

Propriétés mécanique et magnétique de films minces d'alliage à mémoire de forme $Ni_{55}Mn_{23}Ga_{22}$ déposés sur SiO_2/Si par pulvérisation cathodique magnétron.

A. Souleiman^a, C. Rousselot^b, N. Beaulieu^c, J. Ben Youssef^c, L. Hirsinger^a, P. Delobelle^d

^a Institut FEMTO-ST, Départ. MN2S, UMR CNRS 6174, Université de Franche Comté, 32 Avenue de l'Observatoire, 25044 Besançon Cedex, ahmed.souleiman@femto-st.fr, laurent.hirsinger@univ-fcomte.fr

^b Institut FEMTO-ST, Départ. MN2S, UMR CNRS 6174, Université de Franche Comté, 4 place Tharradin, BP 71427, 25211, Montbéliard, Christophe.Rousselot@pu-pm.univ-fcomte.fr

^c Lab. Magnétisme Bretagne, UMR CNRS 6135, Université de Bretagne Occidentale, 6 Avenue Le Gorgeu, 29285 Brest, Nathan.beaulieu@etudiant.univ-brest.fr, Jamal.Ben.Youssef@univ-brest.fr

^d Institut FEMTO-ST, Départ. DMA, UMR CNRS 6174, Université de Franche Comté, 24 Chemin de l'Epitaphe, 25000 Besançon, patrick.delobelle@univ-fcomte.fr

RESUME:

Des films de différentes épaisseurs ($0.5 < e_f < 5 \mu m$) d'alliage à mémoire de forme magnétique $Ni_{55}Mn_{23}Ga_{22}$ ont été déposés par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats SiO_2/Si . Un recuit sous vide de 36 ks à 873 K est ensuite réalisé de façon à faire grossir les grains pour obtenir l'effet mémoire de forme désiré. En fonction de l'épaisseur des films, on étudie par DRX et AFM leur microstructure et par nanoindentation et déflexion de micro-leviers leurs propriétés mécaniques. L'analyse par magnétométrie permet également de quantifier le ferromagnétisme de ces films. On montre clairement que seuls les films d'épaisseur inférieure à $1.5 \mu m$ sont complètement transformés et présentent les propriétés souhaitées. Les autres films ne sont que partiellement transformés sur une épaisseur équivalente de l'ordre de $1.7 \mu m$. Un accroissement du temps de recuit devrait induire une transformation sur la totalité de l'épaisseur des films, ce qui rendrait possible des applications MEMS avec des films de 3 à $4 \mu m$ d'épaisseur.

MOTS-CLES : Alliage à mémoire de forme magnétique, film mince, propriétés mécanique et magnétique.

1 INTRODUCTION :

Les alliages magnétiques à mémoire de forme du type Ni_2MnGa sous forme de films minces ont connu ces dix dernières années un regain d'intérêt compte tenu des éventuelles applications dans le domaine des MEMS activables par la température et le champ magnétique [1-2]. Les études portent principalement sur l'évolution de la microstructure et des points de transformation (martensitique et ferromagnétique) en fonction de la composition des films ainsi que des conditions de dépôt par pulvérisation, du substrat sur lequel sont réalisés ces dépôts et des conditions de recuit ultérieur [3-5]. Très peu d'études ont été réalisées sur Si à cause du recuit à haute température conduisant à l'interdiffusion des espèces [6]. Suite à un précédent travail de faisabilité [7-8] on présente des résultats obtenus sur l'alliage $Ni_{55}Mn_{23}Ga_{22}$ déposé sur Si par pulvérisation cathodique magnétron et recuit à relativement basse température ($T_c=873$ K) pour éviter la diffusion du Si et du Ni à travers la couche tampon de SiO_2 . Différentes épaisseurs de films ont été réalisées de 0.5 à $5 \mu m$. On présente les résultats de caractérisations morphologique, mécanique et magnétique de ces films.

