétique du premier ordre ont été déterminées par la méthode conventionnelle des tangentes, qui est très largement utilisée dans la littérature. La

transformation de la phase austénite à la phase martensite commence à $M_S = 261K$ et se termine à la température $M_F = 250K$. La stœchiométrie du film conduit à une concentration moyenne en électrons de valence (e/a) de 7,635. La température de début de transformation martensitique mesurée est cohérente avec celles rapportées par Chernenko pour des alliages massifs exhibant le même rapport (e/a) [Chernenko, 1999].

La figure IV.4 présente deux cycles d'aimantation du film recuit, mesurés à des températures supérieures et inférieures à la température de transformation martensitique, donc dans l'état austénite et l'état martensite. Le champ magnétique a été appliqué parallèlement à la surface du film. Dans cette configuration, aucune correction n'est nécessaire car le champ démagnétisant peut être négligé du fait de l'énorme rapport de forme du film libre. Différentes directions ont été choisies dans le plan, sans montrer de différence sur les courbes d'aimantation. Cette observation confirme l'absence de texture dans le plan du film.

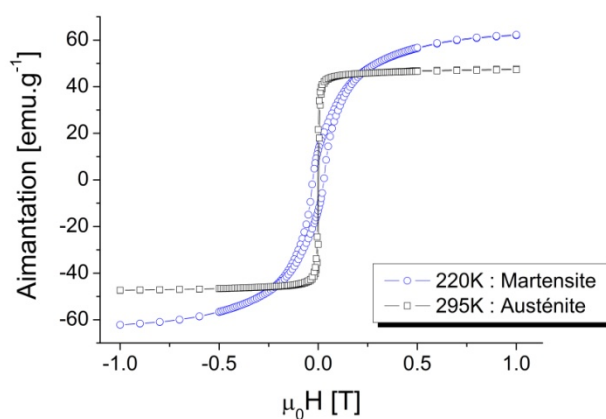


Figure IV.4. Cycles d'aimantation du film recuit pour des températures sélectionnées dans l'état austénite (295K) et l'état martensite (220K). Le champ magnétique est appliqué parallèlement au plan du film.

La phase austénite haute température ne montre pas de coercitivité. L'augmentation de l'aimantation se réalise par mouvement des parois des domaines magnétiques et sature dans un champ extérieur très faible d'environ 0,08 tesla. La valeur de l'aimantation à saturation de l'austénite à 295K est de 47 emu.g⁻¹. Cette valeur est comparable à celles rapportées dans la littérature pour des alliages massifs possédant des facteurs (e/a) similaires [Jin et al., 2002].

La transformation de cette phase cubique en martensite de moindre symétrie entraîne la distorsion de la structure élémentaire du réseau cristallin. Ce phénomène conduit à l'augmentation de l'anisotropie magnétocristalline et au durcissement du procédé de

saturation magnétique. Le film exhibe une forte texture de fibre le long de la direction [011]. Lorsque celui-ci est refroidi en-dessous de la température de transformation martensitique, deux variantes dont l'axe de facile aimantation forme un angle très proche de 45° avec la surface du film peuvent nucléer. La troisième variante possible a son axe de facile aimantation quasiment dans le plan du film mais pas forcément dans la direction du champ du fait de l'absence de texture dans le plan du film. Le cycle d'aimantation est alors la somme des cycles d'aimantation de chaque grain où trois types de variantes peuvent nucléer avec les orientations décrites précédemment. La nucléation des parois de domaine magnétique et leur propagation à l'intérieur des grains se produit au début du cycle. Ensuite, le procédé de rotation des moments magnétiques a lieu pour les grains dont l'axe de facile aimantation n'est pas dans la direction du champ magnétique appliqué. Le champ de saturation de la martensite, bien plus intense que celui de la phase mère austénite, est d'environ 1,3 tesla.

La figure IV.5 révèle le comportement magnétothermique au passage de la transformation martensitique, mesuré lors du refroidissement, pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué parallèlement au plan du film. L'aimantation M montre un changement abrupt $\Delta M = M(\text{austénite}) - M(\text{martensite})$ au niveau de la transition de phase.

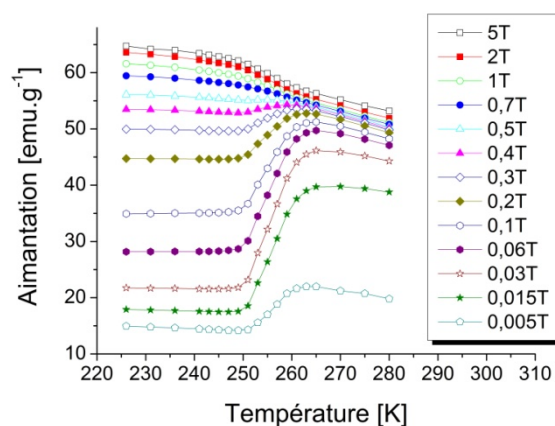


Figure IV.5. Dépendance en température de l'aimantation pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué. Les mesures ont été réalisées lors du refroidissement et le champ a été appliqué parallèlement au plan du film.

Dans la gamme des champs faibles (inférieurs à 0,5 tesla), l'aimantation montre un fort déclin qui correspond à l'augmentation de l'anisotropie magnétocristalline dans la phase martensite. A champ fort, la dépendance en température de l'aimantation montre une légère hausse de pente pendant la transformation martensitique. Cette observation indique que l'aimantation à

saturation de la phase martensite est plus grande que celle de la phase austénite. Ceci est lié à l'augmentation de la valeur des moments magnétiques atomiques des atomes de manganèse dans la phase martensite [Heczko et Straka, 2004b]. Dans d'autres systèmes Heusler comme Ni-Mn-Sn ou Ni-Mn-In, le couplage des moments magnétiques conduit à une aimantation très faible dans la phase martensite [Moya et al., 2006].

I.2. Evolution de l'aimantation à saturation et modélisation des cycles d'aimantation pendant la transformation martensitique

A des champs magnétiques intenses, la loi d'approche à la saturation magnétique est décrite par :

$$M_H = M_s \left[1 - \frac{a}{H} \right] + \chi H \quad \text{Equation (IV.1.)}$$

La susceptibilité superposée χ est dominée par le terme de Pauli des électrons de conduction.

Le terme $\frac{a}{H}$ est attribué par Néel à l'effet des défauts dans les cristallites et plus précisément au niveau des joints de grain. M_H représente l'aimantation du film sous un champ extérieur intense H et M_s est l'aimantation à saturation. Afin d'estimer la différence d'aimantation à saturation entre les états austénite et martensite, des courbes d'aimantation mesurées dans l'intervalle de température 280K à 226K ont été fittées en utilisant l'équation (IV.1.) dans la gamme 1-5 Tesla.

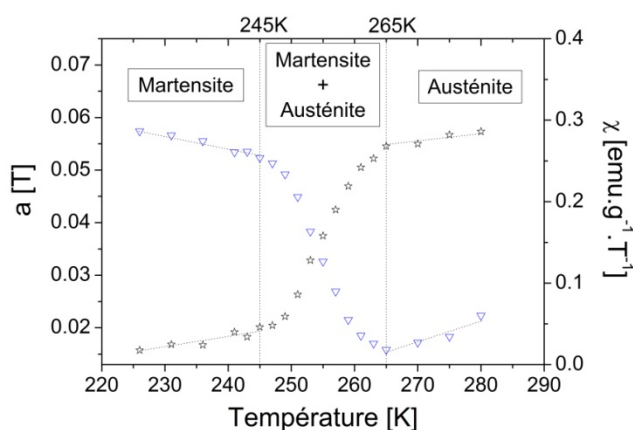


Figure IV.6. Dépendances en température des paramètres a (triangles ouverts bleus) et χ (étoiles ouvertes noires).

L'accord entre les points expérimentaux et le modèle d'approche à la saturation est excellent. En particulier, les coefficients de détermination R^2 sont supérieurs à 0,99 pour toutes les températures. La figure IV.6 décrit l'évolution en température du paramètre de fit a et de la susceptibilité superposée χ . Chaque paramètre montre une abrupte variation lorsque la martensite nucléée dans la phase mère austénite. Le paramètre a montre une forte hausse due au durcissement du procédé d'aimantation dans l'état martensite tandis que la susceptibilité superposée χ décroît drastiquement, indiquant une densité d'électron de conduction plus faible dans l'état martensitique. Ce résultat est cohérent avec les évolutions en température de la résistance électrique rapportées dans la littérature, la transformation en martensite résultant en une forte hausse de la résistance électrique [Kohl et al., 2004 ; Chernenko et al., 2006 ; Besseghini et al., 2008 ; Chernenko et al., 2008]. Dans le modèle du gaz électronique, la résistivité électrique ρ est donnée par :

$$\rho = \frac{m}{Ne^2\tau} \quad \text{Equation (IV.2.)}$$

La résistivité électrique dépend de la densité électronique N et du temps de relaxation τ entre deux collisions. Les constantes m et e représentent respectivement la masse de l'électron et sa charge élémentaire. La résistivité électrique étant inversement proportionnelle à la densité électronique, elle doit augmenter lorsque la densité électronique décroît. L'évolution observée pour la susceptibilité superposée lors du passage de la transformation martensitique est donc cohérente avec la hausse de résistivité rapportée dans la littérature [Kohl et al., 2004 ; Chernenko et al., 2006 ; Besseghini et al., 2008 ; Chernenko et al., 2008], ainsi qu'avec les résultats obtenus sur nos films (voir figure III.6.).

La figure IV.7 représente la dépendance en champ de l'aimantation analysée de 2 à 0 teslas pour des valeurs de températures sélectionnées. Deux courbes ont été mesurées dans l'état austénite en régulant la température à 275K et 280 K. La seconde paire de courbes correspond à l'état martensite, à 226K et 241 K. La dernière courbe a été mesurée à 255 K, pendant la transformation martensitique. Elle montre le procédé de désaimantation d'un mélange d'austénite et de martensite qui peut être décrit par une fraction massique de martensite α^M . En incluant la fraction massique de martensite α^M et en assumant que cette dernière ne montre pas de dépendance en champ (voir figure IV.5.), l'aimantation du film pendant la transition martensitique est donnée par :

$$M_{(H,T)} = \alpha_{(T)}^M \cdot M_{(H,T)}^M + (1 - \alpha_{(T)}^M) \cdot M_{(H,T)}^A \quad \text{Equation (IV.3.)}$$

Dans l'équation (IV.3.), l'aimantation $M_{(H,T)}$ est une fonction du champ magnétique H et de la température T . La fraction massique de martensite $\alpha_{(T)}^M$ dépend uniquement de la température T . $M_{(H,T)}^M$ et $M_{(H,T)}^A$, qui dépendent du champ magnétique extérieur et de la température, sont l'aimantation de la martensite et de l'austénite, respectivement.

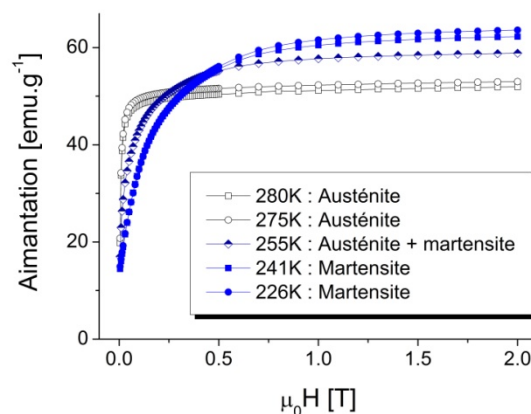


Figure IV.7. Procédés de désaimantation mesurés de 2 à 0 tesla pour des valeurs de températures sélectionnées. La courbe représentée avec les losanges violets a été mesurée à 255 K, une température où les deux phases cohabitent.

La transformation martensitique se déroule loin de la température de mise en ordre magnétique T_C et se passe sur un faible intervalle de températures. L'effet de la température sur l'aimantation à champ fixe peut donc être négligé pour décrire l'évolution de l'aimantation pendant la transformation martensitique. Les températures auxquelles les fractions massiques de martensite sont égales à 0 et 100% ont été déterminées en utilisant l'évolution en température des paramètres de fit a et χ (voir figure IV.6.). En prenant en compte les approximations mentionnées précédemment, la description de l'aimantation pendant la transformation martensitique devient :

$$M_{(H,T)} = \alpha_{(T)}^M M_{(H,245K)}^M + (1 - \alpha_{(T)}^M) M_{(H,265K)}^A \quad \text{Equation (IV.4.)}$$

Afin de déterminer la dépendance en température de la fraction de martensite $\alpha_{(T)}^M$ pendant la transformation, l'équation précédente a été utilisée pour fitter les points expérimentaux, mesurés dans l'intervalle de température où la transition a lieu (265K – 245 K). Les points expérimentaux ainsi que les courbes obtenues après convergence du fit sont représentées en

figure IV.8 pour des températures sélectionnées dans l'intervalle thermique de la transition. La figure IV.8 démontre l'excellent accord entre l'expérimentation et la modélisation. Pour améliorer la qualité du fit, l'effet de la température sur l'aimantation de chaque phase pourrait être intégré au modèle en utilisant une loi de Langevin.

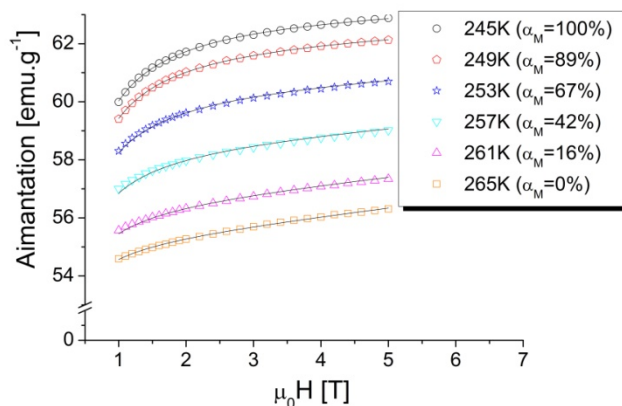


Figure IV.8. Points expérimentaux ajustés avec le modèle proposé en équation (IV.4.) pour différentes valeurs de température, sélectionnées dans l'intervalle de la transformation martensitique. Les fractions massiques de martensite α_M correspondant aux températures indiquées sont données dans la légende.

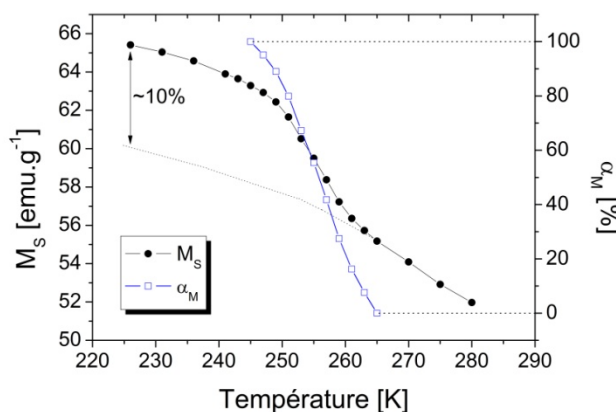


Figure IV.9. Dépendance en température de l'aimantation à saturation M_s et de la fraction massique de martensite α_M . Par extrapolation, l'aimantation à saturation dans la martensite est environ 10% plus grande que dans l'austénite.

Les aimantations à saturation M_s , déterminées par le biais de la loi d'approche à la saturation magnétique de l'équation (IV.1.), ainsi que les fractions massiques de martensite α^M estimées grâce au modèle proposé précédemment sont représentées en fonction de la

température, sur la figure IV.9. Dans l'état martensite ($T < 245\text{K}$) comme dans l'état austénite ($T > 265\text{K}$), l'aimantation à saturation suit une loi de Langevin, résultant en une hausse de l'aimantation à saturation lorsque l'agitation thermique diminue. L'évolution de l'aimantation à saturation montre une augmentation de pente pendant la transformation martensitique. La fraction massique de martensite augmente en effet drastiquement durant la transition. La martensite possédant une aimantation à saturation légèrement plus grande que l'austénite, sa nucléation puis sa croissance dans la phase mère résulte en une hausse de l'aimantation à saturation du mélange. Par extrapolation de la dépendance en température de l'aimantation à saturation dans l'état austénite, l'aimantation à saturation de la martensite est environ dix pour cent plus grande que dans la phase mère austénite (voir figure IV.9.).

I.3. Réarrangement induit par le champ magnétique

Quelque soit la température et la direction du champ magnétique appliqué, aucune indication d'effet RIM n'a été observée dans les films libres polycristallins, ni dans les cycles d'aimantation, ni par observation directe de la forme du film dans un cryostat équipé d'un microscope optique lors de l'application d'un champ magnétique. Les films exhibant une texture de fibre, la déformation maximale atteignable est beaucoup plus faible que dans le cas du monocristal du fait de la différence d'orientation de chaque grain et de la présence de joints de grain, qui bloquent le mouvement des plans de macles.

Il est néanmoins possible d'obtenir de faibles effets RIM dans de telles structures. Pötschke et al. ont très récemment observé un effet RIM de 0,16 % dans des plaques massives $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ polycristallines possédant une texture de fibre [Pötschke et al., 2010]. L'effet est seulement observé après répétition de cycles de compression mécanique dans deux directions perpendiculaires. Ce traitement mécanique permet de favoriser un couple de variante dans la plaque polycristalline ainsi que de diminuer la contrainte de réarrangement (twinning stress), qui devient alors inférieure à la contrainte induite magnétiquement, donnant la possibilité de réarranger la structure sous l'application d'un champ magnétique extérieur. Sans ces traitements mécaniques, la contrainte mécanique nécessaire à réarranger la structure est bien plus grande que la contrainte induite magnétiquement, et, en conséquence, aucun effet RIM n'a été observé [Pötschke et al., 2010].

L'absence d'effet RIM dans notre série de films libres polycristallins à texture de fibre est donc attribuée à la contrainte de réarrangement, qui est sans doute bien trop grande comparée à la contrainte induite magnétiquement. Pour confirmer cette hypothèse, des mesures

mécaniques contrainte-déformation sont nécessaires. Le fabricant *Instron*® propose des solutions pour réaliser des essais de traction sur des films libres [Backen et al., 2010]. L'acquisition d'un tel équipement permettrait d'affirmer que l'absence d'effet RIM des films libres polycristallins est due à une contrainte de réarrangement trop importante. Dans ce cas, des traitements mécaniques pourraient être réalisés afin de diminuer la contrainte de réarrangement et, conséquemment, obtenir l'effet RIM dans ces films libres polycristallins.

III. Evolution de la morphologie de surface pendant la transformation martensitique : surface à mémoire de forme

L'évolution de la morphologie de surface du film libre polycristallin, au passage de la transformation martensitique réversible, a été étudiée en plaçant le film dans un cryostat à circulation d'hélium conçu au sein du laboratoire CRETA [Villaume et al., 2008]. Le cryostat est disposé en-dessous d'un microscope optique de marque Zeiss, il est équipé d'objectifs à grandes distances focales, de polariseurs et d'une caméra digitale Hamamatsu ORCA-ER. Le dispositif expérimental est pourvu d'amenées de courant et de brides, permettant d'effectuer les observations avec mesure in situ de la résistance électrique par la méthode des quatre pointes, de 6K à 300 K.

La dépendance en température de la morphologie de surface locale d'une zone de $0,14 \text{ mm}^2$, investiguée avec mesure in situ de la résistance électrique, est représentée en figure IV.10. La zone caractérisée est située entre les deux pointes internes, servant à mesurer la tension. Dans l'état austénite (figures IV.10.a et IV.10.b.), la surface du film est lisse et montre un aspect brillant. Lorsque le film est refroidi et se transforme dans l'état martensite (figure IV.10.b.), des zones qui semblent posséder un état de surface différent apparaissent. L'apparition de ces zones rugueuses lors de l'abaissement de la température est attribuée à la formation de grains de martensite, qui nucléent puis croissent au détriment de la phase mère austénite. L'augmentation de la température depuis l'état martensite (figure IV.10.d.), à travers la transformation inverse, conduit à la nucléation puis la croissance de zones austénitiques (figure IV.10.e.). Lorsque la zone étudiée est totalement retransformée en phase austénite, le film retrouve sa surface lisse d'aspect brillant.

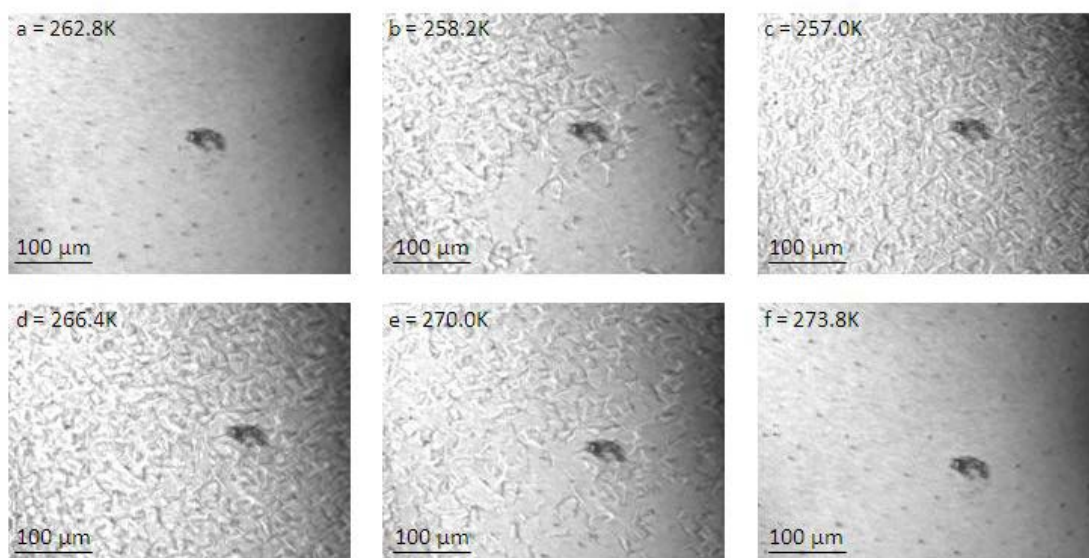
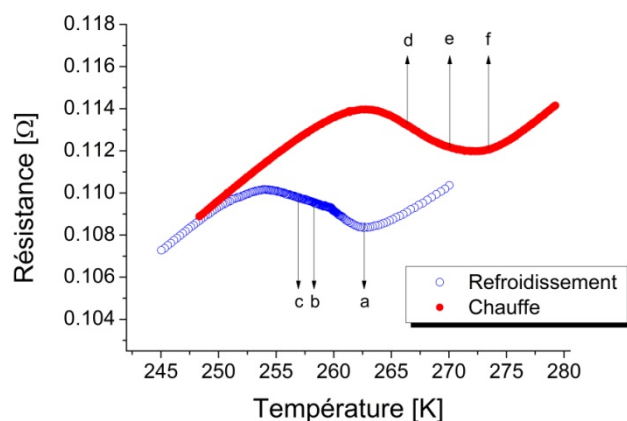


Figure IV.10. Micrographies optiques de la morphologie de surface du film libre Ni-Mn-Ga avec mesure in situ de la dépendance en température de la résistance électrique. Les flèches sur la courbe représentant l'évolution en température de la résistance électrique indiquent les températures auxquelles ont été enregistrées les images présentées. Une vidéo du cycle complet de transformation peut être visualisée sur la version en ligne de la référence [Tillier et al., 2010b], à l'adresse doi:10.1016/j.jallcom.2009.09.096.

La dépendance en température de la résistance électrique, présentée en figure IV.10, montre que la transformation martensitique n'est pas terminée lorsque la zone caractérisée est complètement transformée en martensite. En effet, la zone observée est totalement martensitique à 257 K (figure IV.10.c), bien avant la fin de la transition martensitique du film (voir la dépendance en température de la résistance électrique de la figure IV.10.). Pour la transformation inverse, la zone analysée est encore dans l'état martensite bien au-dessus de la température de début de transformation inverse A_s , la transformation de la martensite à l'austénite se déroulant en premier lieu dans une autre zone du film, située entre les deux

contacts internes servant à mesurer la tension. En effet, la transformation martensitique réversible étant du premier ordre, elle est amorcée sur différents sites de nucléation, qui croissent au détriment de l'autre phase. Une vidéo du cycle complet de transformation peut être visualisée sur la version en ligne de la référence [Tillier et al., 2010b], à l'adresse doi:10.1016/j.jallcom.2009.09.096.

L'apparence d'une importante rugosité dans l'état martensite est intimement liée au maillage des variantes de martensite. La transformation martensitique requiert en effet un plan invariant le long duquel chaque variante tourne afin de restaurer la continuité du réseau cristallin le long du plan de macle. Dans chaque grain du film, aléatoirement orienté dans le plan du film, trois types de variantes peuvent nucléer. L'accommodation des variantes de martensite d'un grain à l'autre conduit alors à plisser le film libre au niveau de certains joints de grain, et plus spécialement dans les grains.

La faible profondeur de champ du microscope optique ne permet pas de focaliser sur toute la surface du film dans l'état martensite. Afin d'analyser l'apparence de relief dans la martensite plus précisément, des observations ont été réalisées dans un microscope électronique à balayage. Pour ce faire, l'échantillon a été refroidi grâce à une circulation d'azote liquide traversant la canne d'insertion du MEB. Afin de mesurer la température, une résistance de platine est placée sur le porte échantillon en cuivre. Les images ont été enregistrées lors de la remontée en température, pour la transformation martensitique inverse.

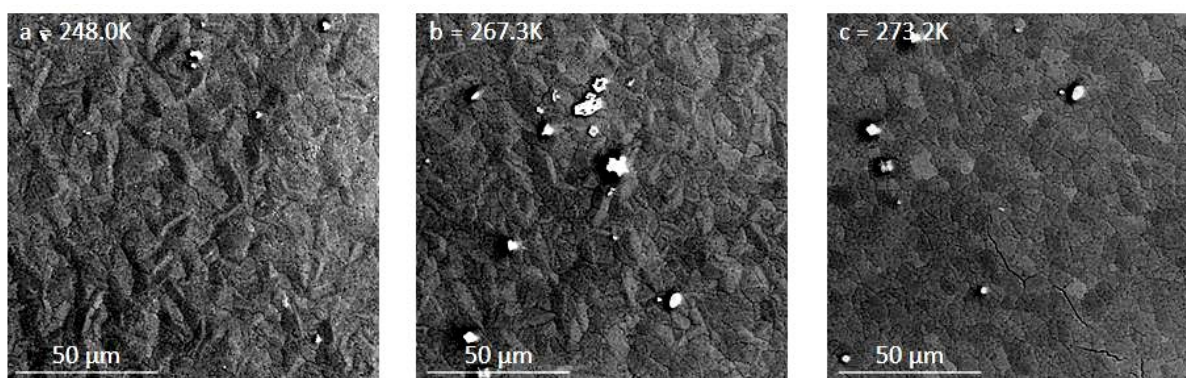


Figure IV.11. Images MEB réalisées avec le détecteur d'électrons secondaires dans l'état martensitique (a), pour un mélange de martensite et d'austénite (b) et pour l'état austénite (c).

La meilleure profondeur de champ du MEB, comparée au microscope optique, permet de focaliser toute la surface du film, même dans l'état martensite qui montre une forte rugosité. La figure IV.11 montre que les variations de morphologie observées en microscopie optique proviennent bien de l'apparence de relief dans l'état martensite, le film se gondolant au niveau

de certains joints de grain, et plus particulièrement dans les grains. A 273,2 K (figure IV.11.c.), le film est totalement transformé en austénite et retrouve sa surface lisse.

Les films libres Ni-Mn-Ga montrent une surface à mémoire de forme complètement réversible. Ils présentent deux états de surface, de rugosités très différentes, dans la phase austénite et la phase martensite. L'apparition de rugosité dans la martensite est liée au maillage des variantes de martensite. Un important saut d'indice de réflexion est attendu du fait de la grande différence de rugosité entre les deux états. En conséquence, les films libres Ni-Mn-Ga pourraient constituer de bons candidats pour les systèmes micro-opto-électromécaniques [Zhang et al., 2006].

IV. Résumé du chapitre IV

Un film libre recuit 6 heures à 820°C a été étudié dans ce chapitre. La composition du film, $\text{Ni}_{52,5}\text{Mn}_{24,0}\text{Ga}_{23,5}$, est homogène sur toute sa surface, aucune précipitation ou formation de phase secondaire a lieu, et une taille moyenne de grain de 7 micromètres est obtenue. A température ambiante, le film libre est cristallisé dans la phase austénite haute température. Les analyses de texture ont révélé que le film démontre une texture de fibre, les plans (022) de l'austénite étant parallèles au plan du film, mais l'orientation des grains dans le plan du film étant aléatoire.

La température de Curie du film est d'environ 360K. Cette température de mise en ordre magnétique est identique aux valeurs rapportées pour des alliages massifs possédant la même concentration moyenne en électrons de valence (e/a). Tandis que l'austénite ne montre pas de coercitivité, l'augmentation de l'anisotropie magnétocristalline dans la phase martensite conduit à un durcissement du procédé d'aimantation. Les aimantations à saturation de l'austénite et de la martensite, sont comparables à celles obtenues dans les matériaux massifs et prouvent la qualité magnétique du film élaboré.

L'utilisation d'une loi d'approche à la saturation magnétique a permis de démontrer que l'aimantation à saturation de la phase martensite est environ 10% plus grande que dans l'austénite. Cette différence est due au couplage magnéto-structural dans la martensite. La forte décroissance de la susceptibilité superposée, au passage de la transformation martensitique, suggère que la concentration des électrons de conduction est plus faible dans

l'état martensitique, expliquant le saut de résistance électrique observé lors de la transition martensitique.

Un modèle basé sur les propriétés magnétiques intrinsèques à chaque phase et qui permet la description de l'aimantation $M = f(H, T)$ de ce film polycristallin a été présenté. La fraction massique de martensite, pendant la transformation martensitique, peut être déterminée en utilisant ce modèle.

L'absence d'effet RIM dans la série de films libres polycristallins à texture de fibre est attribuée à la contrainte de réarrangement, qui est sans doute bien trop grande comparée à la contrainte induite magnétiquement. Dans les matériaux polycristallins, les joints de grain tendent en effet à bloquer le mouvement des plans de macle, augmentant énormément la contrainte mécanique de réarrangement.

L'évolution de la morphologie de surface, lors du passage des transformations martensitique et inverse, a été étudiée par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. Le film libre Ni-Mn-Ga montre une surface à mémoire de forme complètement réversible. Il présente deux états de surface, de rugosités très différentes, dans la phase austénite et la phase martensite. L'apparition de rugosité dans la martensite est liée au maclage des variantes de martensite. Un important saut d'indice de réflexion est attendu du fait de la grande différence de rugosité entre les deux états. En conséquence, les films libres Ni-Mn-Ga pourraient constituer de bons candidats pour les systèmes micro-opto-électro-mécaniques.

Ces premières observations in situ, réalisées sur un bout de film libre, ont ouvert des perspectives d'étude sur les propriétés des différents couplages magnétique, thermique et mécanique d'autres alliages Heusler massifs ou sous forme de couches. En effet, le cryostat est équipé d'un dispositif expérimental permettant d'appliquer des contraintes statiques ou dynamiques à un échantillon thermalisé.

Chapitre V :

*Etude des films Ni-Mn-Ga déposés
épitaxialement sur substrat MgO (001)*

Chapitre V :

Etude des films Ni-Mn-Ga déposés épitaixialement sur substrat MgO (001)

Dans ce chapitre sont présentées les caractérisations des propriétés de la série de films déposés épitaixialement sur MgO (001). Rappelons que cette série de films a été élaborée à partir d'une cible ternaire de composition $Ni_{56}Mn_{22}Ga_{22}$ et que la composition des films a été contrôlée par copulvérisation de cette cible ternaire et d'une cible de manganèse pure (voir figure III.12.). L'épaisseur des films est répartie entre 500 nm pour l'échantillon déposé sans puissance sur la cible de manganèse et 600 nm pour l'échantillon déposé en appliquant 30W sur la cible de manganèse. La composition des films a été modifiée de $Ni_{60,2}Mn_{20,3}Ga_{19,5}$ (pas de puissance sur la cible de manganèse) à $Ni_{48,2}Mn_{36,2}Ga_{15,6}$ (30W RF sur la cible de manganèse). Le tableau V.1 rassemble les compositions atomiques Ni, Mn et Ga de chaque film ainsi que les facteurs (e/a) correspondants. Les concentrations moyennes en électrons de valence (e/a) ont été calculées à partir des configurations électroniques de chaque élément chimique (voir équation (I.11.)).

	Puissance RF sur Mn [W]	Ni [% at.]	Mn [% at.]	Ga [% at.]	e/a [e-/at.]
NMG1	0	60,2	20,3	19,5	8,03
NMG2	5	58,8	21,7	19,5	7,98
NMG3	10	57,2	24,1	18,7	7,97
NMG4	15	54,6	27,5	17,9	7,92
NMG5	20	52,8	30	17,2	7,90
NMG6	25	49,9	33,8	16,3	7,85
NMG7	30	48,2	36,2	15,6	7,82

Tableau V.1. Compositions atomiques Ni, Mn et Ga et concentrations moyennes en électrons de valence (e/a) de la série de films déposés épitaixialement par copulvérisation d'une cible ternaire $Ni_{56}Mn_{22}Ga_{22}$ et d'une cible de manganèse pure.

Il est nécessaire de signaler que dans les alliages massifs exhibant de tels facteurs (e/a), la structure cristallographique est de type martensite à température ambiante, même pour

l'échantillon NMG 7, qui présente la plus faible concentration en électrons de valence de la série de films (voir figure I.20.) [Söderberg et al., 2006].

I. Structure et texture

La structure de ces films, déposés épitaixialement, a dans un premier temps été caractérisée par diffraction des rayons X, dans la géométrie θ - 2θ (Bragg-Brentano). Il a été démontré dans le chapitre III que la relation épitaixiale entre l'austénite déposée épitaixialement à haute température et son substrat MgO (001) est $A(001)[110]/\text{MgO}(001)[100]$. Les plans (001) de l'austénite étant parallèles au plan du film, les spectres θ - 2θ ont été mesurés dans une fenêtre angulaire où les raies (400), (040) et (004) de l'austénite et des différents types de martensite des alliages Ni-Mn-Ga apparaissent. La figure V.1 rassemble les spectres de diffraction θ - 2θ de la série de films. Le spectre représenté en noir correspond au substrat MgO (001).

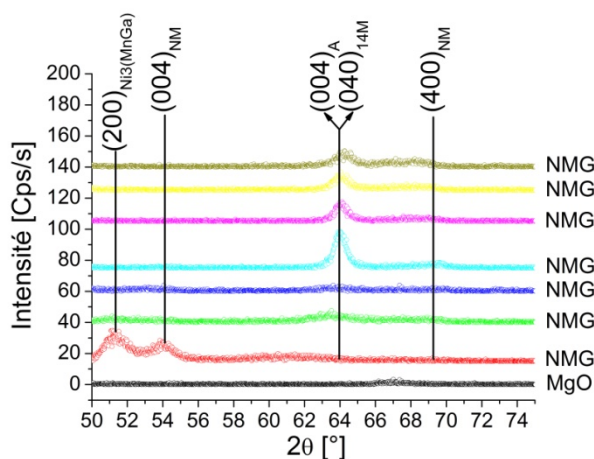


Figure V.1. Spectres θ - 2θ de diffraction des rayons X de la série de films. Le spectre représenté en noir correspond au substrat MgO (001). Les spectres des échantillons sont décalés selon l'axe vertical pour plus de clarté. $\text{Ni}_3(\text{MnGa})$, A, 14M et NM représentent respectivement une phase secondaire cubique $\text{Ni}_3\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ proche de la composition Ni_3Ga , l'austénite cubique, la martensite 14M pseudo-orthorhombique, et la martensite NM tétragonale.

La figure V.1 montre que les pics trouvés présentent des intensités très faibles (inférieures à 20 coups par seconde), et, à première vue, les films de la série semblent posséder un très mauvais ordre cristallographique. Les pics les plus intenses, déterminés à $2\theta \approx 64^\circ$, peuvent provenir soit des plans (004) de l'austénite cubique déposée épitaixialement, soit de la raie (040) d'une martensite 14M, qui possède un paramètre de maille b égal au paramètre de

maille de l'austénite. Le pic à $2\theta \approx 54^\circ$, observé sur le spectre de l'échantillon NMG1, provient de la diffraction des plans (004) d'une martensite NM tétragonale. Un pic supplémentaire, à $2\theta \approx 51^\circ$ est également présent sur le spectre de NMG1. Cette réflexion peut être indexée par la diffraction des plans (200) d'une phase secondaire cubique de type $\text{Ni}_3\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$, qui cristallise avec un paramètre de maille de 3,42 Å. De telles phases secondaires ont été déjà observées dans des films Ni-Mn-Ga déposés épitaixialement [Backen et al., 2009].

Néanmoins, comme évoqué précédemment, les forts facteurs (e/a) de cette série de films conduisent à l'obtention d'une structure martensitique dans les alliages massifs à température ambiante. L'austénite déposée épitaixialement pendant la mise en forme du film à haute température se transforme martensitiquement pendant le refroidissement du film jusqu'à la température ambiante. La transformation martensitique doit accommoder la contrainte engendrée par le désaccord cristallographique entre les phases austénite et martensite. La relaxation se réalise par le maillage de la martensite. Ce phénomène est décrit très schématiquement en figure V.2, pour l'exemple des variantes A et C d'une martensite NM tétragonale se maillant selon les plans (101) de la phase mère austénite (voir figure I.1.).

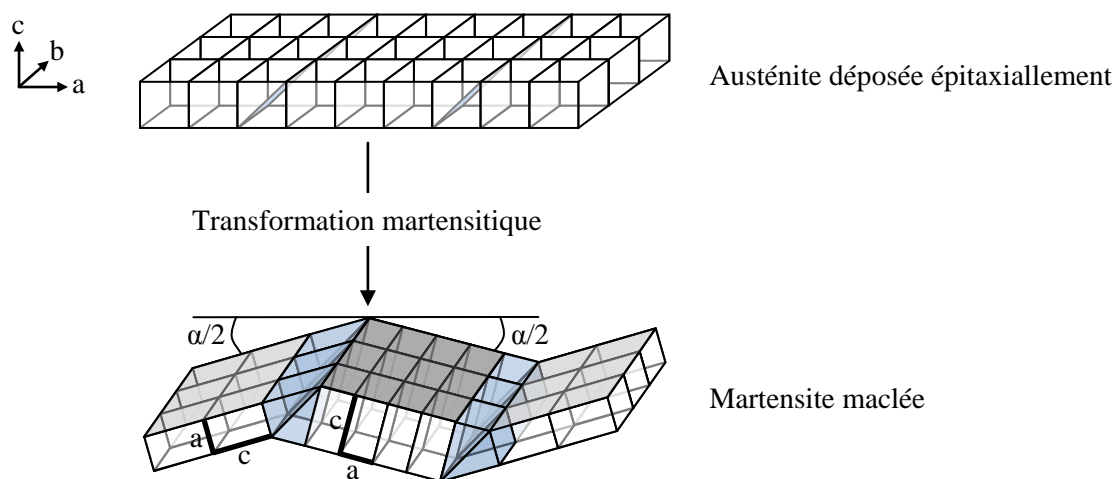


Figure V.2. Représentation schématique de la transformation martensitique dans un film Ni-Mn-Ga déposé épitaixialement. L'austénite, dont les plans (001) sont parallèles au plan du film, se transforme en martensite NM tétragonale dans cet exemple. Les variantes A et C de la martensite maillée tournent autour de la direction [010] pour restaurer la continuité du réseau cristallin, et, en conséquence, les plans (100) et (001) de la martensite se retrouvent tiltés par rapport au plan du film.

Nous verrons dans la suite de ce chapitre que la transformation martensitique de l'austénite déposée épitaixialement sur un substrat rigide est bien plus complexe. La figure ci-dessus a

simplement pour but de montrer schématiquement que la transformation martensitique engendre des désorientations cristallographiques, les plans de la famille {100} des phases martensites se retrouvant légèrement décalés par rapport aux plans (001) du substrat monocristallin. L'angle de tilt $\alpha/2$ dépend de la tétragonalité de la phase martensite. A titre d'exemple pour la martensite NM, qui possède la distorsion tétragonale c/a la plus grande des martensites Ni-Mn-Ga, l'angle de tilt $\alpha/2$ peut être calculé comme suit :

$$\alpha/2 = \frac{\pi}{4} - \arctan\left(\frac{a_{NM}}{c_{NM}}\right) \quad \text{Equation (V.1.)}$$

En prenant les paramètres de maille $a_{NM} = 5,39 \text{ \AA}$ et $c_{NM} = 6,71 \text{ \AA}$, extraits de spectres de diffraction X expérimentaux [Tillier et al., 2011], l'angle de tilt $\alpha/2$ vaut 5,8 degrés. Deux plans de la famille {100} des différentes variantes de chaque type de martensite sont donc décalés par rapport à la surface du film. La géométrie de diffraction θ - 2θ (Bragg-Brentano) utilisée pour acquérir les spectres de la figure V.1, permet uniquement de récolter l'intensité diffractée par les plans parallèles à la surface du film, expliquant pourquoi l'intensité des pics est si faible.

I.1. Identification des phases

Une analyse complète des structures cristallographiques de la série de films requiert l'utilisation d'un diffractomètre quatre cercles.

L'alignement des échantillons a été réalisé en utilisant la raie (002) du substrat MgO. Ceci permet de déterminer les orientations absolues de chaque phase de l'alliage Ni-Mn-Ga, le substrat MgO monocristallin jouant le rôle de système de référence [Kaufmann et al., 2010 ; Tillier et al., 2011]. Dans le but d'identifier les phases martensites et de déterminer leur orientation par rapport au substrat monocristallin, des spectres de diffraction θ - 2θ ont été mesurés dans une fenêtre angulaire où les réflexions de la famille de plan {400} des martensites Ni-Mn-Ga apparaissent, pour différents angles de tilt ψ allant de 0° à 10° . Cette procédure a été répétée pour deux angles de rotations Φ sélectionnés par rapport à la relation épitaxiale entre l'austénite déposée épitaixialement et son substrat, ainsi que la nature des plans de macle, qui sont les plans de la famille {110} de la phase mère cubique.

Les angles du goniomètre quatre cercles, ainsi que les positions correspondant aux angles de rotation sélectionnés, sont indiqués sur la figure V.3.

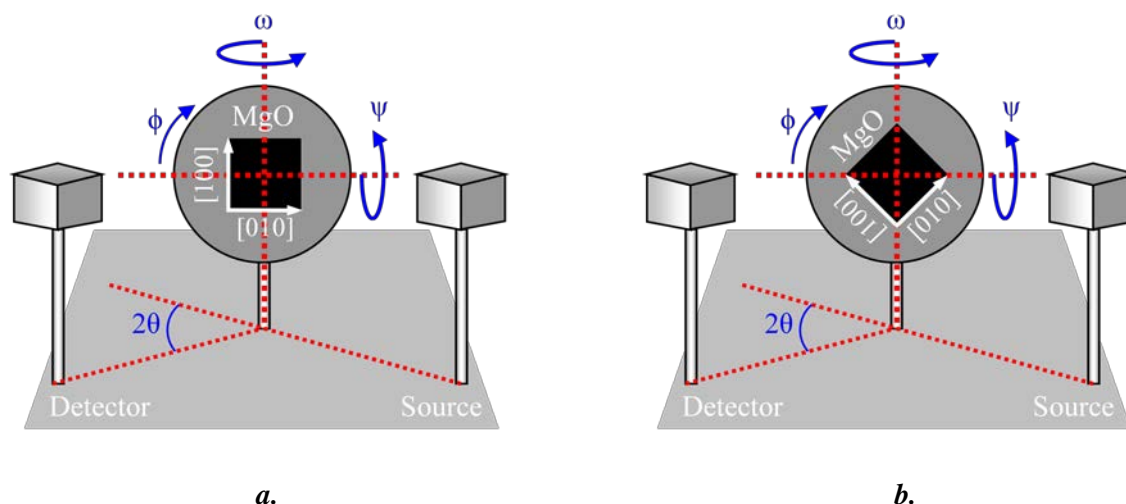


Figure V.3. Représentation schématique du goniomètre quatre cercles et des angles correspondants. Pour identifier la structure et l'orientation des phases, les spectres θ - 2θ ont été réalisés à des angles ψ compris entre 0 et 10° pour deux angles de rotation Φ sélectionnés : **a.** La direction du faisceau de rayons X est perpendiculaire au bord $[100]$ et parallèle au bord $[010]$ du substrat MgO. **b.** Les bords $[100]$ et $[010]$ du substrat MgO forment un angle de 45° avec la direction du faisceau de rayons X.

La figure V.4 rassemble les spectres de diffraction obtenus pour les échantillons NMG2, NMG4 et NMG6.

Premièrement, l'analyse de structure révèle que plusieurs phases cohabitent dans les films à température ambiante. En effet, les raies caractéristiques de la diffraction des plans $\{400\}$ des martensites NM et 14M sont présentes pour les trois échantillons présentés. Le pic observé à $2\theta \approx 64^\circ$ sur les spectres réalisés pour un angle de tilt ψ de 0° (spectres noirs de la figure V.4.), peut soit provenir de la diffraction d'une couche d'austénite résiduelle, soit de la diffraction d'une variante de martensite 14M dont l'axe b serait orienté perpendiculairement au plan du film.

Deuxièmement, la figure V.4 montre que, dû au maillage de la martensite, les plans de la famille $\{400\}$ des phases martensites sont décalés par rapport à la surface du substrat monocristallin.

Troisièmement, la présence d'une phase secondaire cubique $\text{Ni}_3\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ est détectée dans les spectres de l'échantillon NMG2. Les plans (200) de cette phase montrent un décalage de $5\text{-}6^\circ$ par rapport au plan du substrat, suggérant qu'elle s'accommode sur une des variantes de martensite. Cette phase secondaire a seulement été observée dans les échantillons NMG1, NMG2 et NMG3, qui possèdent un fort excès de nickel.

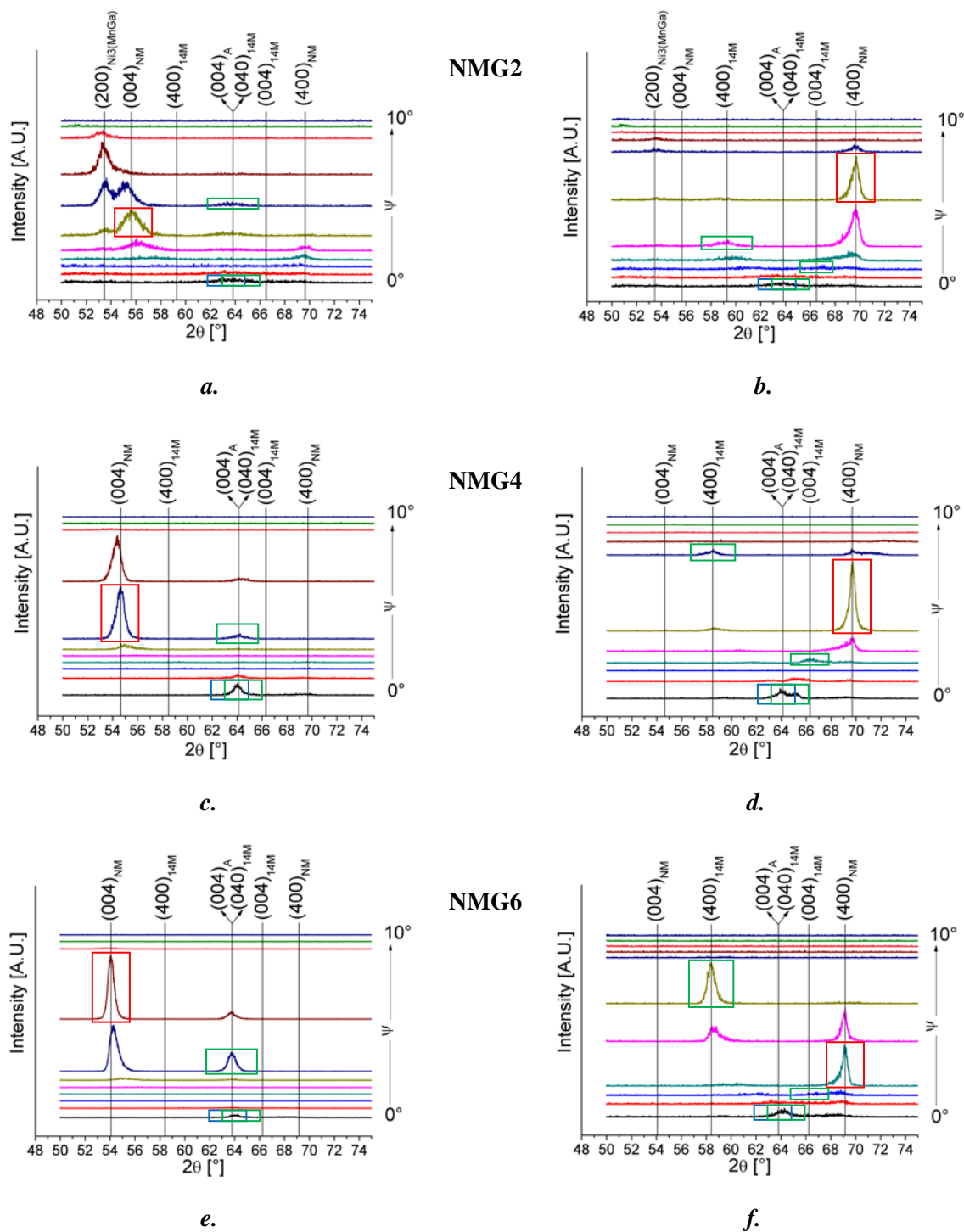


Figure V.4. Identification de la structure et de l'orientation des phases Ni-Mn-Ga des échantillons NMG2, NMG4 et NMG6. Les spectres θ - 2θ ont été mesurés pour 11 angles de tilt ψ répartis dans l'intervalle $[0 ; 10^\circ]$, pour deux angles de rotation Φ sélectionnés. Les orientations en Φ du substrat MgO(001) des figures V.4.a, V.4.c et V.4.e, et celle des figures V.4.b., V.4.d et V.4.f, sont respectivement indiquées sur les figures V.3.a et V.3.b. Pour une meilleure compréhension, les raies {400} les plus intenses de chaque phase sont encadrées en bleu, en vert et en rouge, respectivement pour l'austénite, la martensite 14M et la martensite NM.