2 PROCEDURE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX :

2.1 Conditions de dépôt :

Les films de Ni-Mn-Ga ont été élaborés avec un bâti Alliance Concept AC 450 sur des wafers de Si (100) recouvert de 5 à 10 nm de SiO_2 natif ou sur des micro-poutres de différentes longueurs ($L=1$ à 4 mm) usinées dans ces mêmes wafers. La cible a été préparée à partir de poudres de Ni, Mn, Ga de grande pureté pressées à chaud et présente un diamètre de 51 mm pour une composition voisine de $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$. Celle-ci a été pulvérisée en mode radio fréquence (13.6 MHz) avec une puissance de 120 W à l'aide d'une

cathode à magnétron refroidie à 298 K. La pulvérisation est réalisée dans une chambre de 70 L avec une pression résiduelle meilleur que 10^{-5} Pa. La distance cible substrat a été fixée à 63 mm et la pression de pulvérisation en atmosphère d'Argon est de $P_{Ar} = 1$ Pa. Un recuit sous vide ($5 \cdot 10^{-5}$ Pa) à 873 K pendant 36 ks est ensuite appliqué à l'ensemble des bimorphes substrat plus films. Avec ces paramètres la vitesse moyenne de dépôt est d'environ 65 nm/min ce qui permet d'obtenir des films de différentes épaisseurs ($e_f = 475, 1480, 1940, 2890, 3810, 4720$ nm) suivant le temps de déposition. Les épaisseurs exactes des films ont été mesurées avec un profilomètre Veeco du type DEKTAK 3030. La composition chimique des films en fonction de leur épaisseur a été déterminée par EDX et comme le montre la figure 1 celle-ci est sensiblement constante et proche de $Ni_{55}Mn_{23}Ga_{22}$. On note que la composition du film de 475 nm d'épais diffère notablement de celle des autres ce qui pourrait conduire à une phase austénitique stable à température ambiante. Les résultats pour cette épaisseur sont donc à analyser avec prudence. La différence de composition par rapport à celle de la cible est due à un rendement de pulvérisation distinct pour ces trois métaux.

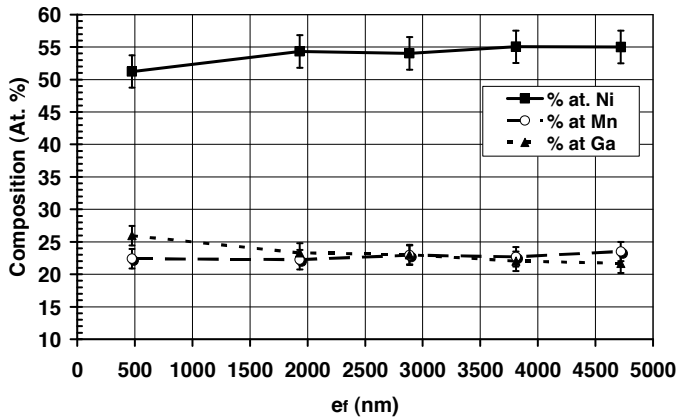


Figure 1 : Evolution de la composition des films en fonction de leur épaisseur. Celle-ci est sensiblement constante et voisine de $Ni_{55}Mn_{23}Ga_{22}$.

2.2 Caractérisation de la microstructure :

2.2.1 Mesures AFM :

La morphologie des surfaces ainsi que leur rugosité ont été mesurées avec un microscope à force atomique (PSIA XE 150) en mode non contact. Deux exemples caractéristiques de morphologie de surface sont donnés sur les figures 2 et 3. La première correspond à un film de $1.48 \mu m$ d'épaisseur et montre des grains fins et réguliers de l'ordre de 120 nm de diamètre. A l'inverse, la seconde correspondant à un film de $1.93 \mu m$ d'épaisseur révèle une structure grossière pouvant s'apparenter à une structure granulaire dont le diamètre est de l'ordre de 250 nm. La première est typique des films dont l'épaisseur est inférieure ou égale à $1.5 \mu m$ alors que la seconde l'est pour les films d'épaisseur supérieure ou égale à $1.9 \mu m$. On verra dans la suite de l'étude que cette dernière morphologie correspond à celle de films non complètement transformés en surface. On retrouve cette distinction sur l'évolution de la rugosité R_{ms} en fonction de l'épaisseur des films, par exemple elle croît de 1.1 nm pour $e_f = 1.48 \mu m$ à 2.1 nm pour $e_f = 3.8 \mu m$.