Les spectres des échantillons NMG4 (figure V.4.c.), NMG5, NMG6 (figure V.4.c.) et NMG7 indiquent que cette phase secondaire riche en nickel ne se forme pas dans ces derniers échantillons. Enfin, les séries de spectres θ -2 θ de la figure V.4, montrent que la proportion relative de martensite 14M semble augmenter lorsque la concentration moyenne en électrons de valence (e/a) décroît (voir tableau V.1).

I.2. Coexistence de plusieurs phases : un état « gelé » de la transformation martensitique ?

Dans les alliages Ni-Mn-Ga massifs, il existe une séquence de transformations de phase intermartensitiques bien définie [Martynov et Kokorin, 1992 ; Wang et al., 2001 ; Soolshenko et al., 2003 ; Dai et al., 2004 ; Khovailo et al., 2004 ; Sozinov et al., 2004]. Pour des facteurs (e/a) identiques à ceux de la série de films, la martensite NM occupe tout le volume du matériau à température ambiante [Söderberg et al., 2004]. La présence de martensite 14M dans cette série de films est donc à première vue très surprenante.

Thomas et al. [Thomas et al., 2008] furent les premiers à démontrer que dans le cas des films Ni-Mn-Ga déposés épitaixialement sur MgO (001), une fine couche d'austénite persiste à l'interface film/substrat, même à des températures bien plus faibles que la température de fin de transformation martensitique M_F . La présence de cette couche d'austénite est due aux contraintes induites par le substrat rigide, qui bloquent la transformation martensitique au niveau de l'interface. En effet, la relation épitaixiale entre le substrat MgO (001) et l'austénite (A) déposée épitaixialement est $A(001)[100] // MgO(100)[011]$, ce qui conduit à un désaccord de paramètre de maille $(\sqrt{2}a_{MgO} - a_A)/a_A$ d'environ 2%. Cette couche interfaciale d'austénite est caractérisée par un pic de diffraction à $2\theta \approx 64^\circ$ sur les spectres noirs de la figure V.4, réalisés à $\psi = 0^\circ$ (Bragg-Brentano). Rappelons que cette raie de Bragg peut également provenir d'une variante de martensite 14M, dont l'axe b serait perpendiculaire au plan du film.

Lors de la transformation martensitique, la phase martensite générée doit s'accommoder sur la couche d'austénite interfaciale. La structure tétragonale de la martensite NM ne permet pas d'envisager une accommodation de cette martensite sur l'austénite cubique par simple maillage [Thomas et al., 2008]. L'accommodation de la martensite sur l'austénite résiduelle se réalise par le maillage de la martensite 14M, qui possède un paramètre de maille b égal au paramètre a de l'austénite cubique. Seules les variantes dont l'axe b est parallèle aux axes de l'austénite cubique peuvent exister proche de l'interface film/substrat. Les variantes de

martensite 14M dont l'axe b est perpendiculaire au plan du film ne remplissent pas les exigences cristallographiques, et ne peuvent par conséquent pas exister à l'interface austénite/martensite [Thomas et al., 2008].

La présence de martensite 14M dans cette série de films est donc due aux contraintes induites à l'interface film/substrat. La martensite 14M permet l'accommodation sur la couche d'austénite interfaciale et la martensite NM s'accommode à son tour sur la martensite 14M. A l'équilibre, la coexistence de trois phases contredit la règle des phases de Gibbs, confirmant que les contraintes engendrées par le substrat rigide affectent la transformation martensitique [Kaufmann et al., 2010]. L'accommodation de la martensite NM sur la martensite 14M nécessite d'introduire le concept des modulations d'adaptation des phases martensites en couches.

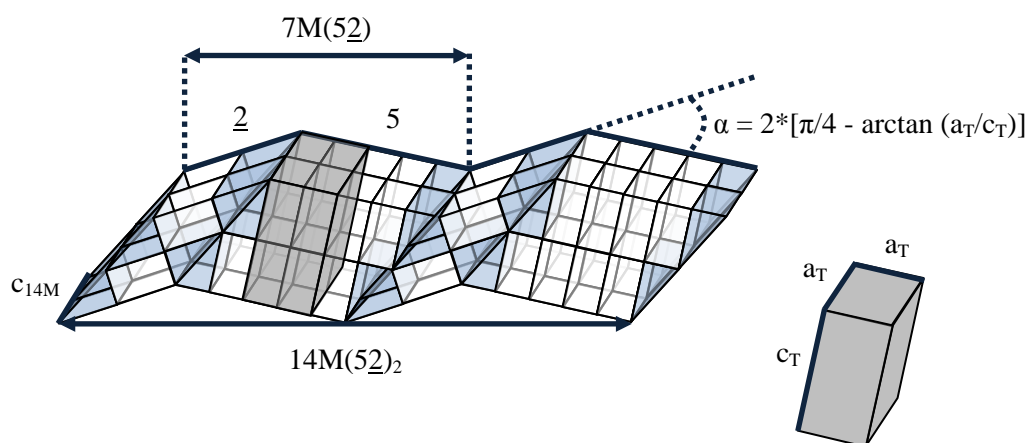


Figure V.5. Représentation schématique des modulations adaptatives de la martensite 7M(52) des alliages Ni-Al. L'angle de rotation α est donné par la théorie du plan de maclé quasi invariant de Wechsler, Liebermann et Read (WLR) [Wechsler et al., 1953], à partir des paramètres de maille de la martensite tétragonale (voir figure I.1.). Les abréviations a_T et c_T représentent respectivement le petit et le grand axe de la maille tétragonale, représentée en gris sur la figure.

Khachaturyan et al. découvrirent la nature adaptative des phases modulées des alliages Ni-Al et Fe-Pd [Khachaturyan et al., 1991]. Ils montrèrent que la transformation martensitique de la phase mère austénite cubique à la martensite tétragonale « normale » est contournée par la formation d'une phase modulée, de nature adaptative. Cette phase modulée est appelée adaptative car elle est constituée de blocs de construction de la martensite tétragonale, qui sont maclés à l'échelle nanoscopique. Par exemple, la martensite 7M(52) pseudo orthorhombique des alliages Ni-Al, est constituée de mailles de la martensite tétragonale, nano-maclées selon la séquence d'empilement (52) [Khachaturyan et al., 1991].

Les paramètres de maille, ainsi que la séquence d'empilement de cette phase adaptative (52), dépendent directement des paramètres de maille de la phase mère cubique et de la martensite tétragonale [Khachaturyan et al., 1991]. En étudiant les structures et textures de films Ni-Mn-Ga déposés épitaxialement sur MgO (001), Kaufmann et al. ont très récemment démontré que les martensites modulées des alliages Ni-Mn-Ga sont également des phases adaptatives, construites à partir de blocs de la martensite NM tétragonale [Kaufmann et al., 2010]. La martensite 14M est donc composée de mailles tétragonales de la martensite NM, qui sont nano-maclées avec la séquence d'empilement $(52)_2$. Les micro-variantes de martensite NM s'accommodent par branchement sur les nano-variantes de NM, qui composent la martensite 14M. Aucun changement d'orientation n'est donc attendu entre les nano et micro-variantes de martensite NM tétragonale [Kaufmann et al., 2010]. Dans le concept de la nature adaptative des phases modulées, la martensite 14M et la martensite NM sont les mêmes phases, la seule différence étant la densité de plans de macles [Backen et al., 2010].

Pour résumer, dans la série de films Ni-Mn-Ga présentée dans ce chapitre, de la martensite 14M est prise en sandwich entre la couche d'austénite résiduelle et la martensite NM. La 14M adaptative permet l'accommodation entre la phase mère austénite, contrainte à l'interface film/substrat, et la martensite NM, thermodynamiquement la plus stable et donc présente à l'interface libre. Cet état représente un état « gelé » de la transformation martensitique, qui offre la possibilité de tester le concept de la nature adaptative des phases modulées des alliages Ni-Mn-Ga, très récemment démontré par Kaufmann et al. [Kaufmann et al., 2010].

I.3. Texture des différentes phases et nature adaptative de la martensite 14M dans les alliages Ni-Mn-Ga

Cette partie présente l'analyse détaillée de la texture de chaque phase martensite des échantillons NMG4, NMG5 et NMG6, ainsi que la prédiction des paramètres de maille et de la séquence d'empilements de leur phase martensite 14M adaptative.

L'identification des différentes phases de la figure V.4 a permis de déterminer les positions 2θ correspondant à la diffraction des plans de la famille $\{400\}$ des martensites 14M et NM. Les paramètres de maille de chaque phase, déterminés à partir des spectres de diffraction θ - 2θ expérimentaux, sont rassemblés dans le tableau V.2. Le tableau V.2 présente également les paramètres de maille de la martensite 14M, prédits par la théorie des modulations adaptatives. La théorie des modulations adaptatives permet aussi de prédire la séquence d'empilements de la martensite 14M. Les paramètres de maille et le rapport de séquence d'empilements d_1/d_2

ont été calculés à partir des relations suivantes [Khachaturyan et al., 1991 ; Kaufmann et al., 2010 ; Tillier et al., 2011] :

$$a_{14M} = c_{NM} + a_{NM} - a_A \quad \text{Equation (V.2.)}$$

$$b_{14M} = a_A \quad \text{Equation (V.3.)}$$

$$c_{14M} = a_{NM} \quad \text{Equation (V.4.)}$$

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{a_A - a_{NM}}{c_{NM} - a_A} \quad \text{Equation (V.5.)}$$

Dans les équations précédentes, 14M, NM et A représentent respectivement la martensite 14M adaptative, la martensite NM tétragonale et l'austénite cubique.

	Expérience						Modèle			
	14M			NM		A	14M			d1/d2
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	a [Å]	c [Å]	a [Å]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	
NMG4	6,31	5,81	5,63	5,39	6,71	5,81	6,29	5,81	5,39	0,47
NMG5	6,32	5,81	5,65	5,40	6,73	5,81	6,32	5,81	5,40	0,45
NMG6	6,31	5,83	5,61	5,43	6,78	5,83	6,38	5,83	5,43	0,42

Tableau V.2. Paramètres de maille expérimentaux de l'austénite (A), de la martensite 14M (14M) et de la martensite NM (NM), ainsi que les paramètres de maille de la martensite 14M, prédits par la théorie des modulations adaptatives. Le rapport théorique de séquence d'empilements d_1/d_2 de la martensite $14M(5\bar{2})_2 = 2*7M(5\bar{2})$, est $d_1/d_2 = 2/5 = 0,4$.

Le tableau V.2 révèle que, malgré le fait que les tétragonalités c_{14M}/a_{14M} expérimentales soient plus grandes que celles prédites par la théorie des modulations adaptatives, la condition clé pour une interface austénite/14M cohérente ($b_{14M} = a_A$) est remplie pour tous les films. Le tableau V.2 montre que les périodicités d_1/d_2 , calculées à partir des paramètres de maille expérimentaux, sont proches de la valeur idéale $d_1/d_2 = 2/5 = 0,4$ qui décrit un ordre d'empilement $(5\bar{2})$ parfait. Les différences observées pour les périodicités d_1/d_2 suggèrent l'occurrence de fautes d'empilement, qui peuvent expliquer les écarts obtenus entre les paramètres de maille expérimentaux et théoriques [Kaufmann et al., 2010 ; Tillier et al., 2011]. Les figures de pôle des plans de la famille {400} des échantillons NMG4 et NMG6 sont présentées en figure V.6, pour la martensite NM et la martensite 14M. Chaque figure de

pôle exhibe une symétrie quadruple, indiquant que la croissance épitaxiale est obtenue dans tous les films. Aucune autre réflexion que celles présentées dans la figure n'a été observée. Les discussions vont maintenant porter sur la position des pôles, en accord avec la théorie des modulations adaptatives et de la théorie WLR (Wechsler, Liebermann et Read [Wechsler et al., 1953]). Le maillage primaire de la martensite 14M sur l'austénite interfaciale est décrit par la théorie WLR, en négligeant la faible distorsion monoclinique de la maille pseudo-orthorhombique :

$$\psi_{14M} = \frac{\pi}{4} - \arctan\left(\frac{c_{14M}}{a_{14M}}\right) \quad \text{Equation (V.6.)}$$

La théorie WLR prédit donc que les réflexions (400) et (004) des variantes A et C primaires de la martensite 14M contribuent au même angle de tilt ψ . Par exemple, pour l'échantillon NMG4, les pôles (400) et (004) des variantes primaires de la martensite 14M sont attendus à un angle de tilt $\psi_{14M} = 3,3^\circ$. Les figures de pôles (400)14M et (004)14M de l'échantillon NMG4, présentées en figures V.6.a, montrent respectivement quatre pôles situés à un angle de tilt de $4,5^\circ$ et 2° . Les différences entre les angles de tilt mesurés et ceux prédits par la théorie WLR proviennent de la distorsion monoclinique de la martensite 14M, qui est négligée dans l'équation V.6. Le pôle trouvé au centre de la figure de pôle (040)14M provient de la couche résiduelle d'austénite et, très probablement, de variantes de 14M dont l'axe b serait perpendiculaire au plan du film. Ces variantes ne peuvent pas exister à l'interface austénite/martensite, mais peuvent se former près de la surface libre du film afin de relaxer les contraintes engendrées par la transformation martensitique sur le substrat rigide. Cet aspect sera développé par la suite. Les pics additionnels trouvés à $\psi = 6,5^\circ$ pour la figure de pôle (040)14M et à $\psi = 7,5^\circ$ pour la figure de pôle (004)14M sont caractéristiques de la formation d'un maillage secondaire. Selon la théorie WLR, ces variantes secondaires sont tiltées d'un angle $2*\psi_{14M} = 6,6^\circ$. Il est intéressant de constater que toutes les figures de pôle montrent des intensités relativement faibles, ainsi qu'un bruit de fond important. En effet, seules les variantes primaires et secondaires contribuent aux pôles observés sur les figures. Les générations suivantes de variantes, qui se forment le long de l'épaisseur du film, conduisent à augmenter le bruit de fond des figures de pôle. Avec ceci, tous les pôles des figures de la martensite 14M sont explicités.

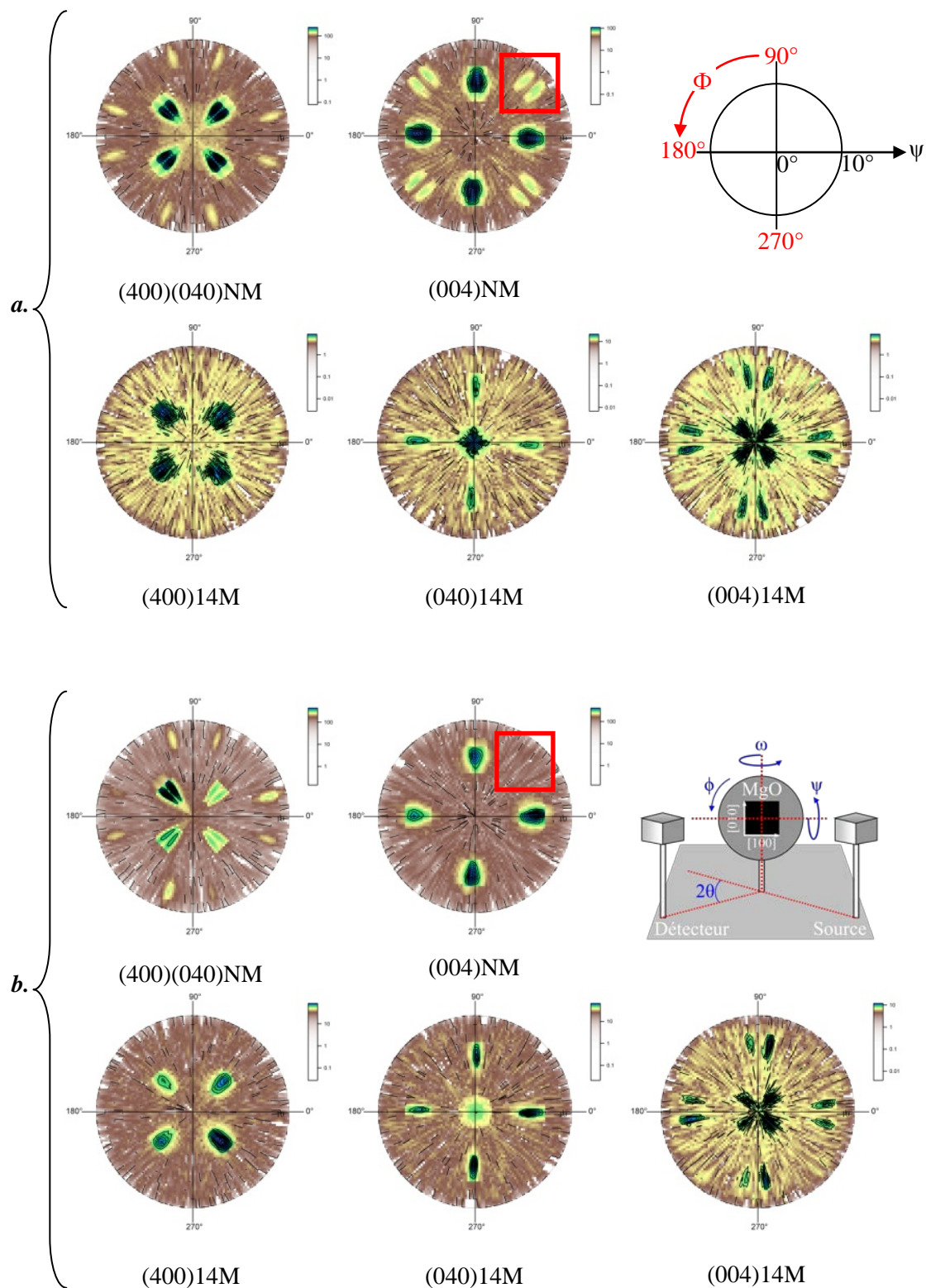


Figure V.6. Figures de pôle (400), (040) et (004) des martensites NM et 14M, pour **a.** l'échantillon NMG4 et **b.** l'échantillon NMG6. Une représentation schématique de la représentation des figures de pôle avec les intervalles de l'angle de tilt ψ et de l'angle de rotation Φ est donnée en haut à gauche de la figure pour faciliter la compréhension. Le schéma du goniomètre quatre cercles indique la position du substrat MgO à $\Phi \approx 0^\circ$.

La compréhension de la position des pôles de la martensite NM nécessite l'utilisation de la théorie des modulations adaptatives de la martensite 14M.

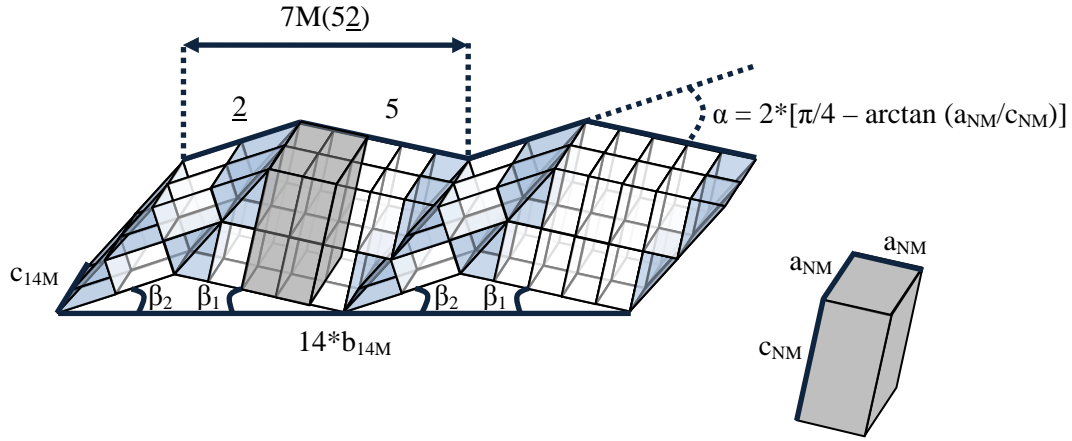


Figure V.7. Représentation schématique des angles β_1 et β_2 entre le grand axe b de la super maille de 14M et les nano-variantes de NM qui la constituent.

Dans le concept des modulations adaptatives, la martensite 14M est constituée de martensite NM nano-maclée. Il a été démontré par Kaufmann et al., que la martensite NM micro-maclée s'accommode sur la martensite 14M par branchement [Kaufmann et al., 2010]. La théorie des modulations adaptatives prédit donc que l'orientation de la martensite NM est régie par l'orientation des blocs de construction constituant la martensite 14M, elle-même maclée à l'interface austénite/martensite. Les angles β_1 et β_2 entre l'axe b de la martensite 14M et, respectivement les variantes C et A de la NM nano-maclée constituant la 14M, peuvent être déterminés à partir des paramètres de mailles de la martensite NM tétraogonale, assumant un ordre d'empilement parfait (52).

Les angles β_1 et β_2 peuvent être calculés comme suit, l'angle α entre les mailles de martensite NM nano-maclée étant donné par la théorie WLR du plan de macle quasi invariant :

$$\beta_1 = \alpha/2 - \arctan\left[\frac{3}{7} \tan(\alpha/2)\right] \quad \text{Equation (V.7.)}$$

$$\beta_2 = \alpha/2 + \arctan\left[\frac{3}{7} \tan(\alpha/2)\right] \quad \text{Equation (V.8.)}$$

$$\alpha/2 = \frac{\pi}{4} - \arctan \left[\frac{a_{NM}}{c_{NM}} \right] \quad \text{Equation (V.9.)}$$

A titre d'exemple pour l'échantillon NMG4, les angles β_1 et β_2 valent respectivement $3,5^\circ$ et $8,9^\circ$. Les positions des pics de la martensite NM peuvent donc être prédites en utilisant les théories WLR et modulations d'adaptation. Pour ce faire, les tilts β_1 et β_2 des variantes de NM nano-maclées constituant la 14M, doivent être appliqués sur chaque variante de martensite 14M. Il est possible d'utiliser des vecteurs unitaires et des matrices de rotation pour appliquer les tilts. Il est ensuite nécessaire de passer en coordonnées sphériques pour obtenir les angles ψ et Φ des figures de pôles.

Pour donner une illustration concrète, l'orientation d'une variante primaire de martensite 14M, ainsi que ses positions attendues sur les figures de pôles (400)(040) et (004) de la martensite NM tétragonale, vont être discutées pour l'échantillon NMG4. Du fait de la symétrie quadruple des figures de pôles, un seul quadrant est présenté. Prenons l'exemple des variantes A de la martensite 14M. L'orientation de ces variantes est décrite par la figure de pôle (400)14M, représentée en figure V.6.a. L'accommodation de cette variante sur l'austénite résiduelle est décrite par la théorie WLR du plan de macle quasi invariant, qui donne la rotation d'un angle de $3,3^\circ$ autour de la direction $[010]_{14M}$ (voir Equation (V.6.)). Pour une comparaison directe avec les angles ψ et Φ mesurés sur les figures de pôle, les bords du substrat sont utilisés comme système de référence cartésien : $\vec{x} // [100]_{MgO}$, $\vec{y} // [010]_{MgO}$ et $\vec{z} // [001]_{MgO}$. Le premier angle de tilt ψ_{14M} doit être appliqué autour d'un vecteur unitaire $\vec{v}_1 = 1/\sqrt{2}(-110)$, parallèle à la direction $[010]_{14M}$, sur un vecteur unitaire $\vec{g} = (001)$, perpendiculaire au plan du film. Le vecteur \vec{v}_1 forme un angle de 45° avec les bords $[100]$ et $[010]$ du substrat MgO car l'axe b de la martensite est aligné sur l'axe de l'austénite, qui croît épitaixialement avec un décalage de 45° dans le plan du substrat. Il est nécessaire d'utiliser la matrice de rotation $M_{\vec{v}}(\gamma)$, qui décrit la rotation d'un angle γ autour d'un vecteur $\vec{v} = (v_1 v_2 v_3)$:

$$M_{\vec{v}}(\gamma) = \begin{pmatrix} \cos \gamma + v_1^2(1 - \cos \gamma) & v_1 v_2(1 - \cos \gamma) - v_3 \sin \gamma & v_1 v_3(1 - \cos \gamma) + v_2 \sin \gamma \\ v_1 v_2(1 - \cos \gamma) + v_3 \sin \gamma & \cos \gamma + v_2^2(1 - \cos \gamma) & v_2 v_3(1 - \cos \gamma) - v_1 \sin \gamma \\ v_1 v_3(1 - \cos \gamma) - v_2 \sin \gamma & v_2 v_3(1 - \cos \gamma) + v_1 \sin \gamma & \cos \gamma + v_3^2(1 - \cos \gamma) \end{pmatrix}$$

$$\text{Equation (V.10.)}$$

Le vecteur unitaire $\vec{g}_1 = M_{\vec{v}_1}(\psi_{14M})\vec{g}$ décrit alors l'orientation d'une variante A de la martensite 14M. Afin d'anticiper la position de la contribution de cette variante A de martensite 14M sur la figure de pôle (400)NM, l'angle de tilt β_2 doit maintenant être appliqué sur ce vecteur \vec{g}_1 . La rotation sera cette fois-ci appliquée autour de l'axe c de la 14M (voir figure V.7.), soit, en tenant compte de la première opération de tilt, autour du vecteur unitaire $\vec{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}M_{\vec{v}_1}(\psi_{14M})(-1-10)$. Le vecteur unitaire $\vec{g}_2 = M_{\vec{v}_2}(-\beta_2)\vec{g}_1$ permet de représenter l'orientation de la contribution de la variante A de 14M sur la figure de pôle (400) NM. Pour obtenir les angles ψ et Φ de la figure de pôle, un changement de repère doit être appliqué. Les équations suivantes peuvent être utilisées pour obtenir les coordonnées sphériques ψ et Φ d'un point P représenté par un vecteur unitaire $\vec{v} = (v_1v_2v_3)$:

$$\psi = \arctan\left(\frac{\sqrt{v_1^2 + v_2^2}}{v_3}\right) \quad \text{Equation (V.11.)}$$

$$\phi = \arccos\left(\frac{v_1}{\sqrt{v_1^2 + v_2^2}}\right) \quad \text{Equation (V.12.)}$$

L'application de ce changement de repère sur le vecteur \vec{g}_2 donne une position de pic à $\psi = 9,5^\circ$ et $\Phi = \pm 25^\circ$. Ces réflexions correspondent aux pics observés à $\psi = 9,5^\circ$ et $\Phi = \pm 16,5^\circ$ sur la figure de pôle (400) NM de l'échantillon NMG4, présentée en figure V.6. Anticipons maintenant la position de la contribution de la variante A de 14M sur la figure de pôle (004) NM. C'est cette fois-ci l'angle β_1 qui doit être appliqué autour de l'axe c de la 14M tiltée et \vec{g}_2 devient $\vec{g}_2 = M_{\vec{v}_2}(-\beta_1)\vec{g}_1$. Le passage en coordonnées sphériques donne un pôle à $\psi = 4,8^\circ$ et $\Phi = \pm 2,5^\circ$ sur la figure de pôle (004) NM de la 14M. Cette prévision correspond au pôle observé à $\psi = 6^\circ$ et $\Phi = 0^\circ$ sur la figure expérimentale.

Similairement, les variantes B de la martensite 14M, qui ont leur axe b perpendiculaire au plan du film, contribuent sur les figures de pôles (400) et (004) de la NM. Les variantes C de la 14M ont une signature uniquement sur la figure de pôle (400) de la NM.

La figure V.8 indique de quelle variante de martensite 14M proviennent les pics observés sur les figures de pôle de la martensite NM, pour l'exemple de l'échantillon NMG4.

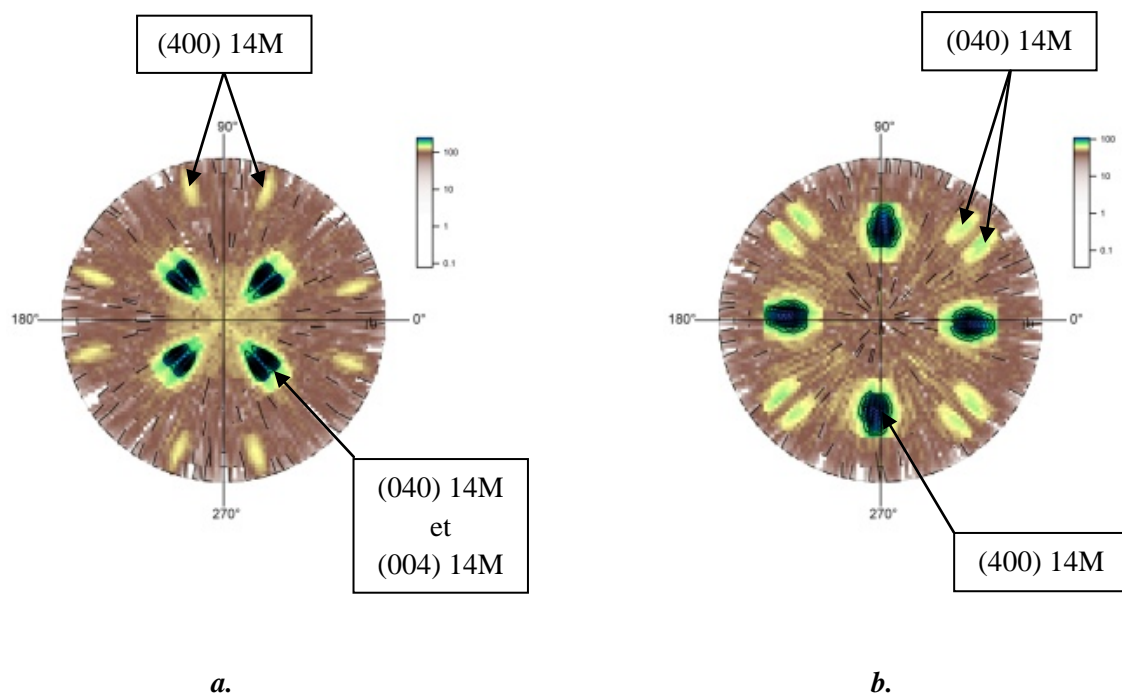


Figure V.8. Figures de pôle de la martensite NM de l'échantillon NMG4 : **a.** (400) NM et **b.** (004) NM. Les flèches indiquent de quelle variante de martensite 14M proviennent les pôles observés.

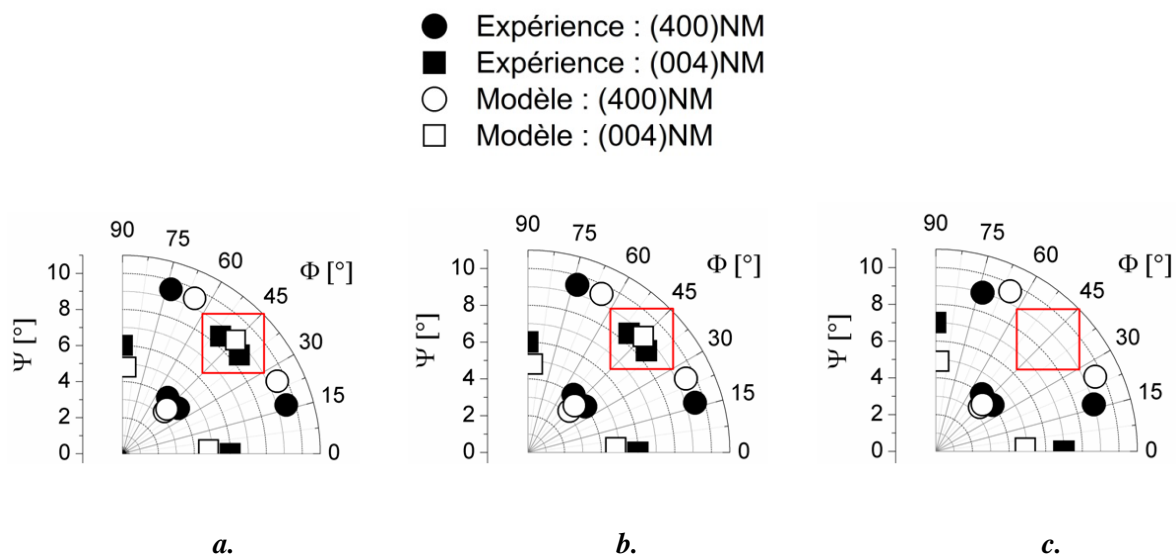


Figure V.9. Comparaison des positions des pôles {400} NM déterminées par l'expérience (symboles pleins) et à partir de la théorie WLR et de la théorie des modulations d'adaptation (symboles ouverts) pour : **a.** NMG4, **b.** NMG5 et **c.** NMG6. Les positions des pôles (400) NM et (004) NM sont représentées avec des ronds et des carrés, respectivement. Du fait de la symétrie quadruple des figures de pôle, un seul quadrant des figures est présenté.

Afin de tester le concept des modulations d'adaptation de la martensite 14M des alliages Ni-Mn-Ga, les positions attendues sur les figures de pôle de la NM ont été calculées pour chaque

variante de martensite 14M, grâce à la démarche présentée précédemment. La figure V.9 rassemble les résultats obtenus pour les échantillons NMG4, NMG5 et NMG6. La figure présente les positions extraites des figures de pôle expérimentales ainsi que celles calculées en utilisant la théorie WLR et la théorie des modulations adaptatives.

La figure V.9 révèle le bon accord entre l'expérience et la théorie. Les résultats expérimentaux présentés ici corroborent donc la très récente théorie de la nature adaptative des martensites modulées dans les alliages Ni-Mn-Ga. Les écarts observés entre la modélisation et l'expérience peuvent être expliqués par la faible distorsion monoclinique de la martensite 14M, qui est négligée dans le calcul de l'angle de tilt entre la 14M et la couche résiduelle d'austénite.

La théorie des modulations adaptatives prédit aussi la présence ou l'absence des différentes variantes de 14M. La contribution des variantes B de la martensite 14M ne peut pas être discernée de la contribution de l'austénite résiduelle sur la figure de pôle (040) 14M. Par contre, sur la figure de pôle (004) NM, les pics observés pour $\psi \approx 8,5^\circ$ peuvent uniquement provenir des variantes B de la 14M (voir figure V.8.b.). Ces pics, qui sont présents sur la figure de pôle (004) NM de NMG 4 (voir figure V.6.a.), ne sont pas observés dans le cas de l'échantillon NMG6 (voir figure V.6.b.). Les mesures de figures de pôle de la NM, combinées à l'utilisation de la théorie des modulations adaptatives, suggèrent donc que les variantes B de la 14M n'existent pas dans l'échantillon NMG6. Cet aspect est développé par la suite.

II. Morphologie de surface

Dans la première arborescence de cette partie sera décrite l'analyse de la morphologie de surface des films et plus spécialement l'influence de la composition sur la taille des macro-domaines. Dans un deuxième temps, l'étude portera sur la relation entre la taille des macro-domaines et la présence de variantes B de la martensite 14M, au niveau de la surface libre des films déposés épitaixialement sur MgO(001).

II.1. Analyse des morphologies de surface

La figure V.10 présente la morphologie de surface, à différentes échelles, des échantillons NMG2, NMG4 et NMG6.

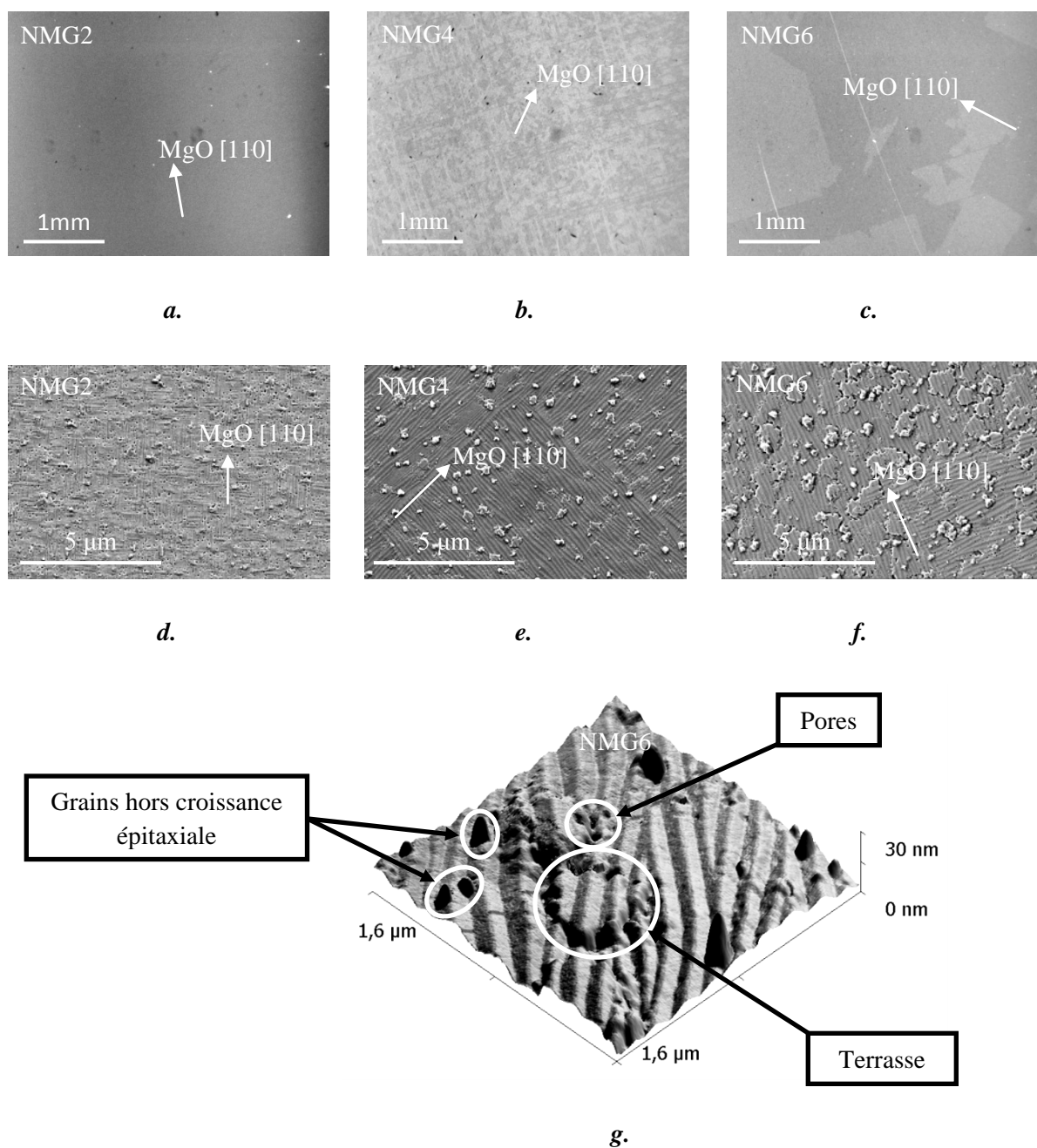


Figure V.10. Morphologies de surface des macro-domaines révélées en lumière polarisée (figures V.10.a, V.10.b et V.10.c.) et analyse des micro-domaines en utilisant le détecteur d'électrons secondaires du MEB à émission de champ (figures V.10.d, V.10.e et V.10.f). La figure V.10.g présente une image AFM de l'échantillon NMG6.

Les images ont été réalisées par microscopie optique en lumière polarisée (figures V.10.a, V.10.b et V.10.c) et en utilisant le détecteur d'électrons secondaires du MEB à émission de champ (figures V.10.d, V.10.e et V.10.f). Sur chaque image, la direction [110] du substrat MgO est indiquée pour une meilleure compréhension. L'image de la figure V.10.g. a été accomplie avec un AFM, en mode non contact (tapping).

La figure V.10.a montre qu'aucun macro-domaine n'est détectable en lumière polarisée pour l'échantillon NMG2. Ceci est dû à la très faible taille des macro-domaines pour cette composition. En effet, comme mis en évidence par la figure V.10.d, les macro-domaines de NMG2 sont composés de seulement quelques micro-domaines maclés, expliquant pourquoi aucun contraste n'est observé sur la figure V.10.a. Les figures V.10.b et V.10.c montrent la présence de macro-domaines maclés au niveau de la surface des films NMG4 et NMG6. Il est important de signaler que le branchement entre deux macro-domaines se déroule le long des directions [110] et [$\bar{1}\bar{1}$ 0] du substrat MgO. Les figures V.10.a, V.10.b et V.10.c mettent clairement en évidence que la taille des macro-domaines est grandement affectée par la composition, qui a été modifiée en utilisant notre procédé de copulvérisation.

Les figures V.10.d, V.10.e et V.10.f présentent l'investigation des micro-domaines, qui a été réalisée en utilisant le détecteur d'électrons secondaires afin de mettre en évidence la topographie de surface. Les figures V.10.d, V.10.e et V.10.f montrent que la surface des films présente des pores et des terrasses. Une terrasse et des pores sont entourés sur la figure V.10.g, qui présente une image AFM de NMG6, réalisée avec un grandissement plus fort. La formation de ces pores et terrasses ne peut être liée à la transformation martensitique, qui se déroule sans diffusion atomique. La présence de pores et de terrasses est attribuée à la pression de travail pendant le dépôt, de $8 \cdot 10^{-3}$ mbar, qui est relativement élevée. Néanmoins, des pressions plus faibles ne permettent pas d'obtenir un plasma stable sur les deux cibles.

Les figures V.10.d, V.10.e et V.10.f révèlent également la présence de zones avec un contraste plus clair. A première vue, ces zones peuvent être identifiées comme des précipités ou des impuretés. Le nombre et la taille de ces zones semblent augmenter lorsque la puissance injectée sur la cible de manganèse augmente, suggérant que ces zones peuvent provenir des impuretés présentes dans la cible de manganèse. Néanmoins, aucune variation de composition n'a été observée en réalisant des analyses EDX ponctuelles, ainsi que des cartographies de composition EDX. De plus, la teneur en impuretés de la cible de manganèse est de seulement 0,05 pour cent atomique, avec principalement du soufre (240 ppm). Il est plus probable que les zones qui apparaissent plus claires sur les images MEB soient des grains hors croissance épitaxiale. En effet, la vitesse de dépôt augmente de 1 micromètre par heure (0W sur la cible de manganèse) à 1,2 micromètre par heure (30W sur la cible de manganèse), ce qui explique pourquoi la proportion de ces grains hors croissance épitaxiale augmente avec la puissance injectée sur la cible de manganèse.

II.2. Taille des macro-domaines et proportion des variantes B de la 14M adaptative

L'étude va maintenant se focaliser sur les échantillons NMG4, NMG5 et NMG6, pour laquelle la taille des macro-domaines montre une évolution très conséquente.

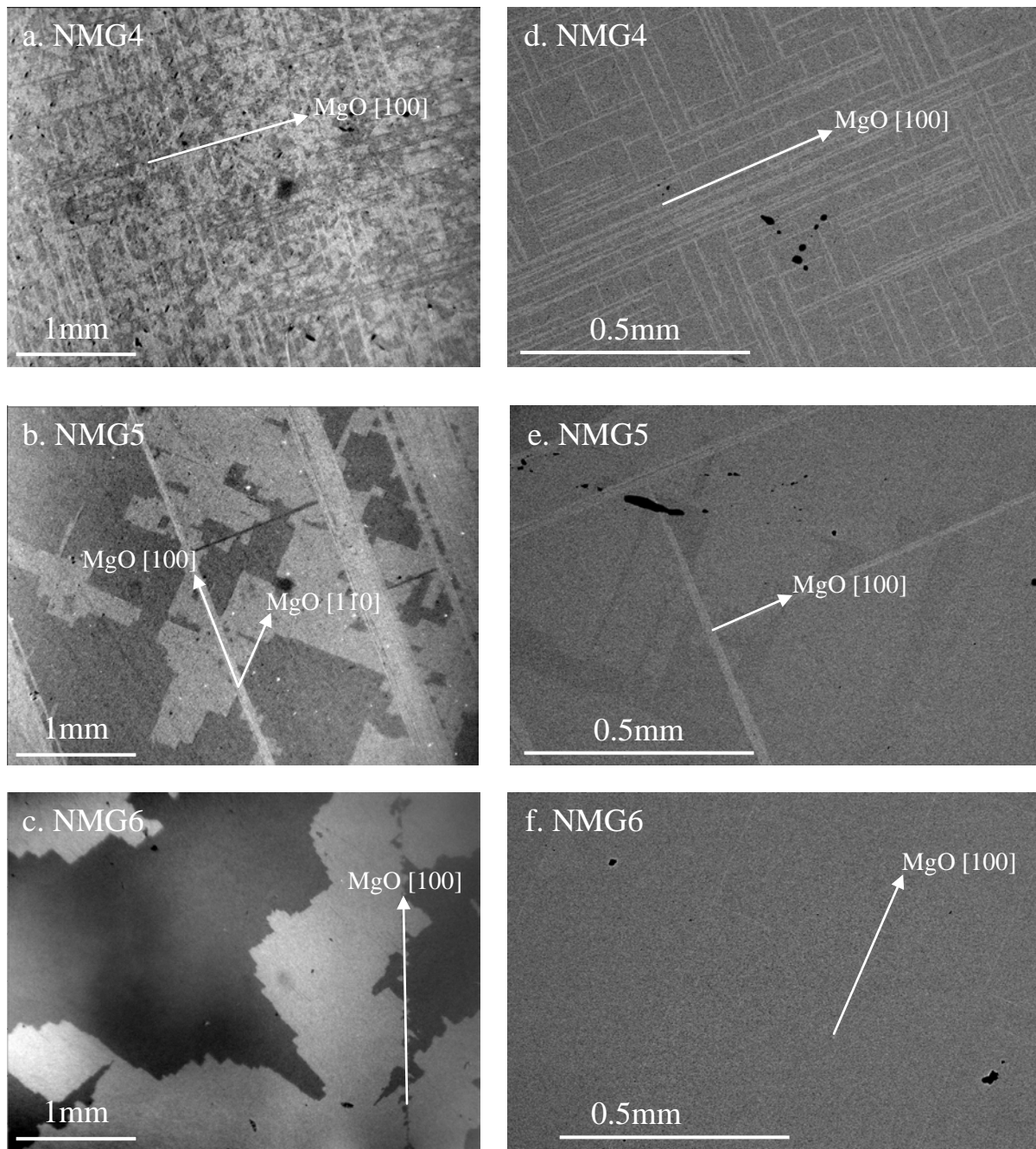


Figure V.11. Morphologies de surface étudiées par microscopie optique en lumière polarisée (figures V.11.a, V.11.b et V.11.c.) et en utilisant le détecteur d'électrons rétrodiffusés du MEB à émission de champ (figures V.11.d, V.11.e et V.11.f.).

Les microstructures des échantillons NMG1, NMG2 et NMG3 sont très similaires, composées de macro-domaines très petits (voir figure V.10.d.). La figure V.11 rassemble les observations de macro-domaines en lumière polarisée ainsi que les images MEB réalisées avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés. Contrairement aux images optiques, qui révèlent des macro-domaines se branchant selon les directions $[110]$ ou $[1\bar{1}0]$, les images réalisées avec le détecteur BSE du MEB mettent en évidence la présence de lignes claires dans deux directions perpendiculaires. Ces lignes sont observées le long des directions $[100]$ et $[010]$ du substrat MgO. Elles apparaissent avec un contraste plus clair et correspondent à des zones qui ne sont pas maclées au niveau de la surface du film. Cette affirmation est démontrée par la figure V.12, qui présente une image MEB réalisée par l'acquisition d'un signal mixte des détecteurs SE et BSE.

La figure V.12 met en évidence que les macro-domaines sont parfois séparés par des zones non maclées le long des directions $[100]$ et $[010]$ du substrat MgO. Afin d'acquérir un signal mixte des détecteurs SE et BSE, la haute tension ainsi que la distance de travail sont optimisées pour le détecteur d'électrons rétrodiffusés, expliquant pourquoi la résolution de l'information du détecteur SE est si faible.

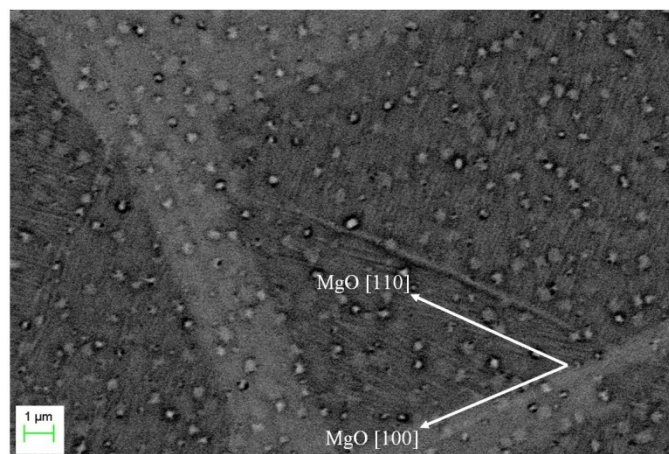


Figure V.12. Morphologie de surface de NMG4, caractérisée par l'acquisition d'un signal mixte des détecteurs d'électrons rétrodiffusés et secondaires du MEB à émission de champ. L'image démontre que les lignes avec un contraste plus clair, observées sur les images BSE, correspondent à des zones non maclées au niveau de la surface du film.

Les discussions vont maintenant porter sur l'origine de ces zones non maclées, observées au niveau de la surface libre des films déposés épitaixialement. Les images MEB accomplies avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés des figures V.11.d, V.11.e et V.11.f mettent en

évidence que beaucoup de zones non maclées sont observées à la surface de l'échantillon NMG4, tandis que l'échantillon NMG6 montre très peu de lignes avec un contraste plus clair. La même évolution est observée sur les figures de pôles (004) NM des échantillons NMG4 et NMG6 (voir figure V.6.). En effet, la figure de pôle (004) NM de NMG4 montre des pics à un angle de tilt d'environ 8,5°, tandis que ces pics ne sont pas détectables pour NMG6 (voir les zones encadrées en rouge sur la figure V.6.).

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que dans le concept des modulations adaptatives de la martensite 14M, ces pics peuvent uniquement provenir de variantes B primaires de la 14M, qui ont leur axe b perpendiculaire au plan du film.

Comme discuté précédemment, les variantes B primaires de 14M ne peuvent pas exister à l'interface austénite/martensite mais leur formation au niveau de la surface libre du film est attendue pour relaxer une partie des contraintes engendrées par la transformation martensitique sur un substrat rigide. Il est donc raisonnable de croire que les zones non maclées observées à la surface des films correspondent aux variantes B primaires de la martensite 14M. Ces variantes sont maclées le long de la direction perpendiculaire au plan du film, expliquant pourquoi elles apparaissent non maclées lors de l'observation de la surface des films.

L'évolution qualitative des proportions relatives de chaque variante de martensite 14M peut être estimée en utilisant les intensités intégrées et normalisées des figures de pôle. La fraction relative F_R des variantes B primaires de 14M et de l'austénite résiduelle, peut être obtenue en calculant l'intensité intégrée et normalisée de la figure de pôle (040) 14M dans le domaine des faibles angles de tilt ψ comme suit :

$$F_R (\text{primary 14M b-variants} + \text{austenite}) = \frac{\int_{\Phi=0^\circ}^{\Phi=360^\circ} \int_{\Psi=0^\circ}^{\Psi=2^\circ} I_{(040)}^{14M} \partial\Phi \partial\Psi}{\sum_{(400),(040),(004)}^{14M} \int_{\Phi=0^\circ}^{\Phi=360^\circ} \int_{\Psi=0^\circ}^{\Psi=10^\circ} I \partial\Phi \partial\Psi}$$

Equation (V.13.)

Les résultats, qui sont présentés en figure V.13, donnent seulement une idée qualitative de l'évolution de la fraction relative des variantes B primaires de la martensite 14M. A première vue, il n'est pas possible de distinguer les contributions de l'austénite résiduelle et des variantes B primaires de la 14M, car ces deux réflexions sont superposées au centre de la

figure de pôle (040) 14M. Néanmoins, l'observation des images BSE de la figure V.11, corrélée à la disparition des pôles sur la figure de pôle (004) NM de NMG6 (voir figure V.6.), a démontré que cet échantillon possède une très faible proportion de variantes B primaires de martensite 14M. La fraction de 20%, trouvée pour l'échantillon NMG6, provient donc de l'austénite résiduelle. Pour l'échantillon NMG6, la couche d'austénite contribue pour 20% de l'intensité diffractée sur les figures de pôle de la martensite 14M. Pour l'échantillon NMG4, qui possède une importante proportion de zones non maclées au niveau de sa surface, la fraction F_R augmente jusqu'à 55%, indiquant que le film montre une forte teneur en variantes B primaires de 14M. Ce résultat confirme la présence de pics à environ $8,5^\circ$ sur la figure de pôle (004) NM de NMG4 (voir figure V.6.a.), ainsi que la grande proportion de lignes claires observées sur l'image BSE de la figure V.11.d, ces observations étant l'indication de la présence de variantes B primaires de martensite 14M, qui ont leur axe b dans la direction perpendiculaire au plan du film. Ces variantes se forment près de la surface libre du film pour relaxer les contraintes engendrées par le branchement des macro-domaines. La proportion de ces variantes décroît en effet lorsque la taille des macro-domaines augmente.

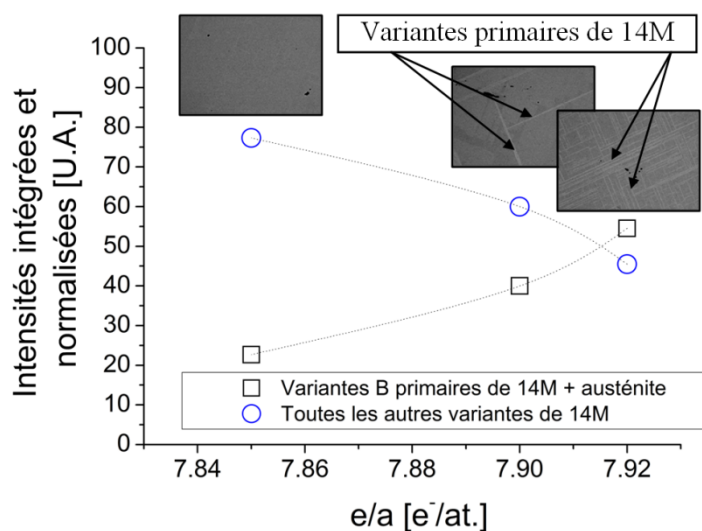


Figure V.13. Evolution qualitative de la fraction relative des variantes B primaires de 14M et de l'austénite comparée à la proportion des autres variantes. Les images BSE de chaque film, qui sont les mêmes que celles de la figure V.11, sont représentées sur la figure pour une meilleure compréhension.

III. Températures des transformations martensitique et inverse

Dans l'optique d'étudier l'influence de la composition sur les températures des transformations martensitiques et inverse, les températures de début de transformation austénitique et de fin de transformation martensitique ont été déterminées pour une grande partie de la série de films. Pour ce faire, l'échantillon est placé dans un four installé sur un goniomètre quatre cercles et des spectres de rayons X θ - 2θ sont mesurés lors de la chauffe et du refroidissement. Le four est fermé hermétiquement grâce à un dôme en graphite amorphe, permettant de réaliser les traitements thermiques sous un flux gazeux. Le graphite amorphe ne diffracte pas et diffuse peu le faisceau incident, ce qui permet de maximiser l'intensité du faisceau de rayons X au niveau de la surface de l'échantillon. Afin de s'affranchir des phénomènes d'oxydation, les recuits ont été réalisés sous une atmosphère réductrice d'hélium hydrogéné à 5% volumique d'hydrogène. L'hydrogène permet de se débarrasser de l'oxygène résiduel par formation d'eau, qui est ensuite évacuée par le flux gazeux. L'hélium, qui est le plus léger des gaz neutres, a été choisi afin de minimiser la diffusion des rayons X par le gaz.

Les températures de début de transformation austénitique et de fin de transformation martensitique sont respectivement caractérisées par l'apparition et la disparition de la réflexion (004) de l'austénite. Les vitesses de refroidissement et de chauffe ont été fixées à 1°C/min afin de pouvoir acquérir un nombre de spectres assez conséquent pour échantillonner les transformations. La chauffe a été réalisée jusqu'à 500°C, température assez élevée pour achever la transformation austénitique dans tous les films de la série (voir tableau V.1.).

La figure V.14 présente les résultats obtenus pour les échantillons NMG4 et NMG7. Comme indiqué sur la figure, l'apparition de la raie caractéristique de la diffraction des plans (004) de l'austénite lors de la chauffe est due à la croissance de la phase mère cubique dans le film. Ensuite, lorsque la température est augmentée, l'intensité de la raie augmente jusqu'à la fin de la transformation austénitique. Le décalage de la raie A (004) vers de plus faibles valeurs de position 2θ lors de l'élévation de la température révèle une augmentation du volume de la maille cubique, liée à la dilatation thermique du matériau. Similairement, le décalage du pic A (004) vers des valeurs de positions 2θ plus élevées lors du refroidissement à partir de 500°C, indique la contraction de la maille, due à la diminution de l'agitation thermique des atomes la constituant quand la température est abaissée. A la température M_F , qui correspond à la fin de la transformation martensitique, la raie A (004) de la phase mère disparaît. L'échelle linéaire de la figure V.14 permet de révéler très clairement les températures de début de

transformation austénitique et de fin de transformation martensitique. Cependant, elle ne permet pas de percevoir la contribution de la couche d'austénite résiduelle et des variantes B de 14M primaires, belle et bien présentes en deçà de la température A_S lors de la chauffe et en dessous de M_F lors du refroidissement.

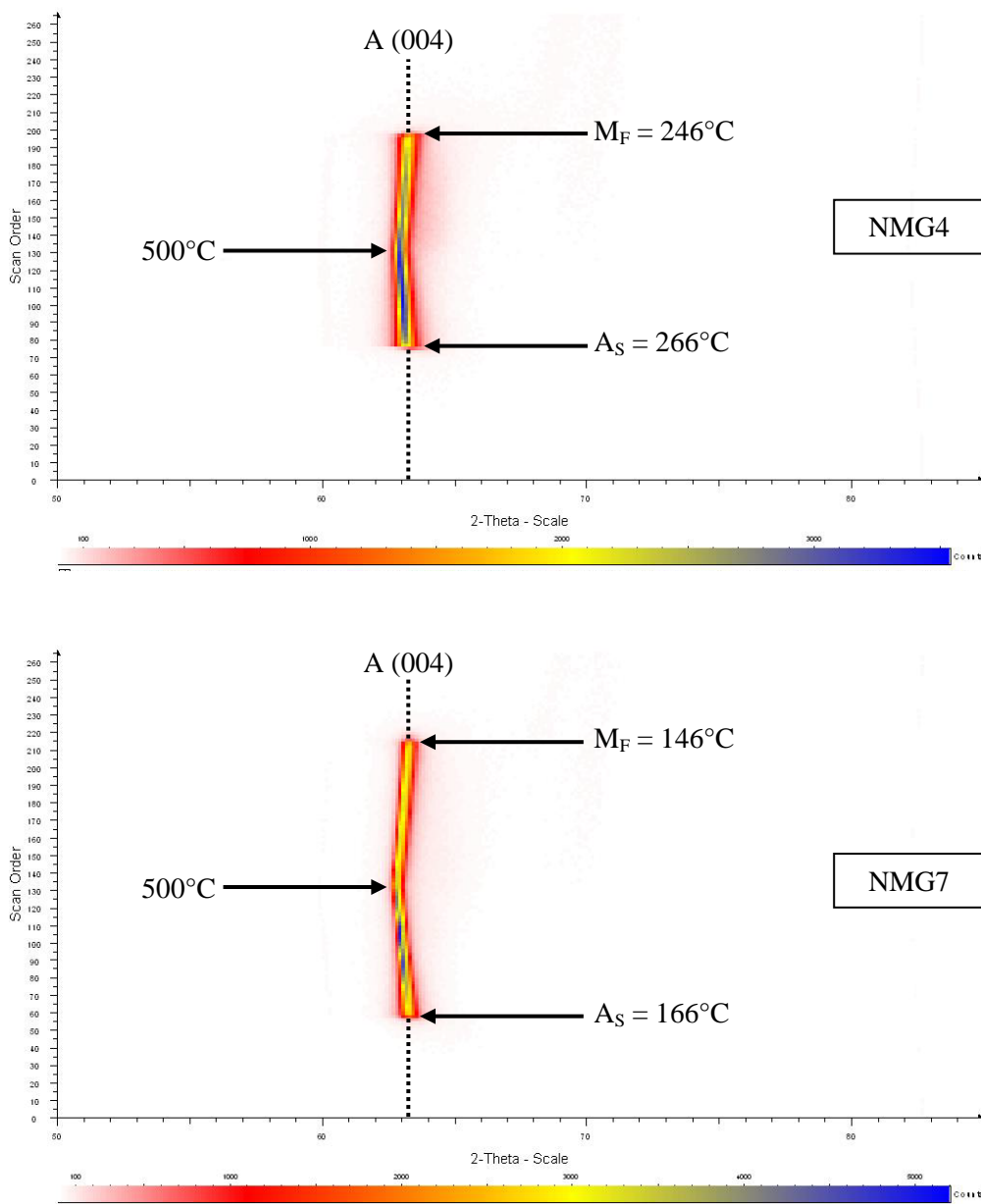


Figure V.14. Détermination des températures de début de transformation austénitique A_S et de fin de transformation martensitique M_F par diffraction des rayons X en température. Les températures A_S et M_F sont respectivement caractérisées par l'apparence et la disparition de la raie (004) de l'austénite, notée A (004) sur la figure. La figure rassemble les résultats obtenus pour NMG4 et NMG7, comme indiqué sur les spectres.

Les discussions vont maintenant se focaliser sur les variations de températures de transformation observées selon la composition des films de la série. Rappelons que les températures des transformations martensitique et inverse augmentent considérablement lorsque la concentration en électron de valence (e/a) est élevée (voir figure I.20.). Les températures A_S et M_F , déterminées à partir des caractérisations de diffraction des rayons X en température, sont rassemblées sur la figure V.15 pour cinq films de la série (voir tableau V.1.).

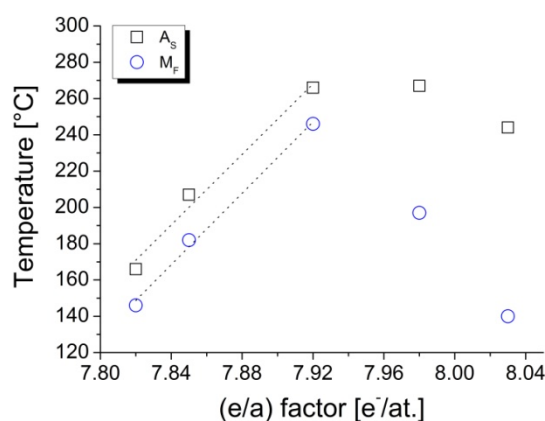


Figure V.15. Températures de début de transformation austénitique A_S et température de fin de transformation martensitique M_F de cinq films, sélectionnés dans la série de films épitaixiés présentée en tableau V.1. Les températures A_S et M_F ont été déterminées à partir de l'étude de l'évolution des spectres RX θ - 2θ en température.

A première vue, l'évolution observée sur la figure V.15 est très surprenante. L'évolution des températures A_S et M_S avec le facteur (e/a) montre en effet un maximum, en contraste avec l'augmentation linéaire attendue. De plus, pour les deux échantillons qui ne suivent pas la tendance classique et qui possèdent les deux plus grandes valeurs du facteur (e/a) , la différence entre les températures de transformation est bien plus importante. Ces observations sont intimement liées à la présence d'une phase secondaire dans les deux films possédant les plus grands facteurs (e/a) . Cette phase secondaire cubique $Ni_3Mn_xGa_{1-x}$, proche de la composition Ni_3Ga , possède un facteur (e/a) plus grand que la matrice, et, tend donc à diminuer les températures de transformations du film biphasé.

En considérant la composition Ni_3Ga pour la phase secondaire, le facteur $\left(\frac{e}{a}\right)_{Total}$ du film biphasé peut être décrit comme suit :

$$\left(\frac{e}{a}\right)_{Total} = \alpha \left(\frac{e}{a}\right)_{Ni_3Ga} + (1-\alpha) \left(\frac{e}{a}\right)_{Matrice} \quad \text{Equation (V.14.)}$$

Dans l'équation précédente, α représente la fraction volumique de la phase secondaire Ni₃Ga. $\left(\frac{e}{a}\right)_{Ni_3Ga}$ est la concentration moyenne en électron de valence (e/a) de la phase secondaire Ni₃Ga, et vaut $\left(\frac{e}{a}\right)_{Ni_3Ga} = \frac{75*10 + 25*3}{100} = 8,25$ électrons de valence par atome. $\left(\frac{e}{a}\right)_{Matrice}$ représente le facteur (e/a) de la matrice, qui se transforme de la martensite à l'austénite, et de l'austénite à la martensite. Rappelons que pour les trois films qui possèdent les facteurs (e/a) les plus faibles sur la figure V.15, l'identification des phases n'a pas révélée la présence de la phase secondaire. En appliquant la régression linéaire $A_s = b + a \left(\frac{e}{a}\right)_{Matrice}$ de l'évolution de ces trois échantillons aux deux autres films, l'équation V.14 devient :

$$\left(\frac{e}{a}\right)_{Total} = \alpha \left(\frac{e}{a}\right)_{Ni_3Ga} + (1-\alpha) \left(\frac{A_s - b}{a}\right) \quad \text{Equation (V.15.)}$$

Afin de déterminer la fraction volumique α de phase secondaire Ni₃Ga dans les films biphasés, l'équation V.15 peut être écrite sous la forme :

$$\alpha = \frac{a \left(\frac{e}{a}\right)_{Total} - A_s - b}{a \left(\frac{e}{a}\right)_{Ni_3Ga} - A_s - b} \quad \text{Equation (V.16.)}$$

L'application numérique de l'équation V.16 donne une fraction de phase secondaire α de 18% pour l'échantillon NMG2, qui possède un facteur (e/a) de 7,98 électrons par atome. Pour l'échantillon NMG1, dont le facteur (e/a) vaut 8,03 électrons par atome, la fraction de phase Ni₃Ga est évaluée à 38% (voir tableau V.1.). Ces proportions de phase secondaire sont cohérentes avec les intensités relatives des pics de diffraction de rayons X obtenues pour ces échantillons (voir figure V.4.a et V.4.b, pour l'exemple de l'échantillon NMG2).

L'évolution particulière des températures de transformations avec le facteur (e/a) de notre série de films déposés épitaixialement est due à la présence d'une phase secondaire dans les trois films possédant les plus importantes concentrations en nickel. Cette phase secondaire proche de la composition Ni₃Ga, possède un facteur (e/a) plus important que le facteur global du film. Le facteur (e/a) de la matrice se retrouve alors diminué, et, les températures de transformation du film biphasé baissent. De plus, la figure V.15 révèle que l'hystérésis de

transformation augmente, suggérant que la présence de la phase secondaire tend à augmenter les énergies élastique et de surface stockées pendant les transformations [Guénin, 1996].

IV. Propriétés magnétiques

Dans la première arborescence de cette partie seront décrites les propriétés magnétiques de la série de films déposés épitaixialement. Rappelons que l'épaisseur des films de cette série est répartie dans l'intervalle [500 ; 600nm]. Une deuxième section présentera les propriétés magnétiques d'un film plus épais (2,3 μm), déposé épitaixialement avec les mêmes paramètres que l'échantillon NMG6 (voir tableau V.1.).

IV.1. Propriétés magnétiques de la série des films déposés épitaixialement

La détermination des températures de mise en ordre magnétique a été réalisée en mesurant la dépendance en température de l'aimantation sous une faible valeur de champ magnétique de 5.10^{-3} tesla. Le champ magnétique extérieur a été appliqué dans le plan des films, parallèlement à un axe de l'austénite déposée épitaixialement, soit à 45° des bords [100] et [010] du substrat MgO. Cette orientation du champ magnétique permet d'être quasiment parallèle à l'axe facile d'une variante primaire de martensite et quasiment perpendiculaire à l'axe de difficile aimantation de sa variante partenaire. Les températures de Curie sont alors déterminées par la conventionnelle méthode des tangentes, très largement utilisée dans la littérature. La figure V.16 donne l'exemple de l'échantillon NMG1. Rappelons que cet échantillon possède la plus grande proportion de phase secondaire. Premièrement, la figure V.16 révèle que cette phase secondaire $\text{Ni}_3\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$, proche de la composition Ni_3Ga , ne semble pas avoir de contribution magnétique dans la gamme de température étudiée. Deuxièmement, aucun saut de l'aimantation à champ faible, caractéristique d'une transformation vers une phase martensite possédant une forte anisotropie magnétocristalline, n'est observé. En effet, les études de diffraction des rayons X et l'analyse des microstructures ont démontré que tous les films de la série sont cristallisés en phase martensite à température ambiante. La transformation structurale se déroule à une température plus élevée que la transition magnétique. Enfin, la figure V.16 met en évidence, que la température de Curie de l'échantillon NMG1 est d'environ 320K. De telles valeurs de température de Curie ont seulement été rapportées dans les alliages possédant un facteur (e/a) supérieur à 7.72 électrons par atome [Lanska et al., 2004 ; Backen et al., 2010]. L'échantillon NMG1 possède un facteur

(e/a) de 8,03 électrons par atome, cette faible valeur de température de Curie est en accord avec celles rapportées dans les films Ni-Mn-Ga déposés épitaixialement [Backen et al., 2010].

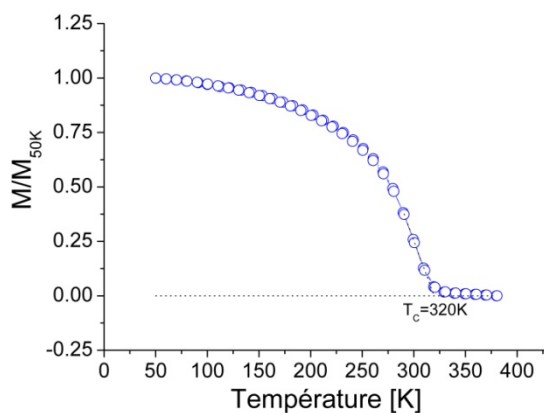


Figure V.16. Dépendance en température de l'aimantation de l'échantillon NMG1 sous un champ magnétique extérieur de $5 \cdot 10^{-3}$ Tesla. Le champ magnétique est appliqué dans le plan du film le long d'un axe de l'austénite déposé épitaixialement, soit à 45° des bords [100] et [010] du substrat MgO. La température de Curie est déterminée par la conventionnelle méthode des tangentes.

Les discussions vont maintenant porter sur l'évolution des températures de Curie de la série de films déposés épitaixialement. La figure V.17 rassemble les températures de mise en ordre magnétique des films de la série présentée sur le tableau V.1.

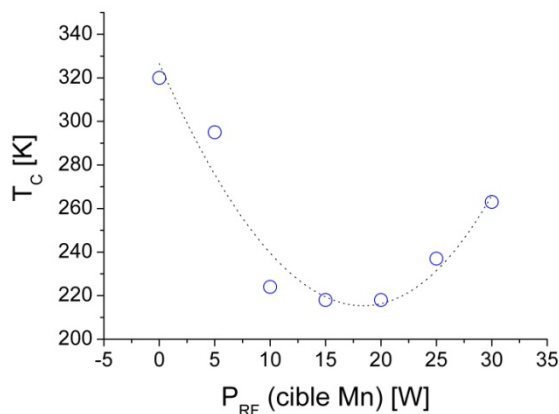


Figure V.17. Températures de Curie de la série de films déposés épitaixialement par copulvérisation d'une cible ternaire $Ni_{56}Mn_{22}Ga_{22}$ et d'une cible de manganèse pure. $P_{RF}(cible Mn)$ et T_c représentent respectivement la puissance RF injectée sur la cible de manganèse et la température de Curie des films.

Rappelons que le ferromagnétisme des alliages Ni-Mn-Ga est associé aux distances inter atomiques Mn-Mn [Söderberg et al., 2005]. Le nickel est cependant principalement

responsable de l'anisotropie magnéto cristalline car ses états électroniques sont les plus proches du niveau de Fermi [Söderberg et al., 2005]. A première vue, l'évolution observée sur la figure V.17 est très surprenante. La température de Curie, qui est communément très peu affectée par la composition (voir figure I.20.), montre une forte diminution lors de la copulvérisation de la cible de manganèse. De plus, la température de Curie augmente à nouveau pour les échantillons déposés pour des puissances sur la cible de manganèse de 25 et 30W.

La forte baisse de température de Curie suggère que l'ordre chimique est dégradé lorsque la puissance sur la cible de manganèse augmente. En effet, les atomes de manganèse pulvérisés doivent s'ordonner dans la maille cubique pendant la croissance épitaxiale de l'austénite. Le couple de paramètres (température de dépôt) / (vitesse de dépôt) utilisé ne semble pas laisser suffisamment de temps aux atomes pour obtenir un ordre chimique de qualité. En effet, dans la gamme $0 \leq P_{RF}(\text{cible Mn}) \leq 20\text{W}$, la température de Curie baisse lorsque le flux d'atomes de manganèse pulvérisé est élevé. En accord avec l'argument évoqué précédemment, la température de Curie devrait continuer de diminuer pour les films déposés à des puissances sur la cible de manganèse de 25 et 30W. La présence d'un minimum sur l'évolution de la figure V.17 est particulièrement étonnante.

Il a été démontré que dans les alliages Ni-Mn-Ga riches en nickel et pauvres en gallium, les atomes de nickel en excès occupent les sites du manganèse, tandis que le manganèse excédentaire se positionne sur les sites du gallium [Richard et al., 2007]. Il est également nécessaire de rappeler que les atomes de manganèse qui n'occupent pas leur site forment un couplage antiferromagnétique, qui dégrade les propriétés ferromagnétiques des alliages Ni-Mn-Ga [Enkovaara et al., 2003]. Il est intéressant de remarquer que les températures de Curie commencent à augmenter de nouveau lorsque le nickel n'est plus en excès par rapport à la composition du composé stœchiométrique, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ (voir tableau V.1.). En effet, le surplus de nickel occupant les sites du manganèse, il dégrade considérablement les distances Mn-Mn responsable du couplage ferromagnétique dans les alliages Ni-Mn-Ga. La figure V.18 rassemble le pourcentage atomique de manganèse présent sur chaque site atomique, Ni, Mn et Ga, dans le cas où les atomes auraient le temps de s'ordonner correctement dans la maille.

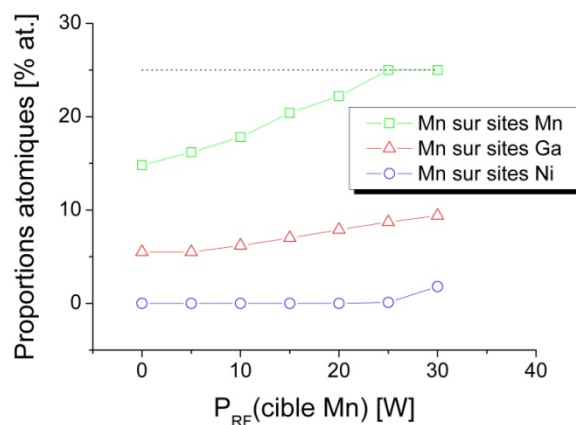


Figure V.18. Proportions atomiques d'atomes de manganèse sur les différents sites Ni, Mn et Ga de la série de films déposés épitaixialement.

La figure V.18 met en évidence, que pour les échantillons déposés avec des puissances de 25 et 30W sur la cible de manganèse, la totalité des sites du manganèse est occupée par des atomes de manganèse, en contraste avec les autres films pour lesquels les atomes de nickel excédentaires sont localisés sur ces sites. Cette observation permet d'expliquer pourquoi les températures de Curie augmentent à nouveau pour les deux derniers échantillons. Bien que plus d'atomes de manganèse soient pulvérisés, l'ordre chimique semble être plus facile à obtenir car dans ces deux échantillons, les distances interatomiques Mn-Mn ne sont pas perturbées par des atomes de nickel excédentaires.

Des cycles d'aimantation de chaque film de la série ont été effectués à une température de 100K, pour un champ extérieur appliqué dans le plan du film, le long d'un axe de l'austénite, soit à 45° des bords [100] et [010] des substrats MgO. Les caractérisations magnétiques n'ayant pas révélé de variations significatives entre les échantillons, la figure V.19 présente uniquement le cycle d'aimantation de l'échantillon NMG6, déposé pour une puissance de 25W sur la cible de manganèse. Les champs coercitifs et les aimantations rémanentes ne varient quasiment pas d'un échantillon à l'autre. L'évolution des aimantations à saturation, qui montre une variation de 25 à 31 emu.g⁻¹, selon les échantillons, ne sera pas discutée car l'incertitude sur la surface et l'épaisseur des morceaux d'échantillons mesurés est trop grande. Néanmoins, les échantillons NMG1 et NMG2, qui possèdent une fraction importante de phase secondaire qui est non magnétique à cette température, possèdent des aimantations à saturation similaires à celles des autres films de la série. Ceci peut être expliqué par le fait que ces deux échantillons démontrent un meilleur ordre chimique que les autres films de la série, leurs températures de Curie étant les plus élevées (voir figure V.17.).

Les discussions vont maintenant se focaliser sur le cycle d'aimantation de l'échantillon NMG6, présenté en figure V.19. Premièrement, l'aimantation à saturation, d'environ 30 emu.g^{-1} , est bien plus faible que dans les alliages massifs de compositions similaires. En effet, Jiang et al. ont rapporté des valeurs de $52,1 \text{ emu.g}^{-1}$ à 300K et $68,3 \text{ emu.g}^{-1}$ à 5K pour un alliage massif de composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ [Jiang et al., 2004]. Les faibles valeurs d'aimantation à saturation de la série de films déposés épitaixialement sont liées à la médiocre qualité de l'ordre chimique. Deuxièmement, il est très difficile de distinguer la contribution des différentes variantes de martensites dans le cycle d'aimantation et l'anisotropie magnétocristalline est très faible comparée aux matériaux massifs (voir figure I.18.). Enfin, aucun saut d'aimantation indiquant l'occurrence d'un réarrangement des variantes de martensite n'apparaît sur le cycle d'aimantation. Il en est de même pour les autres films de la série.

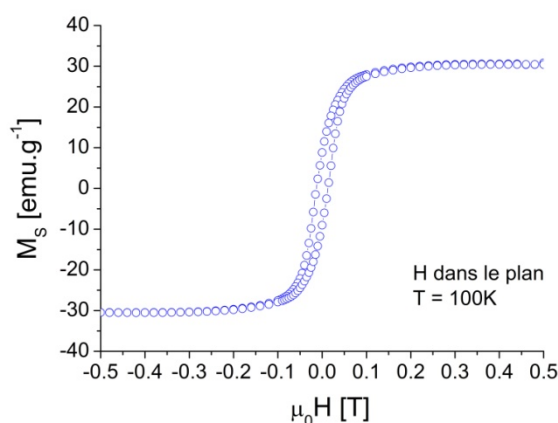


Figure V.19. Cycle d'aimantation de l'échantillon NMG6. Le champ magnétique est appliqué dans le plan du film le long d'un axe de l'austénite déposé épitaixialement, soit à 45° des bords $[100]$ et $[010]$ du substrat MgO. Les mesures ont été réalisées à une température de 100K.

IV.2. Propriétés magnétiques d'un film épais déposé épitaixialement

Dans cette partie est détaillée l'analyse des propriétés magnétiques d'un film déposé épitaixialement avec les mêmes paramètres que l'échantillon NMG6 du tableau V.1. La seule différence est le temps de dépôt, qui est de deux heures pour ce film et permet d'atteindre une épaisseur de 2,3 micromètres. La texture de ce film a été analysée et a montré que la croissance épitaixiale se poursuit, même pour de si grandes épaisseurs. Nous verrons qu'avec un temps de dépôt de deux heures, les atomes ont plus de temps pour s'ordonner dans la

maille de l'austénite déposé épitaixialement et les propriétés magnétiques sont grandement améliorées.

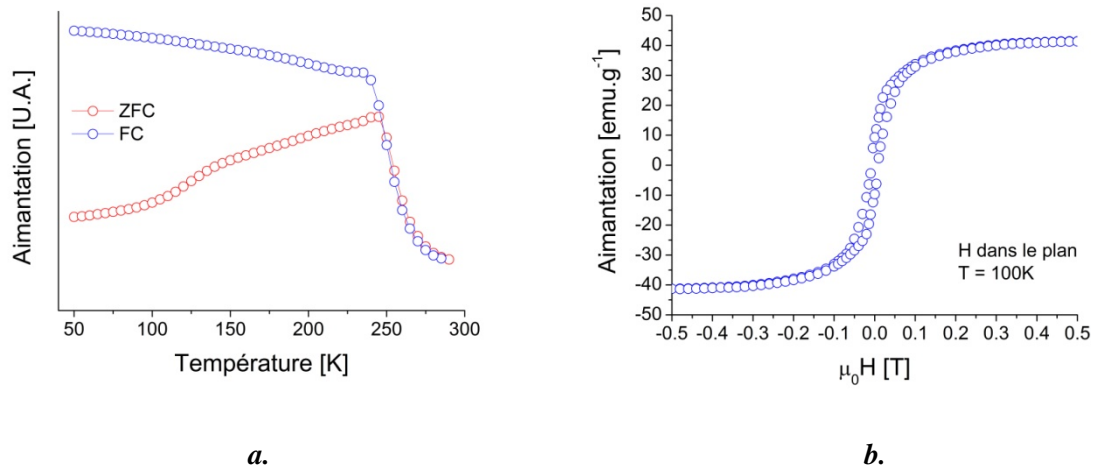


Figure V.20. Etudes des propriétés magnétiques du film de 2,3 micromètres : **a.** Dépendance en température de l'aimantation. ZFC et FC correspondent respectivement à Zero Field Cooled et Field Cooled. Pour la courbe rouge (ZFC), l'échantillon a été refroidi sans champ magnétique extérieur à partir d'un état désaimanté, jusqu'à 50K. Un champ de 5.10^{-3} tesla est ensuite appliqué à 50K et l'évolution de l'aimantation est mesurée jusqu'à 285K. La courbe bleu (FC) est alors mesurée en refroidissant l'échantillon jusqu'à 50K. **b.** Cycle d'aimantation mesuré à une température de 100K. Pour les deux mesures expérimentales, le champ magnétique extérieur est appliqué dans le plan du film le long d'un axe de l'austénite déposé épitaixialement, soit à 45° des bords [100] et [010] du substrat MgO.

La figure V.20.a met en évidence que la température de Curie du film de 2,3 micromètres est de 270K. Cette température est plus élevée que celle de l'échantillon NMG6, qui est de 237K. De plus l'aimantation à saturation du film épais à 100K, est 40% plus grande que celle de l'échantillon NMG6. Ces deux observations révèlent que le film épais possède un bien meilleur ordre chimique que l'échantillon NMG6. En effet, le temps de dépôt, qui est de 2 heures pour le film épais, permet aux atomes de manganèse de mieux s'ordonner dans la structure et donc d'obtenir de meilleures propriétés ferromagnétiques.

La figure V.21 présente le cycle d'aimantation du film de 2,3 micromètres, mesuré à une température de 150K. La forme du cycle d'aimantation du film épais est bien différente de celle de l'échantillon NMG6 (voir figure V.19.). En effet, quatre parties distinctes sont observées. Il a été démontré dans le cas des alliages massifs, que le cycle d'aimantation de la martensite 14M pseudo orthorhombique peut être analysé en considérant les contributions

indépendantes des trois variantes maclées, avec différentes anisotropies magnétocristallines [Straka et Heczko, 2003].

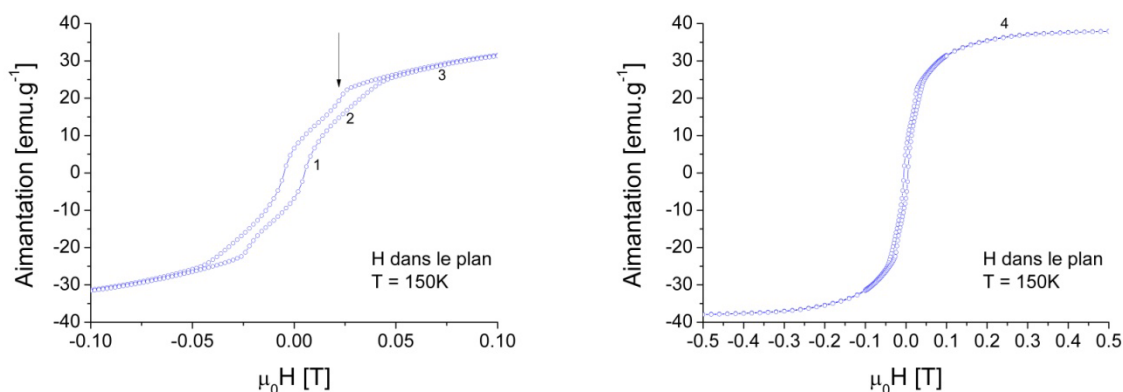


Figure V.21. Cycle d'aimantation du film épais mesuré à une température de 150K. Le champ magnétique extérieur est appliqué dans le plan du film le long d'un axe de l'austénite déposé épitaixialement, soit à 45° des bords [100] et [010] du substrat MgO.

L'axe c de la martensite 14M pseudo orthorhombique est l'axe de facile aimantation, l'axe a est l'axe de difficile aimantation et l'anisotropie magnétocristalline de l'axe b est intermédiaire. Toutes ces contributions peuvent être observées lorsque le champ magnétique extérieur est appliqué parallèlement à un axe de la maille élémentaire, soit à 45° des bords [100] et [010] du substrat MgO. Pour les variantes dont l'axe facile c est parallèle au champ magnétique, une commutation irréversible des domaines magnétiques a lieu, conduisant à une augmentation abrupte de l'aimantation dans la partie 1 du cycle d'hystérésis (voir figure V.21). L'hystérésis observée autour de la valeur $H=0$ provient de ces variantes, dont l'axe de facile aimantation est aligné dans la direction du champ magnétique extérieur. Dans le cas des variantes avec leurs axes a ou b dans la direction du champ magnétique appliqué, une rotation réversible des moments magnétiques dans la direction du champ est attendue lorsque ce dernier est élevé puis diminué. Comme les axes a et b possèdent deux constantes d'anisotropie magnétocristalline différentes, deux pentes distinctes peuvent être observées sur le cycle d'aimantation. Ces processus correspondent aux parties 2 et 3 du cycle d'aimantation (voir figure V.21). Enfin, l'approche à la saturation magnétique est réalisée (partie 4 du cycle d'aimantation).

En plus de l'hystérèse observée autour de $H = 0$ tesla, un faible comportement hystérétique est observé sur le cycle d'aimantation à des valeurs de champ plus élevées. En effet, quand le champ magnétique extérieur est diminué à partir de la saturation magnétique, un saut

d'aimantation est observé, résultant en une hystérèse additionnelle dans la courbe d'aimantation (voir la flèche verticale de la figure V.21.). Le même processus a lieu pour les champs magnétiques négatifs. Les sauts d'aimantation observés ne sont pas totalement réversibles mais sont répétables, même après avoir appliqué des champs magnétiques extérieurs de 2 teslas.

Ce type de saut d'aimantation est caractéristique d'un réarrangement des variantes de martensite. Une hausse abrupte de l'aimantation est observée lorsque le champ magnétique est assez élevé pour faire mouvoir les plans de macles et l'effet RIM se produit. Lorsqu'une contrainte mécanique extérieure est appliquée perpendiculairement au champ magnétique extérieur et que ce dernier est diminué à partir de la saturation, l'état initial est restauré lorsque la différence entre la contrainte mécanique extérieure et la contrainte induite magnétiquement dépasse la valeur de la contrainte de réarrangement à champ nul. Dans les cycles d'aimantation de la figure V.21, la hausse abrupte de l'aimantation n'est pas visible, suggérant que le film ne montre pas d'effet RIM. Un saut d'aimantation est cependant observé lorsque le champ magnétique extérieur est diminué à partir de la saturation magnétique. Ce saut correspond à la restauration de la configuration initiale des variantes par les contraintes engendrées à l'interface film/substrat [Thomas et al., 2008 ; Fähler et al., 2008 ; Buschbeck et al., 2009]. Cette remarque suggère que lors de la montée en champ, l'effet RIM ne se produit pas à une valeur de champ magnétique bien définie mais sur un intervalle de champ magnétique.

Les discussions vont maintenant porter sur la faisabilité d'un réarrangement des variantes de martensite sur un substrat rigide. Dans la suite, le cas où le champ est appliqué dans le plan du film le long d'un axe de l'austénite est présenté. Pour la martensite NM tétragonale avec une structure multi-variantes composée de deux variantes différentes, l'effet RIM tend à augmenter la proportion des variantes qui ont leur axe de facile aimantation dans la direction du champ magnétique. Ce réarrangement est accompagné d'un changement de forme. Etant donné que la longueur du film est fixée par le substrat, aucun réarrangement n'est alors possible. En effet, le réarrangement des variantes de martensite se réalise sans changement de volume. Dans les films avec une structure 14M pseudo orthorhombique, la structure multi-variantes peut être composée de trois variantes avec trois paramètres de mailles différents dans une direction donnée. Ceci donne un paramètre de liberté additionnel comparé au cas de la martensite NM tétragonale [Thomas et al., 2008]. En effet, le champ magnétique extérieur défavorise les variantes dont le grand axe a de difficile aimantation est dans la direction du

champ magnétique extérieur. Afin de garder l'extension globale constante, la contraction liée au réarrangement de cette variante peut être compensée en accroissant la fraction de la variante dont l'axe intermédiaire b est dans la direction du champ et en diminuant la fraction de la variante dont le petit axe c est dans la direction du champ en même temps. Les variantes avec leur axe b dans la direction du champ croissent donc au détriment des variantes dont les axes a et c sont parallèles au champ magnétique extérieur [Thomas et al., 2008]. En considérant une distribution aléatoire de ces trois variantes, Thomas et al. ont démontré que la fraction maximale atteignable de variantes dont l'axe b est parallèle à la direction du champ est limitée à 0,5 [Thomas et al., 2008]. Les observations expérimentales des courbes d'aimantation du film épais suggèrent fortement l'occurrence d'un réarrangement quasi réversible de la martensite pseudo orthorhombique contrainte. Bien que d'autres considérations purement magnétiques puissent expliquer la forme particulière des cycles d'aimantation mesurés, il a été démontré par Thomas et al. par la mesure de figure de pôles en présence et en l'absence de champ magnétique extérieur, que les intensités relatives de chaque variante changent, en accord avec le phénomène expliqué précédemment [Thomas et al., 2008].

Il est intéressant de noter que dans le cycle de la figure V.21, le réarrangement inverse se produit pour de très faibles valeurs de champ magnétique. Il commence en effet pour $H=0,023$ tesla et se termine à $H=0,017$ tesla. Le réarrangement inverse, induit mécaniquement, se déroule toujours à des valeurs de champ magnétique inférieures au champ nécessaire à amorcer le réarrangement lors de la montée en champ magnétique (voir chapitre I, paragraphe II.1.3.). Néanmoins, le réarrangement induit magnétiquement de nos films consiste à augmenter la proportion des variantes qui ont leur axe b dans la direction du champ, au détriment des variantes qui ont leur axe a ou c aligné avec le champ magnétique. Le réarrangement se produit donc dans la partie 2 du processus d'aimantation, à une valeur de champ plus importante que le réarrangement inverse. Pour le cycle mesuré à 150K (figure V.21), le réarrangement induit magnétiquement se réalise alors à une valeur de champ magnétique inférieure à 0,04 tesla. Cette très faible valeur de champ d'activation de l'effet RIM est particulièrement intéressante et démontre que dans le cas des films, le champ d'activation ne constitue pas un verrou technologique pour les futures applications pratiques. Le champ d'activation dépend intimement des obstacles internes qui peuvent bloquer le mouvement des plans de macles. Ces obstacles peuvent être des inclusions incohérentes, des inhomogénéités chimiques, des pores, des fissures ou encore des parois d'antiphase

[Söderberg et al., 2010]. Les variations des champ d'activation de l'effet RIM sont dues au blocage des plans de macles, par des obstacles de différentes natures et distribués aléatoirement [Söderberg et al., 2010]. Söderberg et al. ont montré que l'amincissement d'un monocristal massif, dont le champ d'activation était de 0,34 tesla, permet d'obtenir un effet RIM sous seulement 0,088 tesla dans une plaque massive de 90 micromètres d'épaisseur. La mobilité des plans de macle, et donc le champ d'activation dépend du volume de l'échantillon, et non du facteur de forme [Söderberg et al., 2010]. Dans les films Ni-Mn-Ga déposés épitaixialement, Thomas et al. ont rapporté une valeur de champ d'activation de 0,06 tesla [Thomas et al., 2008], puis Zhang et al. observèrent des effets RIM partiels se produisant pour des champs magnétiques compris entre 0,07 tesla et 0,03 tesla, selon la température [Zhang et al., 2010]. La très faible valeur de champ magnétique à laquelle se produit le réarrangement inverse de nos films est donc cohérente avec les valeurs rapportées dans la littérature.

L'influence de la température sur les valeurs moyennes des champs de réarrangement inverse va maintenant être discutée. A différentes températures, les champs moyens de réarrangement inverse $H_{MIR-inverse}$ ont été déterminés au maximum de la dérivée des processus de désaimantation.

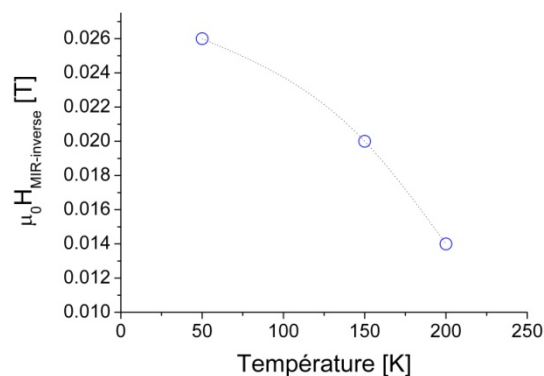


Figure V.22. Champ moyen de réarrangement inverse $H_{MIR-inverse}$ en fonction de la température.

La figure V.22 représente la dépendance en température du champ moyen de réarrangement inverse. Lorsque la température est diminuée, la valeur de champ magnétique pour laquelle les variantes se réarrangent pour retrouver leur état initial augmente significativement. Cette évolution est en accord avec le comportement observé dans les monocristaux massifs. Elle a été attribuée à l'augmentation de la contrainte de réarrangement (« twinning stress »), ainsi qu'à la baisse de l'activation thermique du mouvement des plans de macle lorsque la

température est abaissée [Tickle et James, 1999 ; Heczko et Straka, 2003]. Heczko et Straka argumentèrent que l'effet des autres propriétés magnétiques et élastiques qui dépendent de la température, comme la tétragonalité (c/a) et les constantes d'anisotropie magnétocristalline K_U , est d'une importance moindre [Heczko et Straka, 2003].

IV.3. Amélioration des propriétés magnétiques

Bien que les propriétés magnétiques de ce film épais soient plus intéressantes que celles de l'échantillon NMG6, la température de Curie est en dessous de la température ambiante. La faible valeur de température de Curie est attribuée à une mauvaise qualité de l'ordre chimique. Afin d'améliorer l'ordre chimique et d'obtenir des températures de Curie au dessus de la température ambiante, la vitesse de dépôt pourrait être diminuée. Une autre solution consiste à réaliser un recuit post dépôt des films déposés épitaxialement. Il a été démontré que le recuit post-dépôt de films Ni-Mn-Ga déposés épitaxialement sur MgO, réalisé pendant une heure à 500°C dans la chambre de dépôt, permet d'améliorer l'ordre chimique et donc d'obtenir des valeurs plus élevées de température de Curie [Backen et al., 2009]. Nous avons vérifié que de tels recuits post-dépôt améliorent la température de Curie des films déposés épitaxialement. Du fait de l'évaporation préférentielle du manganèse et du gallium, le recuit conduit cependant à la formation d'une phase secondaire Ni_3Ga [Backen et al., 2009]. Ces précipités peuvent alors bloquer le mouvement des plans d'accrolement et donc empêcher la réorientation des variantes de martensite. Il semble alors préférable d'exclure tout recuit post-dépôt et d'optimiser les paramètres du dépôt pour améliorer l'ordre chimique [Backen et al., 2009].

V. Perspectives de libération des films déposés épitaxialement sur MgO

Bien que des réarrangements partiels des variantes de la martensite pseudo orthorhombique puissent être induits magnétiquement dans les films contraints déposés épitaxialement sur MgO(001), aucun changement de forme n'est obtenu. La libération totale ou partielle des films Ni-Mn-Ga est primordiale en vue d'obtenir des déformations induites par le champ magnétique, et ainsi, de réaliser des micro-actionneurs ou micro-capteurs utilisant l'effet RIM. Différentes approches ont été proposées dans la littérature pour libérer des films Ni-Mn-Ga déposés épitaxialement sur MgO(001).

Jenkins et al. ont récemment utilisé le FIB (Focused Ion Beam) pour réaliser un micro-levier libre à partir d'un film Ni-Mn-Ga déposé épitaixialement sur MgO(001) [Jenkins et al., 2008]. Bien que des indications d'un effet RIM partiel et irréversible aient été observées à la surface de ce micro-levier, le FIB est une méthode de préparation très lente, comparée aux techniques de photolithographie standards.

Dans l'approche de Khelifaoui et al., la libération est contournée par le transfert du film Ni-Mn-Ga sur un substrat recouvert d'une couche adhésive, qui peut être dissoute sélectivement par la suite [Khelifaoui et al., 2008].

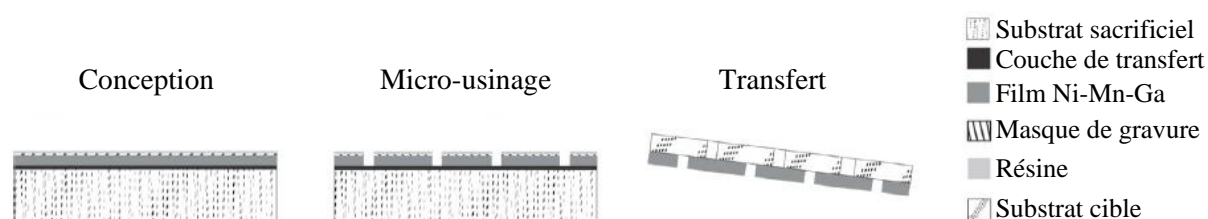


Figure V.23. Représentation schématique du procédé de micro-usinage de films libres Ni-Mn-Ga (adaptée de [Khelifaoui et al., 2008]).