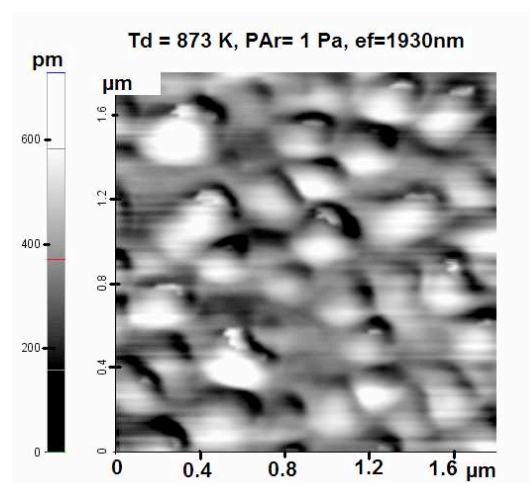
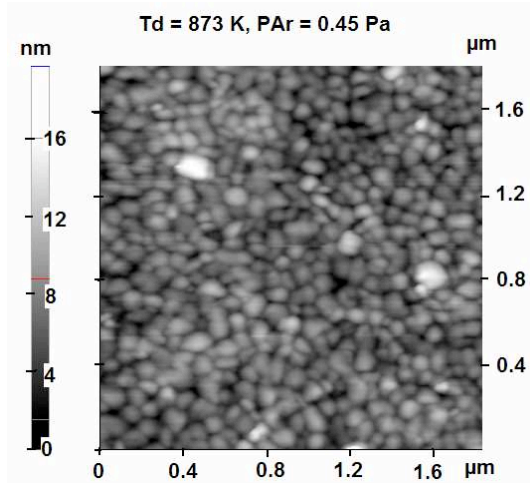


Figure 2 : Morphologie du film de $1.48 \mu m$ d'épaisseur. Figure 3 : Morphologie du film de $1.93 \mu m$ d'épaisseur.

2.2.2. Mesures DRX :

La structure cristalline a été déterminée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X (DRX) PANalytical X'Pert Pro utilisant la raie $\text{Cu-K}\alpha_1$ et associé à un détecteur X'Celerator. Les diffractogrammes ainsi obtenus sur les films recuits 36 ks à 873 K sont reportés sur la figure 4. On note la présence d'un seul ou de deux pics suivant l'épaisseur des films. Les positions angulaires de ces pics de diffraction en fonction de l'épaisseur des films sont reportées sur la figure 5. Ainsi on montre que pour les plus faibles épaisseurs ($e_f < 1.5 \mu\text{m}$) il n'existe qu'un seul pic voisin de $2\theta = 44^\circ$ alors que pour les épaisseurs supérieures s'ajoute un pic à $2\theta = 43^\circ$. Les échantillons non recuits ne possèdent qu'un seul pic (figure 5) situé soit à $2\theta = 43^\circ$, soit à $2\theta = 43^\circ$. En fait comme nous l'avons déjà montré [7-8], en fonction de la température ou du temps de recuit à 873 K, le pic 1 à $2\theta = 43^\circ$ s'affaiblit pour donner naissance puis à une croissance du pic 2 à $2\theta = 44^\circ$. On assiste donc à une transformation cristallographique progressive du film. Le pic $2\theta = 44^\circ$ est assez proche et donc assimilable au pic de diffraction des plans $\langle 127 \rangle$ de la martensite 14M. Par contre, les pics des films non recuits sont assimilables soit à la diffraction des plans $\langle 220 \rangle$ de l'austénite pour $2\theta = 43^\circ$, soit à celle des plans $\langle 200 \rangle$ de la martensite BCT pour $2\theta = 43^\circ$. Le pic à $2\theta = 43^\circ$ se situe donc entre ces deux situations et n'est donc pas clairement identifié. Par contre, sa présence montre que les films dont l'épaisseur est supérieure à $1.5 \mu\text{m}$ ne sont pas totalement transformés, ce qu'attestent les morphologies de surface présentées sur les figures 2 et 3.