La première étape consiste à coller la surface libre du film déposé épitaixialement sur MgO sur la couche de transfert, elle-même supportée par le substrat sacrificiel. Le substrat MgO et le film Ni-Mn-Ga sont alors micro-usinés en utilisant les techniques standards de photolithographie et de gravure chimique humide, après avoir aminci le substrat MgO mécaniquement. Le film Ni-Mn-Ga est alors transféré sur le substrat cible, préalablement micro-usiné, et la couche de transfert est dissoute. Il est ainsi possible d'obtenir des micro-leviers libérés de leur substrat.

Une dernière méthode, bien plus prometteuse, a été très récemment présentée par Backen et al. [Backen et al., 2010]. Cette technique exclut en effet la dissolution du substrat MgO, qui est particulièrement lente. Il s'agit d'utiliser une couche tampon entre le substrat MgO et le film Ni-Mn-Ga. Cette couche tampon doit transmettre la texture biaxiale du substrat monocristallin au film Ni-Mn-Ga déposé. De plus, la couche tampon sacrificielle ne doit pas diffuser dans le film Ni-Mn-Ga pendant le dépôt à haute température, et, doit pouvoir être dissoute sélectivement après le dépôt. Backen et al. ont démontré que le chrome répond à toutes ces exigences. Une couche de chrome de 100 nanomètres d'épaisseur, déposée épitaixialement à 300°C sur MgO(001), permet de réaliser la croissance épitaixiale du film Ni-

Mn-Ga à haute température sans diffuser dans ce dernier. Cette couche sacrificielle de chrome peut par la suite être dissoute sélectivement par gravure chimique humide et des films libres Ni-Mn-Ga à texture biaxiale sont ainsi élaborés [Backen et al., 2010].

VI. Résumé du chapitre V

Bien que les facteurs (c/a) de la série de films déposés épitaixialement conduisent à des alliages massifs cristallisés dans la structure martensitique NM, les caractérisations structurales ont révélé que l'austénite, la martensite 14M et la martensite NM coexistent dans tous les films de notre série. Une couche résiduelle d'austénite est en effet présente à l'interface film/substrat, du fait des contraintes engendrées par le désaccord cristallographique, entre l'austénite et le substrat MgO. Il a été démontré dans ce chapitre que le rôle de la martensite 14M est l'accommodation de la martensite sur cette couche d'austénite interfaciale, la martensite NM se branchant ensuite sur la martensite 14M.

Cet état « gelé » de la transformation martensitique a permis de tester le concept des modulations d'adaptation de la martensite 14M. Kaufmann et al. ont très récemment démontré que les phases modulées des alliages Ni-Mn-Ga sont des phases d'adaptation métastables, composées de blocs de construction de la martensite NM tétragonale [Kaufmann et al., 2010]. La mesure de figures de pôle, corrélée à la prédiction de la position des pics de la martensite NM par le biais des théories WLR et modulations d'adaptation, a permis de corroborer la théorie des modulations d'adaptations des martensites Ni-Mn-Ga en couches, encore très débattue aujourd'hui.

Les échantillons NMG1, NMG2 et NMG3 possèdent une proportion significative de phase secondaire $\text{Ni}_3\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$, proche de la composition Ni_3Ga . Cette phase secondaire se forme uniquement pour ces trois échantillons, qui montrent un fort excès d'atomes de nickel. Le procédé de copulvérisation a permis d'augmenter la proportion de martensite 14M dans nos films Ni-Mn-Ga déposés épitaixialement, en abaissant les facteurs (c/a) par dopage au manganèse. Les caractérisations des microstructures ont mis en évidence que la taille des macro-domaines est grandement affectée par le procédé de copulvérisation. De plus, l'observation des microstructures et des figures de pôles, corrélées à l'utilisation de la théorie des modulations d'adaptation, a permis de démontrer que des variantes de martensite 14M dont l'axe b est perpendiculaire au plan du film se forment au niveau de la surface libre du

film, pour relaxer les contraintes engendrées par le branchement des macro-domaines sur un substrat rigide. La proportion de ces variantes de 14M baisse en effet lorsque la taille des macro-domaines augmente.

Les températures des transformations martensitique et inverse, déterminées par diffraction des rayons X en température, évoluent linéairement avec le facteur (c/a) pour les films qui ne possèdent pas de phases parasites. La proportion de phase secondaire des films NMG1 et NMG2 a été estimée en extrapolant l'évolution des températures de transformation des autres échantillons.

Les caractérisations magnétiques ont révélé que l'ordre chimique de la série de films doit être amélioré. Un film épais de 2,3 micromètres, déposé avec les mêmes paramètres qu'un échantillon plus fin présente néanmoins des propriétés ferromagnétiques plus intéressantes. Une indication d'effet RIM partiel a en effet été obtenue à 150K dans ce film. Le champ d'activation obtenu dans nos films, au plus 0,04 tesla à 150K, est nettement inférieur à ceux rapportés dans les matériaux massifs. De plus, il diminue à des températures plus élevées, grâce à l'augmentation de l'activation thermique de la mise en mouvement des plans de macle. Ce résultat relance fortement l'intérêt d'utiliser des films dans la réalisation d'actionneurs utilisant l'effet RIM, de telles valeurs de champs magnétiques étant aisément atteignables. L'amélioration des propriétés magnétiques peut être obtenue soit en réalisant des recuits post-dépôts, soit en optimisant la vitesse de dépôt pour laisser plus de temps aux atomes de s'ordonner dans la maille cubique pendant la croissance épitaxiale. Il semble néanmoins nécessaire d'exclure tous recuits post-dépôts, car ils conduisent très souvent à la formation de phases secondaires.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Les recherches menées au cours de ce travail de thèse, se sont articulées autour de deux grands axes. L'étude s'est dans un premier temps focalisée sur la recherche d'un procédé, qui permet la libération de films Ni-Mn-Ga, avant le recuit à haute température. Une deuxième part des investigations s'est concentrée sur l'obtention et l'étude de films Ni-Mn-Ga déposés épitaxialement.

Une solution innovante, directement inspirée des techniques de la micro-électronique, a été développée pour libérer des films Ni-Mn-Ga. Une couche sacrificielle de résine S1818, est déposée par spin-coating sur des substrats en alumine polie. Le film Ni-Mn-Ga, pulvérisé sur ce composite S1818/Al₂O₃, peut par la suite être libéré par dissolution de la résine. Les paramètres de dépôt du film Ni-Mn-Ga ont été optimisés pour minimiser les contraintes internes, afin d'acquiescer des films libres de compositions maîtrisées qui ne se craquent pas, et qui ne s'enroulent pas sur eux-mêmes lors de l'étape de libération.

La recherche des paramètres de traitement thermique post-dépôt, a abouti à l'obtention de films homogènes, cristallisés dans la phase austénite à température ambiante, et composés de grains polygonaux de taille micrométrique. Les analyses structurales ont révélé que ces films démontrent une texture de fibre, les plans (022) de l'austénite étant parallèles au plan du film, mais l'orientation des grains dans le plan du film étant aléatoire. Les transformations martensitique et inverse de ces films libres se déroulent sur de faibles intervalles de températures, comparables à ceux rapportés dans la littérature pour les monocristaux massifs.

L'observation de la morphologie de surface, lors des transformations martensitique et inverse, a révélé que de tels films constituent une surface à mémoire de forme totalement réversible. La surface du film est lisse dans la phase austénite haute température, tandis que le maclage dans la phase martensite basse température, conduit à l'apparition d'une importante rugosité. Cette analyse a démontré le potentiel des films Ni-Mn-Ga pour les systèmes micro-opto-électro-mécaniques.

Les caractérisations magnétiques ont indiqué que de tels films possèdent des propriétés comparables aux alliages massifs. A température ambiante, l'aimantation à saturation est en

effet de l'ordre de 50 emu.g^{-1} et la température de Curie est proche de 360K. Un modèle basé sur les propriétés magnétiques intrinsèques à chaque phase a été présenté. La fraction massique de martensite, pendant la transformation martensitique, peut être estimée en utilisant ce modèle.

L'absence d'effet RIM dans la série de films libres polycristallins à texture de fibre est attribuée à la contrainte de réarrangement, qui est sans doute bien trop grande comparée à la contrainte induite magnétiquement. Dans les matériaux polycristallins, les joints de grain tendent en effet à bloquer le mouvement des plans de macles, augmentant énormément la contrainte mécanique de réarrangement. Il est néanmoins possible d'obtenir de faibles effets RIM dans de telles structures, comme très récemment démontré dans des plaques massives polycristallines. L'obtention de l'effet RIM nécessite alors la réalisation de traitements mécaniques spécifiques, qui permettent d'abaisser la contrainte de réarrangement. Le fabricant *Instron*® propose des solutions pour réaliser des essais de traction sur des films libres. L'acquisition d'un tel équipement permettrait d'étudier et d'optimiser le comportement magnéto-mécanique de nos films libres à texture de fibre. Cette étude pourrait, pour la première fois, déboucher sur l'observation d'effets RIM dans des films libres polycristallins.

Un deuxième axe de recherche s'est concentré sur l'élaboration et l'étude de films Ni-Mn-Ga déposés épitaixialement. Là encore, un travail conséquent d'élaboration a dû être mené. Les paramètres de dépôt, qui permettent d'épitaxier la phase mère austénite des alliages Ni-Mn-Ga sur MgO (001), ont été recherchés. L'étude a montré que la croissance épitaixiale est essentiellement régie par le couple de paramètre vitesse de dépôt – température du substrat. Une température de 500°C, couplée à une vitesse de dépôt de 1 micromètre par heure permet de croître épitaixialement des films Ni-Mn-Ga, jusqu'à des épaisseurs de 2 micromètres.

La pulvérisation de l'alliage Ni-Mn-Ga sur un substrat chauffé à 500°C, conduit cependant à l'évaporation préférentielle du manganèse et du gallium pendant le dépôt. Une solution encore très peu utilisée pour les matériaux Ni-Mn-Ga a été étudiée puis appliquée durant cette thèse pour pallier ce problème. La copulvérisation d'une cible Ni-Mn-Ga ternaire et d'une cible de manganèse pur, a permis d'ajuster le rapport (e/a) de nos films, tout en conservant la croissance épitaixiale. De cette façon, des couches cristallisées dans l'état martensite à 300K ont été élaborées.

Bien que les facteurs (e/a) de notre série de films déposés épitaxialement conduisent à des alliages massifs cristallisés dans la structure martensitique NM, les caractérisations structurales ont révélé que l'austénite, la martensite 14M et la martensite NM coexistent dans tous les films de notre série. Les contraintes engendrées à l'interface film/substrat, par le désaccord cristallographique entre l'austénite et son substrat MgO (001), bloquent en effet la transformation martensitique, et, une fine couche d'austénite résiduelle est présente à l'interface. Il a été démontré dans ce travail que le rôle de la martensite 14M est l'accommodation sur la couche d'austénite interfaciale, la martensite NM se branchant ensuite sur la martensite 14M.

Cet état « gelé » de la transformation martensitique a permis de tester le concept des modulations d'adaptation de la martensite 14M. Les orientations de la martensite NM, déterminées expérimentalement par la mesure de figures de pôle, sont en accord avec les positions prédites à partir des théories WLR et modulations d'adaptation. Ce résultat corrobore pour la première fois la théorie des modulations d'adaptation des martensites en couches des alliages Ni-Mn-Ga, qui est encore très débattue aujourd'hui. Les martensites modulées des alliages Ni-Mn-Ga sont donc des phases métastables, qui permettent de contourner la transformation de la phase mère cubique à la phase martensite NM, qui est thermodynamiquement la plus stable. Ces phases d'adaptation sont composées de blocs de construction de la martensite NM, maclés à l'échelle nanoscopique avec une séquence d'empilement bien définie.

Le procédé de copulvérisation a permis d'augmenter la proportion de martensite 14M dans nos films Ni-Mn-Ga déposés épitaxialement, en abaissant les facteurs (e/a) par dopage au manganèse. Les caractérisations des microstructures ont mis en évidence que la taille des macro-domaines est grandement affectée par le procédé de copulvérisation. De plus, l'observation des microstructures et des figures de pôle, corrélée à l'utilisation de la théorie des modulations d'adaptation, a permis de démontrer que des variantes de martensite 14M dont l'axe b est perpendiculaire au plan du film se forment au niveau de la surface libre du film, pour relaxer les contraintes engendrées par le branchement des macro-domaines sur un substrat rigide. La proportion de ces variantes de 14M baisse en effet drastiquement lorsque la taille des macro-domaines augmente.

Les caractérisations magnétiques ont révélé que l'ordre chimique de la série de films déposés épitaxialement doit être amélioré. Un film épais de 2,3 micromètres, déposé avec les mêmes

paramètres qu'un échantillon plus fin présente néanmoins des propriétés ferromagnétiques plus intéressantes. Une indication d'effet RIM partiel a en effet été obtenue à 150K dans ce film. De plus, le champ d'activation obtenu dans nos films, de quelques centièmes de tesla, est nettement inférieur à ceux rapportés dans les matériaux massifs. Ce résultat relance fortement l'intérêt d'utiliser des films dans la réalisation d'actionneurs utilisant l'effet RIM. Deux voies permettraient l'amélioration des propriétés magnétiques. Une première perspective est de réaliser des recuits post-dépôts. Une seconde solution consiste à optimiser la vitesse de dépôt, afin de laisser plus de temps aux atomes pour s'ordonner correctement dans la maille cubique, pendant la croissance épitaxiale. Il semble néanmoins nécessaire d'exclure tous recuits post-dépôts, car ils conduisent très souvent à la formation de phases secondaires.

Une perspective intéressante pour libérer les films déposés épitaxialement sur MgO (001) serait d'utiliser une couche sacrificielle de chrome. Le chrome peut en effet être déposé épitaxialement sur le substrat MgO (001) par pulvérisation cathodique magnétron. Ce dernier peut par la suite transmettre sa texture biaxiale au film Ni-Mn-Ga, sans diffuser pendant le dépôt à haute température. La gravure chimique humide sélective permet alors d'obtenir des films libres Ni-Mn-Ga à texture biaxiale. L'étude et l'optimisation du comportement magnéto-mécanique de tels films permettraient alors de réaliser des micro-actionneurs utilisant l'effet RIM.

Enfin, les recherches pourraient se poursuivre en étudiant des films d'alliages à mémoire de forme magnétique autres que Ni-Mn-Ga. L'obtention de l'effet RIM dans les films Ni-Mn-Ga constitue en effet un vrai challenge technologique : le film doit être cristallisé dans une phase modulée qui est métastable, il doit posséder une texture biaxiale et doit pouvoir être libéré après sa croissance épitaxiale, qui engendre des contraintes internes. L'effet mémoire de forme métamagnétique, très récemment découvert dans un monocristal massif Ni-Mn-Co-In, ne nécessite ni texture biaxiale, ni structure particulière. A première vue, l'obtention de cet effet dans les films semble être bien plus aisée, puisqu'il suffirait d'obtenir des films libres polycristallins, dont la température de transformation A_S est proche de l'ambiante. De plus, ces matériaux montrent des propriétés très intéressantes pour les applications utilisant l'effet magnéto-calorique, grâce au changement d'état magnétique entre les phases austénite et martensite.

Bibliographie

Bibliographie

[Ahn et al., 2001] Ahn J.P., Cheng N., Lograsso T. et Krishnan K.M., *Magnetic properties, structure and shape-memory transitions in Ni-Mn-Ga thin films grown by ion-beam sputtering*, IEEE Transactions on Magnetics **37** (2001) 2141

[Albertini et al., 2002] Albertini F., Pareti L., Paoluzi A., Morellon L., Algarabel P.A., Ibarra M.R. et Righi L., *Composition and temperature dependence of the magnetocrystalline anisotropy in $Ni_{2+x}Mn_{1+y}Ga_{1+z}$ ($x + y + z = 0$) Heusler alloys*, Applied Physics Letters **81** (2002) 4032

[Auernhammer et al., 2008] Auernhammer D., Schmitt M., Ohtsuka M. et Kohl M., *NiMnGa nanostructures produced by electron beam lithography and Ar-ion etching*, The European Physical Journal - Special Topics **158** (2008) 249

[Backen et al., 2009] Backen A., Niemann R., Kaufmann S., Bushbeck J., Schultz L. et Fähler S., *The effect of post annealing on structure, microstructure and magnetic properties of thin Ni-Mn-Ga films*, ESOMAT **2009** (2009) 04002

[Backen et al., 2010] Backen A., Yeduru S.R., Kohl M., Baunack S., Diestel A., Holzapfel B., Schultz L. et Fähler S., *Comparing properties of substrate-constrained and freestanding epitaxial Ni-Mn-Ga films*, Acta materiala **58** (2010) 3415

[Bernard et al., 2007] Bernard F., Rousselot C., Hirsinger L. et Delobelle P., *Characterization of ferromagnetic shape-memory alloy Ni_2MnGa deposited by RF magnetron sputtering*, Plasma Processes and Polymers **4** (2007) S846

[Bernard et al., 2008] Bernard F., Delobelle P., Hirsinger L. et Rousselot C., *Structural and mechanical characterizations of Ni-Mn-Ga thin films deposited by R.F. sputtering and heat-treated*, Materials Science Forum **583** (2008) 213

[Bernard et al., 2009] Bernard F., Delobelle P., Rousselot C. et Hirsinger L., *Microstructural, mechanical and magnetic properties of shape memory alloy $Ni_{55}Mn_{23}Ga_{22}$ thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering*, Thin Solid Films **518** (2009) 399

[Besseghini et al., 2008] Besseghini S., Gambardella A., Chernenko V.A., Hagler M., Pohl C., Müllner P., Ohtsuka M. et Doyle S., *Transformation behavior of Ni-Mn-Ga/Si(100) thin film composites with different film thicknesses*, The European Physical Journal Special Topics **158** (2008) 179

[Boller, 2001] Boller C., *Composites for Sensors and Actuators*, dans Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2001) 1376

[Bourgault et al., 2010] Bourgault D., Tillier J., Courtois P., Maillard D. et Chaud X., Large inverse magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ single crystal above 300 K, Applied Physics Letters **96** (2010) 132501

[Broll, 1996] Broll N., *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*, Techniques de l'Ingénieur **P1080** (1996)

[Brown et al., 2002] Brown P.J., Crangle J., Kanomata T., Matsumoto M., Neumann K.-U., Ouladdiaf B. et Ziebeck K.R.A., *The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni_2MnGa* , Journal of Physics: Condensed Matter **14** (2002) 10159

[Buehler et al., 1963] Buehler W.J., Gilfrich J.V. et Wiley R.C., *Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition NiTi*, Journal of Applied Physics **34** (1963) 1475

[Chang et Read, 1951] Chang, L.C. et Read T.A., Transactions of the AIME **189** (1951) 47

[Cherechukin et al., 2003] Cherechukin A.A., Khovailo V.V., Kuposov R.V., Krasnoperov E.P., Takagi T. et Tani J., *Training of the Ni-Mn-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloys due cycling in high magnetic field*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **258–259** (2003) 523

[Chernenko, 1999] Chernenko V.A., Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys, Scripta Materialia **40** (1999) 523

[Chernenko et al., 1995] Chernenko V.A., Cesari E., Kokorin V.V. et Vitenko I.N., *The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system*, Scripta Metallurgica et Materialia **33** (1995) 1239

[Chernenko et al., 1998] Chernenko V.A., Kokorin V.V., Babii O.M. et Zasimchuk I.K., *Phase diagrams in the Ni-Mn-Ga system under compression*, *Intermetallics* **6** (1998) 29

[Chernenko et al., 2003] Chernenko V.A., L'Vov V., Pons J. et Cesari E., *Superelasticity in high-temperature Ni-Mn-Ga alloys*, *Journal of Applied Physics* **93** (2003) 2394

[Chernenko et al., 2004] Chernenko V.A., L'vov V.A., Müllner P., Kostorz G. et Takagi T., *Magnetic-field-induced superelasticity of ferromagnetic thermoelastic martensites: Experiment and modeling*, *Physical Review B* **69** (2004) 134410

[Chernenko et al., 2005a] Chernenko V.A., Ohtsuka M., Kohl M., Khovailo V.V. et Takagi T., *Transformation behavior of Ni-Mn-Ga thin films*, *Smart Materials & Structures* **14** (2005) S245

[Chernenko et al., 2005b] Chernenko V. A., Anton R.L., Kohl M., Ohtsuka M., Orue I. et Barandiaran J.M., *Magnetic domains in Ni-Mn-Ga martensitic thin films*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17** (2005) 5215

[Chernenko et al., 2006] Chernenko V.A., Kohl M., Doyle S., Müllner P. et Ohtsuka M., *Texture and transformation characteristics of Ni-Mn-Ga films deposited on alumina*, *Scripta Materialia* **54** (2006) 1287

[Chernenko et al., 2008] Chernenko V.A., Besseghini S., Hagler M., Müllner P., Ohtsuka M. et Stortiero F., *Properties of sputter-deposited Ni-Mn-Ga thin films*, *Materials Science and Engineering A* **481-482** (2008) 271

[Christian, 1965] Christian J.W., *The theory of transformations in Metals and Alloys*, dans *International series of monographs on metals physics and physical metallurgy 7*, Pergamon Press, Oxford (1965)

[Chu et al, 2001] Chu S.-Y., Gallagher R., De Graef M. et McHenry M.E., *Structural and magnetic phase transitions in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape-memory crystals*, *IEEE Transactions on magnetics* **37** (2001) 2666

[Clark, 1980] Clark A.E., *Magnetostrictive rare earth-Fe₂ compounds*, dans *Handbook on the properties of giant magnetostrictive materials* **27** (1980) 531

[Clark, 1992] Clark A.E., Wun-Fogle M., Restorff J.B. et Lindberg J.F., *Magnetomechanical properties of single crystal Tb_xDy_{1-x} under compressive stress*, IEEE Transactions on Magnetics **28** (1992) 3156

[Clark et al., 2003] Clark A.E., Hathaway K.B., Wun-Fogle M., Restorff J.B., Lograsso T.A., Keppens W.M., Petculescu G. et Taylor R.A., *Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe-Ga alloys*, Journal of Applied Physics **93** (2003) 8621

[Combes, 2009] Combes J., *Etude de l'adhésion d'ostéoblastes sur substituts apatitiques par microscopie à force atomique*, Thèse de l'Ecole Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2009)

[Dai et al., 2004] Dai L., Cullen J. et Wuttig M.R., *Intermartensitic transformation in a NiMnGa alloy*, Journal of Applied Physics **95** (2004) 6957

[Devillers, 2008] Devillers T., *Etude des propriétés physiques des phases de $Ge_{1-x}Mn_x$ ferromagnétiques pour l'électronique de spin*, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Institut Nanosciences et Technologies, CEA Grenoble (2008)

[Dong et al., 2000] Dong J.W., Chen L.C., Xie J.Q., Müller T.A.R., Carr D.M., Palmström C.J., McKernan S., Pan Q. et James R.D., *Epitaxial growth of ferromagnetic Ni_2MnGa on GaAs(001) using NiGa interlayers*, Journal of Applied Physics **88** (2000) 7357

[Dong et al., 2004] Dong J.W., Xie J.Q., Lu J., Adelman C., Palmström C.J., Cui J., Pan Q., Shield T.W., James R.D. et McKernan S., *Shape memory and ferromagnetic shape memory effects in single-crystal Ni_2MnGa thin films*, Journal of Applied Physics **95** (2004) 2593

[Dubowik et al., 2004] Dubowik J., Kudryavtsev Y.V. et Lee Y.P., *Ferromagnetic resonance observation of martensitic phase transformation in Ni_2MnGa films*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272-276** (2004) 1178

[Duerig, 1990] Duerig T.W., *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys* (1990)

[Dumas-Bouchiat, 2005] Dumas-Bouchiat F., *Agrégats nanométriques métalliques : mise au point et optimisation d'un générateur par ablation laser ; élaboration et caractérisation*

d'empilements d'agrégats et de composites nanostructurés, Thèse de l'Université de Limoges, Faculté des Sciences et Techniques (2005)

[Enkovaara et al., 2003] Enkovaara J., Heczko O., Ayuela A. et Nieminen R.M., *Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni₂MnGa*, Physical Review B **67** (2003) 212405

[Enkovaara et al., 2004] Enkovaara J., Ayuela A., Zayak A.T., Entel P., Nordström L., Dube M., Jalkanen J., Impola J. et Nieminen R.M., *Magnetically driven shape memory alloys*, Materials Science and Engineering A **378** (2004) 52

[Entel et al., 2006] Entel P., Buchelnikov V.D., Khovailo V.V., Zayak A.T., Adeagbo W.A., Grüner M.E., Herper H.C. et Wassermann E.F., *Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys*, Journal of physics D: Applied Physics **39** (2006) 865

[Fähler et al., 2008] Fähler S., Heczko O., Thomas M., Niemann R., Buschbeck J. et Schultz L., *Recent Progress Towards Active Epitaxial Ni-Mn-Ga Magnetic Shape Memory Films*, Proceedings of Actuator **2008** (2008) 754

[Fähler et Müllner, 2009] Fähler S. et Müllner P., *Magnetic shape memory alloys – From fundamentals toward applications*, Tutorial of 2009 MRS Fall Meeting, Symposium G (2009)

[Friend, 2001] Friend C., *Shape memory alloys*, dans Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2001) 8445

[Ge, 2007] Ge Y., *The crystal and magnetic microstructure of Ni-Mn-Ga alloys*, Thèse de Helsinki University of Technology, Department of Materials Science and Engineering (2007)

[Ge et al., 2003] Ge Y., Söderberg O., Lanska N., Sozinov A., Ullakko K. et Lindroos V.K., *Crystal structure of three Ni-Mn-Ga alloys in powder and bulk materials*, Journal de Physique IV **112** (2003) 921

[Girard et al., 2008] Girard G., Béchu S., Caillault N., Carbone L., Ortega L. et Fruchart D., *Bulk and thin films of magnetic shape memory Ni–Mn–Ga alloys deposited by multi-dipolar plasma-assisted sputtering*, Journal of Alloys and Compounds **465** (2008) 35

[Golub et al., 2004] Golub V.O., Vovk A.Y., Malkinski L., O'Connor C.J., Wang Z.J. et Tang J.K., *Anomalous magnetoresistance in NiMnGa thin films*, Journal of Applied Physics **96** (2004) 3865

[González-Comas et al., 1999] González-Comas A., Obradó E., Mañosa L., Planes A., Chernenko V.A., Hattink B.J. et Labarta A., *Premartensitic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni₂MnGa*, Physical Review B **60** (1999) 7085

[Guénin, 1996] Guénin G., *Alliages à mémoire de forme*, Techniques de l'Ingénieur **M530** (1996)

[Guruswamy et al., 2000] Guruswamy S., Srisukhumbowornchai N., Clark A.E., Restorff J.B. et Wun-Fogle M., *Strong, ductile, and low-field magnetostrictive alloys based on Fe-Ga*, Scripta materiala **43** (2000) 239

[Hakola et al., 2004] Hakola, A., Heczko O., Jaakkola A., Kajava T. et Ullakko K., *Ni-Mn-Ga films on Si, GaAs and Ni-Mn-Ga single crystals by pulsed laser deposition*, Applied Surface Science **238** (2004) 155

[Hakola et al., 2007] Hakola A., Heczko O., Jaatinen A., Kekkonen V. et Kajava T., *Substrate-free structures of iron-doped Ni-Mn-Ga thin films prepared by pulsed laser deposition*, Journal of Physics: Conference Series **59** (2007) 122

[Heczko, 2005] Heczko O., *Magnetic shape memory effect and magnetization reversal*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **290** (2005) 787

[Heczko et al., 2002] Heczko O., Straka L., Lanska N., Ullakko K. et Enkovaara J., *Temperature dependence of magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga alloys exhibiting giant field-induced strain*, Journal of Applied Physics **91** (2002) 8228

[Heczko et al., 2003] Heczko O., Straka L. et Ullakko K., *Relation between structure, magnetization process and magnetic shape memory effect of various martensites occurring in Ni-Mn-Ga alloys*, Journal de Physique IV **112** (2003) 959

[Heczko et al., 2009] Heczko O., Thomas M., Niemann R., Schultz L. et Fähler S., *Magnetically induced martensite transition in freestanding epitaxial Ni–Mn–Ga films*, Applied Physics Letters **94** (2009) 152513

[Heczko et Straka, 2004a] Heczko O. et Straka L., *Compositional dependence of structure, magnetization and magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272–276** (2004) 2045

[Heczko et Straka, 2004b] Heczko O. et Straka L., *Magnetic properties of stress-induced martensite and martensitic transformation in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy*, Materials Science and Engineering A **378** (2004) 564

[Henry et al., 2002] Henry C.P., Bono D., Feuchtwanger J., Allen S.M. et O’Handley R.C., *AC field-induced actuation of single crystal Ni-Mn-Ga*, Journal of Applied Physics **91** (2002) 7810

[Henry et al., 2003] Henry C.P., Bono D., Feuchtwanger J., Allen S.M., O’Handley R.C., Dorn H., Rule J. et Yoshikawa S., *Ni-Mn-Ga AC engineering properties*, Journal de Physique IV **112** (2004) 997

[Heresanu, 2003] Heresanu V., *Electrodéposition sous champ magnétique de zinc et de fer. Propriétés magnétiques des arborescences de fer*, Thèse de l’Université Joseph Fourier, Institut NÉEL (2003)

[Inoue et al., 1994] Inoue T., Morito S., Murakami Y., Oda K. et Otsuka K., *New martensite structures and composition dependence of martensitic transformations in $Ni_{50}Al_xMn_{50-x}$ alloys*, Materials Letters **19** (1994) 33

[Inoue et al., 2000] Inoue K., Enami K., Yamaguchi Y., Ohoyama K., Morii Y. et Matsuoka Y., *Magnetic-field-induced martensitic transformation in Ni_2MnGa -based alloys*, Journal of the Physical Society of Japan **69** (2000) 3485

[Isokawa et al., 2001] Isokawa S., Suzuki M., Ohtsuka M., Matsumoto M. et Itagaki K., *Shape Memory Effect of Sputtered Ni-rich Ni_2MnGa Alloy Films Aged in Constraint Condition*, Materials Transactions JIM **42** (2001) 1886

[Jakob et al., 2007] Jakob G., Eichhorn T., Kallmayer M. et Elmers H.J., *Correlation of electronic structure and martensitic transition in epitaxial Ni₂MnGa films*, Physical Review B **76** (2007) 174407

[Jakob et Elmers, 2007] Jakob G. et Elmers H.J., *Epitaxial films of the magnetic shape memory material Ni₂MnGa*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310** (2007) 2779

[James et Wuttig, 1998] James R.D. et Wuttig M., *Magnetostriction of martensite*, Philosophical Magazine A **77** (1998) 1273

[Jenkins et al., 2008] Jenkins C.A., Ramesh R., Huth M., Eichhorn T., Pörsch P., Elmers H.J. et Jakob G., *Growth and magnetic control of twinning structure in thin films of Heusler shape memory compound Ni₂MnGa*, Applied Physics Letters **93** (2008) 234101

[Jiang et al., 2004] Jiang C., Muhammad Y., Deng L., Wu W. et Xu H., *Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich NiMnGa alloys*, Acta Materialia **52** (2004) 2779

[Jin et al., 2002] Jin X., Marioni M., Bono D., Allen S.M., O'Handley R.C. et Hsu T.Y., *Empirical mapping of Ni-Mn-Ga properties with composition and valence electron concentration*, Journal of Applied Physics **91** (2002) 8222

[Kainuma et al., 2006] Kainuma R., Imano Y., Ito W., Sutou Y., Morito H., Okamoto S., Kitakami O., Oikawa K., Fujita A., Kanomata T. et Ishida K., *Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation*, Nature **439** (2006) 957

[Kakeshita et al., 2000] Kakeshita T., Takeuchi T., Fukuda T., Tsujiguchi M., Saburi T., Oshima R. et Muto S., *Giant magnetostriction in an ordered Fe₃Pt single crystal exhibiting a martensitic transformation*, Applied Physics Letters **77** (2000) 1502

[Kanomata et al., 1987] Kanomata T., Shirakawa K. et Kaneko T., *Effect of hydrostatic pressure on the Curie temperature of the Heusler alloys Ni₂MnZ (Z = Al, Ga, In, Sn and Sb)*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **65** (1987) 76

[Kaufmann et al., 2010] Kaufmann S., Rößler U.K., Heczko O., Wuttig M., Buschbeck J., Schultz L. et Fähler S., *Adaptive modulations of martensites*, Physical Review Letters **104** (2010) 145702

[Khachaturyan et al., 1991] Khachaturyan A.G., Shapiro S.M. et Semenovskaya S., *Adaptive phase formation in martensitic transformation*, Physical Review B **43** (1991) 10832

[Khelifaoui et al., 2008] Khelifaoui F., Kohl M., Buschbeck J., Heczko O., Fähler S. et Schultz L., *A fabrication technology for epitaxial Ni-Mn-Ga microactuators*, The European Physical Journal Special Topics **158** (2008) 167

[Khovailo et al., 2004] Khovailo V.V., Oikawa K., Wedel C., Takagi T., Abe T. et Sugiyama K., *Influence of intermartensitic transitions on transport properties of Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga alloy*, Journal of Physics: Condensed Matter **16** (2004) 1951

[Kohl et al., 2004] Kohl M., Brugger D., Ohtsuka M. et Takagi T., *A novel actuation mechanism on the basis of ferromagnetic SMA thin films*, Sensors and Actuators A **114** (2004) 445

[Kohl et al., 2010] Kohl M., Srinivasa Reddy Y., Khelifaoui F., Krevet B., Backen A., Fähler S., Eichhorn T., Jakob G. et Mecklenburg A., *Recent Progress in FSMA Microactuator Developments*, Materials Science Forum **635** (2010) 145

[Koho et al., 2003] Koho K., Vimpari J., Straka L., Lanska N., Söderberg O., Heczko O., Ullakko K. et Lindroos V.K., *Behaviour of Ni-Mn-Ga alloys under mechanical stress*, Journal de Physique IV **112** (2003) 943

[Koike et al., 2007] Koike K., Ohtsuka M., Honda Y., Katsuyama H., Matsumoto M., Itagaki K., Adachi Y. et Morita H., *Magnetoresistance of Ni-Mn-Ga-Fe ferromagnetic shape memory films*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310** (2007) 996

[Kokorin et al., 1989] Kokorin V.V., Osipenko I.A. et Shirina T.V., *Phase transitions in alloys Ni₂MnGa_xIn_{1-x}*, Physics of Metals and Metallography (Russia) **67** (1989) 173

[Kokorin et al., 1992] Kokorin V.V., Martynov V.V. et Chernenko V.A., *Stress-induced martensitic transformations in nickel manganese gallium (Ni₂MnGa)*, Scripta metallurgica et materialia **26** (1992) 175

[Krulevitch et al., 1996] Krulevitch P., Lee A.P., Ramsey P.B., Trevino J.C., Hamilton J. et Northrup M.A., *Thin film shape memory alloy microactuators*, Journal of Microelectromechanical Systems **5** (1996) 270

[Kumagai et al., 2004] Kumagai A., Fujita A., Fukamichi K., Oikawa K., Kainuma R. et Ishida K., *Magnetocrystalline anisotropy and magnetostriction in ordered and disordered Fe-Ga single crystals*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272–276** (2004) 2060

[Lai et al., 2007] Lai Y.W., Scheerbaum N., Hinz D., Gutfleisch O., Schäfer R., Schultz L. et McCord J., *Absence of magnetic domain wall motion during magnetic field induced twin boundary motion in bulk magnetic shape memory alloys*, Applied Physics Letters **90** (2007) 192504

[Lanska et al., 2004] Lanska N., Söderberg O., Sozinov A., Ge Y., Ullakko K. et Lindroos V.K., *Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys*, Journal of Applied Physics **95** (2004) 8074

[Li et al., 2008] Li F., Xu Z., Wei X., Yao X. et Jin L., *Domain switching contribution to piezoelectric response in BaTiO₃ single crystals*, Applied Physics Letters **93** (2008) 192904

[Likhachev et Ullakko, 2000] Likhachev A.A. et Ullakko K., *Magnetic field-controlled twin boundaries motion and giant magneto-mechanical effects in Ni-Mn-Ga shape memory alloy*, Physics Letters A **275** (2000) 142

[Likhachev et al., 2004] Likhachev A.A., Sozinov A. et Ullakko K., *Different modeling concepts of magnetic shape memory and their comparison with some experimental results obtained in Ni-Mn-Ga*, Materials Science and Engineering A **378** (2004) 513

[Liu et al., 2002] Liu Z.H., Zhang M., Wang W.Q., Wang W.H., Chen J.L., Wu G.H., Meng F.B., Liu H.Y., Liu B.D., Qu J.P. et Li Y.X., *Magnetic properties and martensitic transformation in quaternary Heusler alloy of NiMnFeGa*, Journal of Applied Physics **92** (2002) 5006

[Liu et al., 2006] Liu C., Cai W., An X., Gao L.X., Gao Z.Y. et Zhao L.C., *Preparation and characterization of Ni–Mn–Ga high temperature shape memory alloy thin films using rf magnetron sputtering method*, Materials Science and Engineering A **438–440** (2006) 986

[Liu et al., 2008] Liu C., Gao Z.Y., An X., Wang H.B., Gao L.X. et Cai W., *Surface characteristics and nanoindentation study of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory sputtered thin films*, Applied Surface Science **254** (2008) 2861

[Liu et al., 2010] Liu C., Mu H.W., Gao L.X., Ma W.J., An X., Gao Z.Y., Cai W., *Growth of Ni–Mn–Ga high-temperature shape memory alloy thin films by magnetron sputtering technique*, Applied Surface Science **256** (2010) 6655

[Lu et al., 2003] Lu X., Chen X.Q., Qiu L.X. et Qin Z.X., *Martensitic transformation in Ni-Mn-Ga (C,Si,Ge) Heusler alloys*, Journal de Physique IV **112** (2003) 917

[Ma et al., 2007] Ma Y., Jiang C., Li Y., Xu H., Wang C. et Liu X., *Study of Ni_{50+x}Mn₂₅Ga_{25-x} (x = 2-11) as high-temperature shape-memory alloys*, Acta materialia **55** (2007) 1533

[Manasterski, 2005] Manasterski C., *La pulvérisation cathodique industrielle*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2005)

[Mañosa et al., 1999] Mañosa L., González-Comas A., Obradó E. et Planes A., *Premartensitic phase transformation in the Ni₂MnGa shape memory alloy*, Materials Science and Engineering A **273–275** (1999) 329

[Marcos et al., 2003] Marcos J., Mañosa L., Planes A., Casanova F., Batlle X. et Labarta A., *Multiscale origin of the magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga shape-memory alloys*, Physical Review B **68** (2003) 094401

[Marioni et al., 2003] Marioni M.A., O’Handley R.C. et Allen S.M., *Pulsed magnetic field-induced actuation of Ni-Mn- Ga single crystals*, Applied Physics Letters **83** (2003) 3966

[Martynov et Kokorin, 1992] Martynov V.V. et Kokorin V.V., *The crystal structure of thermally- and stress-induced martensites in Ni₂MnGa single crystals*, Journal de Physique III **2** (1992) 739

[Morito et al., 2002] Morito H., Fujita A., Fukamichi K., Kainuma R., Ishida K. et Oikawa K., *Magnetocrystalline anisotropy in single-crystal Co–Ni–Al ferromagnetic shape-memory alloy*, Applied Physics Letters **81** (2002) 1657

[Moya et al., 2006] Moya X., Mañosa L., Planes A., Krenke T., Acet M. et Wassermann E.F., *Martensitic transition and magnetic properties in Ni–Mn–X alloys*, Materials Science and Engineering A **438-440** (2006) 911

[Muralt, 2001] Muralt P., *Stress Coupled Phenomena: Piezoelectric Effect*, dans Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2001) 8894

[Murray et al., 2000] Murray S.J., Marioni M.A., Kukla A.M., Robinson J., O’Handley R.C. et Allen S.M., *Large field induced strain in single crystalline Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy*, Journal of Applied Physics **87** (2000) 5774

[Neurgaonkar, 2001] Neurgaonkar R.R., *Single Crystal Processes*, dans Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2001) 8629

[Noda et al., 1990] Noda Y., Shapiro S.M., Shirane G., Yamada Y. et Tanner L.E., *Martensitic transformation of a nickel-aluminum alloy. I. Experimental results and approximate structure of the seven layered phase*, Physical Review B **42** (1990) 10397

[O’Handley et Allen, 2001] O’Handley R.C. et Allen S.M., *Shape memory alloys, magnetically activated ferromagnetic shape-memory materials*, dans Encyclopedia of Smart Materials (2001) 936

[Ohtsuka et Itagaki, 2000] Ohtsuka M. et Itagaki K., *Effect of heat treatment on properties of Ni-Mn-Ga films prepared by a sputtering method*, International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics **12** (2000) 49

[Oikawa et al., 2001a] Oikawa K., Ota T., Gejima F., Ohmori T., Kainuma R. et Ishida K., *Phase Equilibria and Phase Transformations in New B₂-type Ferromagnetic Shape Memory Alloys of Co-Ni-Ga and Co-Ni-Al Systems*, Materials Transactions **42** (2001) 2472

[Oikawa et al., 2001b] Oikawa K., Wulff L., Iijima T., Gejima F., Ohmori T., Fujita A., Fukamichi K., Kainuma R. et Ishida K., *Promising ferromagnetic Ni–Co–Al shape memory alloy system*, Applied Physics Letters **79** (2001) 3290

[Ooiwa et al., 1992] Ooiwa K., Endo K. et Shinogi A., *A structural phase transition and magnetic properties in a Heusler Ni₂MnGa*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **104–107** (1992) 2011

[Otsuka et Ren, 1999] Otsuka K. et Ren X., *Recent developments in the research of shape memory alloys*, Intermetallics **7** (1999) 511

[Otsuka et Wayman, 1998] Otsuka K. et Wayman C.M., *Shape memory materials*, Cambridge University Press (1998)

[Paqueton et Ruste, 2006] Paqueton H. et Ruste J., *Microscopie électronique à balayage : Principe et équipement*, Technique de l'Ingénieur **P865v2** (2006)

[Park et Shrout, 1997] Park S.-E. et Shrout T.R., *Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals*, Journal of Applied Physics **82** (1997) 1804

[Pasquale, 2003] Pasquale M., *Mechanical sensors and actuators*, Sensors and Actuators A: Physical **106** (2003) 142

[Perry et Billard, 2005] Perry F. et Billard A., *Pulvérisation cathodique magnétron*, Techniques de l'Ingénieur **M1654** (2005)

[Peuzin, 2001] Peuzin J.C., *Magnetostrictive materials*, dans Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2001) 5101

[Pons et al., 2000] Pons J., Chernenko V.A., Santamarta R. et Cesari E., *Crystal structure of martensitic phases in Ni–Mn–Ga shape memory alloys*, Acta materiala **48** (2000) 3027

[Pons et al., 2006] Pons J., Santamarta R., Chernenko V.A. et Cesari E., *Structure of the layered martensitic phases of Ni–Mn–Ga alloys*, Materials Science and Engineering A **438–440** (2006) 931

[Pötschke et al., 2010] Pötschke M., Weiss S., Gaitzsch U., Cong D., Hürrieh C., Roth S. et Schultz L., *Magnetically resettable 0.16% free strain in polycrystalline Ni–Mn–Ga plates*, Scripta Materialia **63** (2010) 383

[Quandt, 2001a] Quandt E., *Actuator Materials for Small-scale Devices*, dans Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2001) 35

[Quandt, 2001b] Quandt E., *Thin films: giant magnetostrictive*, dans Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2001) 1

[Quandt et Claeysen, 2000] Quandt E. et Claeysen F., *Magnetostrictive materials and actuators (review)*, dans Proceedings of ACTUATOR 2000 (2000) 100

[Richard et al., 2007] Richard M.L., Feuchtwanger J., Allen S.M., O'Handley R.C., Lazpita P., Barandlaran J.M., Gutierrez J., Ouladdiaf B., Mondelli C., Lograsso T. et Schlagel D., *Chemical order in off-stoichiometric Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape-memory alloys studied with neutron diffraction*, Philosophical magazine **87** (2007) 3437

[Rumpf et al., 2006] Rumpf H., Craciunescu C.M., Modrow H., Olimov K., Quandt E. et Wuttig M., *Successive occurrence of ferromagnetic and shape memory properties during crystallization of NiMnGa freestanding films*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **302** (2006) 421

[Sakamoto et al., 2003] Sakamoto T., Fukuda T., Kakeshita T., Takeuchi T. et Kishio K., *Magnetic field-induced strain in iron-based ferromagnetic shape memory alloys*, Journal of Applied Physics **93** (2003) 8647

[Söderberg, 2004] Söderberg O., *Novel Ni-Mn-Ga alloys and their magnetic shape memory behaviour*, Thèse de Helsinki University of Technology, Laboratory of Physical Metallurgy and Materials Science (2004)

[Söderberg et al., 2004] Söderberg O., Straka L., Novak V., Heczko O., Hannula S.-P. et Lindroos V.K., *Tensile / compressive behaviour of non-layered tetragonal Ni_{52.8}Mn_{25.7}Ga_{21.5} alloy*, Materials Science and Engineering A **386** (2004) 27

[Söderberg et al., 2005] Söderberg O., Ge Y., Sozinov A., Hannula S.-P. et V.K. Lindroos, *Recent breakthrough development of the magnetic shape memory effect in Ni–Mn–Ga alloys*, Smart Materials and Structures **14** (2005) S223

[Söderberg et al., 2006] Söderberg O., Sozinov A., Ge Y., Hannula S.-P. et Lindroos V.K., *Giant Magnetostrictive Materials*, dans Handbook of Magnetic Materials **16** (2006) 1

[Söderberg et al., 2010] Söderberg O., Aaltio I., Ge Y., Soroka A., Niemi R., Liu X. et Hannula S.-P., *Recent development of the magnetic shape memory materials research in Finland*, dans Magnetic Shape Memory Alloys, Material Research Society Proceedings 1200E, Warrendale, PA, (2010) G03-03

[Soolshenko et al., 2003] Soolshenko V., Lanska N. et Ullakko K., *Structure and twinning stress of martensites in non stoichiometric Ni₂MnGa single crystal*, Journal de Physique IV **112** (2003) 947

[Sozinov et al., 2001] Sozinov A., Likhachev A.A. et Ullakko K., *Magnetic and magnetomechanical properties of Ni-Mn-Ga alloys with easy axis and easy plane of magnetization*, Proceedings of SPIE **4333** (2001) 189

[Sozinov et al., 2002] Sozinov A., Likhachev A.A., Lanska N. et Ullakko K., *Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase*, Applied Physics Letters **80** (2002) 1746

[Sozinov et al., 2003] Sozinov A., Likhachev A.A., Lanska N., Ullakko K. et Lindroos V.K., *10% magnetic-field induced strain in Ni-Mn-Ga seven-layered martensite*, Journal de Physique IV **112** (2003) 955

[Sozinov et al., 2004] Sozinov A., Likhachev A.A., Lanska N., Söderberg O., Koho K., Ullakko K. et Lindroos V.K., *Stress-induced variant rearrangement in Ni-Mn-Ga single crystals with non layered tetragonal martensitic structure*, Journal de Physique IV **115** (2004) 121

[Straka et al., 2002] Straka L., Heczko O. et Lanska N., *Magnetic properties of various martensitic phases in Ni-Mn-Ga alloy*, IEEE Transactions on Magnetics **3** (2002) 2835

[Straka et al., 2004] Straka L., Heczko O. et Ullakko K., *Investigation of magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga seven layered orthorhombic martensite*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272–276** (2004) 2049

[Straka et Heczko, 2003] Straka L. et Heczko O., *Magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga martensites*, Journal of Applied Physics **93** (2003) 8636

[Sutou et al., 2004] Sutou Y., Imano Y., Koeda N., Omori T., Kainuma R., Ishida K. et Oikawa K., *Magnetic and martensitic transformations of NiMnX(X=In,Sn,Sb) ferromagnetic shape memory alloys*, Applied Physics Letters **85** (2004) 4358

[Suzuki et al., 2002] Suzuki M., Ohtsuka M., Matsumoto M., Murakami Y., Shindo D. et Itagaki K., *Effect of aging time on shape memory properties of sputtered Ni-rich Ni₂MnGa alloy films*, Materials transactions JIM **43** (2002) 861

[Takeuchi et al., 2003] Takeuchi I., Famodu O.O., Read J.C., Aronova M.A., Chang K.-S., Craciunescu C., Lofland S.E., Wuttig M., Wellstood F.C., Knauss L. et Orozco A., *Identification of novel compositions of ferromagnetic shape-memory alloys using composition spreads*, Nature Materials **2** (2003) 180

[Tello et al., 2002] Tello P.G., Castano F.J., O’Handley R.C., Allen S.M., Esteve M., Castano F., Labarta A. et Batlle X., *Ni-Mn-Ga thin films produced by pulsed laser deposition*, Journal of Applied Physics **91** (2002) 8234

[Thomas et al., 2008] Thomas M., Heczko O., Buschbeck J., Rößler U.K., McCord J., Scheerbaum N., Schultz L. et Fähler S., *Magnetically induced reorientation of martensite variants in constrained epitaxial Ni–Mn–Ga films grown on MgO(001)*, New Journal of Physics **10** (2008) 023040

[Thomas et al., 2009] Thomas M., Heczko O., Buschbeck J., Lai Y.W., McCord J., Kaufmann S., Schultz L. et Fähler S., *Stray-Field-Induced Actuation of Free-Standing Magnetic Shape-Memory Films*, Advanced Materials **21** (2009) 3708

[Tickle et James, 1999] Tickle R. et James R.D., *Magnetic and magnetomechanical properties of Ni₂MnGa*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **195** (1999) 627

[Tillier et al., 2010a] Tillier J., Einig A., Bourgault D., Odier P., Ortega L., Pairis S., Porcar L., Chaumeton P., Caillault N. et Carbone L., *Ni-Mn-Ga films in the austenite and the martensite structures at room temperature: Uniaxial texturation and epitaxial growth*, dans *Magnetic Shape Memory Alloys*, Material Research Society Proceedings 1200E, Warrendale, PA, (2010) G08-03

[Tillier et al., 2010b] Tillier J., Bourgault D., Barbara B., Pairis S., Porcar L., Chometon P., Dufeu D., Caillault N. et Carbone L., *Fabrication and characterization of a Ni-Mn-Ga uniaxially textured freestanding film deposited by DC magnetron sputtering*, *Journal of Alloys and Compounds* **489** (2010) 509

[Tillier et al., 2011] Tillier J., Bourgault D., Odier P., Ortega L., Pairis S., Fruchart O., Caillault N. et Carbone L., *Tuning macro-twinned domain sizes and the b-variants content of the adaptive 14-modulated martensite in epitaxial Ni-Mn-Ga films by co-sputtering*, *Acta Materialia* **59** (2011) 75

[Tsuchiya et al., 2004] Tsuchiya K., Tsutsumi A., Ohtsuka H. et Umemoto M., *Modification of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy by addition of rare earth elements*, *Materials Science and Engineering A* **378** (2004) 370

[Ullakko et al., 1996] Ullakko K., Huang J.K., Kantner C., O'Handley R.C., et Kokorin V.V., *Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals*, *Applied Physics Letters* **69** (1996) 1966

[Villaume et al., 2008] Villaume A., Antonevici A., Bourgault D., Leggeri J.P., Porcar L. et Villard C., *Magneto-optical setup for in situ strain and transport measurements on superconductors*, *Review of Scientific Instruments* **79** (2008) 023904

[Wada et al., 2003] Wada T., Liang Y., Kato H., Tagawa T., Taya M. et Mori T., *Structural change and straining in Fe-Pd polycrystals by magnetic field*, *Materials Science and Engineering A* **361** (2003) 75

[Wang et al., 2001] Wang W.H., Wu G.H., Chen J.L., Gao S.X., Zhan W.S., Wen G.H. et Zhang X.X., *Intermartensitic transformation and magnetic-field-induced strain in Ni₅₂Mn_{24.5}Ga_{23.5} single crystals*, *Applied Physics Letters* **79** (2001) 1148

[Webster et al., 1984] Webster P.J., Ziebeck K.R.A., Town S.L. et Peak M.S., *Magnetic Order and Phase-Transformation in Ni₂MnGa*, Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties **49** (1984) 295

[Wechsler et al., 1956] Wechsler M.S., Lieberman D.S. et Read T.A., Transactions of the AIME **197** (1953) 1503

[Wilson et al., 2007] Wilson S.A., Jourdain R.P.J., Zhang Q., Dorey R.A., Bowen C.R., Willander M., Ul Wahab Q., Al-hilli S.M., Nur O., Quandt E., Johansson C., Pagounis E., Kohl M., Matovic J., Samel B., Van Der Wijngaart W., Jager E.W.H., Carlsson D., Djinovic Z., Wegener M., Moldovan C., Iosub R., Abad E., Wendlandt M., Rusu C. et Persson K., *New materials for micro-scale sensors and actuators: An engineering review*, Materials Science and Engineering: R: Reports **56** (2007) 1

[Wu et al., 2002] Wu S.K., Tseng K.H. et Wang J.Y., *Crystallization behavior of r.f.-sputtered near stoichiometric Ni₂MnGa thin films*, Thin Solid Films **408** (2002) 316

[Wuttig et al., 2000] Wuttig M., Craciunescu C. et Li J. , *Phase transformations in ferromagnetic NiMnGa shape memory films*, Material Transactions JIM **41** (2000) 933

[Wuttig et al., 2001] Wuttig M., Li J. et Craciunescu C., *A new ferromagnetic shape memory alloy system*, Scripta materiala **44** (2001) 2393

[Yamaguchi et al., 2003] Yamaguchi K., Ishida S. et Asano S., *Valence electron concentration and phase transformations of shape memory alloys Ni-Mn-Ga-X*, Materials Transactions JIM **44** (2003) 204

[Zhang, 2009] Zhang, Y., *Synthesis and functional properties of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory thin films*, Thèse de McMaster University, Department of Materials Science and Engineering (2009)

[Zhang et al., 2006] Zhang Y., Cheng Y.-T. et Grummon D.S., *Shape memory surfaces*, Applied Physics Letters **89** (2006) 041912

[Zhang et al., 2008] Zhang Y., Hughes R.A., Preston J.S., Botton G.A. et Niewczas M., *Texture and Microstructure Studies on Films of Ni-Mn-Ga Produced by R. F. Sputtering and Pulsed Laser Deposition*, *Advances in Science and Technology* **59** (2008) 11

[Zhang et al., 2010] Zhang Y., Hughes R.A., Britten J.F., Preston J.S., Botton G.A. et Niewczas M., *Self-activated reversibility in the magnetically induced reorientation of martensitic variants in ferromagnetic Ni-Mn-Ga films*, *Physical Review B* **81** (2010) 054406

Annexes

Annexe 1 : Glossaire

(e/a)	Concentration moyenne en électrons de valence par atome
10M	Martensite modulée de séquence d'empilement (32) ₂
14M	Martensite modulée de séquence d'empilement (52) ₂
A _F	Austenite Finish : Température de fin de transformation austénitique
AFM	Atomic Force Microscopy
AMF	Alliage à Mémoire de Forme
AMMF	Alliage Magnétique à Mémoire de Forme
A _S	Austenite Start : Température de début de transformation austénitique
DC	Direct Current : Courant continu
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDX	Energy Dispersive X-ray spectrometry
EMF	Effet Mémoire de Forme
EMFM	Effet Mémoire de Forme Métamagnétique
FIB	Focused Ion Beam
FWHM	Full Width at Half Maximum : largeur à mi-hauteur
K _U	Constante d'anisotropie magnétocristalline uniaxiale
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique à Transmission
M _F	Martensite Finish : Température de fin de transformation martensitique
MFA	Microscope à Force Atomique
MFIS	Magnetic Field-Induced Strain
MIR	Magnetic-Induced Rearrangement
M _S	Martensite Start : Température de début de transformation martensitique
NM	Martensite Non Modulée ou martensite T tétragonale

PID	Proportionnelle, Intégrale, Dérivée
PLD	Pulsed Laser Deposition
PVA	PolyVinyl Alcohol
PVD	Physical Vapour Deposition : Dépôt physique en phase vapeur
RF	Radio-Frequency : Radio-fréquence
RTA	Rapid Thermal Annealing
SEM	Scanning Electron Microscope
TM	Transformation Martensitique
T_M	Température Moyenne de la transformation martensitique réversible
TMT	Transformation Martensitique Thermoélastique
RIM	Réarrangement Induit Magnétiquement
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
T_C	Température de Curie
TCC	Tétragonale Corps Centré
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
WLR	Wechsler, Liebermann et Read

Annexe 2 : Conversions SI-CGS et autres unités utilisées

Longueur (mètre) : $1 \text{ m} = 10^2 \text{ cm} = 10^{10} \text{ angström (\AA)}$

Energie (joule) : $1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg}$

Pression (pascal) : $1 \text{ Pa} = 10 \text{ barye} = 10^{-5} \text{ bar}$

Induction magnétique B (tesla) : $1 \text{ T} = 10^4 \text{ Gauss} = 1 \text{ Wb.m}^{-2}$

Champ magnétique H (ampère par mètre) : $1 \text{ A.m}^{-1} = 4\pi \cdot 10^{-3} \text{ œrsted (Oe)}$

Dans cette thèse le champ magnétique est exprimé en unité de $\mu_0 H$, donc en tesla (T). Un tesla correspond à 10^4 œrsteds.

Moment magnétique (ampère mètre carré) : $1 \text{ A.m}^2 = 10^3 \text{ electro magnetic unit (emu)}$

Moment magnétique spécifique : $1 \text{ A.m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} = 1 \text{ emu.g}^{-1}$

Aimantation (ampère par mètre) : $1 \text{ A.m}^{-1} = 10^{-3} \text{ emu.cm}^{-3}$

Le mot aimantation est utilisé pour décrire l'aimantation spécifique massique dans ce travail. Elle s'exprime en emu.g^{-1} dans le système cgs ($1 \text{ emu.g}^{-1} = 1 \text{ A.m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)

Température : Il convient de retrancher 273,15 aux degrés Kelvin (K) pour connaître la température en degrés Celsius (°C).

Annexe 3 : Publications liées à la thèse

Publication 1 :

Tillier J., Einig A., Bourgault D., Odier P., Ortega L., Pairis S., Porcar L., Chaumeton P., Caillault N. et Carbone L., *Ni-Mn-Ga films in the austenite and the martensite structures at room temperature: Uniaxial texturation and epitaxial growth*, dans Magnetic Shape Memory Alloys, Material Research Society Proceedings **1200E**, Warrendale, PA, (2010) G08-03
Tillier

Publication 2 :

Tillier J., Bourgault D., Barbara B., Pairis S., Porcar L., Chometon P., Dufeu D., Caillault N. et Carbone L., *Fabrication and characterization of a Ni-Mn-Ga uniaxially textured freestanding film deposited by DC magnetron sputtering*, Journal of Alloys and Compounds **489** (2010) 509

Publication 3 :

Tillier J., Bourgault D., Odier P., Ortega L., Pairis S., Fruchart O., Caillault N. et Carbone L., *Tuning macro-twinned domain sizes and the b-variants content of the adaptive 14-modulated martensite in epitaxial Ni-Mn-Ga films by co-sputtering*, Acta Materialia **59** (2011) 75

Publication 4 :

Tillier J., Bourgault D., Pairis S., Ortega L., Caillault N. et Carbone L., *Martensite structures and twinning in substrate-constrained epitaxial Ni-Mn-Ga films deposited by a magnetron co-sputtering process*, submitted to Physics Procedia, Proceeding of 2010 E-MRS spring meeting, symposium S

Publication 5 :

Bourgault D., Tillier J., Courtois P., Maillard D. et Chaud X., *Large inverse magnetocaloric effect in $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ single crystal above 300 K*, Applied Physics Letters **96** (2010) 132501

Publication 6 :

Bourgault D., Tillier J., Courtois P., Chaud X., Caillault N. et Carbone L., *Large Magneto-Caloric Effect in Ni-Co-Mn-In systems at room temperature*, submitted to Physics Procedia, Proceeding of 2010 E-MRS spring meeting, symposium S

Publication 7 :

Bourgault D., Tillier J., Courtois P., Chaud X., Caillault N. et Carbone L., *Large effet magnétocalorique inverse à 300K dans le système Ni-Co-Mn-In monocristallin*, submitted for publication, proceeding of Matériaux 2010 meeting

Ni-Mn-Ga films in the austenite and the martensite structures at room temperature: Uniaxial texturation and epitaxial growth

Jérémy Tillier¹, Antinéa Einig², Daniel Bourgault¹, Philippe Odier¹, Luc Ortega¹, Sébastien Pairis¹, Laureline Porcar¹, Paul Chaumeton¹, Nathalie Caillault², Laurent Carbone²

¹Institut Néel/CRETA, CNRS, 25 avenue des martyrs, BP166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

²Schneider Electric France, 37 quai Paul Louis Merlin, 38050 Grenoble Cedex 9, France

ABSTRACT

Ni-Mn-Ga films in the austenite and the martensite structures at room temperature have been obtained using the DC magnetron sputtering technique. Two elaboration processes were studied. A first batch of samples was deposited using a resist sacrificial layer in order to release the film from the substrate before vacuum annealing. This process leads to polycrystalline films with a strong (022) fiber texture. The martensitic phase transformation of such polycrystalline freestanding films has been studied by optical and scanning electron microscopy. A second batch of samples was grown epitaxially on (100)MgO substrates using different deposition temperatures. The texture has been analyzed with four-circle X-ray diffraction. Epitaxial films crystallized both in the austenite and the martensite structures at room temperature have been studied.

INTRODUCTION

The ternary intermetallic compound Ni₂MnGa has gained considerable attention, as it exhibits an interesting combination of thermoelastic and magnetic properties. In addition to the conventional shape memory effect, this system shows a magnetic field induced rearrangement of martensitic twinned structures commonly called as magnetic shape memory (MSM) effect [1,2]. Recent investigations in Ni₂MnGa bulk single crystals revealed considerable shape changes up to 10% and an interesting response time below 1 ms [3-6]. So Ni-Mn-Ga alloys have a great potential of application as microactuators or microsensors for micro-electro-mechanical systems. However, the bulk alloy is too brittle to be machined in a required shape and Ni-Mn-Ga alloys have to be prepared directly in film shape [7]. So far, Ni-Mn-Ga films have been grown by means of various techniques such as molecular beam epitaxy [8], sputtering [9-11] and pulsed laser deposition [12]. The texturation of the film is a key parameter to maximize intensity of the MSM effect. Recent studies on epitaxially grown Ni-Mn-Ga films showing a biaxially textured 7M martensite structure exhibit MSM effect at room temperature [13]. In the first part of the discussion, the texture of a freestanding Ni-Mn-Ga film austenitic at room temperature is analyzed. The martensitic phase transformation is characterized both by optical and scanning electron microscopy. The second part focuses on the epitaxial growth of Ni-Mn-Ga austenite at high temperature. The crystallographic structure and texture of a martensitic film at room temperature is also discussed.

EXPERIMENT

The freestanding films have been deposited on photoresist (Shipley S1818) sacrificial layers, which were spin-coated on polycrystalline alumina substrates. The Ni-Mn-Ga films with a thickness of about 5 μm were synthesized using the direct current (DC) magnetron sputtering technique with a 2-in. target of Ni-Mn-Ga alloy. Details of deposition parameters are described in reference [14]. After deposition, the Ni-Mn-Ga/S1818/ Al_2O_3 composites were placed into an acetone bath to strip the resist sacrificial layer. Then, the freestanding films fastened by alumina ceramic pieces were annealed at 1093 K for 6 h under a vacuum below 10^{-3} Pa followed by furnace cooling to achieve homogenization and ordering.

The epitaxially grown films have been deposited on heated (100)MgO monocrystals with a substrate rotation of 5 rpm. The Ni-Mn-Ga films with a thickness of about 500 nm were sputtered from a 2-in. target of Ni-Mn-Ga alloy using a DC magnetron confocal cathode located at 10.5 cm from the substrate. The working pressure was kept at 0.8 Pa by controlling an Ar gas flow of 25 sccm. The sputtering power was optimized to obtain a deposition speed of $1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. The crystallographic structures of the films were analyzed using an X-ray diffraction (XRD) instrument (Siemens D5000) with Cu $K\alpha$ radiation. The microstructures were examined by scanning electron microscopy (SEM JEOL 8480A). Indicated film compositions have been determined by EDX. Optical observations were realized using a Zeiss microscope. The film was cooled down with a hand-made helium circulation cryostat [15]. The film textures have been studied using a four-circle XRD instrument (Seifert MZ IV) using a parallel Cu $K\alpha$ beam and a rear monochromator.

DISCUSSION

Freestanding films with (022) fiber texture

The selected annealing parameters allow a complete crystallization of the films. After vacuum heat-treatment at 1093K for 6h, the XRD scan of the $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{23.5}$ annealed film shown in figure 1.a. can be indexed by the Heusler type Fm-3m cubic structure with a lattice parameter of 5.797 \AA . The film is thus crystallized in the austenitic structure at room temperature.

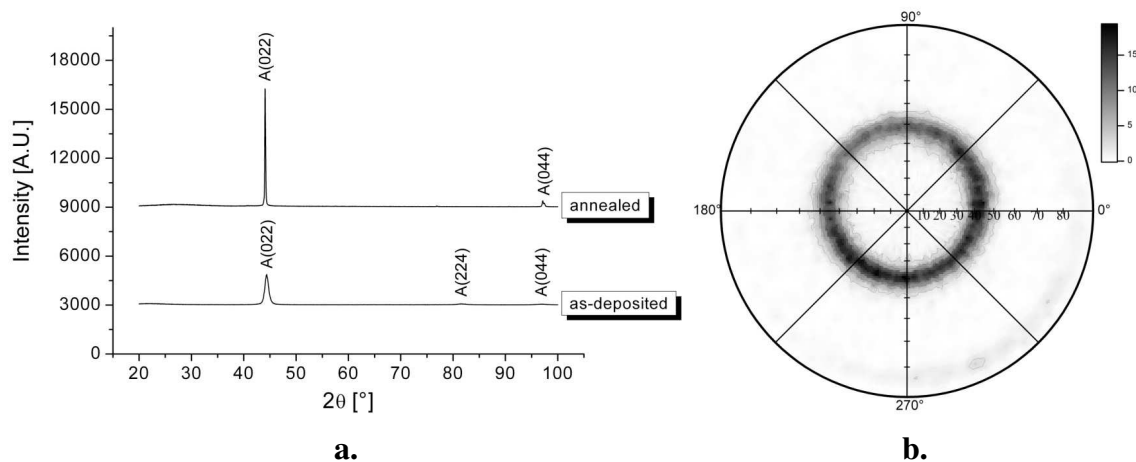


Figure 1.a. θ - 2θ XRD scans of an as-deposited and an annealed $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{23.5}$ film. The indices indicate the peak positions of the austenite. **b.** (004) pole figure of the annealed film.

In this cubic phase only the (022) and (044) peaks were found. The film demonstrates a strong out-of-plane texture along the [022] direction. The XRD pattern did not show additional peaks, hence no precipitation of others phases occurs. The (004) pole figure of the freestanding film is shown in figure 1.b. The deviation of the pole figure from the centrosymmetrical position is due to imprecise positioning of the freestanding film on the substrate. The ring at the tilt angle $\psi=45^\circ$ demonstrates the absence of in-plane texture. The freestanding film exhibits a strong (022) fiber texture.

The martensitic phase transformation of such freestanding Ni-Mn-Ga films showing (022) fiber texture has been studied by temperature-dependent optical microscopy. Within the austenitic structure, the film surface is flat and shiny (figure 2.a and 2.f.). When the film is cooled down through the martensitic transition (figure 2.b.), some areas with a different roughness appear. The observed temperature-dependent appearance of rough areas is ascribed to martensitic grains originating from different nucleation sites which grow at the expense of the austenite. By heating the film from the martensite structure (figure 2.c. and 2.d.), austenite grains grow in the martensite (figure 2.e.) and the film shows again its flat surface with shiny appearance (figure 2.f.). Figure 2.b and 2.e show different nucleus growing at the expense of the other phase. It agrees with a first order phase transition [10].

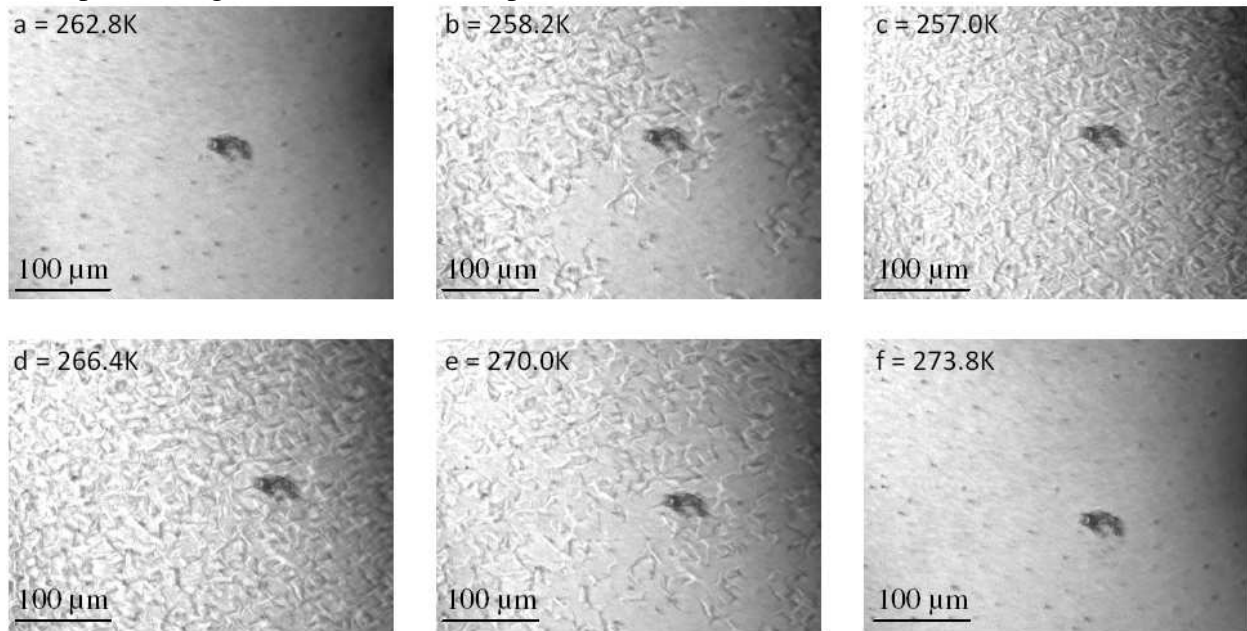


Figure 2. Optical observations of the temperature-dependent surface morphology for a $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{23.5}$ film in the austenite structure at RT.

The roughness appearance comes from the twinning of the martensite. In order to form a habit plane, the martensitic transformation requires a tilt and rotation and leads to crinkle the film at some grain boundaries and especially in the grains. It can be seen on figure 3, which shows the temperature-dependent SEM surface morphology of the $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{23.5}$ freestanding film. Such fiber textured freestanding Ni-Mn-Ga films demonstrate a fully reversible shape memory surface. Due to a sharp increase of roughness in the martensite, a strong reflective index jump is expected. The fiber textured Ni-Mn-Ga freestanding films might be good candidates for micro-opto-electro-mechanical systems [14].

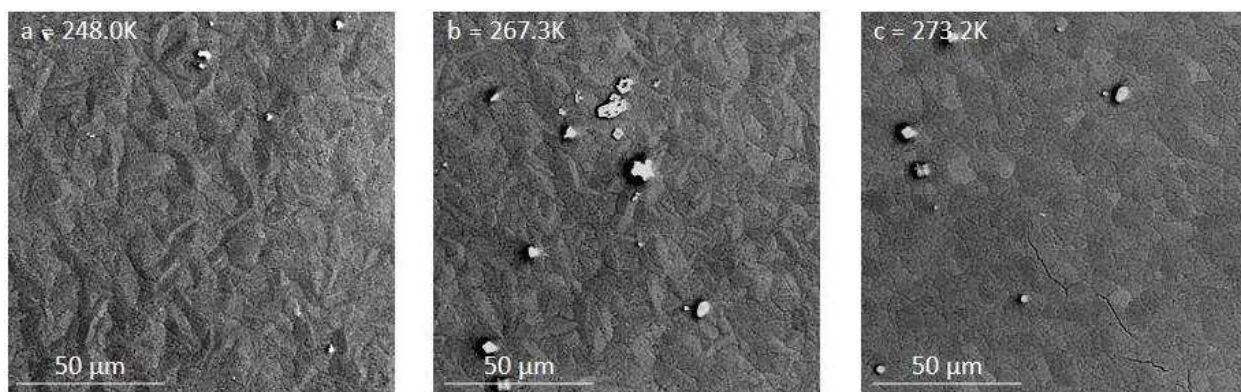


Figure 3. Typical secondary electron SEM images of the surface morphology for the martensite structure (a), a mix of martensite and austenite (b) and the austenite structure (c).

Epitaxially grown films

The θ - 2θ XRD patterns of a batch of samples deposited at different temperatures is shown in figure 4.a. All the films are crystallized in the cubic Fm-3m austenite structure. Two peaks in the measured patterns originate from the single crystalline (100)MgO substrate. A XRD scan of the (100)MgO substrate is depicted in figure 4.a. From the cell parameters of the cubic substrate and Ni-Mn-Ga austenite, a Ni-Mn-Ga(001)[100]/MgO(100)[011] epitaxial orientation is expected [10,13]. At 300°C, the substrate temperature is too low to allow the epitaxial growth. In fact, no (001) reflections of the austenite are observed. A partial epitaxy is obtained at 410°C and 460°C.

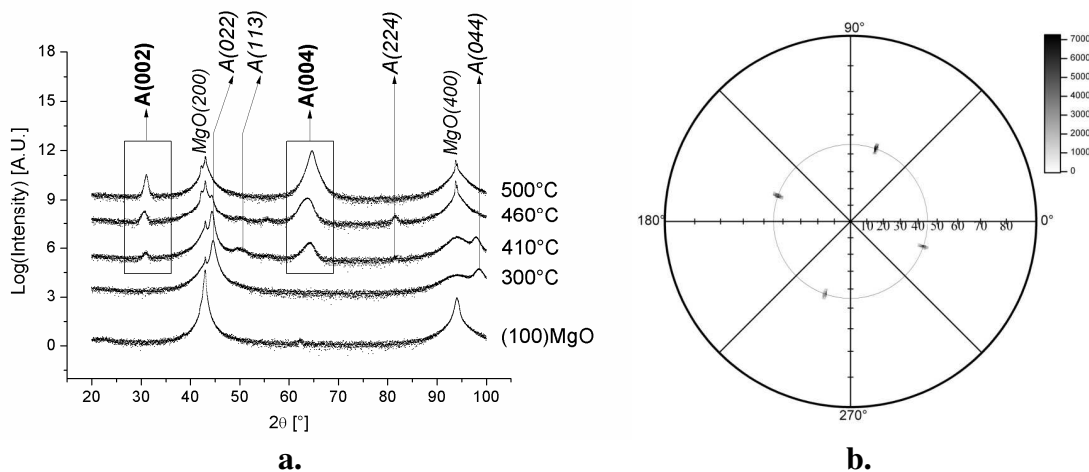


Figure 4.a. θ - 2θ XRD scans of Ni-Mn-Ga films deposited at different temperatures. The indices indicate the peak positions for polycrystalline austenite and monocrystalline (100)MgO. The θ and 2θ angles were dissociated [(θ -1)- 2θ] to reduced intensity of the (100)MgO substrate reflections. **b.** (022) pole figure of the austenitic film deposited at 500°C.

For a substrate temperature of 500°C, only the (002) and (004) peaks of the austenite are found. It indicates a strong out-of-plane texture along the [001] direction of the austenitic film. The (022) pole figure of this cubic film is shown on figure 4.b. The four strong peaks at the tilt angle $\psi=45^\circ$ spaced by 90° for the rotation angle Φ demonstrate the biaxial texture of the cubic austenite. For the selected sputtering parameters, epitaxial growth of the cubic austenite on

(100)MgO occurs at 500°C. The full width at half maximum (FWHM), which represents the average in-plane disorientations for the rotation angle Φ and the average out-of-plane disorientations for the tilt angle ω have been determined to be 0.60° and 0.55°, respectively (not shown). It demonstrates the good crystallographic agreement between the austenite and the (100)MgO substrate.

An epitaxial film exhibiting a martensite structure at RT has been deposited using another Ni-Mn-Ga ternary target to achieve the $\text{Ni}_{59}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{19}$ composition. The film with a thickness of around 500nm was deposited on a (100)MgO substrate at 500°C. In the Bragg-Brentano geometry (θ - 2θ) and except the (200) and (400) reflections of the (100)MgO substrate, only two strong peaks were found at $2\theta=26.55^\circ$ and 54.67° (figure 5.a.). No (00l) peaks of the austenite are observed in the XRD scan. The epitaxial austenite structure crystallized during deposition at 500°C is transformed into martensite. The two strong peaks observed at RT correspond to the (002) and (004) reflections of a non-modulated (NM) martensite structure. In fact, the maximal intensity for the martensite (022) peak has been found for $2\theta=42.86^\circ$ at the tilt angle $\psi=51^\circ$ (not shown). It agrees with a NM tetragonal martensite structure described by a short cell parameter $a=5.42\text{\AA}$ and a long axis $c=6.71\text{\AA}$. Figure 5.b. shows the (022) pole figure of the NM martensite. The four peaks at the tilt angle $\psi=51^\circ$ spaced by 90° for the rotation angle Φ can not originate from the MgO substrate and demonstrate the biaxial texture of the NM tetragonal martensite. A very intense and sharp peak can be seen at the center of the Wulff projection in figure 5.b. This reflection is attributed to the (200) planes of the (100)MgO substrate which diffract at a 2θ angle of 42.88° , very close to the 2θ angle of 42.86° use to realize the (022) pole figure of the NM martensite.

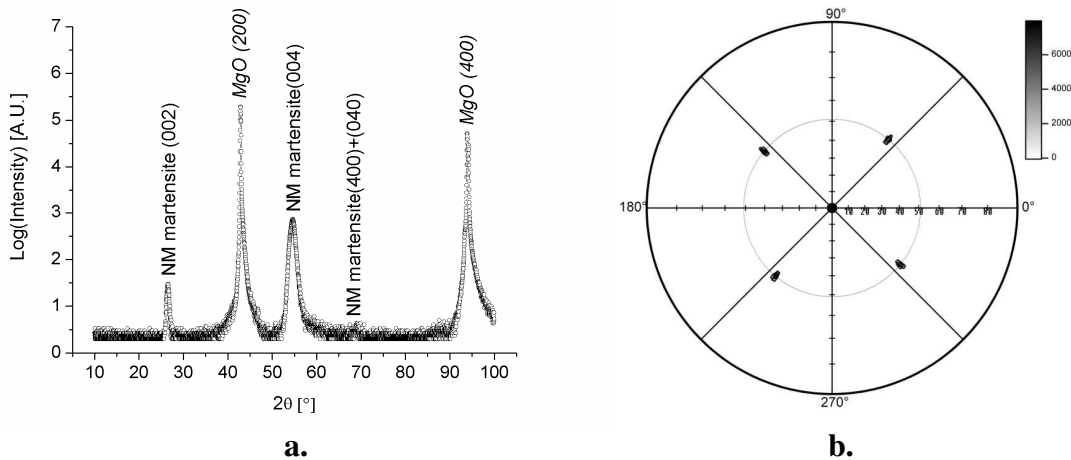


Figure 5.a. θ - 2θ XRD scan of the $\text{Ni}_{59}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{19}$ epitaxial film **b.** (022) pole figure of the $\text{Ni}_{59}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{19}$ epitaxial film showing a non-modulated martensite structure at room temperature.

Whatever the temperature and the direction of the applied magnetic field, no evidence of MSM effect is observed in this film (not shown). It is imputable to the non-modulated structure of the martensite. In this structure, the twinning stress is known to exceed the magnetic induced stress and, consequently, the MSM effect is not observed in it [16]. Obtaining the NM martensite structure at RT is ascribed to the film composition which leads to a high valence electron density e/a of 8. Our group is now working on a PVD co-sputtering process to precisely master the film composition and obtain biaxially textured modulated martensites at room temperature.

CONCLUSIONS

Freestanding Ni-Mn-Ga films with strong (022) fiber texture have been successfully prepared. Due to the polycrystalline nature and the absence of in-plane texture, these films present no interest for the MSM effect. Nevertheless, they demonstrate a fully reversible shape memory surface showing two different roughness states. It can be a good candidate for micro-opto-electro-mechanical systems. For the selected deposition speed of $1\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, the epitaxial growth of the austenite occurs for a (100)MgO substrate temperature of 500°C .

ACKNOWLEDGMENTS

The NANOSciences and Matière Condensées, Matériaux et Fonctions (MCMF) departments of the Institut Néel (CNRS, Grenoble, France) are gratefully acknowledge for their contribution in this work.

REFERENCES

1. O. Söderberg, I. Aaltio, Y. Ge, O. Heczko and S.-P. Hannula, *Mater. Sci. Eng. A* **481-482**, 80 (2008)
2. V.A. Chernenko and S. Besseghini, *Sens. Actuators A* **142**, 542 (2008)
3. K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley and V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1966 (1996)
4. R.D. James, R. Tickle and M. Wuttig, *Mater. Sci. Eng. A* **273-275**, 320 (1999)
5. A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1746 (2002)
6. P. Müllner, V.A. Chernenko and G. Korstorz, *J. Appl. Phys.* **95**, 1531 (2004)
7. H.B. Xu, Y. Li and C.B. Jiang, *Mater. Sci. Eng. A* **438-440**, 1065 (2006)
8. J.W. Dong, J.Q. Xie, J. Lu, C. Adelman, C.J. Palmstrom, J. Cui, Q. Pan, T.W. Shield, R.D. James and S. McKernan, *J. Appl. Phys.* **95**, 2593 (2004)
9. V.A. Chernenko, S. Besseghini, M. Hagler, P. Müllner, M. Ohtsuka and F. Stortiero, *Mater. Sci. Eng. A* **481-482**, 271 (2008)
10. J. Buschbeck, R. Niemann, O. Heczko, M. Thomas, L. Schultz and S. Fähler, *Acta Mater.* **57**, 2516 (2009)
11. O. Heczko, M. Thomas, J. Buschbeck, L. Schultz and S. Fähler, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 072502 (2008)
12. A. Hakola, O. Heczko, A. Jaakkola, T. Kajava and K. Ullakko, *Appl. Surf. Sci.* **238**, 155 (2004)
13. M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, U.K. Rössler, J. McCord, N. Scheerbaum, L. Schultz and S. Fähler, *New. J. Phys.* **10**, 023040 (2008)
14. J. Tillier, D. Bourgault, B. Barbara, S. Pairis, L. Porcar, P. Chometon, D. Dufeu, N. Caillault and L. Carbone, *J. Alloys Compd.* **489**, 509 (2010)
15. A. Villaume, A. Antonevici, D. Bourgault, J.P. Leggeri, L. Porcar and C. Villard, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 023904 (2008)
16. A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, O. Söderberg, K. Koho, K. Ullakko, V.K. Lindroos, *J. Phys. IV* **115**, 121 (2004)



Fabrication and characterization of a Ni–Mn–Ga uniaxially textured freestanding film deposited by DC magnetron sputtering

J. Tillier^{a,*}, D. Bourgault^a, B. Barbara^a, S. Pairis^a, L. Porcar^a, P. Chometon^a, D. Dufeu^a, N. Caillault^b, L. Carbone^b

^a Institut Néel/Consortium de Recherche pour l'Emergence de Technologies Avancées, Centre National de la Recherche Scientifique, 25 avenue des Martyrs, BP166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

^b Schneider Electric France, 38TEC/T1, 37 quai Paul Louis Merlin, 38050 Grenoble Cedex 9, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 September 2009

Received in revised form

15 September 2009

Accepted 16 September 2009

Available online 25 September 2009

PACS:

81.15.Cd

81.30.Kf

62.20.fg

Keywords:

DC magnetron sputtering

Freestanding Ni–Mn–Ga thick film

Martensitic transformation

Shape memory effect

ABSTRACT

Homogeneous freestanding films have been obtained by the direct current (DC) magnetron sputtering technique using a sacrificial layer. After annealing, the films are crystallized with a strong out-of-plane texture along the (022) direction. The stoichiometry of the annealed films is close to the target composition and leads to a martensitic transformation around 255 K. The annealed films demonstrate ferromagnetic behavior with a Curie temperature of about 362 K. The magnetization process has been studied on the both states and during the martensitic transition. The saturation magnetizations have been determined by fitting the experimental data with a saturation approach law in the range of 1–5 T. Results show the saturation magnetization of the martensite is around 10% higher than that of the austenite. A model based on intrinsic magnetic properties of each state allowing the description of the magnetization $M=f(H, T)$ of such polycrystalline films during the martensitic transformation is presented. The mass fraction of martensite inside the austenite phase can be determined using this model. The shape memory effect is analyzed both by scanning electron microscopy and by optical microscopy with in situ measurement of the resistance temperature dependence.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The ternary intermetallic compound Ni₂MnGa has gained considerable attention, as it exhibits an interesting combination of thermoelastic and magnetic properties. In addition to the conventional shape memory effect, this system shows a magnetic field-induced rearrangement of martensitic variants commonly called as magnetic shape memory (MSM) effect [1–4]. Recent investigations in Ni₂MnGa bulk single crystals revealed considerable shape changes up to 10% and an interesting response time below 1 ms [5–11]. So Ni–Mn–Ga alloys have a great potential application as microactuators and microsensors for micro-electro-mechanical systems.

However, the bulk alloy is too brittle to be machined in a required shape and Ni–Mn–Ga alloys have to be prepared directly in film form [12]. So far, Ni–Mn–Ga thin films have been grown by means of various techniques such as molecular beam epitaxy [13], sputtering [14–22] and pulsed laser deposition [23,24]. Freestand-

ing Ni–Mn–Ga thin films with conventional shape memory effect have already been implemented. Recent studies on freestanding epitaxially grown Ni–Mn–Ga thin film actuators indicate magnetic shape memory although no quantitative results have been obtained [13]. For freestanding polycrystalline thick films, the intrinsic properties still remain largely unexplored.

In this paper, the fabrication process of freestanding uniaxially textured Ni–Mn–Ga films is described in detail. The martensitic transformation and the magnetic properties of a freestanding polycrystalline Ni_{52.5}Mn₂₄Ga_{23.5} thick film are studied with respect to its texture. The shape memory effect is observed during the austenitic transformation by scanning electron microscopy. The full austenite to martensite and martensite to austenite shape memory cycle is analyzed by optical microscopy with in situ measurement of the resistance vs. temperature curve.

2. Experimental

Ni–Mn–Ga thick films have been deposited on photoresist (Shipley S1818) sacrificial layers, which were spin-coated on polycrystalline alumina substrates. The Ni–Mn–Ga films with a thickness of about 5 μm were deposited using the direct current (DC) magnetron sputtering technique using a 2-in. target of a ternary Ni–Mn–Ga alloy. The sputtering conditions were as follows: the base vacuum in the sputtering chamber was below 1×10^{-3} Pa. The sputtering power was 25 W and the distance between the substrate and the target was 5.5 cm. The argon gas with a high purity

* Corresponding author at: CRETA/CNRS, 25 avenue des martyrs, BP166, 38042 Grenoble Cedex 9, France. Tel.: +33 476889044; fax: +33 476881280.

E-mail address: jeremy.tillier@grenoble.cnrs.fr (J. Tillier).

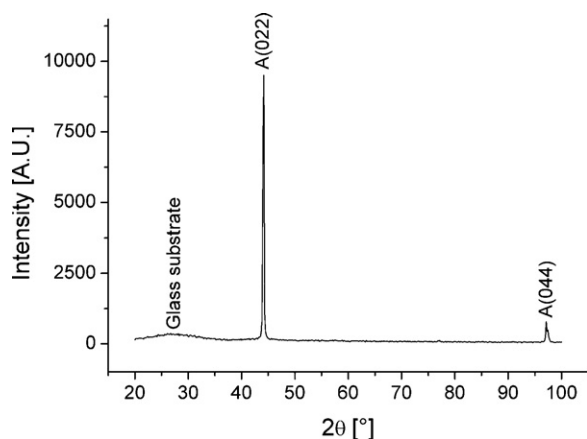


Fig. 1. $\theta - 2\theta$ X-ray diffraction spectrum of the annealed film.

of 99.999 vol% was filled into the chamber to keep a working pressure of 0.5 Pa. The sputtering duration was 300 min.

After deposition, the Ni–Mn–Ga/S1818/ Al_2O_3 composite was placed into an acetone bath to strip the resist sacrificial layer. Then, the freestanding film fastened by alumina ceramic pieces was annealed at 1093 K for 6 h under a vacuum below 1×10^{-3} Pa followed by furnace-cooling to achieve homogenization and ordering.

The crystallographic structure of the film was analyzed using an X-ray diffraction (XRD) instrument (Siemens D5000) with $\text{Cu K}\alpha$ radiation. The annealed sample for XRD analysis was a freestanding film pasted onto an amorphous glass piece. The in-plane magnetization loops were studied using a vibrating sample magnetometer (VSM Oxford). The measurements were made at 220 and 295 K, in the martensitic and the austenitic states, respectively. The magnetization was then measured from 5 to 0 T in the range of 226–280 K for selected values of the temperature. The magnetic transition behavior was determined by the temperature dependence of the magnetization at 0.2 T using an extraction magnetometer. Measurements were done on heating from 290 K up to 400 K. The microstructure of the annealed films was examined by scanning electron microscopy (SEM JEOL 840A). In order to observe the shape memory effect, the SEM sample holder was cooled down by liquid nitrogen circulation. The optical observations were realized using a Zeiss microscope equipped with a Hamamatsu ORCA-ER digital camera. The sample was cooled down with a handmade liquid helium circulation cryostat with in situ measurement of the resistance by the four probe method [25].

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The annealing parameters allow a complete crystallization of the film. After annealing at 1093 K for 6 h, the XRD pattern of the annealed film shown in Fig. 1 can be indexed by the Heusler-type $Fm\bar{3}m$ cubic austenitic structure with a lattice parameter of 5797 Å. In this cubic $L2_1$ ordered phase only the (022) and (044) peaks were found. The film demonstrates a strong (022) out-of-plane texture. The XRD pattern did not show additional peaks, hence no precipitation or formation of others phases occurs. The SEM observation, shown in Fig. 2, displays an in-plane polygonal grain structure with an average size of 7 μm . The composition is homogeneous across the film and was determined to be $\text{Ni}_{52.5}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{23.5}$ (at%) by EDX. The contrast seen on the backscattered electron SEM image might be due to different in-plane crystallographic orientation in each grain. Four-circle XRD texture measurements and electron backscattered diffraction (EBSD) analysis will be done to confirm this observation.

3.2. Magnetic properties

Fig. 3 shows the temperature dependence of the magnetization in the range of 226–400 K under an in-plane applied magnetic field of 0.2 T. This curve reveals the Curie temperature T_C of the film is approximately 362 K. The magnetization jump around 255 K corresponds to the martensitic transition. The character-

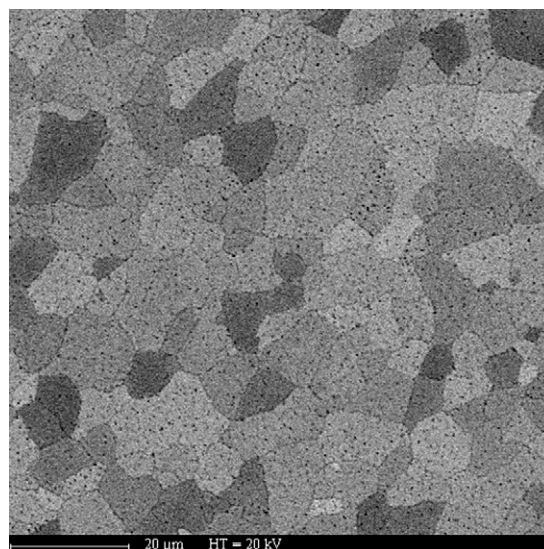


Fig. 2. Typical backscattered electron SEM image of the surface morphology for the annealed film.

istics temperatures of this first-order magnetic phase transition were determined by a conventional tangential method. The austenite to martensite transformation begin at $M_S = 261$ K and finishes at $M_F = 250$ K. The film stoichiometry leads to a valence electron density e/a of 7.635. The measured martensite start temperature is consistent with that reported by Chernenko for bulk samples exhibiting the same e/a [15,26].

Fig. 4 displays two magnetization loops of the film measured on the both sides of the martensitic transformation. The magnetic field was applied parallel to the film surface. In this configuration, no correction is needed because the demagnetization field can be neglected. The high temperature cubic austenite phase demonstrates no coercivity. The magnetization increases by magnetic domain wall motion and saturates in a very low applied field of around 0.08 T. The transition to martensite phase causes distortion of the crystal structure lattice, leading to increasing of the magnetocrystalline anisotropy and hardening of the magnetic saturation process. The film exhibit a strong (022) out-of-plane texture. When the film is cooled down through the transition, two variants with their easy axis forming a 45° angle with the film surface can nucleate. The possibly third variant have his easy axis in the plane of the film but not necessary in the field direction because of the absence of in-plane texture. The magnetization loop is the sum of the mag-

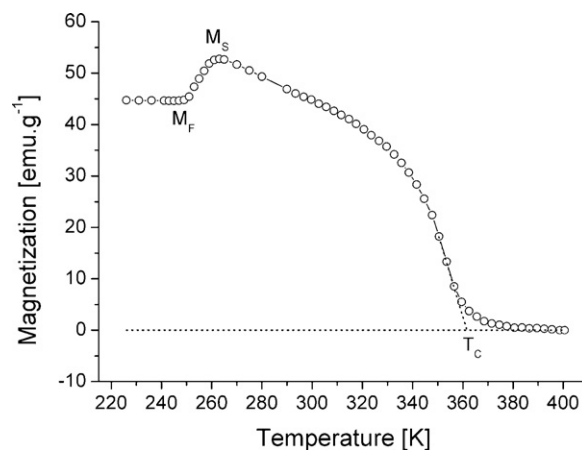


Fig. 3. Temperature dependence of the magnetization for the annealed film under an in-plane applied magnetic field of 0.2 T.

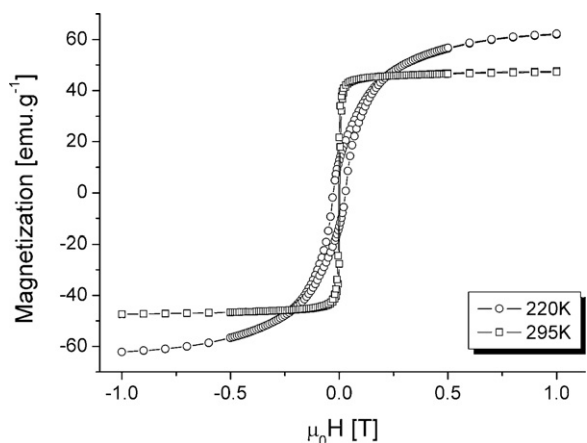


Fig. 4. Magnetization loops of the annealed film for selected temperature in the martensitic and the austenitic states.

netization loops of each crystallite where three types of variants can nucleate with the orientations described above. The magnetic domain wall nucleation and propagation inside the grains takes place at the beginning. Then, the magnetization rotation process inside the magnetic domains occurs for all the grains with their easy axes not parallel to the applied magnetic field. The saturation field of the martensite, much more intense than that of the austenite phase, is around 1.3 T.

Fig. 5 shows the temperature dependence of the magnetization measured for the martensitic transformation on cooling, for selected values of the in-plane magnetic field. The magnetization M displays a significantly abrupt change $\Delta M = M(\text{austenite}) - M(\text{martensite})$ at the phase transition. In the low-field range, the magnetization displays a sharp decline which corresponds to the increase of magnetocrystalline anisotropy in the martensitic state. At strong fields, the temperature dependence of the magnetization shows a slight slope increase during the martensitic transformation. It indicates a higher saturation magnetization in the martensite state. It is due to the magnetostructural coupling between magnetic moments and variants in the twinned martensite structure [27]. In other Heusler system like Ni–Mn–Sn or Ni–Mn–In, the coupling between structure and magnetism lead to a lower saturation magnetization of the martensite [28]. The magnetoelastic interaction is also responsible of the large strain caused by the field-induced rearrangement of martensitic variants in Ni–Mn–Ga single crystals [29].

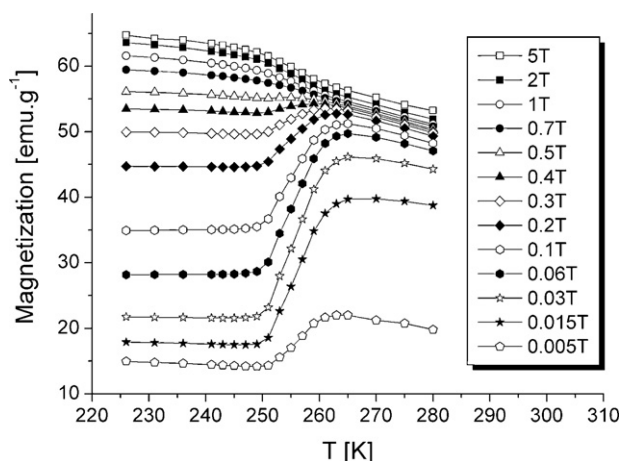


Fig. 5. Temperature dependence of the magnetization for selected values of the in-plane applied magnetic field. The measurements were performed on cooling.

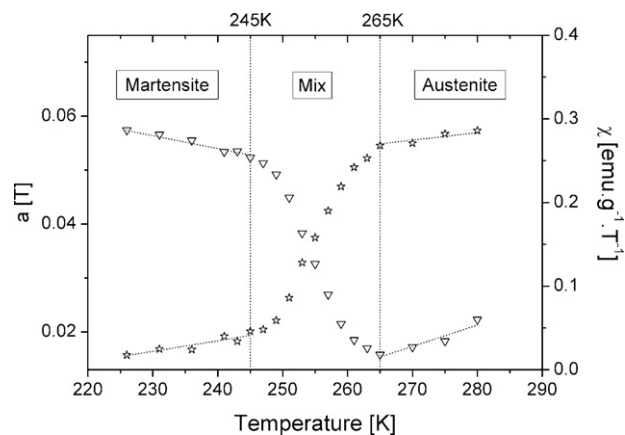


Fig. 6. Temperature dependences of the fit parameters a (open down triangle) and χ (open star).