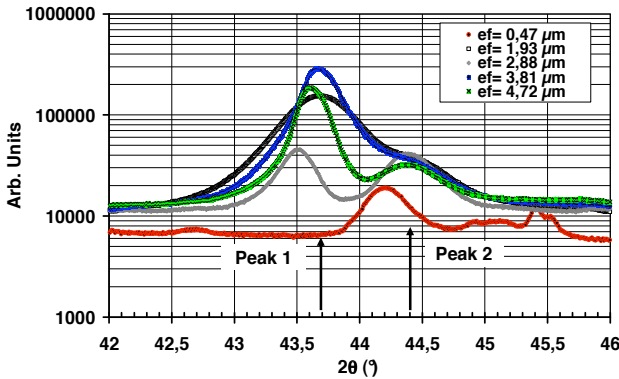


Figure 4 : Diffractogrammes des films de différentes épaisseurs. Position des pics 1 et 2.

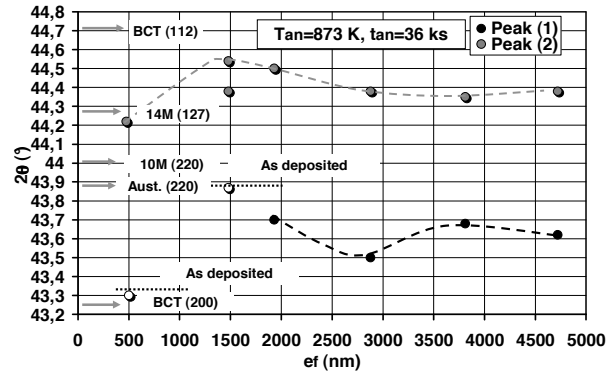


Figure 5 : Positions angulaires des pics de diffraction en fonction de l'épaisseur pour les films non recuits et recuits à $T_{an}=873 \text{ K}$ durant un temps $t_{an}=36 \text{ ks}$.

2.2.3 Microstructure TEM :

Quelques images en microscopie à transmission à haute résolution (TEM) de la section droite de quelques films accréditent les conclusions de l'analyse DRX. Par exemple, sur la figure 6a on montre pour un film de $\sim 1.0 \mu\text{m}$ recuit 21.6 ks à 873 K et présentant deux pics de diffraction X ($2\theta = 43^\circ$ et $2\theta = 44^\circ$) que seule la partie inférieure du film présente des grains équiaxes bien définis. Le zoom d'un de ces grains (figure 6b) révèle une superstructure martensitique (certainement du type 14M) dont les plans sont espacés de 2 nm. La partie supérieure, non transformée, présente une fine structure polycristalline colonnaire, certainement du type BCT. Les deux pics de diffraction sont donc clairement associés aux deux types de microstructures.

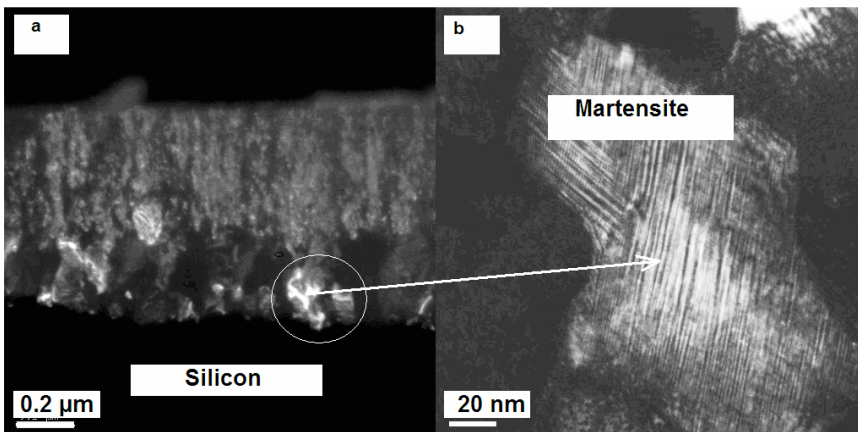


Figure 6a,b : Microstructure TEM de la tranche d'un film non complètement transformé. Zoom sur un grain transformé révélant une structure martensitique.