At intense fields, the law of the saturation approach is given by

$$M_H = M_S \left[1 - \frac{a}{H} \right] + \chi H \quad (1)$$

The superposed susceptibility χ is dominated by the Pauli term of conduction electrons. The term a/H is attributed by Néel to the effects of defects in crystallites and especially at grain boundaries. M_H is the magnetization at an intense field H and M_S is the saturation magnetization. In order to estimate the saturation magnetization difference between the two states, each magnetization curve was fit using Eq. (1) in the range of 1–5 T. Agreement between experimental points and the fit is excellent. The $M_H - \chi H = f(1/H)$ representations are perfectly linear (not shown). Fig. 6 shows the temperature dependence of the fit parameter a and the superposed susceptibility χ . Each parameter demonstrates a fast evolution when the martensite nucleates in the parent austenitic phase. The parameter a shows a strong increase due to the much harder magnetization process of the martensite while the superposed susceptibility χ decreases drastically indicating a smaller conduction electron density in the martensitic state. It is consistent with the temperature dependence of the electrical resistance reported in the literature, the transition to martensite resulting in a fast increase of the electrical resistance [14,16–18]. In the electron gas model, the resistivity ρ is given by

$$\rho = \frac{m}{Ne^2\tau} \quad (2)$$

The resistivity depends on the electron density N and the relaxation time τ between two collisions. The constants m and e are the mass and the elementary charge of the electron, respectively. The resistivity being inversely proportional to the electron density, she increases when the electron density is decrease. Thus, the evolution observed at the martensitic transformation for the superposed susceptibility χ is consistent with the fast resistance increase displayed in Fig. 10 and reported in the literature [14,16–18]. Fig. 7 represents the field dependence of the magnetization analyzed from 2 to 0 T for selected values of the temperature. Two curves have been measured in the austenitic state by controlling the temperature at 275 and 280 K. The second pair of curve corresponds to the martensitic state, at 226 and 241 K. The last curve has been measured at 255 K, during the transition. It displays the magnetic saturation process of a mix of austenite and martensite which can be described by a mass fraction of martensite α^M . Assuming that the mass fraction α^M does not show magnetic field dependence (see Fig. 5) and including this mass fraction of martensite α^M , the magnetization during the transition can be described as follows:

$$M_{(H,T)} = \alpha^M M_{(H,T)}^M + (1 - \alpha^M) M_{(H,T)}^A \quad (3)$$

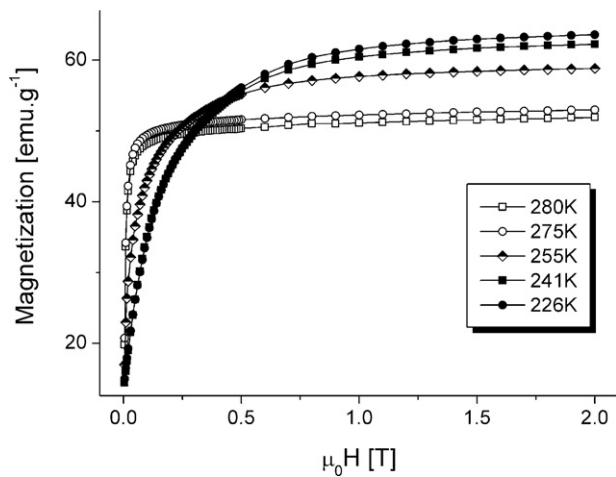


Fig. 7. The magnetization process measured from 2 to 0T for selected values of the temperature. The half-up diamond corresponds to a temperature at which the two phases cohabit.

In the above equation, the magnetization $M_{(H,T)}$ is a function of the magnetic field H and the temperature T . The mass fraction of martensite α^M depends only on the temperature T . $M_{(H,T)}^M$ and $M_{(H,T)}^A$, which are temperature and field dependent, are the magnetization of the martensitic phase and the austenitic one, respectively. The martensitic transformation occurs far from the ferromagnetic to paramagnetic transition and takes place in a small temperature range. The effect of the temperature on the magnetization for a fixed field can thus be neglected during the transformation. The temperature at which the mass fraction of martensite $\alpha^M = 0\%$ and $\alpha^M = 100\%$ have been determined using the fit parameters evolutions (see Fig. 6). With respect to the above mentioned approximation, Eq. (3) becomes:

$$M_{(H,T)} = \alpha^M M_{(H, 245\text{K})}^M + (1 - \alpha^M) M_{(H, 265\text{K})}^A \quad (4)$$

To determine the temperature dependence of the martensite mass fraction α^M during the transition, the magnetization curves measured in the temperature range of the transition have been fitted with Eq. (4). Fits of experimental data for selected values of temperature are depicted in Fig. 8. It demonstrates the excellent agreement between experience and model. To improve the fit quality, the effect of the temperature on the magnetization for a fixed field can be included using a classical Langevin law. Evolu-

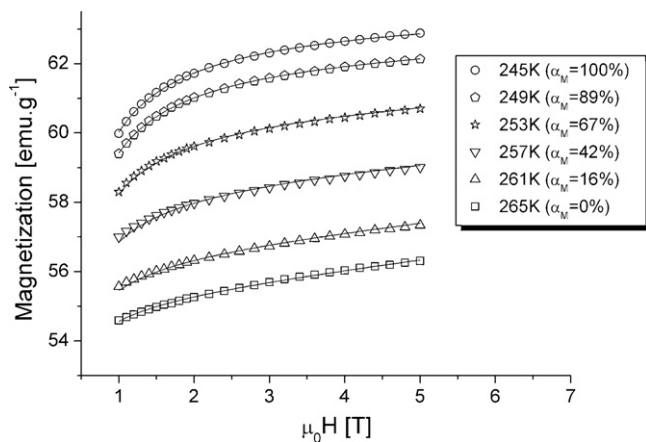


Fig. 8. Experimental $M=f(H)$ points fitted with the model proposed at Eq. (4) for selected values of the temperature. The corresponding mass fractions of martensite are indicated in the legend.

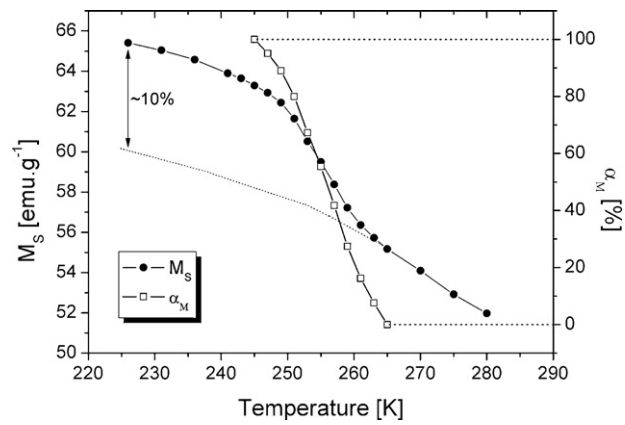


Fig. 9. Temperature dependences of the martensite mass fraction α^M and the magnetization at saturation M_S . By extrapolation, the saturation magnetization of the martensite is found to be around 10% higher than the austenite one.

tions of the saturation magnetization M_S and the martensite mass fraction α^M with the temperature are represented in Fig. 9. For the both states, the saturation magnetizations follow a Langevin law, resulting in a magnetization increase for decreasing temperatures. A slope increase of the saturation magnetization can be seen during the martensitic transition. In fact, the martensite mass fraction increases drastically during this first-order magnetic phase transition. The martensite having a saturation magnetization slightly higher than the austenite, it results in a slope change of the saturation magnetization of the phase mix during the martensitic transformation. By extrapolation of the saturation magnetization in the parent austenite phase, the saturation magnetization of the martensite is found to be around 10% larger than the austenite one (see Fig. 9).

Whatever the temperature, no evidence of field-induced rearrangement of twin variants is observed (not shown). It is imputable to the polycrystalline nature and the absence of in-plane texture of the films. Our group is now focusing on the film texturation in order to obtain biaxially oriented film.

3.3. Shape memory effect

The temperature-dependent local morphology of a 0.14 mm^2 area studied with in situ four-probes measurement of the resistance is shown in Fig. 10. The observation area was located between the two inner voltage measurement probes. A video clip of the complete transformation cycle is available online. Within the austenitic state (Fig. 10a and f) the surface is flat and shiny. When the film is cooled down through the transition, some areas with a different roughness state appear. The observed temperature-dependent appearance of rough areas is ascribable to martensitic grains originating from different nucleation sites which grow at the expense of austenite. By heating the film from the martensitic state, austenitic grains grow in the martensite and the film finds again his flat surface with a shiny appearance. The roughness appearance in the martensitic state can be explained by the mesoscopic shape memory effect. The austenitic grain transforming in martensite demonstrates mesoscopic shape changes due to the cubic austenite to lower symmetry martensite transition. The film being out-of-plane texture with no in-plane texture, each grain deforms in random directions leading to crinkle the freestanding film in some grains or at grain boundaries. It can be seen in Fig. 11 which represents the temperature-dependent local SEM morphology of a 0.017 mm^2 area during the austenitic transformation. The much better field depth of the SEM compared to optical microscopy allows focalizing the entire film surface despite of the strong sur-

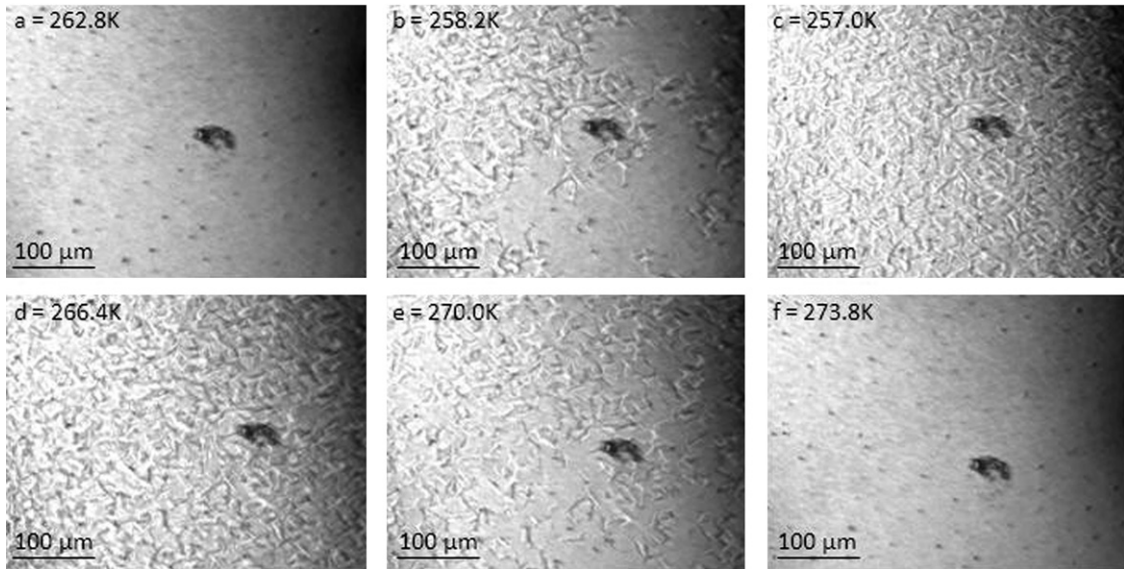
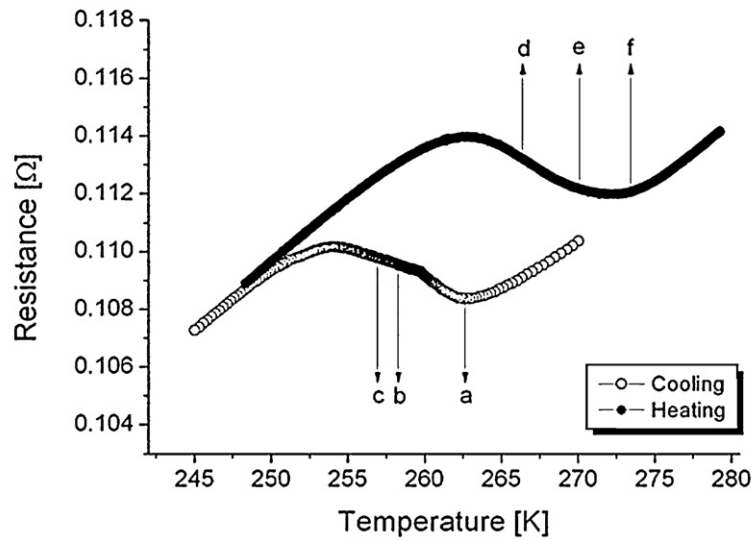


Fig. 10. Optical micrographs of the surface morphology with in situ measurement of the resistance temperature dependence. The arrows on the resistance vs. temperature curve indicate the temperatures at which the presented images were done.

face roughness in the martensitic state. Fig. 11 demonstrates the appearance of relief, the film crinkling at some grain boundaries and especially in the grains. The temperature dependence of the resistance displayed in Fig. 10 shows that the transformation process of the film is not fully finished when the observed area is completely

transformed. In fact, the observed area is fully martensitic at 257 K, well above the end of the transition (see the resistance vs. temperature curve in Fig. 10). For the reverse transformation, the observed area is fully martensitic well above the beginning of the transformation, the martensitic to austenite transition occurring first in

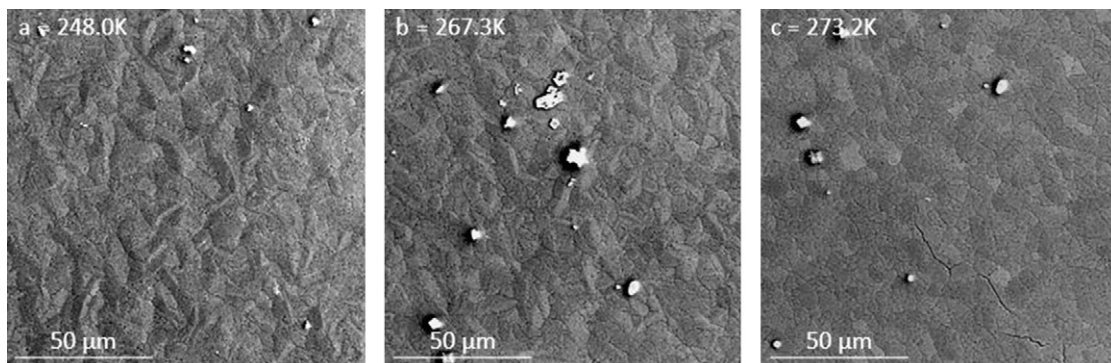


Fig. 11. Typical secondary electron SEM images of the surface morphology for the martensitic state (a), a mix of martensite and austenite (b), and the austenitic state (c).

another area of the film. It agrees with a first-order phase transition, different nucleus growing at the expense of the other phase. The freestanding Ni–Mn–Ga film exhibits a fully reversible shape memory surface. It shows two states with an important roughness difference. A strong reflective index jump is expected. It is due to mesoscopic shape memory effects during the austenite to martensite and the reverse transformations. Thus, the freestanding Ni–Mn–Ga film might be a good candidate for micro-opto-electro-mechanical systems.

4. Summary and conclusions

Freestanding Ni–Mn–Ga thick films have been successfully prepared by the DC magnetron sputtering technique using a sacrificial layer. After heat-treatment, the Ni_{52.5}Mn₂₄Ga_{23.5} (at%) freestanding films present a strong (0 2 2) out-of-plane texture, display martensitic transformation and first-order ferromagnetically with a Curie temperature of around 362 K. By using a saturation approach law, the saturation magnetization of the martensite has been found to be 10% higher than that of the austenite. A model based on intrinsic magnetic properties allowing the description of the magnetization $M=f(H, T)$ of such polycrystalline films have been presented. The mass fraction of martensite inside the austenite phase can be determined using this model. The shape memory effect of such freestanding uniaxially textured Ni–Mn–Ga films has been analyzed. The film exhibits a fully reversible shape memory surface with two roughness states. In the austenitic state, the surface is flat and shiny. When the film is cooled down through the martensitic transition, a strong relief appears, due to mesoscopic shape memory effects in each grain.

Acknowledgements

The NanoFab and magnetometry poles of the nanoscience department (Institut Néel, CNRS, Grenoble, France) are gratefully acknowledged for their contribution in this work.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.jallcom.2009.09.096](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.096).

References

- [1] O. Söderberg, Y. Ge, A. Sozinov, S.-P. Hannula, V.K. Lindroos, *Smart Mater. Struct.* 14 (2005) 223.
- [2] O. Söderberg, I. Aaltio, Y. Ge, O. Heczko, S.-P. Hannula, *Mater. Sci. Eng. A* 481–482 (2008) 80.
- [3] B. Winzek, S. Schmitz, H. Rumpf, T. Sterzl, R. Hassdorf, S. Thienhaus, J. Feydt, M. Moske, E. Quandt, *Mater. Sci. Eng. A* 378 (2004) 40.
- [4] V.A. Chernenko, S. Besseghini, *Sens. Actuators A* 142 (2008) 542.
- [5] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1966.
- [6] A.A. Likhachev, K. Ullakko, *Phys. Lett. A* 275 (2000) 142.
- [7] S.J. Murray, M. Marioni, S.M. Allen, R.C. O'Handley, T.A. Lograsso, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 886.
- [8] O. Heczko, A. Sozinov, K. Ullakko, *IEEE Trans. Magn.* 32 (2000) 3266.
- [9] R.D. James, R. Tickle, M. Wuttig, *Mater. Sci. Eng. A* 273–275 (1999) 320.
- [10] A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1746.
- [11] P. Müllner, V.A. Chernenko, G. Korstorz, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 1531.
- [12] H.B. Xu, Y. Li, C.B. Jiang, *Mater. Sci. Eng. A* 438–440 (2006) 1065.
- [13] J.W. Dong, J.Q. Xie, J. Lu, C. Adelman, C.J. Palmstrom, J. Cui, Q. Pan, T.W. Shield, R.D. James, S. McKernan, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 2593.
- [14] V.A. Chernenko, S. Besseghini, M. Hagler, P. Müllner, M. Ohtsuka, F. Stortiero, *Mater. Sci. Eng. A* 481–482 (2008) 271.
- [15] M. Ohtsuka, M. Matsumoto, K. Itagaki, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 17 (2006) 1069.
- [16] M. Kohl, D. Brugger, M. Ohtsuka, T. Takagi, *Sens. Actuators A* 114 (2004) 445.
- [17] S. Besseghini, A. Gambardella, V.A. Chernenko, M. Hagler, C. Pohl, P. Müllner, M. Ohtsuka, S. Doyle, *Eur. Phys. J. Special Top.* 158 (2008) 179.
- [18] V. Chernenko, M. Kohl, S. Doyle, P. Müllner, M. Ohtsuka, *Scripta Mater.* 54 (2006) 1287.
- [19] G. Jakob, H.J. Elmers, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 2779.
- [20] M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, L. Schultz, S. Fähler, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2008) 192515.
- [21] F. Khelifaoui, M. Kohl, J. Buschbeck, O. Heczko, S. Fähler, L. Schultz, *Eur. Phys. J. Special Top.* 158 (2008) 167.
- [22] O. Heczko, M. Thomas, J. Buschbeck, L. Schultz, S. Fähler, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 072502.
- [23] P.G. Tello, F.J. Castano, R.C. O'Handley, S.M. Allen, M. Esteve, A. Labarta, X. Batlle, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8234.
- [24] A. Hakola, O. Heczko, A. Jaakkola, T. Kajava, K. Ullakko, *Appl. Surf. Sci.* 238 (2004) 155.
- [25] A. Villaume, A. Antonevici, D. Bourgalet, J.P. Leggeri, L. Porcar, C. Villard, *Rev. Sci. Instrum.* 79 (2008) 023904.
- [26] V.A. Chernenko, *Scripta Mater.* 40 (1999) 523.
- [27] J. Marcos, L. Manosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 094401.
- [28] X. Moya, L. Manosa, A. Planes, T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, *Mater. Sci. Eng. A* 438–440 (2006) 911–915.
- [29] V.A. Chernenko, V.A. L'vov, P. Müllner, G. Korstorz, T. Takagi, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 134410.

Tuning macro-twinned domain sizes and the *b*-variants content of the adaptive 14-modulated martensite in epitaxial Ni–Mn–Ga films by co-sputtering

Jérémy Tillier^{a,b,*}, Daniel Bourgault^a, Philippe Odier^a, Luc Ortega^a, Sébastien Pairis^a, Olivier Fruchart^a, Nathalie Caillault^b, Laurent Carbone^b

^a Institut Néel/CRETA, CNRS et Université Joseph Fourier, BP166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

^b Schneider Electric France, 38TECITI, F-38050 Grenoble Cedex 9, France

Received 1 July 2010; received in revised form 6 September 2010; accepted 7 September 2010

Available online 11 October 2010

Abstract

In order to obtain modulated martensite in our epitaxial Ni–Mn–Ga films, we tuned the composition by using a co-sputtering process. Here we present how the composition affects the variant distribution of the 14-modulated martensite at room temperature. The nature of such modulated martensites is still strongly debated for magnetic shape memory alloys. It has been very recently demonstrated that the modulated martensites in Ni–Mn–Ga are adaptive phases. The results presented here corroborate this theory for the first time, for three different compositions. Moreover, we demonstrate with the help of the adaptive modulations theory that *b*-variants of the 14-modulated martensite form close to the free surface of the film to release the stress induced by branching of macro-twinned domains during the martensitic transformation on a rigid substrate. At room temperature, the content of such *b*-variants is found to strongly decrease when the macro-twinned domain sizes increase.

© 2010 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Magnetic shape memory alloys; Epitaxial films; Adaptive modulated martensites; Twinning

1. Introduction

Shape memory alloys (SMAs) exhibit a displacive phase transition from the high temperature austenite phase to a martensite phase with a lower crystallographic symmetry. The martensitic transformation (MT) requires the accommodation of the martensite on a habit plane. This lattice invariant interface fixes the geometrical relationship between both crystallographic structures, the lattice mismatch being relaxed by twinning in the martensite [1–4]. Such martensite structures are thus composed of twinned

variants of different crystallographic orientations. The variants are separated by highly mobile twin boundaries, allowing rearrangement of the structure under rather low stress by preferential growing of the most favorable variant at the expense of the others. The maximal achievable strain of this super-plastic behavior depends on the tetragonality of the martensite unit cell and can reach up to 8% in Ni–Ti alloys [5].

Magnetic shape memory alloys (MSMAs) constitute a new class of SMA. In addition to the MT, these metallic alloys exhibit magnetic response. The magnetic properties of MSMA have been found to strongly depend on the alloy system. In Ni–Co–Mn–In alloys, the transformation from a cubic ferromagnetic austenite to a lower-symmetry non-magnetic or paramagnetic martensite gives rise to a large inverse magneto-caloric effect [6,7]. In Ni–Mn–Ga, the magneto-structural coupling between magnetic moments

* Corresponding author at: Institut Néel/CRETA, CNRS et Université Joseph Fourier, BP166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France. Tel.: +33 476889044; fax: +33 476881280.

E-mail address: jeremy.tillier@grenoble.cnrs.fr (J. Tillier).

and martensite variants leads to a large panel of properties like magnetic induced martensite (MIM) [8] or magnetic induced rearrangement (MIR) of martensite variants [9]. This last effect has gained considerable attention as magnetic induced strains reaching 10% have been observed in Ni–Mn–Ga single crystals [10–16]. In fact, these strains are about two orders of magnitude larger than that commonly observed in magneto-strictive or piezo-electric materials [17].

Today large efforts are carried out to develop MIR-active Ni–Mn–Ga films because of their promising applications as new micro-actuators or micro-sensors for micro-electro-mechanical systems (MEMSs) [3,4,9,17,18]. Highest strains being only reported in bulk single crystals, epitaxial growth is considered to be the most promising process. Moreover, evidences of MIR in films have only been observed in epitaxially grown layers to date [4,9,17,18].

A key requirement to obtain MIR is that the magnetically induced stress exceeds the mechanical stress needed to rearrange the structure. Large magneto-crystalline anisotropy and low twinning stress of the martensite phase are thus prerequisites. These conditions can only be fulfilled in modulated structures like the 10-modulated (10M) or the 14-modulated (14M) martensites. The twinning stress of the non-modulated (NM) martensite, which is thermodynamically the more stable phase, is too high to allow MIR [19].

At room temperature (RT), the structure of the martensite has been found to strongly depend on the alloy composition, the proportion of NM martensite increasing with the average valence electron concentration per atom [19]. Tuning the composition of Ni–Mn–Ga films has been achieved by means of various techniques like changing the target composition [3], the deposition temperature [4], the sputtering reactor pressure [20] or applying a negative bias voltage on the substrate [21].

In this article we use the simultaneous deposition of a ternary Ni₅₆Mn₂₂Ga₂₂ alloy and a pure manganese target in order to tune the film composition. All parameters have been fixed to facilitate epitaxial growth on (0 0 1) MgO substrates and the composition has been varied by increasing the applied power on the manganese target. In all of our films, austenite, 14M martensite and NM martensite coexist at room temperature, due to too high average valence electron concentration per atom (e/a) factors. Here we demonstrate that the variant distribution of the 14M martensite depends on the composition. Orientations of each phase have been determined by pole figures measurements. The results corroborate for the first time the theory of adaptive modulations of Ni–Mn–Ga martensite, which was very recently developed by Kaufmann et al. [2] following Khachatryan's concept [1]. Finally, the study focuses on the influence of composition on the surface morphology of twins. The theory of adaptive martensite and normalized integrated intensities of pole figures are also used to study the content evolution of 14M b -variants.

2. Experimental

Epitaxial Ni–Mn–Ga films have been deposited by magnetron sputtering. A low residual pressure in the range of 10^{-6} Pa was used to avoid any oxidation of the films. Epitaxial films have been grown in a confocal sputtering reactor equipped with six cathodes: three operated in direct current (DC) and three operated at radio frequency (RF). In the following, we use only two of these. The ternary Ni₅₆Mn₂₂Ga₂₂ alloy was inserted in a DC cathode whereas the pure Mn target was inserted in an RF cathode to enable tuning of the composition. In order to ensure chemical homogeneity and constant film thicknesses, the depositions were made with the substrate rotating at a speed of 5 rpm. The (0 0 1) MgO monocrystalline substrate temperature has been fixed at 773 K and the applied power (86 W) on the ternary target was optimized to obtain a deposition rate of $1 \mu\text{m h}^{-1}$. The sample batch has been deposited by increasing the power applied on the Mn target from 0 to 30 W for a fixed deposition time of 30 min. The deposition rate of the Mn target was $(2/3) 10^{-2} \mu\text{m h}^{-1} \text{W}^{-1}$, leading to film thicknesses ranging from 500 nm (no power on the Mn target) to 600 nm (30 W on the manganese target). More details on the deposition process can be found in Ref. [22].

The film compositions were determined by energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy using a JEOL 840A scanning electron microscope (SEM). The structural and textural characterizations were realized using X-ray diffraction (XRD). Measurements have been carried in a four-circle instrument (Seifert MZ IV) with copper K_{α} radiation. The diffractometer was equipped with an optic (Xenocs) enabling a low divergence (0.06°) of the X-ray beam and a rear monochromator in order to enhance the signal to noise ratio. Alignment of the samples was realized using the (0 0 2) reflection of the MgO substrate. It allows probing crystallographic orientations of all Ni–Mn–Ga phases in absolute coordinates, the MgO substrate being used as a reference system [2]. θ – 2θ scans have been measured for tilt angles ψ ranging from 0° to 10° , at two rotation angles Φ selected with respect to the epitaxial relationship between substrate and austenite, in order to determine optimized 2θ positions of the (4 0 0) (0 4 0) (0 0 4) martensites tilted lattice planes. After that, pole figures of (4 0 0) martensite reflections have been acquired in the range $\Phi = 0$ – 360° and $\psi = 0$ – 10° for both the NM martensite and the 14M martensite. The microstructures were analyzed using various microscopy techniques. Optical microscopy with polarized light (Zeiss microscope equipped with a Hamamatsu ORCA-ER digital camera) and back-scattered electron (BSE) detectors of a field-emission scanning electron microscope (FESEM Zeiss Ultra +: 8 kV, 15 mm, $100\times$) have been used to investigate sizes and morphologies of the macro-twinning domains at the surface of the films.

3. Results and discussion

3.1. Tuning the composition

As demonstrated in Ref. [22], the multi-target sputtering reactor allows an independent control of the applied power on each target. The flux of sputtered manganese atoms increases with the power applied on the manganese target. It leads to rising up the manganese atomic content whereas proportions of nickel and gallium decline. The film compositions have been varied from Ni₆₀Mn₂₀Ga₂₀ (no power on the manganese target) to Ni₄₈Mn₃₆Ga₁₆ (30 W on the manganese target). In this study we have selected three samples: NMG1, NMG2 and NMG3. These epitaxial films have been deposited for powers applied on the manganese target of 15, 20 and 25 W, respectively. Table 1 indicates the elemental compositions and the average valence electron concentration per atom (e/a) of the selected samples, where the (e/a) factors have been calculated as follows:

$$(e/a) = \frac{10\text{Ni}_{\text{at.}\%} + 7\text{Mn}_{\text{at.}\%} + 3\text{Ga}_{\text{at.}\%}}{100} \quad (1)$$

3.2. Textural investigations and adaptive modulations of the 14M martensite

The martensitic transformation from the parent austenite phase epitaxially grown during deposition at high temperature to the martensite phase must accommodate the strain induced by the crystal lattice mismatch between both phases. The transformation path requires an invariant habit plane along which each cell rotates to restore crystal-lattice continuity across the boundary plane [1]. In order to identify the martensite phases and determine their orientations relative to the substrate, θ - 2θ XRD-scans were measured in the 2θ range of (4 0 0) reflections of Ni–Mn–Ga martensites for tilt angles ψ ranging from 0° to 10° in a preliminary work [22]. The rotation angles Φ were selected with respect to the A/MgO epitaxial relationship and twinning planes of Ni–Mn–Ga martensites, which are of (1 0 1) type for the body centered tetragonal (bct) cell [22]. All XRD-scans series have revealed the coexistence of three phases, i.e. austenite, 14M martensite and NM martensite that coexist at room temperature in our films, even for the Ni₆₀Mn₂₀Ga₂₀ composition, which lead to an (e/a) factor of 8.0 [22].

Thomas et al. [4] demonstrate that in the case of Ni–Mn–Ga films epitaxially grown on MgO substrates, a thin interfacial austenitic layer persists on the film/substrate

interface, even at temperatures below the martensitic finish temperature of the film volume. The presence of this austenite layer is due to substrate-induced constraints which impede the martensitic transformation at the substrate interface [4]. The presence of 14M martensite even for compositions that lead normally to NM bulk alloys is of particular interest. Due to the crystallographic requirements, the NM cells cannot accommodate on the remaining austenite. As discussed in Ref. [4], accommodation of the martensite on the austenite thin layer occurs by twinning of the 14M martensite, which possesses a crystallographic axis b equal to the cubic cell parameter of austenite. Only four of the six possible variants can exist at the austenite/martensite interface [4]. The two variants with b -axis of the 14M martensite pointing out-of-plane, which are denominated primary b -variants in the following, are not allowed by crystallography at the austenite/martensite interface [4]. Kaufmann et al. have recently described the concept of the adaptive nature of Ni–Mn–Ga modulated martensites [2]. This concept was first discussed by Khachatryan et al. [1], who demonstrated that modulated martensites of Ni–Al and Fe–Pd alloys were adaptive phases, composed of nanoscopic variants of tetragonal building-blocks. Kaufmann et al. have shown that the 14M martensite of the Ni–Mn–Ga system is an adaptive phase constructed with tetragonal building-blocks of the NM martensite.

The cell parameters of each phase, determined from ψ -dependent θ - 2θ XRD-scans, are presented in Table 2. Table 2 also shows the 14M cell parameters predicted by the adaptive modulations theory: $a_{14M} = c_{NM} + a_{NM} - a_A$, $b_{14M} = a_A$ and $c_{14M} = a_{NM}$ [1,2]. Despite of the fact that the measured tetragonalities of 14M are lower than that predicted from adaptive theory, the key precondition for a coherent austenite/14M interface, i.e. $b_{14M} = a_A$, is fulfilled for all the films, as reported in the study of Kaufmann et al. [2]. The adaptive theory also allows to prognosticate the stacking sequence of the adaptive 14M, as $d_1/d_2 = (a_A - a_{NM})/(c_{NM} - a_A)$ [2]. Table 2 shows that the periodicities expected from the adaptive theory are close to the ideal value of $2/5 = 0.4$, describing a perfect (52)₂ stacking order [2]. The changes in d_1/d_2 suggest occurrence of stacking faults, which can explain the observed difference between predicted and measured cell parameters [2].

The (4 0 0) pole figures of NMG1 and NMG3 are presented in Fig. 1, for both the 14M and the NM martensite. Each pole figure exhibits fourfold symmetry, indicating that epitaxial growth occurs for all the samples [2–4,9]. No other reflections than those shown in this figure were observed. The discussion will now focus on the pole positions,

Table 1
Compositions and average valence electron concentrations of the selected epitaxial Ni–Mn–Ga films.

Sample	RF-power on Mn (W)	Ni (at.%)	Mn (at.%)	Ga (at.%)	e/a (e/at.)
NMG1	15	54.6	27.4	18.0	7.92
NMG2	20	52.8	30.1	17.1	7.90
NMG3	25	49.9	33.8	16.3	7.85

Table 2

Experimental cell parameters of the 14M martensite, the NM martensite and the austenite for the three selected epitaxial films as well as the 14M martensite lattice parameters predicted by the adaptive modulations theory from cell parameters of austenite and NM martensite determined from Bragg reflections.

	Experimental						Model			
	14M			NM		A	14M			$d1/d2$
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
NMG1	6.31	5.81	5.63	5.39	6.71	5.81	6.29	5.81	5.39	0.47
NMG2	6.32	5.81	5.65	5.40	6.73	5.81	6.32	5.81	5.40	0.45
NMG3	6.31	5.83	5.61	5.43	6.78	5.83	6.38	5.83	5.43	0.42

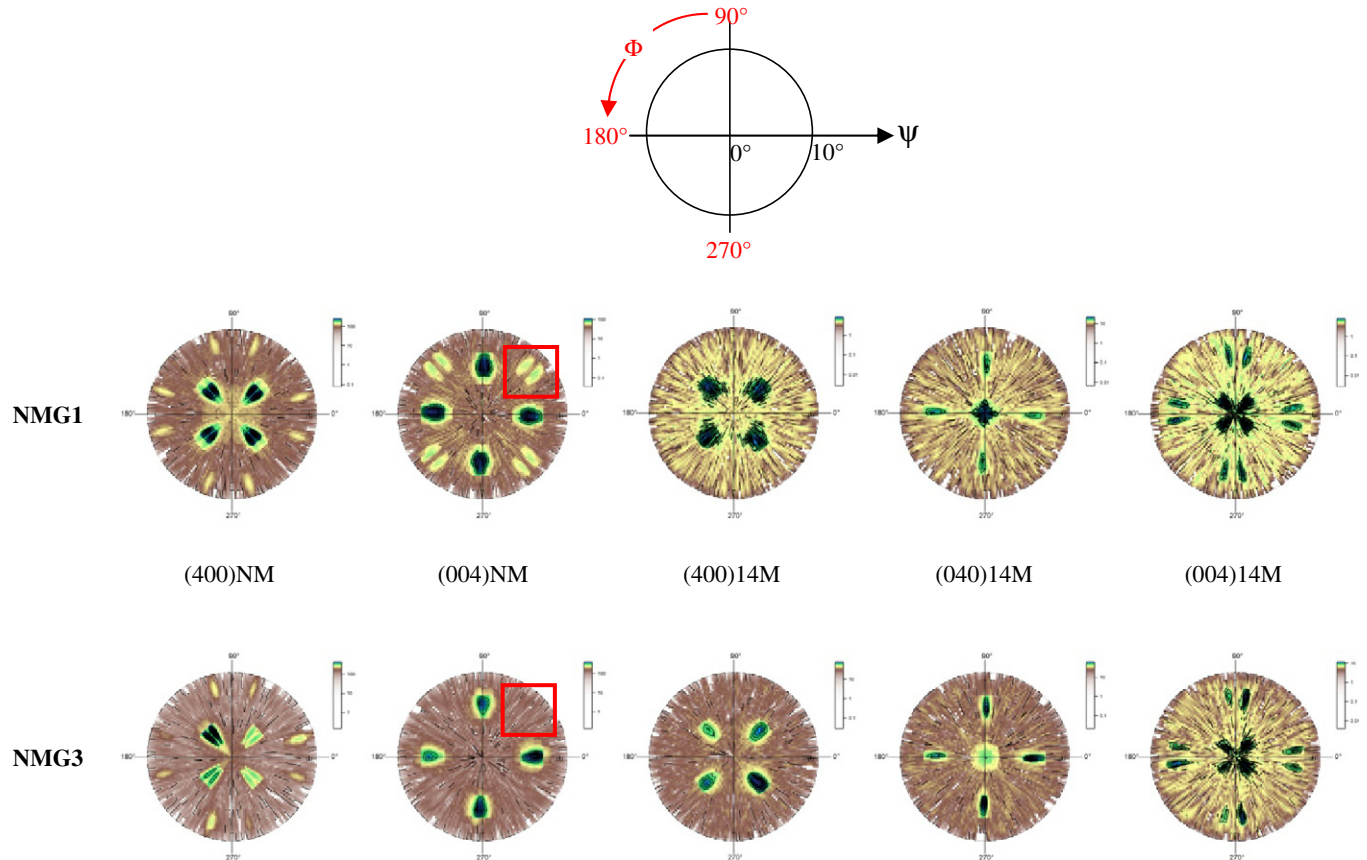


Fig. 1. NMG1 and NMG3 pole figures of (400), (040) and (004) reflections for both the 14M and the NM martensites. A schematic of the representation of pole figures with the ranges of the tilt angle ψ and the rotation angle Φ is given on the figure for more clarity.

according to WLR and adaptive modulations theories. Twinning of the 14M martensite on the austenite layer is described by the WLR theory, neglecting the monoclinic distortion of the pseudo-orthorhombic cell, as $\psi_{14M} = \pi/4 - \text{atan}(c_{14M}/a_{14M})$ [4]. Therefore (400) and (004) reflections of the 14M martensite contribute at a same ψ angle. The difference between the simplified model and observed peak positions is due to the monoclinicity of 14M, which is neglected in this simplified model [4]. The peak at the center of 14M (040) poles figures originates from the residual austenite layer and, possibly, some primary b -variants of the 14M which cannot exist close to the substrate [4]. Nevertheless, as it will be demonstrated in the following, primary 14M b -variants may be found near the free

surface of the film, in order to release the transformation stress of the substrate-constrained film. Additional peaks on (040) and (004) pole figures of the 14M martensite arise from secondary generation of twin along the film thickness [4]. Note that all pole figure exhibits low intensities and high background. In fact, only primary and secondary variants contribute to the observed poles [4]. Further generations of twins lead to increase intensity of the background. Thus, the entire peak positions of 14M pole figures are explained. Understanding NM pole positions requires the use of the adaptive theory [2]. According to Ref. [2], macroscopic NM variants adapt on the NM nano-twinned variants constituting the 14M super-cell by branching. Therefore, no changes of NM variants

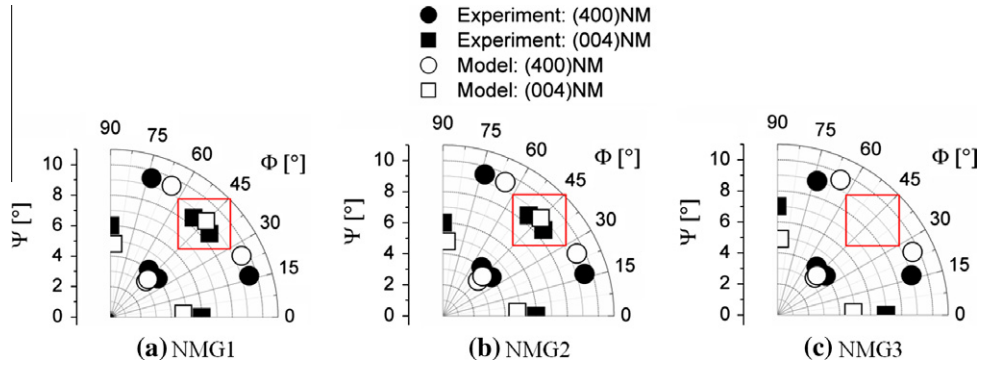


Fig. 2. Comparison of NM pole positions determined from experiment (open symbols) and from WLR and adaptive modulations theories (closed symbols) for NMG1, NMG2 and NMG3. The pole positions of the NM (4 0 0) and the NM (0 0 4) reflections are represented with circles and squares, respectively. Only one quadrant of the pole figure is shown for each sample.

orientations between nanoscopic and macroscopic twins are expected [2]. From the unit cell parameters of NM building-blocks and assuming a $(52)_2$ stacking sequence for the 14M martensite, the angles β_1 and β_2 between b -axis of the 14M super-cell and, respectively, c - and a -variants of NM building-blocks can be determined from basic geometry. A 3D model of the 14M super-cell constructed from NM building-blocks is available in Ref. [2]. The β_1 and β_2 angles can be calculated as follows, the angle α between nano-twinned NM blocks being given by WLR theory:

$$\beta_1 = \alpha - \arctan \left[\frac{3}{7} \tan(\alpha) \right] \text{ and}$$

$$\beta_2 = \alpha + \arctan \left[\frac{3}{7} \tan(\alpha) \right] \text{ with } \alpha = \frac{\pi}{4} - \arctan \left[\frac{a_{NM}}{c_{NM}} \right] \quad (2)$$

To determine the NM pole positions, tilts of NM variants have to be applied for each 14M variants. It can be realized by using unity vectors and rotation matrices and then transforming to spherical coordinates to obtain ψ and Φ angle of the pole figures (see Ref. [2] for more details).

Fig. 2 presents both the measured peak positions and that calculated from adaptive theory for the three selected samples. Fig. 2 reveals the good agreement between experiment and model. The experimental results presented here thus corroborate the adaptive theory of modulated martensites recently presented in Ref. [2], for three different compositions. The difference between experiment and model can be explained because of the slight monoclinic distortion of the 14M martensite which is neglected to calculate the tilt angle between residual austenite or substrate and 14M martensite [2,4].

The adaptive theory also predicts the presence or absence of the different 14M variants. The NM (0 0 4) pole figure of NMG1 shown in Fig. 1 demonstrates reflections which can only originate from primary b -variant of the 14M. These peaks at tilt angle around 8.5° are not observed

for NMG3 (see the areas surrounded in red in¹ Fig. 1). Thus, pole figure measurements of the NM martensite combined to the use of the adaptive modulations theory suggest that primary 14M b -variants do not exist for this last sample.

3.3. Surface macro-twinned domain sizes and proportion evolution of primary 14M b -variants

Fig. 3 highlights morphologies of the surface macro-twinned domains. The macro-twinned domains are revealed by optical microscopy with polarized light, Fig. 3a–c, respectively corresponding to NMG1, NMG2 and NMG3. The strongly contrasted areas, which are clearly seen in the figures, belong to macro-twinned domains with two different crystallographic orientations. It should be noted that branching between two macro-twinned domains occurs in MgO [1 1 0] type directions. Fig. 3c clearly brings to light that for decreasing (e/a) factors, the macro-twinned domain sizes increase. FESEM observations realized in BSE mode (Fig. 3d–f for respectively NMG1, NMG2 and NMG3) reveal parallel lines in two perpendicular directions. The directions of observed lines are along MgO [1 0 0] and MgO [0 1 0]. These lines, with a clearer BSE contrast, correspond to non-twinned areas at the film surface level. It is demonstrated in Fig. 4, which shows an SEM image of NMG1, realized by acquiring a mixed signal of both SE and BSE detectors of the FESEM. The figure reveals that along the [1 0 0] or [0 1 0] MgO directions, the macro-twinned domains are sometimes separated by non-twinned areas at the surface level. In order to acquire a mixed signal of both SE and BSE detectors, the high voltage and the working distance are optimized for the BSE detector, explaining why the resolution of the SE information is so low.

¹ For interpretation of color in Fig. 1, the reader is referred to the web version of this article.

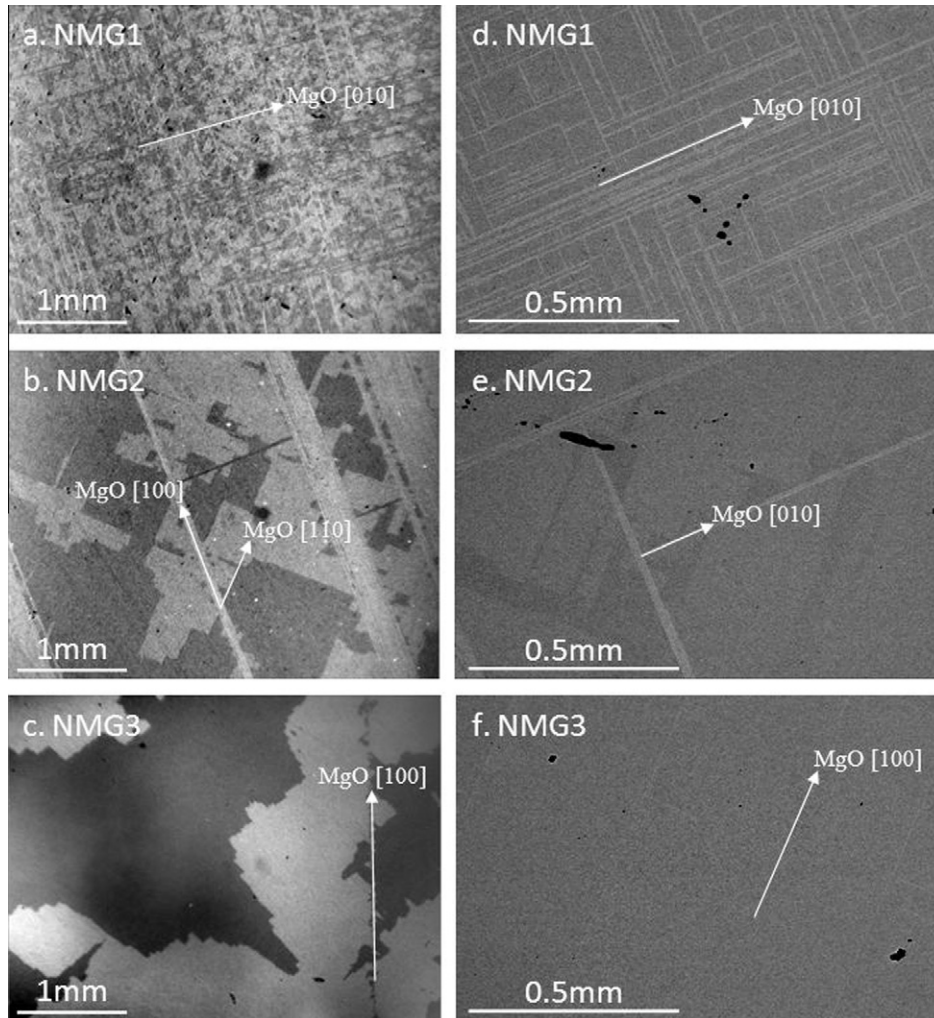


Fig. 3. Surface-morphologies of macro-twinned domains revealed both by polarized light (a–c) and by FESEM in BSE mode (d–f).

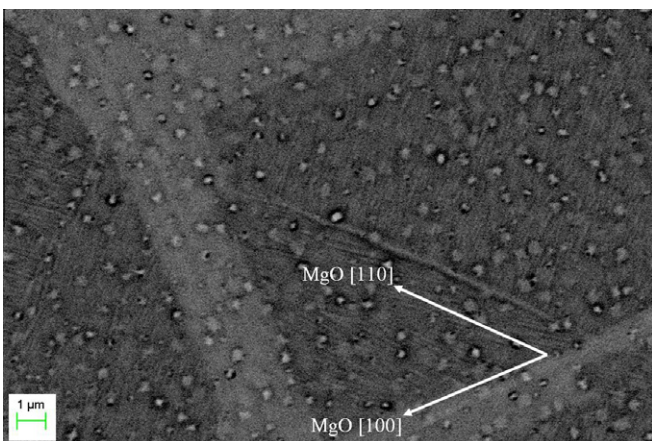


Fig. 4. Surface-morphology of NMG1, characterized by acquiring a mix signal of both the SE and BSE detectors of the FESEM. The image demonstrates that the clearer lines of BSE images belong to non-twinned areas at the surface level.

We will now discuss the origin of the non-twinned areas at the surface level. The BSE contrast images (Fig. 3d–f) bring to light that a lot of non-twinned areas are observed

on the surface of NMG1 whereas NMG3 exhibits a very low content of non-twinned areas. The same evolution is observed on the NM (0 0 4) pole figures. In fact, the NM (0 0 4) pole figure of NMG1 exhibits splitted peaks at tilt angles around 8.5° , whereas these peaks are not detected for NMG3 (see the areas surrounded in red¹ in Fig. 1). From the adaptive modulations theory, these peaks can only originate from primary 14M *b*-variant, with their *b*-axis pointing out-of-plane. As discussed above, these variants cannot exist at the austenite/martensite interface but are expected to form close to the free surface to release the transformation stress [4]. It is thus reasonable to believe that the non-twinned areas at the film surfaces correspond to the primary 14M *b*-variants. These variants are twinned in the direction of the film thickness, explaining why these areas appeared non-twinned when investigating the film surface.