2.3 Propriétés mécaniques des films :

Les propriétés mécaniques de ces films, à savoir ; les modules d'Young et d'indentation, la dureté, les valeurs moyennes des contraintes résiduelles ainsi qu'une estimation des épaisseurs transformées ont été déterminés d'une part à partir des essais de nanoindentation et d'autre part à l'aide d'essais de déflexion de micro-poutre ainsi que de la mesure de leur flèche initiale après déposition et recuit. Les résultats de telles mesures sont présentés ci-dessous.

2.3.1 Nanoindentation : module d'indentation et dureté :

Les essais de nanoindentation ont été réalisés sur les structures tests avec un nanoindenteur If équipé d'une pointe Berkovich. L'étude a été conduite avec la technique de la mesure de la rigidité de contact en continu (CSM) [9][7], c'est-à-dire que durant la pénétration de l'indenteur celui-ci vibre à une fréquence de 45 Hz avec une amplitude de 1 nm. La profondeur maximale d'indentation est de $h_M=300$ nm. Ceci conduit à la détermination du module d'indentation $M_{\langle hkl \rangle}$ ainsi que de la dureté $H_{b\langle hkl \rangle}$ et où $\langle hkl \rangle$ représente l'orientation du cristal. Pour chaque échantillon on réalise deux séries de 15 indents espacés d'environ 50 μm afin d'obtenir une valeur moyenne associée à un écart type. On réalise les mêmes séquences sur un échantillon massif martensitique de Ni₂MnGa orienté $\langle 100 \rangle$. En nanoindentation le module $M_{\langle hkl \rangle}$ mesuré sur un monocristal dont la normale à la surface a pour cosinus directeur α_i est donné par [10] :

$$M_{\langle hkl \rangle} = 16\pi^2 \left[\int_0^{2\pi} \alpha_m \beta_{km}^{-1} (C_{ij}\gamma) \alpha_k d\gamma \right]^{-1}$$

avec
$$M_{\langle hkl \rangle} = \left[\frac{1}{M_r} - \left(\frac{1-\nu^2}{E} \right)_{ind} \right]^{-1} \quad \text{et} \quad (1)$$

$$M_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A}} \cdot \frac{dP}{dh}, \quad A(h_c) = 24.5h_c^2 + \sum_{n=1}^4 (a_n h_c^{1/n}), \quad \text{et}$$

$$h_c = h - \varepsilon \left(\frac{P}{S} \right)$$

Dans ces expressions A est l'aire projetée de contact, P la force appliquée à l'indenteur, $S = (dP/dh)$ la rigidité du contact mesurée à la décharge pour une profondeur d'indentation h , $\beta = 1.034$ et $\varepsilon = 0.72$ pour une pointe Berkovich. $E/(1-\nu^2)_{ind}$ est le module réduit de l'indenteur en diamant, γ l'angle dans le plan de la surface de l'échantillon et $\beta_{km}(\gamma)$ est une matrice très compliquée des coefficients de rigidité C_{ij} du matériau et de l'angle γ [10]. Il n'existe pas de solution générale aux relations (1). Pour un matériau isotrope les relations (1) se simplifient et conduisent à :

$$\left(\frac{E}{1-\nu^2} \right)_{isotr} = \left(\frac{1}{M_r} - \left(\frac{1-\nu^2}{E} \right)_{ind} \right)^{-1} \quad (2).$$

d'où la valeur du module d'Young déterminé par indentation E_{ind} si l'on connaît le coefficient de Poisson ν : $E_{ind} = M_{\langle hkl \rangle} (1-\nu^2)$.