The qualitative evolution of the relative content of each 14M martensite variants can be estimated by using integrated intensities of the pole figures. For the relative content F_R of both primary 14M *b*-variants and austenite, it can be obtained by calculating the normalized integrated

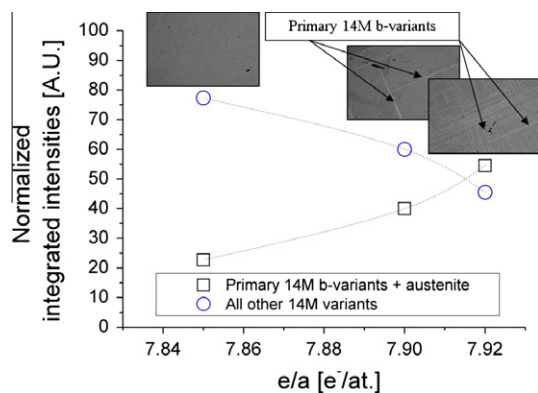


Fig. 5. Qualitative evolution of the relative content of the primary 14M *b*-variants and austenite compared to that of all other variants. The BSE images of each film, which are the same as in Fig. 3, are depicted on the figure for a better understanding.

intensity at the low-angle range of the (0 4 0)14M pole figure as follows:

$$F_R \text{ (primary 14M } b\text{-variants + austenite)} = \frac{\int_{\phi=0^\circ}^{\phi=360^\circ} \int_{\psi=0^\circ}^{\psi=2^\circ} I_{(040)}^{14M} \partial\Phi\partial\Psi}{\sum_{(400), (040), (004)}^{14M} \int_{\phi=0^\circ}^{\phi=360^\circ} \int_{\psi=0^\circ}^{\psi=10^\circ} I \partial\Phi\partial\Psi} \quad (3)$$

The results, which are depicted in Fig. 5, only give a qualitative idea on the content evolution of primary 14M *b*-variants. At first glance, it is not possible to distinguish the contribution of the remaining austenite and that of the primary 14M *b*-variants, because these two reflections overlap at the center of the (0 4 0) 14M pole figure. Nevertheless, the observation of BSE images of Fig. 3, correlated with the disappearance of peaks on the (0 0 4) NM pole figure, has demonstrated that sample NMG3 exhibits a very low content of primary 14M *b*-variants. The content of around 20% found for this sample, which possesses the lowest (*e/a*) factor, thus arises from the remaining austenite. For sample NMG3, the austenite contributes around 20% of the intensity diffracted in the 14M pole figures. Assuming a constant contribution of this thin interfacial austenite, Fig. 5 shows that the relative content of primary 14M *b*-variants increases when the (*e/a*) factor increases, while the content of the other variants decreases. For sample NMG1, which shows an important proportion of lines with clearer contrast on the BSE image, the content increases to around 55%, indicating that the film shows a high content of primary 14M *b*-variants. This result confirms the presence of intense peaks at tilt angle around 8.5° for the (0 0 4) NM pole figure of NMG1 as well as the large amount of clearer lines on the BSE image of Fig. 3d, these observations being indications of 14M variants with their *b*-axis pointing out-of-plane, at the free surface of the film.

4. Conclusions

A batch of three epitaxial Ni–Mn–Ga films of different compositions has been studied. All of our films demonstrate

the coexistence of interfacial austenite, 14M martensite and NM martensite. The orientations of each phase have been determined by pole figure measurements. The experiments agree with the pole positions calculated from WLR and adaptive modulations theories. These results thus corroborate the very recent theory of adaptive modulations of Ni–Mn–Ga martensites. The surface morphologies of twinned areas are also strongly affected by the composition, the size of macro-twinned domains increasing when the average valence electron concentration is decreased. Moreover, non-twinned areas have been observed at the free surface of the films. The use of the adaptive modulations theory as well as normalized integrated intensities of pole figures have confirmed that these non-twinned areas belong to 14M variants with their *b*-axis pointing out-of-plane. The proportion of such 14M *b*-variants strongly decreases when the size of macro-twinned domains increases. It suggests that these variants contribute to the relaxation of the stress induced by branching of macro-twinned domains during the martensitic transformation on a rigid substrate.

References

- [1] Khachatryan AG, Shapiro SM, Semenovskaya S. Phys Rev B 1991;43:10832.
- [2] Kaufmann S, Röbller UK, Hezko O, Wuttig M, Buschbeck J, Schultz L, et al. Phys Rev Lett 2010;104:145702.
- [3] Backen A, Yeduru SR, Kohl M, Baunack S, Diestel A, Holzapfel B, et al. Acta Mater 2010;58:3415.
- [4] Thomas M, Hezko O, Buschbeck J, Röbller UK, McCord J, Scheerbaum M, et al. New J Phys 2008;10:023040.
- [5] Guénin G. Techniques de l'Ingénieur M530.
- [6] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Sutou Y, Morito H, Okamoto S, et al. Nature 2006;439:957.
- [7] Bourgault D, Tillier J, Courtois P, Maillard D, Chaud X. Appl Phys Lett 2010;96:132501.
- [8] Hezko O, Thomas M, Niemann R, Schultz L, Fähler S. Appl Phys Lett 2009;94:152513.
- [9] Buschbeck J, Niemann R, Thomas M, Hezko O, Schultz L, Fähler S. Acta Mater 2009;57:2516.
- [10] Ullakko K, Huang JK, Kantner C, O'Handley RC, Kokorin VV. Appl Phys Lett 1996;69:1966.
- [11] Likhachev AA, Ullakko K. Phys Lett A 2000;275:142.
- [12] Murray SJ, Marioni M, Allen SM, O'Handley RC, Lograsso TA. Appl Phys Lett 2000;77:886.
- [13] Hezko O, Sozinov A, Ullakko K. IEEE Trans Mag 2000;32:3266.
- [14] James RD, Tickle R, Wuttig M. Mater Sci Eng A 1999;273–275:320.
- [15] Sozinov A, Likhachev AA, Lanska N, Ullakko K. Appl Phys Lett 2002;80:1746.
- [16] Müllner P, Chernenko VA, Korstorz G. J Appl Phys 2004;95:1531.
- [17] Fähler S, Hezko O, Thomas M, Niemann R, Buschbeck J, Schultz L. Proc Actuat 2008:754.
- [18] Zhang Y, Hughes RA, Britten JF, Preston JS, Botton GA, Niewczas M. Phys Rev B 2010;81:054406.
- [19] Söderberg O, Sozinov A, Ge Y, Hannula SP, Lindroos VK. Giant magnetostrictive materials. In: Buschow KHJ editor. Handbook of magnetic materials, vol. 16; 2006.
- [20] Liu C, Cai W, An X, Gao LX, Gao ZY, Zhao LC. Mater Sci Eng A 2006;438–440:986.
- [21] Liu C, Mu HW, Gao LX, Ma WJ, An X, Gao ZY et al. Appl Surf Sci; 2010. doi:10.1016/j.apsusc.2010.04.065.
- [22] Tillier J, Bourgault D, Pairis S, Ortega L, Caillault N, Carbone L. submitted to Physics Procedia. In: Proceeding of 2010 E-MRS spring meeting, symposium S.

Proceedings of E-MRS 2010 Spring Meeting

Martensite structures and twinning in substrate-constrained epitaxial Ni-Mn-Ga films deposited by a magnetron co-sputtering process

Jérémy Tillier^{a, b, *}, Daniel Bourgault^a, Sébastien Pairis^a, Luc Ortega^a, Nathalie Caillault^b, Laurent Carbone^b

^aInstitut NÉEL/CRETA, CNRS et Université Joseph Fourier, BP166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

^bSchneider Electric France, 38TEC/T1, F-38050 Grenoble Cedex 9, France

Elsevier use only: Received date here; revised date here; accepted date here

Abstract

In order to obtain Ni-Mn-Ga epitaxial films crystallized in martensite structures showing Magnetic-Induced Rearrangement (MIR) of martensite variants, a fine control of the composition is required. Here we present how the co-sputtering process might be helpful in the development of Ni-Mn-Ga epitaxial films. A batch of epitaxial Ni-Mn-Ga films deposited by co-sputtering of a Ni-Mn-Ga ternary target and a pure manganese target has been studied. The co-sputtering process allows a precise control of the film compositions and enables keeping the epitaxial growth of Ni-Mn-Ga austenite during deposition at high temperature. It gives rise to tune the content of the MIR-active 14-modulated martensite in the film at room temperature, as well as micro and macro-twinning domains sizes.

PACS:68.55.Nq; 81.15.Kk; 81.15.Cd

Keywords: Ni-Mn-Ga Magnetic Shape Memory Alloy, Thin film, Epitaxial growth, Deposition by co-sputtering, Structure

1. Introduction

The Magnetic Shape Memory Alloys (MSMA) constitute a new class of Shape Memory Alloys (SMA). In addition to the Martensitic Transformation (MT), these metallic alloys show interesting magnetic properties. In Ni-Mn-Ga, the magneto-structural coupling between magnetic moments and martensite variants leads to a large panel of properties like Magnetic Induced Martensite (MIM) [1] or Magnetic Induced Rearrangement (MIR) of martensite variants [2]. This last effect has gained considerable attention since magnetic induced strains up to 10% have been observed in Ni-Mn-Ga single crystals [3-5].

Today, large efforts are carried out to develop MIR-active Ni-Mn-Ga films because of their promising applications as new micro-actuators or sensors for Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS) [2, 6-13]. Epitaxial growth is considered to be the most hopeful process because the highest strains have been reported in bulk single crystals. Moreover, evidences of MIR in films have been only reported for epitaxially deposited layers to date [2, 11-13]. A key requirement to obtain MIR is that the magnetically induced stress exceeds the mechanical stress

* Jérémy Tillier. Tel.: +33 476889044; fax: +33 476881280.

E-mail address: jeremy.tillier@grenoble.cnrs.fr

needed to rearrange the structure. Large magneto-crystalline anisotropy and low twinning-stress of the martensite phase are thus prerequisites. These conditions are only fulfilled in modulated-structures like the ten-modulated (10M) or the fourteen-modulated (14M) martensites. The twinning stress of the non-modulated (NM) martensite is too high to allow MIR [14]. At Room Temperature (RT), the martensite structure has been found to be strongly dependent on the alloy composition, the proportion of NM-martensite increasing with the average valence electron concentration per atom (e/a) [14].

Sputtering process has been proved to be an efficient technique to deposit reproducible epitaxial films on various substrates. Tailoring the composition has been realized by using different techniques like changing the target composition [10], the deposition temperature [11], the sputtering reactor pressure [15] or applying a negative bias voltage on the substrate [16]. Varying the target composition is a quite simple route but preferential sputtering of Ni atoms occurs during the process [17]. It is thus difficult to finely adjust the film composition using this preparation route.

Here we present a process allowing a precise tuning of the composition of Ni-Mn-Ga films without changing the above-mentioned sputtering parameters. We use the simultaneous deposition from two targets: one made of the ternary Ni-Mn-Ga alloy, the other being of pure manganese. All parameters have been fixed to facilitate epitaxial growth on (001) MgO monocrystalline substrates and the composition has been adjusted by changing the applied power on the manganese target. Influence of the composition on the structure of the martensite phases and on the surface-morphology is discussed in connection with the twinning phenomena. This demonstrates the powerfulness of the magnetron co-sputtering process for the development of Ni-Mn-Ga epitaxial films.

2. Experimental

Epitaxial Ni-Mn-Ga films have been deposited by the magnetron sputtering technique. A low residual pressure in the range of 10^{-6} Pa was used to avoid any oxidation of the films. Epitaxial films have been grown in a confocal plasma reactor equipped with six cathodes: three operated in Direct Current (DC), three operated at Radio Frequency (RF). In the following, we use simply two of these. The ternary $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{22}$ alloy was inserted on a DC-cathode whereas the pure Mn target was inserted on a RF-cathode to enable tuning of the composition. Each target had a 2" diameter and was located 0.105 m above the substrate. In order to ensure chemical homogeneity and constant film thicknesses, the depositions were made with the substrate rotating at a speed of 5 rpm. The (001) MgO monocrystalline substrate temperature has been fixed at 773 K and the applied power (86 W) on the ternary target was optimized to obtain a deposition rate of 1 $\mu\text{m}/\text{h}$. This (substrate temperature)-(deposition rate) couple of parameters give rise to a Ni-Mn-Ga(001)[110] // MgO(001)[100] epitaxial relationship between the deposited austenite and the substrate (see [18] for more details). The argon gas with a high purity of 99.999 vol% was filled into the chamber with a flow of 35 Standard Cubic Centimeters per minute (SCCM). The sputtering pressure was kept at 0.8 Pa by controlling the angular position of the valve insulating the turbo-molecular pump from the chamber.

The film and target compositions were determined by Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) using a JEOL 840A Scanning Electron Microscope (SEM). The EDX measurements have been performed without Ni-Mn-Ga standard, leading to an accuracy on the quantitative compositions of 2 at.%. The accuracy on the relative compositions is less than 0.5%. This has been verified by realizing three EDX analyses in spot mode and three EDX analyses in average mode for each film. The analyses in average mode were performed using a magnification of 1 kX. Structural characterizations were made using X-Ray Diffraction (XRD). Measurements have been carried in a four-circle instrument (Seifert MZ IV) using the copper K_α radiation and with an optic (Xenocs) at the output of the source allowing a low horizontal divergence (0.06°) of the X-ray beam. The diffractometer was equipped with a rear mono-chromator in order to enhance the signal to noise ratio. Alignments of the samples have been realized using the (002) reflection of the MgO substrate. It allows probing crystallographic orientations of all Ni-Mn-Ga phases in absolute coordinates, the single crystalline substrate acting as a reference system [19]. θ - 2θ scans have been measured for tilt angle ψ ranging from zero to ten degrees at two in-plane rotation angles ϕ selected with respect to the known epitaxial relationship between the substrate and austenite. The microstructures were analyzed using

various microscopy techniques. Optical microscopy with polarized light (Zeiss microscope equipped with a Hamamatsu ORCA-ER digital camera) has been used to investigate the surface macro-twinned domains. The surface micro-twins have been characterized using the secondary electron (SE) detector of a Field-Emission Scanning Electron Microscope (FESEM Zeiss Ultra +: 3kV, 3mm, 10kX).

3. Compositions versus RF-power on manganese target

The multi-target sputtering reactor allows an independent control of the power applied on each target. In order to optimize the DC-power applied on the ternary target, different powers have been tested for a fixed deposition time of one hour and film thicknesses have been measured by profilometry (not shown). For the deposition parameters mentioned in the experimental, the ternary $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{22}$ target gives rise to $\text{Ni}_{60}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{20}$ films. The difference of composition between the target and the film can be ascribed to the fact that preferential evaporation of Mn and Ga occurs during deposition at high temperature [20]. The Ni-rich $\text{Ni}_{60}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{20}$ composition leads to a high average valence electron concentration per atom (e/a) slightly above 8.0. In bulk alloys showing well defined inter-martensitic transitions, this (e/a) factor is thought to be responsible of NM martensite at room temperature [14].

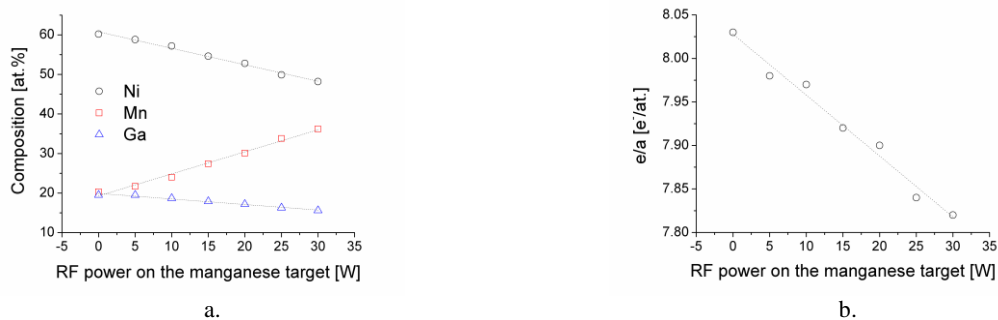


Figure 1.a.: Elemental compositions as a function of the RF-power applied on the manganese target. Atomic contents of nickel, manganese and gallium are represented with open-circles, open-squares and open-triangles, respectively. Figure 1.b.: Influence of the manganese target RF-power on the average valence electron concentration per atom (e/a).

Figure 1.a. represents the elemental compositions Ni, Mn and Ga versus the RF-power applied on the manganese target. The flux of sputtered manganese atoms increases with the power applied on the manganese target. It leads to rising up the deposited manganese atomic content whereas the proportions of nickel and gallium decline. Moreover, figure 1 reveals that the decrease of nickel content is more pronounced than that of gallium. In fact, the composition of films deposited without power on the manganese target is $\text{Ni}_{60}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{20}$. This composition contains three times more nickel than gallium. The proportion of nickel is thus expected to decline three times faster than the gallium content when applying a power on the manganese target. The linear regressions demonstrate the decline is 0.42at.%/W for Ni and 0.14at.%/W for Ga, agreeing with the previous argument. This particular feature leads to a linear decrease of the average electron concentration per atom when increasing the applied power on the manganese target, as shown in figure 1.b. It varies from around 8.0 (no power on the manganese target) down to around 7.8 (30W on the manganese target) with a negative slope of 0.007 (e/a)/W. An increase of 14M-martensite content at RT might consequently be expected for increasing manganese target powers.

4. Compositions versus martensite structures

Thomas et al. [11] have demonstrated that in the case of Ni-Mn-Ga films epitaxially deposited on MgO substrates, a thin austenitic layer persists on the film/substrate interface, even at temperatures below the martensitic finish temperature of the film volume. The presence of this interfacial austenite layer is due to substrate-induced constraints which hinder the martensitic transformation at the substrate interface. In fact, the epitaxial relationship of the deposited austenite (A) on (001)MgO is $A(001)[110]//\text{MgO}(001)[100]$, giving rise to a crystallographic mismatch $(\sqrt{2}a_{\text{MgO}} - a_A)/a_A$ around 2%. The martensitic transformation from the parent austenite epitaxially deposited during deposition at high temperature to the martensite phase must accommodate the strain induced by the

crystal lattice mismatch between the two phases. The transformation path requires an invariant habit plane along which each cell rotates to restore crystal-lattice continuity across the boundary plane [21]. In order to identify the martensite phases and determine their orientations compared to that of the substrate, θ -2 θ XRD-scans were measured in the 2 θ -range of (400) reflections of Ni-Mn-Ga martensites for tilt angles ψ ranging from 0° to 10°. The in-plane rotation angles ϕ have been selected with respect to the known A/MgO epitaxial relationship and twinning planes of Ni-Mn-Ga martensites, which are of (101) type for the bct cell.

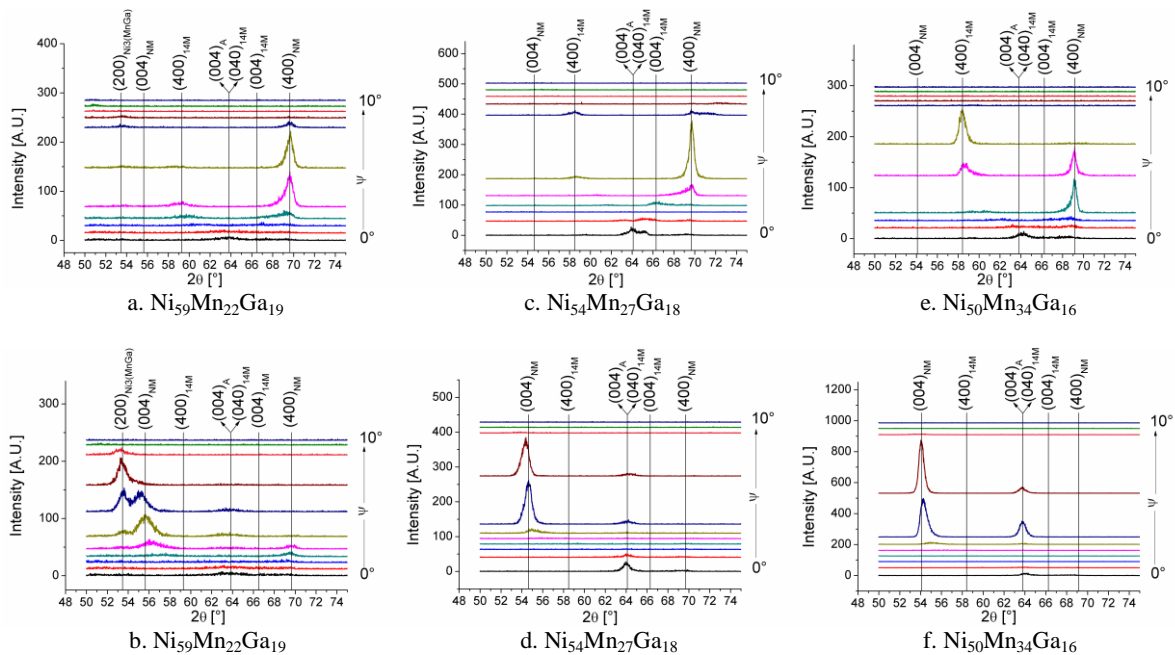


Figure 2: ψ -dependent XRD θ -2 θ scans of three selected samples. The compositions are indicated on the figure. XRD-scans of figures 2.a, 2.c. and 2.e. were realized with the direction of X-Ray beam at 45° to the (100) and (010) edges of the MgO substrates. XRD-scans of figures 2.b., 2.d. and 2.f. were measured with the direction of X-ray beam parallel to the (100) and perpendicular to (010) edges of the MgO substrates.

Figure 2 represents the ψ dependent θ -2 θ XRD-scans at selected rotation angles of three selected films deposited for manganese target powers of 5W, 15W and 25W. These powers lead to $\text{Ni}_{59}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{19}$, $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{27}\text{Ga}_{18}$ and $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Ga}_{16}$ compositions, respectively. For all compositions, figure 2 demonstrates the presence of (400) martensite reflections at tilt positions, which are expected from other works on epitaxial films on MgO [10, 11 and 19]. Thus the co-sputtering process does not affect epitaxial growth of austenite at high temperature. All XRD-scans series show the coexistence of three phases: austenite, 14M-martensite and NM-martensite coexisting at room temperature, even for the $\text{Ni}_{60}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{20}$ composition (not shown), where the (e/a) factor is maximal, i.e. around 8.0. The presence of 14M-martensite even at compositions that are expected to give only NM bulk alloys is of particular interest. In fact, due to crystallography, the NM cells cannot directly accommodate on the underlying austenite by simple twinning. As discussed in reference [11], accommodation of the martensite on the austenite thin layer occurs by twinning of the 14M martensite, which possesses a crystallographic axes b equal to that of the austenite cell parameter. Only four of the six possible variants can adapt on the underlying austenite. The two 14M variants with b-axis pointing out-of-plane are not allowed by crystallography. According to the previous argument, no (040) reflections of 14M should be observed in ψ dependent θ -2 θ XRD-scans. 14M (040) peaks which are tilted from the substrate normal by 6° to 7° are indeed observed for all the samples. This discrepancy can be explained by the formation of secondary twins along the film thickness.

Figure 2.b. reveals the presence of an additional peak at $2\theta = 53.45^\circ$ for the $\text{Ni}_{59}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{19}$ sample. This peak can be indexed with a (200) reflection of a cubic $\text{Ni}_3\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ secondary phase with a cell parameter of around 3.42 Å. Such Ni-rich secondary phases have already been observed in epitaxial Ni-Mn-Ga films [20]. The orientation of the (200) planes of the secondary phase, which is quite similar to that of the (004) planes of the NM-martensite is not

fully understood yet. The formation of $\text{Ni}_3\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ secondary phases is only observed for the samples deposited for 0, 5 and 10W on the manganese target i.e. such secondary phases only form for film compositions exhibiting a large excess of nickel.

Figure 2 highlights that the 14M-content in the film strongly depends on the film composition, which was precisely tuned by the co-sputtering process. The co-sputtering process allows increasing the content of the MIR-active 14M martensite, as verified by using integrated peak intensities of each phase (not shown).

5. Compositions versus twin morphologies

Figure 3 presents the twin surface-morphologies, at different scales, revealed by polarized light and by FESEM images taken in SE mode.

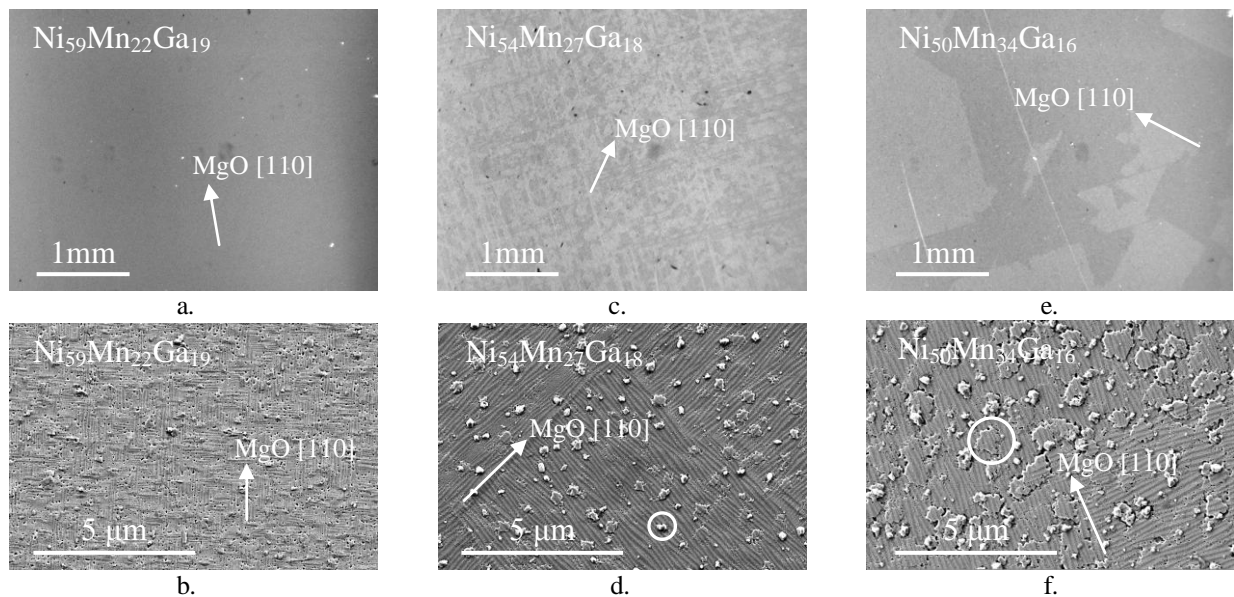


Figure 3: Surface-morphologies of macro-domains revealed by polarized light (figures 3.a., 3.c. and 3.e.) and surface-morphologies of micro-twins by FESEM in SE mode (figures 3.b., 3.d. and 3.f.). Film compositions and scales are indicated on the figure.

Figure 3.a. shows that no macro-twinning domains are resolved by polarized-light for the $\text{Ni}_{59}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{19}$ film. It is due to the low sizes of macro-twinning domains for this composition. In fact, as highlighted by figure 3.b., the macro-twins of the $\text{Ni}_{59}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{19}$ sample are composed of a small number of micro-twins. It explained why no contrast is observed on figure 3.a. Figures 3.c. and 3.e. bring to light the presence of macro-twinning domains at the surface level. It should be noted that branching between two macro-domains occurs in MgO [110] type directions. Figures 3.a., 3.c. and 3.e. clearly bring to light that the macro-twinning domain sizes are affected by the composition, which was precisely tuned with our co-sputtering process.

Figure 3.b., 3.d. and 3.f. display the micro-twinning domains characterizations, which were carried out by FESEM in SE mode in order to reveal the surface topography. Figure 3.b., 3.d. and 3.f. demonstrate that all the film surfaces exhibit pores and terraces (see figure 3.f., a terrace is surrounded for more clarity). For all the films, the FESEM images of figures 3.b., 3.d. and 3.e. also show areas with a clearer contrast (see the area surrounded in white in figure 3.d.). At first glance, such areas might be identified as precipitates or impurities. The number and sizes of such areas increase with the power applied on the manganese target, suggesting that it might be linked to the purity of the manganese target. Nevertheless, no composition variations have been observed by EDX spot-analyses as well as EDX-mapping of the film (not shown). Moreover, the content of impurities in the manganese target is only 0.05 at.%, being mainly of sulphur (240 ppm). It is more likely that such areas with clearer contrast belong to out-grown grains. In fact, the deposition speed increases from $1 \mu\text{m}/\text{h}$ (0W on the manganese target) to $1.2 \mu\text{m}/\text{h}$ for (30W on the manganese target), explaining why the content of out-grown grains increases with the power applied on the manganese target.

6. Conclusions

A batch of epitaxial Ni-Mn-Ga films deposited on single-crystalline MgO by co-sputtering of a Ni-Mn-Ga ternary target and a pure manganese target has been studied. The co-sputtering process allows a precise control of the film compositions, keeping the epitaxial growth of Ni-Mn-Ga austenite during deposition at high temperature. By varying the applied RF-power on the manganese target, film compositions were varied from Ni₆₀Mn₂₀Ga₂₀ (no power on the manganese target) to Ni₄₈Mn₃₆Ga₁₆ (30W on the manganese target). XRD four-circle measurements have revealed that all the films are crystallized in the martensitic state at room temperature. Every sample of the studied batch exhibits co-existence of an austenite layer, 14M-martensite and NM-martensite. Results demonstrate that the 14M-content of the film, which is a MIR-active martensite, increases with the applied power on the manganese target. Microstructure characterizations highlight that both micro-twins and macro-twinned domains morphologies are affected by the composition change, the sizes of both type of twin increasing with the power applied on the manganese target. Thus, presented results demonstrate how helpful might be the co-sputtering process in Ni-Mn-Ga epitaxial films development.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge Dr. Philippe Odier for helpful discussions.

References

- [1] O. Heczko, M. Thomas, R. Niemann, L. Schultz and S. Fähler, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 152513.
- [2] J. Buschbeck, R. Niemann, M. Thomas, O. Heczko, L. Schultz and S. Fähler, *Acta Mater.* **57** (2009) 2516.
- [3] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley and V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1966.
- [4] A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 1746.
- [5] P. Müllner, V.A. Chernenko and G. Korstorz, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 1531.
- [6] J.W. Dong, L.C. Chen, J.Q. Xie, T.A.R. Müller, D.M. Carr, C.J. Palmström, S. McKernan, Q. Pan and R.D. James, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 7357.
- [7] G. Jakob and H.J. Elmers, *J. Mag. Mag. Mat.* **310** (2007) 2779.
- [8] G. Jakob, T. Eichhorn, M. Kallmayer and H.J. Elmers, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 174407
- [9] V.A. Chernenko, V. Golub, J.M. Barandiarán, O.Y. Salyuk, F. Albertini, L. Righi, S. Fabricci and M. Ohtsuka, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 042502.
- [10] A. Backen, S.R. Yeduru, M. Kohl, S. Baunack, A. Diestel, B. Holzapfel, L. Schultz and S. Fähler, *Acta Mater.* **58** (2010) 3415.
- [11] M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, U.K. Röbber, J. McCord, M. Scheerbaum, L. Schultz and S. Fähler, *New J. Phys.* **10** (2008) 023040.
- [12] S. Fähler, O. Heczko, M. Thomas, R. Niemann, J. Buschbeck and L. Schultz, *Proc. of Actuator 2008* 754
- [13] Y. Zhang, R.A. Hughes, J.F. Britten, J.S. Preston, G.A. Botton and M. Niewczas, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 054406
- [14] O. Söderberg, A. Sozinov, Y. Ge, S.P. Hannula and V.K. Lindroos, *Giant magnetostrictive materials in: Handbook of Magnetic Materials 16*, Buschow KHJ (Ed) 2006
- [15] C. Liu, W. Cai, X. An, L.X. Gao, Z.Y. Gao and L.C. Zhao, *Mater. Sci. Eng. A* **438-440** (2006) 986.
- [16] C. Liu, H.W. Mu, L.X. Gao, W.J. Ma, X. An, Z.Y. Gao and W. Cai, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 6655
- [17] M. Suzuki, M. Ohtsuka and T. Suzuki, *Mater. Trans. JIM* **40** (1999) 1174.
- [18] J. Tillier, A. Einig, D. Bourgault, P. Odier, L. Ortega, S. Pairis, L. Porcar, P. Chaumeton, N. Caillault and L. Carbone, in *Magnetic Shape Memory Alloys*, edited by E. Quandt, M. Wuttig, T. Kakeshita, S. Fähler (Mater. Res. Soc. Proc. **1200E**, Warrendale, PA, 2010) G08-03
- [19] S. Kaufmann, U.K. Röbber, O. Heczko, M. Wuttig, J. Buschbeck, L. Schultz and S. Fähler, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 145702
- [20] A. Backen, R. Niemann, S. Kaufmann, J. Bushbeck, L. Schultz and S. Fähler, *ESOMAT 2009* (2009) 04002
- [21] A.G. Khachatryan, S.M. Shapiro and S. Semenovskaya, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 10832.

Large inverse magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ single crystal above 300 K

Daniel Bourgault,^{1,a)} Jérémy Tillier,¹ Pierre Courtois,² Denis Maillard,¹ and Xavier Chaud³

¹Institut Néel, Centre National de la Recherche Scientifique, 38042 Grenoble Cedex 9, France

²Institut Laue Langevin, 38000 Grenoble, France

³Consortium de Recherche pour l'Emergence de Technologies Avancées, Centre National de la Recherche Scientifique, 38042 Grenoble Cedex 9, France

(Received 21 December 2009; accepted 4 March 2010; published online 29 March 2010)

A large inverse magnetocaloric effect has been observed in a $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ single crystal at room temperature. Magnetothermal measurements performed at different magnetic fields reveal a nonmagnetic to ferromagnetic transition correlated with the austenite-martensite phase transformation. The Heusler single crystal shows a large entropy change of 30 J/Kg K at an applied magnetic field of 7 T during the first-order magnetostructural transition at 355 K. It leads to a net refrigerant capacity of 267 J/Kg at 7 T, which is very encouraging for magnetic refrigeration applications. © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3372633]

The magnetocaloric Effect (MCE) that results from the application or removal of a magnetic field to a magnetic material is characterized by the coupled variations of two quantities: the isothermal entropy change ΔS and the adiabatic temperature change ΔT_{ad} . The efficiency of such environmental refrigeration concept has been demonstrated in various material systems.¹⁻⁷ A major effort has been brought for several years to develop the magnetic refrigeration, due to its many advantages as compared to gas refrigeration systems.⁸ The observation of large magnetic-field-induced strains in Ni-Mn-Ga and Ni-Mn-X (X=In, Sn, and Sb) alloys^{9,10} correlated with other interesting effects, like the existence of a large inverse MCE,^{6,11-13} has motivated a large interest in these Heusler alloy systems. Among Heusler Ni-Mn-X (X=In, Sn, and Sb) alloy systems, Ni-Co-Mn-In is extensively studied because of the first-order magnetic transition from ferromagnetism to antiFerromagnetism (AF) or nonmagnetism, during the martensite-austenite (M-A) transformation. This suggests the potential of Ni-Co-Mn-In alloys as magnetocaloric (MC) materials.¹⁴ The entropy change (ΔS) of this Heusler system is comparable to those of the $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$,¹ MnAsSb ,² and $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ (Ref. 4) alloys, known as potential MC materials and currently investigated for magnetic refrigeration applications. In this study, we report on a $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ Heusler single crystal showing a high entropy change above 300 K over a large temperature range. ΔS was determined using the Maxwell and Clausius-Clapeyron relationships because both determination methods are commonly used for systems with first-order magnetostructural transitions. The high calculated value of the refrigerant capacity (RC) obtained in such Heusler systems is compared to other MC materials.

Starting from stoichiometric alloys prepared by induction melting, $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ single crystals were grown with success using the Bridgman technique. Hard x-ray diffraction studies at a temperature $T=423$ K (austenite state) have shown that the as-grown crystal is of quite good quality with a mosaic distribution close to 15 arc minutes. In addition,

no strong variation in the mosaic distribution has been observed when applying to the sample several thermal cyclings between 300 and 423 K. Alloy and single crystal compositions were determined by Energy Dispersive Spectroscopy. Magnetization versus temperature (4–550 K) and magnetization loop (0–7 T) measurements were performed using an extraction type magnetometer.

Thermomagnetization curves at 0.2 and 7 T are shown on Fig. 1. The Curie temperature was determined as $T_c=411$ K by the derivative method. The characteristic temperatures of the martensitic and reverse transformations were determined by a conventional tangential method from the measurement at 0.2 T. The martensitic transformation begins at $M_S=378$ K and finishes at $M_F=358$ K. The starting and finishing temperatures of the reverse transformation are $A_S=368$ K and $A_F=383$ K, respectively. By applying a magnetic field of 7 T, the transformation temperatures decrease of about 17 K. At this magnetic field, the magnetization of 91 A m²/kg for the parent phase decreases strongly down to 5 A m²/kg when transforming into the martensite phase. This magnetization jump (ΔM) behavior is interesting for

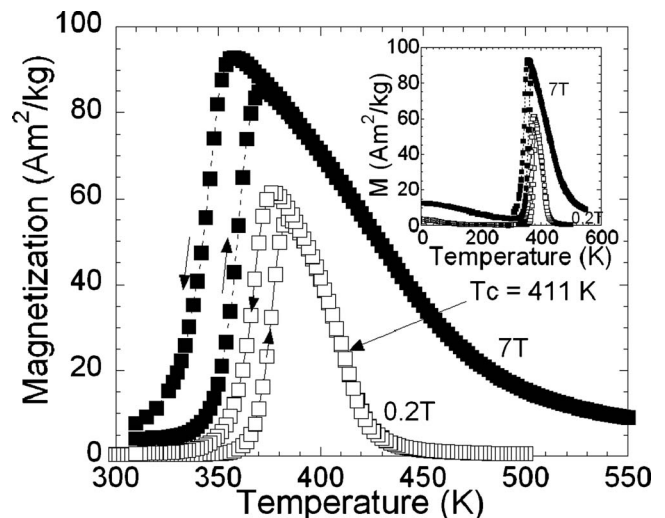


FIG. 1. Temperature dependence of the magnetization in magnetic fields of 0.2 and 7 T. The inset shows the thermomagnetization curve down to 4.2 K.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: daniel.bourgault@grenoble.cnrs.fr.

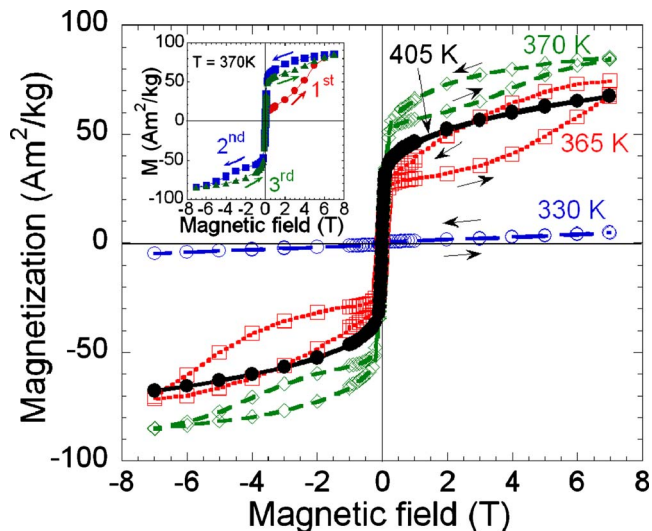


FIG. 2. (Color online) Isothermal magnetization loops for selected values of the temperature. The inset shows both the first magnetization process and the hysteretic loop at $T=370$ K.

MC properties as described in the following parts. The high ΔM between both phases is due to the good composition homogeneity and the low structural defect concentration in the sample. Indeed the slow cooling rate applied during the crystal growth ensures a homogeneous occupancy of Mn sites with respect to the crystallographic cell structure, i.e., with respect to the Mn sublattice responsible for the AF exchanges.¹⁵ Thus, magnetic properties in austenite and martensite phases lead to a maximum in ΔM . In opposition, because of rapid cooling rate during alloy preparation, the amount of structural defects is higher in polycrystalline samples. As a result, high values of ΔM cannot be reached easily even after annealing at high temperature. It should be mentioned that the parent phase magnetization at 7 T is comparable to those reported by several groups working on Ni-Mn-X ($X=\text{In, Sn, and Sb}$) systems.^{6,9,11,14,16}

The magnetization hysteresis loops measured at selected temperatures in the range 330–405 K are depicted in Fig. 2. The experiment was performed on heating by varying H from 0 to 7 T, then from 7 to -7 T and finally from -7 to 7 T. After each magnetic cycle, the magnetic field was decreased to 0 before increasing the temperature. The first magnetization process for the selected temperature of 370 K is represented in the inset of Fig. 2. The large hysteresis is due to the first order M-A transition and is commonly observed in other magnetic systems.^{17,18} It can be seen that the martensite phase exhibits a very weak magnetic behavior (see the loop at 330 K on Fig. 2) while the parent phase shows ferromagnetic behavior (see the loop at 405 K on Fig. 2). During the transformation, the magnetization loops present a large hysteresis which is due to the transfer from the martensite to the austenite phase by applying the magnetic field. Such a behavior corresponds to a metamagnetic shape memory effect in the case of Ni-Co-Mn-In Heusler alloys^{10,19} and is comparable to the metamagnetic transition in MnAs and FeSiLa (Ref. 20) although no martensitic transformation occurs in such systems.

Two methods are commonly used for the determination of entropy variation,

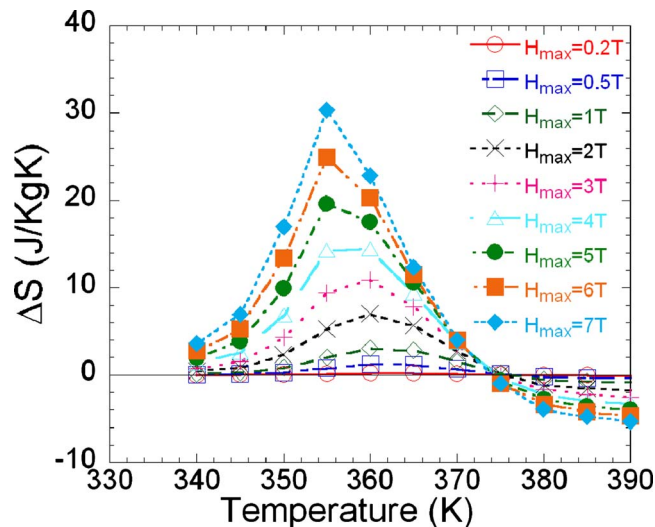


FIG. 3. (Color online) Temperature dependence of the entropy change ΔS for selected values of the applied magnetic field. ΔS has been determined using the Maxwell relation.

$$\text{Maxwell method: } \Delta S(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (1)$$

$$\text{Clausius - Clapeyron equation: } \Delta S = - \frac{\Delta M}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta H} \right)}, \quad (2)$$

where ΔM and ΔS are, respectively, the difference of magnetization and entropy between the martensite and austenite phases. ΔT is the transformation temperature shift induced by a magnetic field change ΔH . The entropy variation has been determined from the magnetization curves using the Maxwell relationship. The temperature dependences of ΔS are depicted on Fig. 3 for selected magnetic fields in the range 0.2–7 T. The high ΔS of 30 J/Kg K obtained at 355 K and 7 T demonstrates the potential of the Heusler single crystal as a MC material. The ΔS were also estimated from the Clausius–Clapeyron equation, which is currently used for first order phase transition. Calculations lead to a ΔS of 30 J/Kg K while cooling ($\Delta T=14$ K) and 41 J/Kg K while heating ($\Delta T=19$ K). In principle, Maxwell equation is not suited for a first order magnetostructural transition description because the homogeneity and equilibrium criteria are not satisfied. However, the infinite $\partial M / \partial T$ can arise only in ideal first-order phase transitions. In real materials, this quantity is usually finite, which allows the use of the Maxwell equation in this case. Caution has to be taken when using the Maxwell equation for the first-order transition since in some cases the obtained ΔS values can be overestimated. Nevertheless, it should be noticed that in the present work, the entropy variations determined by both methods are comparable. The entropy change values determined by both equations (Maxwell and Clausius–Clapeyron relationships) are very close to values reported by different groups working on Ni-Mn-X ($X=\text{In, Sn, and Sb}$) and Ni-Co-Mn-In systems.^{6,11–13,21–25} It should be noticed that the large magnetocaloric effect occurs at a temperature above 300 K, which is very interesting for several cooling applications. In addition, the $M(H, T)$ loops and consequently ΔS determination are reproducible,

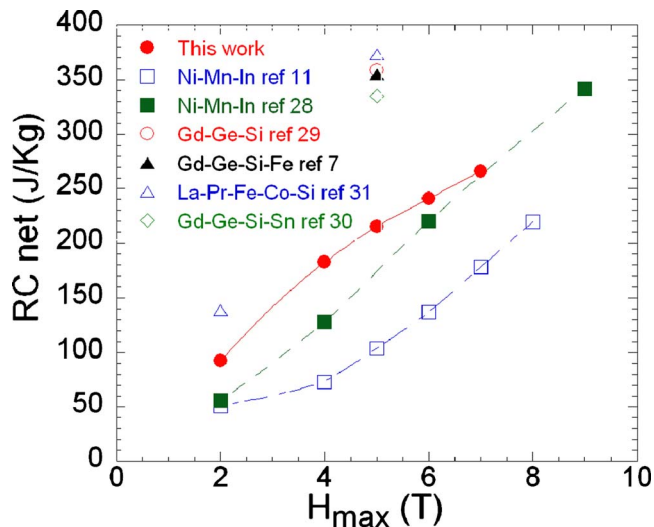


FIG. 4. (Color online) Magnetic field dependence of the net RC. Results of this work are compared to the available published data for Heusler materials and other MC systems. No indication suggests that the hysteretic losses were subtracted to the RC data in Ref. 28.

although a long-term cycling stability must be further investigated.

The strength of this study is that the temperature range with high ΔS is larger than 10 K. This yields the high RC necessary for practical applications. The RC provides an estimation of the heat transfer from the cold and the hot sinks in an ideal refrigeration cycle.^{26,27} It is defined as,

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} [\Delta S(T)]_{\Delta H} dT, \quad (3)$$

where T_1 and T_2 correspond, respectively, to the cold and hot temperatures during the cycle. The RC values were determined from the method developed in Ref. 26 by using numerical integration of the ΔS temperature dependence, the integration limits being the temperatures at half maximum of the ΔS peak. From the data presented in Fig. 3, the calculation leads to a RC of 324 J/Kg at an applied magnetic field of 7 T. In order to estimate the net RC, the average hysteretic losses must be subtracted to the calculated RC. For $H_{\max} = 7$ T, the average hysteretic losses have been found to be 57 J/Kg from the $M(H)$ cycles. The net refrigerant capacity obtained at 7 T is thus around 267 J/Kg. The net RC values were determined by this procedure for several selected H_{\max} . The results obtained above 300 K and reported for both Heusler materials and other interesting MC systems like Gd–Ge–Si and La–Fe–Si are summarized in Fig. 4. Since no indication suggests that the average hysteretic losses were subtracted to RC in Ref. 28, the net RC presented in this study are the highest values ever observed in Heusler compounds^{11,28} and they are slightly lower than those obtained for the best MC systems.^{7,29–31}

In summary, a high entropy change ΔS has been obtained in a $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ Heusler single crystal. Moreover, this entropy change occurs above 300 K over a large temperature range, leading to a high refrigerant capacity. The composition homogeneity of such single crystal enhances the AF exchange in the martensitic phase and induces a large

magnetization difference between the austenite and martensite phases. Taking into account the hysteretic losses, the calculation leads to a high net refrigerant capacity of 267 J/Kg for an applied magnetic field of 7 T. Such value demonstrates the high potentiality of Heusler system as MC materials operating above the room temperature.

The Magnetometry pole of the Institut Néel is gratefully acknowledged for the magnetic measurements.

- ¹V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
- ²H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3302 (2001).
- ³F. Hu, B. Shen, J. Sun, Z. Cheng, G. Rao, and X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3675 (2001).
- ⁴S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1276 (2002).
- ⁵O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, and F. R. de Boer, *Nature (London)* **415**, 150 (2002).
- ⁶T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, *Nature Mater.* **4**, 450 (2005).
- ⁷V. Provenzano, A. J. Shapiro, and R. D. Shull, *Nature (London)* **429**, 853 (2004).
- ⁸A. F. Lacaze, R. Beranger, G. Bon Mardion, G. Claudet, and A. A. Lacaze, *Cryogenics* **23**, 427 (1983).
- ⁹W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, and K. Ishida, *Metall. Mater. Trans. A* **38**, 759 (2007).
- ¹⁰T. Krenke, E. Duman, M. Acet, A. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, and B. Ouladdiaf, *Phys. Rev. B* **75**, 104414 (2007).
- ¹¹V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, and S. B. Roy, *J. Phys. D* **40**, 1869 (2007).
- ¹²C. Jing, Z. Li, H. L. Zhang, J. P. Chen, Y. F. Qiao, S. X. Cao, and J. C. Zhang, *Eur. Phys. J. B* **67**, 193 (2009).
- ¹³J. Du, Q. Zheng, W. J. Ren, W. J. Feng, X. G. Liu, and Z. D. Zhang, *J. Phys. D* **40**, 5523 (2007).
- ¹⁴R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, and K. Ishida, *Nature (London)* **439**, 957 (2006).
- ¹⁵T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, *Phys. Rev. B* **72**, 014412 (2005).
- ¹⁶J. Liu, T. G. Woodcock, N. Scheerbaum, and O. Gutfleisch, *Acta Mater.* **57**, 4911 (2009).
- ¹⁷V. K. Pecharsky, A. P. Horn, K. A. Gschneidner, and R. Rink, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197204 (2003).
- ¹⁸M. K. Chattopadhyay, M. A. Manekar, and S. B. Roy, *J. Phys. D* **39**, 1006 (2006).
- ¹⁹R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 192513 (2006).
- ²⁰K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1479 (2005).
- ²¹J. Liu, N. Scheerbaum, J. Lyubina, and O. Gutfleisch, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 102512 (2008).
- ²²A. K. Nayak, K. G. Suresh, and A. K. Nigam, *J. Phys. D* **42**, 035009 (2009).
- ²³M. Khan, N. Ali, and S. Stadler, *J. Appl. Phys.* **101**, 053919 (2007).
- ²⁴P. A. Bhoje, K. R. Priolkar, and A. K. Nigam, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 242503 (2007).
- ²⁵I. Dubenko, M. Khan, A. K. Pathak, B. R. Gautam, S. Stadler, and N. Ali, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 754 (2009).
- ²⁶K. A. Gschneidner, Jr., V. K. Pecharsky, A. O. Pecharsky, and C. B. Zimm, *Mater. Sci. Forum* **315**, 69 (1999).
- ²⁷V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *J. Appl. Phys.* **90**, 4614 (2001).
- ²⁸X. Zhang, B. Zhang, S. Yu, Z. Liu, W. Xu, G. Liu, J. Chen, Z. Cao, and G. Wu, *Phys. Rev. B* **76**, 132403 (2007).
- ²⁹R. D. Shull, V. Provenzano, A. J. Shapiro, A. Fu, M. W. Lufaso, J. Karapetrova, G. Kletetschka, and V. Mikula, *J. Appl. Phys.* **99**, 08K908 (2006).
- ³⁰T. Zhang, Y. Chen, and Y. Tang, *J. Phys. D* **40**, 5778 (2007).
- ³¹J. Shen, B. Gao, Q. Y. Dong, Y. X. Li, F. X. Hu, J. R. Sun, and B. G. Shen, *J. Phys. D* **41**, 245005 (2008).

Proceedings of E-MRS 2010 Spring Meeting

Large Magneto-Caloric Effect in Ni-Co-Mn-In systems at room temperature

Daniel Bourgault^{a,*}, Jérémy Tillier^a, Pierre Courtois^b, Xavier Chaud^c, Nathalie Caillault^d, Laurent Carbone^d

^aInstitut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

^bInstitut Laue Langevin, F-38000 Grenoble Cedex 9, France

^c Consortium de Recherche pour l'Emergence de Technologies Avancées, CNRS et Université Joseph Fourier, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

^dSchneider-Electric, 38TEC/T1, 37 quai Paul Louis Merlin, F-38050 Grenoble Cedex 9, France

Elsevier use only: Received date here; revised date here; accepted date here

Abstract

Magneto-Caloric properties were studied both in Ni-Co-Mn-In alloys and single crystals. A large inverse Magneto-Caloric Effect at room temperature was observed in a $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ single crystal. A large magnetic entropy change is found in such Ni-Co-Mn-In single crystal ($\Delta S_m=30$ J/KgK) at 355 K and under a magnetic field of 7 T during the first order magneto-structural transition. The net refrigerant capacity obtained higher than 270 ± 25 J/Kg for 7T is very encouraging for magnetic refrigeration applications.

PACS : 75.30Sg ; 81.30.Kf ; 75.80.+q

Keywords : Magnetocaloric effect, Martensitic transformation, Heusler single crystal

1. Introduction

Magnetic refrigeration has been seriously investigated since several years, particularly due to numerous advantages compared to gas refrigeration systems [1]. The magnetic refrigeration is based on the MagnetoCaloric Effect (MCE) that results from the application or removal of a magnetic field to a magnetic material. Such MCE is characterized by the coupled variations of two quantities: the isothermal entropy change ΔS and the adiabatic temperature change ΔT_{ad} . MagnetoCaloric efficiency has been demonstrated in various material systems [2-8]. Heusler alloy systems such as Ni-Mn-Ga and Ni-Mn-X (X=In, Sn and Sb) [9,10] are of great interest due to large magnetic field-induced strains correlated with other interesting effects, like the existence of a large inverse MCE [7,11-13]. Among Heusler Ni-Mn-X (X=In, Sn and Sb) alloy systems, Ni-Co-Mn-In is extensively studied because of the first-order magnetic transition from ferromagnetism to AntiFerromagnetism (AF) or non magnetism, during the Martensite-Austenite (M-A) transformation. This suggests the potential of Ni-Co-Mn-In alloys as

* Corresponding author. Tel.: +33 476881211; fax: +33 476881280.

E-mail address: daniel.bourgault@grenoble.cnrs.fr

MagnetoCaloric (MC) materials [14]. The entropy change (ΔS) of this Heusler system is comparable to those of the $Gd_5Si_2Ge_2$ [2], $MnAsSb$ [3] and $La(Fe,Si)_{13}$ [5] alloys, known as potential MC materials and currently investigated for magnetic refrigeration applications. In this study, we compare the results in entropy change (ΔS) and Refrigerant Capacity (RC) obtained in alloys and single crystals. The $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ single crystal shows a high entropy change ΔS above 300K over a large temperature range.

2. Experimental

$Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ alloy was prepared by induction melting. Samples were cut from the quenched alloy for characterization and single crystals were grown from the rest of the alloy with success using the Bridgman technique. For the alloy and the single crystal, a composition of $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ was determined by Energy Dispersive X-ray spectroscopy.

Hard X-ray diffraction studies at a temperature $T = 423$ K (austenite state) have shown that the as-grown crystal is of good quality with a mosaic distribution close to 15 arc minutes. In addition, no strong variation in the mosaic distribution of the sample has been observed when applying several thermal cyclings between 300 K and 423 K.

Magnetization versus temperature (300K-550K) and magnetization loop (0-7T) measurements were performed using an extraction type magnetometer.

Electrical resistivity properties were measured with the four probes method. The sample was cut to $3 \times 2 \times 0.5$ mm³ dimension. The current injected for the measurement was 50 mA and the distance between voltage taps was 1 mm. Samples were inserted in a cryostat working at regulated temperatures between 77K and 500K.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the electrical resistivity versus temperature curve between 290 K and 400K for $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ single crystal. The Martensitic-Austenitic (M-A) and A-M temperature transformation occur at a temperature $T_{M-A} = (As + Af)/2 = 362$ K for heating variation and $T_{A-M} = (Ms + Mf)/2 = 351$ K for cooling variation. Ms, Mf, As and Af correspond respectively to Martensitic start, Martensitic finish, Austenitic start and Austenitic finish. The transition width is of about 15 K. In inset is represented the resistivity versus temperature for the alloy with the same composition. It can be noticed that the resistivity of the austenitic and the martensitic phases of the alloy are higher than those of the single crystal. The alloy grain boundaries contribute for a large part to the resistivity increase.

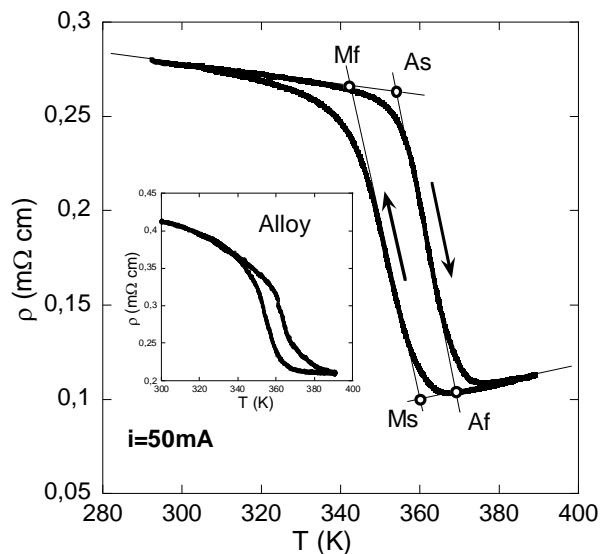


Figure 1: Resistivity versus temperature curve for the $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ single crystal for heating and cooling variations. In inset, is shown the variations for $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ alloy.

Thermomagnetization curves for $H=200\text{mT}$ and 7T are shown on figure 2a. The Curie temperature was determined as $T_c=411\text{ K}$ by the derivative method. From the measurement at 0.2T , the transformation temperatures M_s , M_f , A_s and A_f , determined by the tangent method, are respectively 378K , 358 K , 368 K and 383 K . Such values confirm the M-A temperature transformation determined by electrical measurements. In figure 2a, only the heating variations are shown for single crystal and alloy. Although the transformation temperature is the same for single crystal and alloy, the magnetization difference of the austenitic and martensitic phases changes from the alloy to the single crystal. At 7T , the magnetization of $85\text{ Am}^2/\text{kg}$ for the parent phase of the single crystal decreases strongly down to $5\text{ Am}^2/\text{kg}$ when transforming into the martensite phase. This magnetization jump (ΔM) behavior is interesting for MC properties. The high ΔM between both phases is due to the good composition homogeneity and the low structural defect concentration in the single crystal. Indeed the slow cooling rate applied during the crystal growth ensures a homogeneous occupancy of Mn sites with respect to the crystallographic cell structure, i.e. with respect to the Mn sub-lattice responsible for the AF exchanges [15]. In Mn based Heusler alloys, magnetic moments is concentrated at the Mn atoms and the magnetic interaction strongly depends of the Mn atomic distance. Consequently, the strength of the magnetic interaction is disturbed by the change in the Mn-Mn distance particularly when structural disorder exists at the lattice scale. Thus, magnetic properties in austenite and martensite phases lead to a maximum in ΔM . In opposition, because of rapid cooling rate during alloy preparation, the amount of structural defects is higher in alloys. As a result, high values of ΔM cannot be reached easily even after annealing at high temperature for polycrystalline samples.

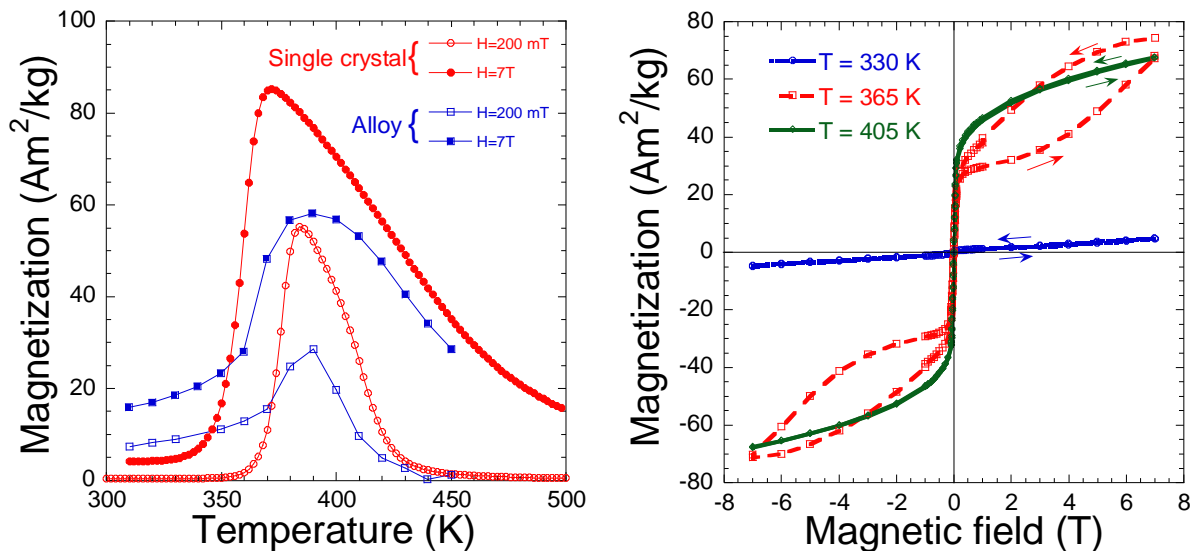


Figure 2 : a) Temperature dependence of magnetization at $H=0.2\text{T}$ and $H=7\text{T}$ for $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ single crystal (in red) and alloy (in blue). b) Isothermal magnetization loops for $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ single crystal for selected temperature values.

Figure 2b shows the $M(H)$ curves for the single crystal for different temperatures when heating the sample from 330K up to 405K with maximum magnetic field of 7T . Isothermal $M(H)$ measurements were performed by varying H from 0 to 7T , then from 7T to -7T and finally from -7T to 7T . The large hysteresis is due to the first order M-A transition and is typically observed in other magnetic systems [17,18].

It can be seen that the curves for 330 K (in the martensite phase), and 405 K (in the austenite phase) exhibit respectively weak magnetic and ferromagnetic behaviors. However the hysteresis observed for 365 K is due to the transfer from the martensite phase to the austenite phase by applying the magnetic field. Such a behavior corresponds to a metamagnetic shape memory effect in the case of Ni-Co-Mn-In Heusler alloys [10,19] and is

comparable to the metamagnetic transition in MnAs and FeSiLa [20] for which very interesting magnetocaloric properties have been reported.

The entropy variation has been determined from the magnetization curves using the Maxwell relationship, as

$$\Delta S(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

The entropy versus temperature for single crystal and alloy for $H_{\max} = 2T, 5T$ and $7T$ are shown on figure 3a. It should be noted the high value of 30 J/KgK obtained for 355 K at $7T$ in the single crystal compared to 10 J/KgK for the alloy at the same temperature and magnetic field (see figure 3b). The values determined for the single crystal are comparable to those reported by different groups working on Ni-Mn-X ($X=\text{In, Sn, Sb}$) and Ni-Co-Mn-In systems [7,11-13,20-23], but it should be noticed that such magnetocaloric performance occurs at a temperature above 300 K which is very interesting for several cooling applications.

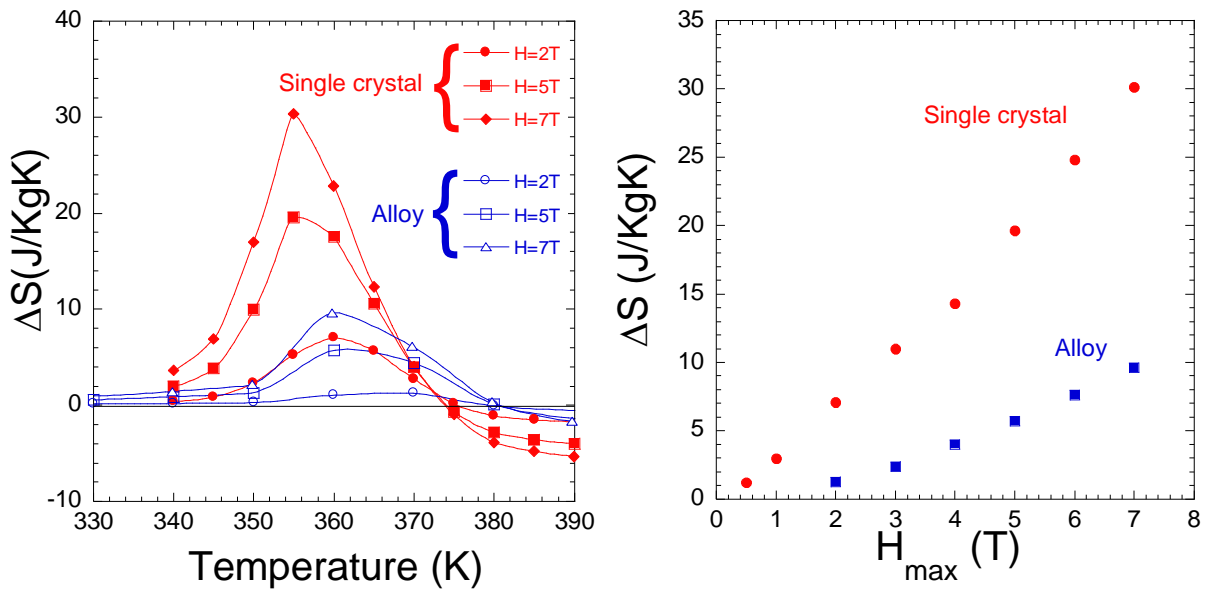


Figure 3 a) : Temperature dependence of the entropy variation ΔS for selected values of applied magnetic field for $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ single crystal (in red) and alloy (in blue). ΔS has been determined using the Maxwell relation. b) : Entropy variation ΔS versus maximum magnetic field applied to the $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ single crystal (in red) and alloy (in blue).

The Refrigerant Capacity (RC) provides an estimation of the heat transfer in an ideal refrigeration cycle [26,27]. It depends of the ΔS versus T curve and is defined as

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta S(T))_{\Delta H} dT \quad (2)$$

where T_1 and T_2 correspond respectively to the cold and hot temperatures during the cycle. From the data presented in figure 4, the calculation leads to a RC of 324 J/Kg at an applied magnetic field of 7 T . According to the different accuracy estimations, the RC is calculated with an accuracy of $\pm 9 \%$. The net RC obtained by subtracting the average hysteretic losses (54 J/Kg from the $M(H)$ cycles) leads to $270 \pm 25 \text{ J/Kg}$ at $7T$. Such values presented here

for the single crystal are the highest values ever observed in Heusler compounds [11,28] and they are slightly lower than those obtained for the best MC systems [8,29-31].

4. Conclusions

Large entropy change ΔS has been obtained in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ single crystal for Heusler systems in a large temperature window above 300K. Compared to alloys for which magnetization difference of the martensitic and austenitic phases is lower, the Mn atomic distance homogeneity of the single crystal enhances the AF exchange in the martensitic phase and induces a large magnetization difference between austenitic and martensitic phases. For the single crystal, the high net refrigerant capacity estimated taking into account hysteretic losses is about 270 ± 25 J/Kg for 7T. Such value shows the high potentiality of Heusler system as MC materials for temperature window above 300K.

Acknowledgments :

The authors thank the Magnetometry pole of the Institut Néel for the magnetic measurements.

References :

- [1] A. F. Lacaze, R. Beranger, G. Bon Mardion, G. Claudet, and A. A. Lacaze, *Cryogenics* 23 (1983) 427.
- [2] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494.
- [3] H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3302.
- [4] F. Hu, B. Shen, J. Sun, Z. Cheng, G. Rao and X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3675.
- [5] S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1276.
- [6] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, and F. R. de Boer, *Nature* (London) 415 (2002) 150.
- [7] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa and A. Planes, *Nature Mater.* 4 (2005) 450.
- [8] V. Provenzano, A. J. Shapiro, and R. D. Shull, *Nature* 429 (2004) 853.
- [9] W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, and K. Ishida, *Metall. Mater. Trans. A* 38 (2007) 759.
- [10] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, A. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, and B. Ouladdiaf, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 104414.
- [11] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay and S. B. Roy, *J. Phys. D* 40 (2007) 1869.
- [12] C. Jing, Z. Li, H.L. Zhang, J.P. Chen, Y.F. Qiao, S.X. Cao, and J.C. Zhang, *Eur. Phys. J. B* 67 (2009) 193.
- [13] J. Du, Q. Zheng, W. J. Ren, W. J. Feng, X. G. Liu and Z. D. Zhang, *J. Phys. D* 40 (2007) 5523.
- [14] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata and K. Ishida, *Nature* (London) 439 (2006) 957.
- [15] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa and A. Planes, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 014412.
- [16] J. Liu, T. G. Woodcock, N. Scheerbaum and O. Gutfleisch, *Acta Mater* 57 (2009) 4911.
- [17] V. K. Pecharsky, A. P. Horn, K. A. Gschneidner and R. Rink, *Phys. Rev. Lett.* 9 (2003) 197204.
- [18] M. K. Chattopadhyay, M. A. Manekar and S. B. Roy, *J. Phys. D* 39 (2006) 1006.
- [19] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 192513.
- [20] K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky and A. O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* 68 (2005) 1479.
- [21] J. Liu, N. Scheerbaum, J. Lyubina and O. Gutfleisch, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 102512.
- [22] A. K. Nayak, K. G. Suresh and A. K. Nigam, *J. Phys. D* 42 (2009) 035009.
- [23] M. Khan, N. Ali and S. Stadler, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 053919.
- [24] P. A. Bhohe, K. R. Priolkar and A. K. Nigam, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 242503.
- [25] I. Dubenko, M. Khan, A. K. Pathak, B. R. Gautam, S. Stadler and N. Ali, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 754.
- [26] K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky, A. O. Pecharsky and C. B. Zimm, *Mater. Sci. Forum* 315 (1999) 69.

- [27] V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4614.
- [28] X. Zhang, B. Zhang, S. Yu, Z. Liu, W. Xu, G. Liu, J. Chen, Z. Cao and G. Wu, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 132403.
- [29] R. D. Shull, V. Provenzano, A. J. Shapiro, A. Fu, M. W. Lufaso, J. Karapetrova, G. Kletetschka and V. Mikula, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08K908.
- [30] T. Zhang, Y. Chen and Y. Tang, *J. Phys. D* 40 (2007) 5778.
- [31] J. Shen, B. Gao, Q. Y. Dong, Y. X. Li, F. X. Hu, J. R. Sun and B. G. Shen, *J. Phys. D* 41 (2008) 245005.

Large effet magnétocalorique inverse à 300K dans le système Ni-Co-Mn-In monocristallin

Daniel Bourgault^(a), Jérémy Tillier^(a), Pierre Courtois^(b), Xavier Chaud^(c), Nathalie Caillault^(d),
Laurent Carbone^(d)

^(a)Institut Néel, Centre National de la Recherche Scientifique, 38042 Grenoble Cedex 9, France.

^(b)Institut Laue Langevin, 38000 Grenoble, France.

^(c)Consortium de Recherche pour l'Emergence de Technologies Avancées, Centre National de la Recherche Scientifique, 38042 Grenoble Cedex 9, France.

^(d)Schneider Electric, 37 quai Paul Louis Merlin, 38050 Grenoble Cedex 9, France

RESUME:

Un fort effet magnétocalorique inverse est observé dans le matériau de composition $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ monocristallin. Des mesures thermomagnétiques montrent un changement d'état magnétique corrélé à la transformation structurale martensite-austénite de ces composés du système Heusler. La variation d'entropie déterminée par l'équation de Maxwell est de 30J/KgK à 7T et 350K. La capacité de refroidissement calculée après soustraction des pertes hystérétiques est de l'ordre de 270J/Kg. Ces résultats montrent les fortes potentialités du système Ni-Co-Mn-In comme matériaux magnétocaloriques au-delà de la température ambiante.

MOTS-CLES : Effet magnétocalorique, Transformation martensitique, Monocristal d'Heusler

1 Introduction

La réfrigération magnétique est particulièrement étudiée depuis quelques années du fait de nombreux avantages qu'elle possède par rapport aux systèmes de réfrigération classiques [1]. La réfrigération magnétique est basée sur l'Effet Magnéto-Calorique (EMC) qui résulte de l'application ou de l'abaissement d'un champ magnétique à un matériau magnétique. Cet EMC est caractérisé par la variation couplée de deux grandeurs : La variation d'entropie isotherme ΔS et la variation de température adiabatique ΔT_{ad} . A ce jour, l'efficacité du principe magnéto-calorique a été démontrée dans différents types de systèmes [2-8].

Les alliages de type Heusler Ni-Mn-Ga et Ni-Mn-X (x=In, Sn et Sb) [9,10] sont d'un grand intérêt de par leurs propriétés de déformation par le champ magnétique mais aussi grâce aux forts effets magnéto-caloriques observés très récemment [7,11-13]. Parmi les systèmes de type Ni-Mn-X (X=In, Sn and Sb), Ni-Co-Mn-In est particulièrement étudié du fait de la transition magnétique du premier ordre ferromagnétique-Antiferromagnétique (AF) ou non magnétique qui se produit lors de la transformation Martensite-Austénite (M-A). Ceci conduit à des EMC élevés pour certaines compositions du système Ni-Co-Mn-In [14]. Les variations d'entropie ΔS de ces Heusler sont comparables à celles obtenues dans les alliages de type $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [2], MnAsSb [3] et $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ [5], bien connus pour leurs potentialités en réfrigération magnétique. Dans cette étude, nous comparons les variations d'entropie ΔS obtenues dans des alliages et des monocristaux de type Ni-Co-Mn-In. Un monocristal de composition $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ entraîne un fort ΔS au-delà de 300 K sur une large fenêtre de température.

2 Détails expérimentaux :

Environ 1,5 kg d'alliage de composition $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ a été préparé par la technique de fusion par induction (figure 1). Des échantillons ont été découpés dans l'alliage trempé et la croissance, par la technique de Bridgman, du reste de l'alliage a permis d'obtenir des monocristaux de dimensions millimétriques. Les compositions des alliages et des monocristaux ont été vérifiées par analyse dispersive en énergie (EDS pour Energy Dispersive X-ray Spectrometry).

La diffraction aux X-durs a ensuite été réalisée sur les échantillons monocristallins à une température de $T=423\text{K}$ (état austénitique). Les spectres montrent un degré de cristallinité important avec une distribution

mosaïque de 15 arc minutes. Cette distribution mosaïque ne varie par ailleurs pas lorsque des cycles thermiques entre 300K et 423K sont appliqués au monocristal.

Des cycles d'aimantation $M(H)$ jusqu'à 7T ainsi que des courbes d'aimantation $M(T)$ entre 300K et 550K ont été réalisés grâce à un magnétomètre à extraction.



Figure 1 : Alliage (environ 1,5 Kg) de composition $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ après fusion par induction

Les propriétés de résistivité électrique ont été déterminées avec la méthode des 4 pointes. Les dimensions des échantillons préparés pour la mesure ont été $3 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$. Le courant injecté dans l'échantillon a été de 50mA et la distance entre les contacts de 1 mm. Les échantillons ont été insérés dans un cryostat permettant une régulation entre 77K et 500K.

3 Résultats et discussion

La figure 2 montre la variation de la résistivité en fonction de la température entre 290K et 400K pour un monocristal de composition $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$. Les températures de transformation Martensite-Austénite (M-A) et Austénite-Martensite (A-M) se produisent à $T_{M-A} = (As + Af)/2 = 362K$ au cours du chauffage et $T_{A-M} = (Ms + Mf)/2 = 351K$ au cours du refroidissement. Ms, Mf, As et Af correspondent respectivement à Martensite start, Martensite finish, Austénite start et Austénite finish. La largeur de transition est d'environ 15K. En écart, est représentée la courbe $\rho(T)$ pour l'alliage. Les résistivités électriques de l'alliage de l'état martensitique et austénitique sont supérieures à celles du monocristal, les joints de grain dans l'alliage contribuant grandement à cet effet.

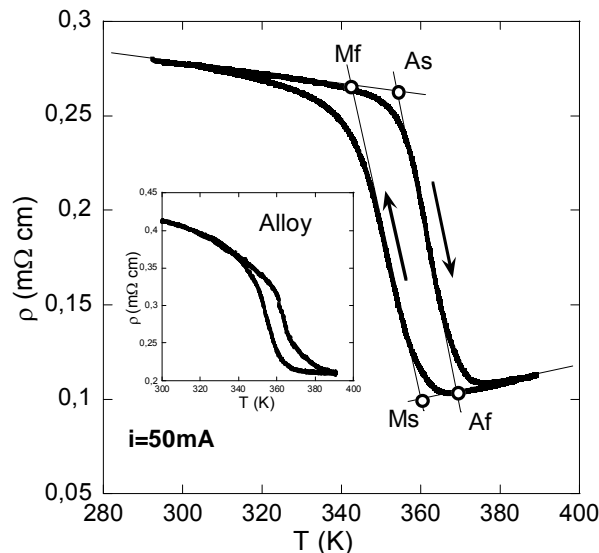


Figure 2: Résistivité en fonction de la température pour un monocristal $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ au cours du chauffage et du refroidissement. En encart, la courbe pour l'alliage de même composition.

Les courbes d'aimantation en fonction de la température pour $H=200mT$ et $H=7T$ sont montrées sur la figure 3a. La température de Curie est de $T_c=411K$. Des mesures effectuées sous 200mT, les températures de transformation Ms, Mf, As et Af déterminées par la méthode des tangentes sont respectivement de 378K, 358 K, 368 K et 383 K. Ces valeurs sont proches de celles déterminées par les mesures électriques. Sur la figure 3a n'est représentée que la variation de l'aimantation au cours du chauffage pour l'alliage et pour le monocristal. Bien que les températures de transformation soient les mêmes entre alliage et monocristal, les aimantations dans l'état austénitique et martensitique sont en revanche différentes. A $H=7T$, l'aimantation de

l'état austénitique pour le monocristal est de $85 \text{ Am}^2/\text{kg}$ et décroît jusqu'à une valeur de $5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ après passage dans l'état martensitique. Ce saut d'aimantation (ΔM) est intéressant pour des propriétés magnéto-caloriques. Cette grande différence d'aimantation entre les phases martensite et austénite est liée à la grande homogénéité en composition et aux faibles concentrations en défauts rencontrés dans le monocristal. En effet, la faible vitesse de refroidissement appliquée pendant la croissance assure une homogénéité du taux d'occupation des sites Mn de la maille cristallographique, le sous réseau Mn étant grandement responsable des échanges AF [15]. De ce fait, les propriétés d'interactions magnétiques des phases austénite et martensite conduisent à un fort ΔM . Par contre, de par la trempe effectuée pendant la préparation de l'alliage, la quantité de défauts structuraux obtenus dans l'alliage est beaucoup plus importante. La différence d'aimantation entre les phases martensite et austénite est par conséquent plus faible pour les alliages que pour les monocristaux. Des recuits effectués sur les alliages n'ont d'ailleurs pas permis d'augmenter ce ΔM .

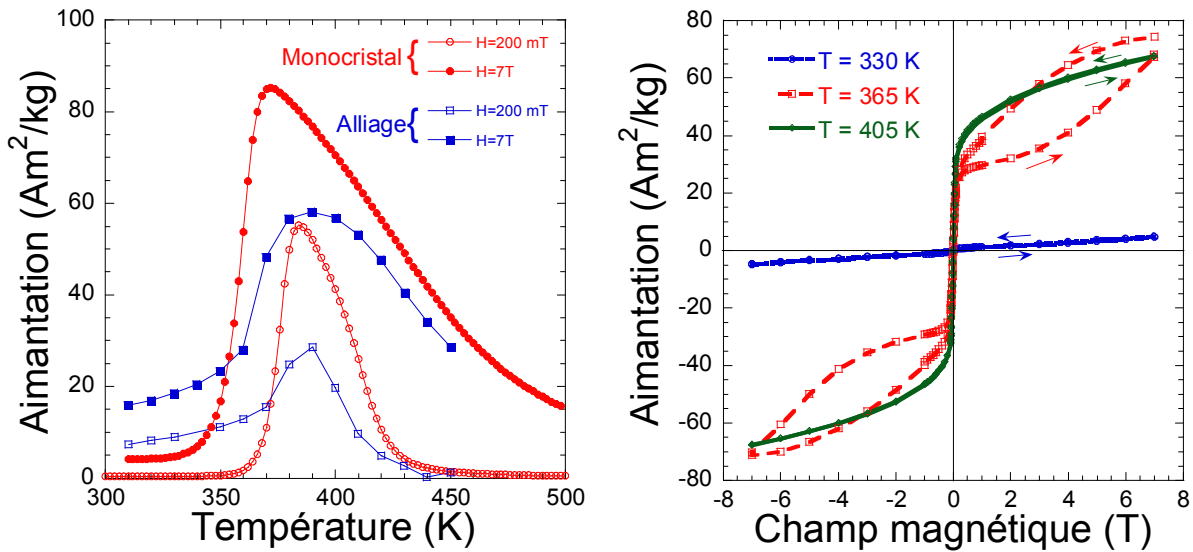


Figure 3 : a) Aimantation en fonction de la température pour $H=200\text{mT}$ et $H=7\text{T}$ pour un monocristal (en rouge) et un alliage (en bleu) de composition $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$. b) Courbes $M(H)$ pour un monocristal de composition $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ à différentes températures.

La figure 3b montre des cycles $M(H)$ d'un monocristal de composition $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37.5}\text{In}_{12.5}$ pour différentes températures en chauffant celui-ci de 330K à 405K. Les cycles ont été effectués en variant le champ magnétique appliqué de 0 à 7T, puis de 7T à -7T et finalement de -7T à 7T. On observe une hystérésis sur la courbe à 365K liée à une transition du premier ordre qui est typiquement observée dans d'autres systèmes magnétiques [17,18].

Le cycle à 330K (dans l'état martensite) et celui à 405K (dans l'état austénite) présente un comportement respectivement faiblement magnétique et ferromagnétique. Cependant l'hystérésis obtenue à 365K est due au transfert de l'état martensitique vers l'état austénitique par application d'un champ magnétique. Ce comportement correspond à un effet mémoire de forme métamagnétique pour les systèmes de type Heusler Ni-Co-Mn-In [10,19] et est comparable aux transitions métamagnétiques dans les composés MnAs et FeSiLa [20] dans lesquels des propriétés magnéto-caloriques élevées ont été reportées.

Deux méthodes sont généralement utilisées pour déterminer la variation d'entropie :

$$\text{La méthode de Maxwell : } \Delta S(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

$$\text{L'équation de Clausius Clapeyron : } \Delta S = - \frac{\Delta M}{\left(\frac{\Delta T}{\Delta H} \right)} \quad (2)$$

où ΔM et ΔS sont respectivement la différence d'aimantation et d'entropie entre les phases martensite et austénite. ΔT correspond au déplacement de la température de transformation induit par un changement de champ magnétique ΔH . La variation d'entropie a été déterminée à partir des courbes d'aimantation en utilisant la relation de Maxwell. La dépendance en température de ΔS pour des champs magnétiques maximum compris entre 200mT et 7T est montrée figure 4a pour le monocristal et figure 4b pour l'alliage.

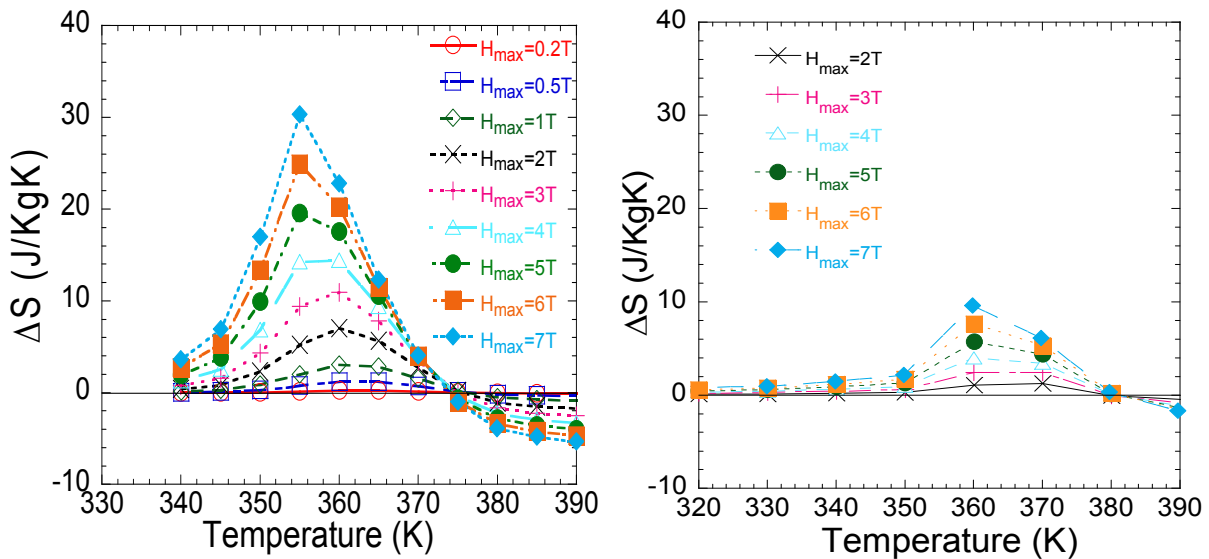


Figure 4 : Variation d'entropie en fonction de la température d'un monocristal (a) et d'un alliage (b) de composition $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ pour des champs magnétiques maximum appliqués de 0.2mT à 7T.

Des valeurs importantes de ΔS (30J/KgK) sont obtenues pour le monocristal alors que l'alliage présente des valeurs plus faibles proches de 10J/KgK pour le même champ magnétique et la même température (figure 5).

Les 30 J/KgK obtenus à 355K sous 7T démontrent les fortes potentialités des cristaux Heusler comme matériaux magnéto-caloriques.

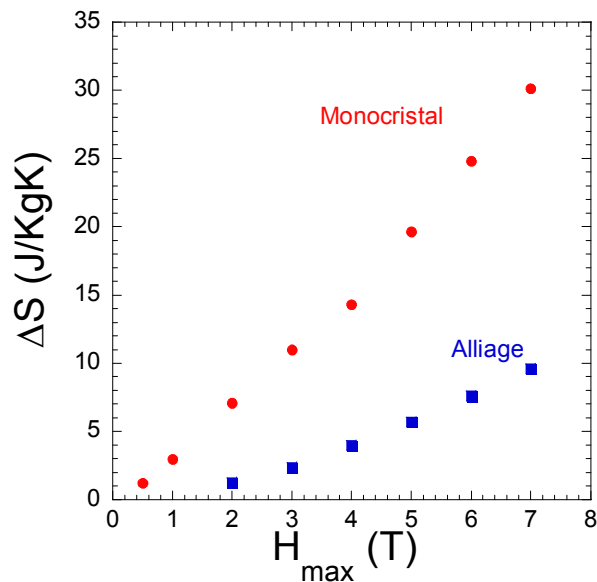


Figure 5 : Variation d'entropie en fonction du champ magnétique maximum appliqué à un monocristal (en rouge) et à un alliage (en bleu) de composition $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$.

ΔS a également été déterminé à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron, qui est habituellement utilisée pour les matériaux présentant des transitions du premier ordre. Les calculs conduisent à des valeurs de l'ordre de 30 J/KgK au cours du refroidissement ($\Delta T=14K$) et de 41 J/KgK au cours du chauffage ($\Delta T=19K$). L'équation de Maxwell ne convient généralement pas dans le cas des transitions magnéto-structurales du premier ordre du fait des critères d'homogénéité et d'équilibre non remplis. Cependant, la dérivée infinie $\partial M/\partial T$ n'est vraie que pour des transitions du premier ordre idéales. En réalité, cette quantité est toujours

finie et l'équation de Maxwell peut alors s'appliquer. On notera cependant que les valeurs de ΔS déterminées par les deux méthodes sont comparables et assez proches de celles obtenues dans les différents systèmes de type Ni-Mn-X (X=In, Sn, Sb) et Ni-Co-Mn-In [6,11-13,21-24] mais aussi qu'elles se situent à des températures supérieures à 300K et sur une large fenêtre de température.

Le second point important de cette étude concerne par conséquent le pouvoir de refroidissement RC (Refrigerant Capacity) des matériaux Heusler monocristallins.

RC fournit une estimation du transfert thermique dans le cas d'un cycle de réfrigération idéal [26,27]. Il dépend de la variation de ΔS en fonction de la température et est défini comme ceci :

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta S(T))_{\Delta H} dT$$

où T1 et T2 correspondent aux températures froide et chaude pendant le cycle. A partir des données présentées sur la figure 4a, le calcul conduit à un RC de 324 J/Kg pour un champ magnétique appliqué de 7T. Le RC corrigé obtenu après soustraction des pertes hystérétiques moyennes (54 J/Kg calculées à partir des cycles M(H)) conduit à 270J/Kg sous 7T. Cette valeur (figure 6) est l'une des plus élevées obtenues dans les systèmes Heusler [11,28] et est légèrement plus faible que celles publiées dans les meilleurs matériaux magnéto-caloriques [8,29-31].

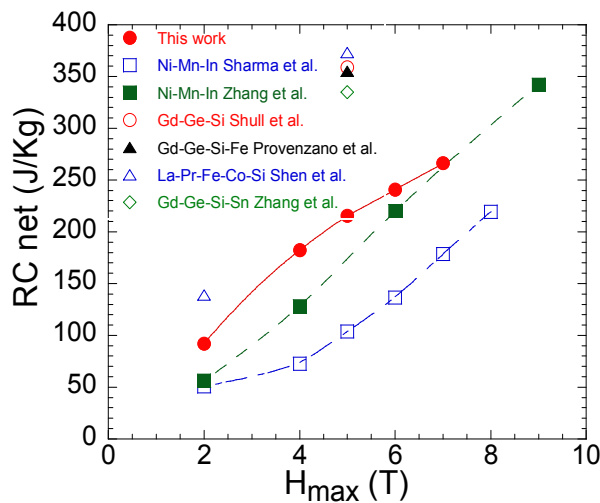


Figure 6 : Pouvoir de refroidissement corrigé des pertes hystérétiques (RC net) en fonction du champ magnétique appliqué pour un monocristal $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$. Les résultats (this work en rouge) sont comparables à ceux obtenus par d'autres groupes sur des échantillons de type Heusler. A notre connaissance, les données de la référence 28 (Zhang et al.) sont reportées sans soustraction des pertes hystérétiques.

Conclusion :

Une forte variation d'entropie ΔS a été obtenue dans des monocristaux Heusler de composition $Ni_{45}Co_5Mn_{37.5}In_{12.5}$ sur une large fenêtre de température au dessus de l'ambiante. Par comparaison aux alliages pour lesquels la différence d'aimantation des phases martensite et austénite est plus faible, l'homogénéité en composition des monocristaux améliore les échanges AF dans l'état martensitique et conduit à des variations d'entropie de l'ordre de 30 J/KgK. Pour les monocristaux, le pouvoir de refroidissement corrigé des pertes hystérétiques est de l'ordre de 270J/Kg à 7T. Ces valeurs montrent les potentialités des matériaux de type Heusler dans le domaine de la réfrigération magnétique à des températures supérieures à 300K.

Remerciements:

Les auteurs remercient le pôle Magnétométrie de l'Institut Néel pour les mesures effectuées sur les matériaux.

Références :

- [1] A. F. Lacaze, R. Beranger, G. Bon Mardion, G. Claudet, and A. A. Lacaze, *Cryogenics* 23 (1983) 427.
- [2] V. K. Pecharsky and K. A Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494.

-
- [3] H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3302.
- [4] F. Hu, B. Shen, J. Sun, Z. Cheng, G. Rao and X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3675.
- [5] S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1276.
- [6] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow, and F. R. de Boer, *Nature* (London) 415 (2002) 150.
- [7] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa and A. Planes, *Nature Mater.* 4 (2005) 450.
- [8] V. Provenzano, A. J. Shapiro, and R. D. Shull, *Nature* 429 (2004) 853.
- [9] W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, and K. Ishida, *Metall. Mater. Trans. A* 38 (2007) 759.
- [10] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, A. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, and B. Ouladdiaf, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 104414.
- [11] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay and S. B. Roy, *J. Phys. D* 40 (2007) 1869.
- [12] C. Jing, Z. Li, H.L. Zhang, J.P. Chen, Y.F. Qiao, S.X. Cao, and J.C. Zhang, *Eur. Phys. J. B* 67 (2009) 193.
- [13] J. Du, Q. Zheng, W. J. Ren, W. J. Feng, X. G. Liu and Z. D. Zhang, *J. Phys. D* 40 (2007) 5523.
- [14] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata and K. Ishida, *Nature* (London) 439 (2006) 957.
- [15] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa and A. Planes, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 014412.
- [16] J. Liu, T. G. Woodcock, N. Scheerbaum and O. Gutfleisch, *Acta Mater* 57 (2009) 4911.
- [17] V. K. Pecharsky, A. P. Horn, K. A. Gschneidner and R. Rink, *Phys. Rev. Lett.* 9 (2003) 197204.
- [18] M. K. Chattopadhyay, M. A. Manekar and S. B. Roy, *J. Phys. D* 39 (2006) 1006.
- [19] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 192513.
- [20] K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky and A. O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* 68 (2005) 1479.
- [21] J. Liu, N. Scheerbaum, J. Lyubina and O. Gutfleisch, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 102512.
- [22] A. K. Nayak, K. G. Suresh and A. K. Nigam, *J. Phys. D* 42 (2009) 035009.
- [23] M. Khan, N. Ali and S. Stadler, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 053919.
- [24] P. A. Bhoje, K. R. Priolkar and A. K. Nigam, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 242503.
- [25] I. Dubenko, M. Khan, A. K. Pathak, B. R. Gautam, S. Stadler and N. Ali, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 754.
- [26] K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky, A. O. Pecharsky and C. B. Zimm, *Mater. Sci. Forum* 315 (1999) 69.
- [27] V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneidner, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4614.
- [28] X. Zhang, B. Zhang, S. Yu, Z. Liu, W. Xu, G. Liu, J. Chen, Z. Cao and G. Wu, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 132403.
- [29] R. D. Shull, V. Provenzano, A. J. Shapiro, A. Fu, M. W. Lufaso, J. Karapetrova, G. Kletetschka and V. Mikula, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08K908.
- [30] T. Zhang, Y. Chen and Y. Tang, *J. Phys. D* 40 (2007) 5778.
- [31] J. Shen, B. Gao, Q. Y. Dong, Y. X. Li, F. X. Hu, J. R. Sun and B. G. Shen, *J. Phys. D* 41 (2008) 245005.

Résumé

Les matériaux actifs appliqués actuellement, comme les piézoélectriques et les magnétostrictifs, peuvent respectivement changer leur forme par l'application d'un champ électrique, et d'un champ magnétique. La portée des allongements relatifs de ces matériaux, est typiquement de l'ordre de 0,1%.

En 1996, un nouveau mécanisme fondamental d'actionnement a été découvert dans la phase martensite d'alliages magnétiques à mémoire de forme. Dans les monocristaux d'alliages Ni-Mn-Ga, l'optimisation de ce nouvel effet mémoire de forme a conduit, en 2002, à l'observation d'allongements relatifs qui atteignent 10%. De telles déformations sont liées au réarrangement, induit magnétiquement, de la structure martensitique maclée. De plus, elles ont été observées sous des champs magnétiques relativement faibles, inférieurs au tesla. Grâce à la combinaison unique d'une très grande déformation, d'une haute densité d'énergie, et d'une fréquence d'actionnement magnétique qui est relativement élevée, les alliages magnétiques à mémoire de forme ouvrent la porte à de nouvelles applications, qui ne peuvent pas être réalisées avec les matériaux actifs classiques.

En collaboration avec Schneider Electric, et dans le but d'utiliser le potentiel élevé de miniaturisation de l'effet mémoire de forme magnétique, les recherches se sont concentrées sur la réalisation de films Ni-Mn-Ga dans ce travail de thèse. Les recherches menées se sont articulées autour de deux grands axes. L'étude s'est dans un premier temps focalisée sur la recherche d'un procédé, qui permet la libération de films Ni-Mn-Ga, avant le recuit à haute température. Une deuxième part des investigations s'est concentrée sur l'obtention et l'étude de films Ni-Mn-Ga déposés épitaixialement.

Une solution innovante, directement inspirée des techniques de la micro-électronique, a été développée pour libérer des films Ni-Mn-Ga. Un travail d'élaboration conséquent a été réalisé et a abouti à l'obtention de films libres polycristallins à texture de fibre, qui possèdent des propriétés magnétiques comparables aux massifs, et qui présentent des transformations martensitiques réversibles.

Un deuxième axe de recherche s'est concentré sur l'élaboration et l'étude de films Ni-Mn-Ga déposés épitaixialement. Là encore, un travail important d'élaboration a dû être mené. Afin de contrôler précisément la composition des films déposés épitaixialement sur MgO (001), un procédé de copulvérisation a été développé. L'effet mémoire de forme magnétique des alliages Ni-Mn-Ga, se produit uniquement dans certaines phases martensites modulées, dont la nature est encore énormément débattue aujourd'hui. Nous verrons que l'analyse détaillée des structures et textures de nos films déposés épitaixialement, a permis de mieux comprendre la nature des martensites modulées des alliages Ni-Mn-Ga. De plus, dans nos films, les champs d'activation du réarrangement de la martensite maclée sont de seulement quelques centièmes de tesla, nettement inférieurs à ceux rapportés dans les matériaux massifs. Ce résultat relance fortement l'intérêt d'utiliser des films dans la réalisation d'actionneurs utilisant l'effet mémoire de forme magnétique.

Mots Clés

Alliage Magnétique à Mémoire de Forme (AMMF), Ni-Mn-Ga, pulvérisation cathodique magnétron, couche mince, croissance épitaixiale, modulations d'adaptation

Abstract

Currently applied active materials, like piezoelectrics and magnetostrictives, can change their shape by applying an electric field and a magnetic field, respectively. The range of relative length changes of these materials is typically around 0.1%.

In 1996, a new fundamental actuation mechanism has been discovered in the martensite phase of special magnetic shape memory materials. In Ni-Mn-Ga single crystals, optimization of this new shape memory effect has led, in 2002, to the observation of relative length changes reaching 10%. Such deformations are related to the magnetic-induced rearrangement of the twinned martensite structure and were observed under relatively weak magnetic fields, less than one tesla. Through the unique combination of a very large deformation, a high energy density, and a relatively high frequency of magnetic actuation, magnetic shape memory alloys open the door to new applications, that cannot be achieved with conventional active materials.

In collaboration with Schneider Electric, and in order to use the high potential's miniaturization of the magnetic shape memory effect, the research focuses on deposition of Ni-Mn-Ga films in this thesis. The research will revolve around two main axes. The study was initially focused on finding a method that allows the release of Ni-Mn-Ga films, before annealing at high temperature. A second part of the investigations focused on obtaining and studying epitaxially grown Ni-Mn-Ga films.

An innovative solution, directly inspired by the techniques of micro-electronics, has been developed to release Ni-Mn-Ga films. Synthesis work was therefore carried out and resulted in the production of polycrystalline free-standing films with a fiber texture, which have magnetic properties comparable to the bulks and exhibit reversible martensitic transformations.

A second line of research has focused on obtaining and studying epitaxially grown Ni-Mn-Ga films. Again, an important work of synthesis has been conducted. To precisely control the composition of epitaxially grown films on MgO (001), a co-sputtering method has been developed. The magnetic shape memory effect of Ni-Mn-Ga alloys occurs only in certain modulated martensites phases, whose nature is still strongly debated today. We will see that the detailed analyses of structures and textures of our epitaxially grown films, helped to better understand the nature of modulated martensites of Ni-Mn-Ga alloys. Furthermore, in our films, activation's fields of the twinned martensite's rearrangement are only a few hundredths of a tesla, far below those reported in bulk materials. This result strongly boosts the interest of using films in the production of actuators, which use the magnetic shape memory effect.

Keywords

Magnetic Shape Memory Alloy (MSMA), Ni-Mn-Ga, magnetron sputtering, thin layer, epitaxial growth, adaptive modulations