La dureté $H_{b\langle hkl \rangle}$ est donnée par :

$$H_{b\langle hkl \rangle} = \frac{P}{A} \quad (3).$$

Les résultats présentés ci-dessous ont été calculés en considérant le matériau isotrope c'est-à-dire en utilisant l'équation (2) avec $\nu = 0.3$. Le cristal de martensite 10M ou 14M étant fortement anisotrope il est clair que les valeurs ainsi calculées seront à comparer à celles issues de la résolution du système (1) ou des simulations d'indentation par la méthode des éléments finis (E.F.). Les films étant déposés sur un substrat et afin de s'affranchir de son effet sur les valeurs mesurées on ne considère que les valeurs relatives aux faibles profondeurs d'indentation normalisées soit $h/e_f = 1, 2$ et 5% et où e_f est l'épaisseur des films. Les figures 7 et 8 représentent respectivement les évolutions du module E_{ind} et de la dureté H_b en fonction de

l'épaisseur des films avant et après recuit de 36 ks à 873 K. On reporte également les valeurs déterminées sur l'échantillon martensitique massif. Sur ces deux figures on observe clairement qu'au voisinage de $e_f = 1.7 \mu\text{m}$ il existe une augmentation assez brutale de E_{ind} et de H_b et qu'ensuite les valeurs sont sensiblement constantes. Pour les plus fortes épaisseurs les valeurs correspondent sensiblement à celles déterminées sur les échantillons non recuits. Compte tenu des très faibles profondeurs d'indentation ceci montre, en accord avec les mesures AFM, DRX et TEM, que malgré le recuit les échantillons les plus épais ne sont pas transformés en surface. Par contre pour $e_f \leq 1.5 \mu\text{m}$ les valeurs sont assez proches de celles obtenues sur l'échantillon massif (bulk), c'est-à-dire qu'ils sont totalement transformés.

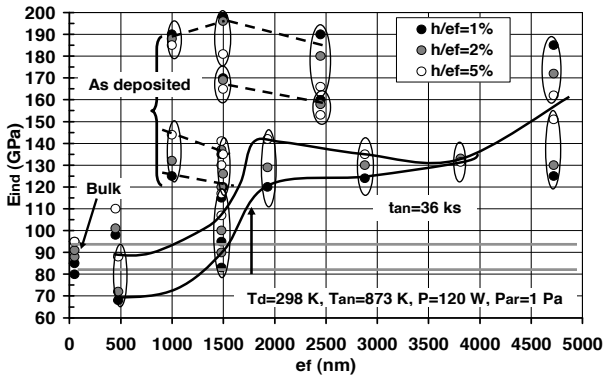


Figure 7 : Evolution du module E_{ind} en fonction de l'épaisseur des films recuits (an) ou non recuits (as deposited).

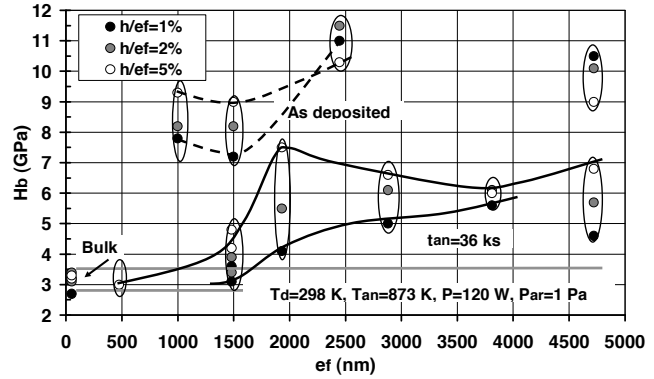


Figure 8 : Evolution de la dureté H_b en fonction de l'épaisseur des films recuits (an) ou non recuits.

La valeur moyenne de E_{ind} de la partie non transformée est de l'ordre de 130 GPa, ce qui est à rapprocher de la valeur rapportée par Ohtsuka et al.[11] pour $Ni_{52}Mn_{24}Ga_{22}$ qui est de 136 GPa à 298 K. Cette valeur élevée peut en partie s'expliquer par l'effet d'ancrage des atomes durant le processus de pulvérisation. Le matériau volumique ainsi que les films transformés présentent un module E_{ind} de l'ordre de 80 ± 5 GPa. Cette valeur paraît relativement élevée par rapport à celle que l'on peut estimer à partir des coefficients de rigidité élastique C_{ij} donnés par Dai et al. [12] pour la martensite tétragonale. En effet, ce matériau est fortement anisotrope ($E_{<100>} = 18.6$ GPa, $E_{<001>} = 11.2$ GPa, $E_{<111, c/a=1>} = 103$ GPa) et si l'on réalise des simulations 3D par éléments finis de l'essai d'indentation Berkovich on trouve $M_{<100>} = 51$ GPa, $M_{<001>} = 42$ GPa et $M_{<111, c/a=1>} = 76$ GPa. En prenant $\nu = 0.3$ on obtient : $E_{ind<100>} = 46.4$ GPa, $E_{ind<001>} = 38.2$ GPa et $E_{ind<111, c/a=1>} = 69.2$ GPa. Ces valeurs sont inférieures à celles déterminées expérimentalement. De même en prenant une approximation polycristalline isotrope du type Voigt-Reuss-Hill (VRH) pour les matériaux tétragonaux [13] on trouve $E_{(VRH)} = 50.8$ GPa et $\nu_{(VRH)} = 0.44$ ($M_{ind(VRH)} = 62$ GPa). Nous pensons que la valeur expérimentale élevée de $E_{ind} = 80$ GPa provient de la réorientation de la martensite dans le champ de contrainte créé par l'indenteur [7]. Cette interprétation est supportée par la mesure en continu du module d'indentation lors de déchargements successifs et qui conduit à une valeur de $E_{ind} \sim 55$ GPa à charge presque nulle [7], ce qui est assez proche de $E_{(VRH)} = 50.8$ GPa.

2.3.2 Déflexion des micro-poutres : module d'Young :

Afin d'estimer la valeur du module d'Young des films transformés et de la comparer à celles issues des essais d'indentation et des calculs précédents, nous avons réalisé quelques essais de flexion sur micro-poutres à l'aide du nanoindenteur. Ces essais ont été effectués pour les deux épaisseurs de film $e_f = 2.98 \mu\text{m}$ et $e_f = 1.94 \mu\text{m}$ et pour les poutres de longueur $L = 0.5, 1, 1.5$ et 2 mm. Leur largeur b est de $500 \mu\text{m}$. Les épaisseurs exactes e_s du substrat en Si ont été mesurées par microscopie optique après avoir rompu les poutres. De la relation linéaire force F déflexion δ mesurée expérimentalement et de la géométrie des poutres on peut accéder au module du film. Deux cas ont été considérés : le film est complètement transformé on a alors un bimorphe substrat-film, le film n'est que partiellement transformé sur une épaisseur $e_{ft} = 1.5 \mu\text{m}$ et il s'agit d'un trimorphe. Si e_s, e_{ft}, e_{fnt} sont respectivement les épaisseurs du substrat et parties transformées ou non, E_s, E_{ft}, E_{fnt} les modules associés à ces épaisseurs, alors le module du film transformé E_{ft} est la solution positive de l'équation (4) :

$$AE_{ft}^2 + BE_{ft} + C = 0 \quad \text{avec} \quad A = e_{ft}^4 \quad \text{et}$$

$$B = 2E_{fnt}e_{fnt}e_{ft}(2e_{ft}^2 + 2e_{fnt}^2 + 3e_{ft}e_{fnt}) + 2E_s e_{ft}e_s(2e_s^2 + 2e_{ft}^2 + 3e_s e_{ft}) + 12E_s e_s e_{ft}e_{fnt}(e_s + e_{ft} + e_{fnt}) - X e_{ft} \quad (4).$$

$$C = E_s^2 e_s^4 + E_{fnt}^2 e_{fnt}^4 + 2E_s E_{fnt} e_s e_{fnt}(2e_s^2 + 2e_{fnt}^2 + 3e_s e_{fnt}) - X(E_s e_s + E_{fnt} e_{fnt}) \quad \text{et} \quad X = \frac{4L_i^3 F}{b\delta}$$

L_i est la distance du point d'application de la force F par rapport à l'encastrement. Dans le cas du bimorphe $e_{fnt} = 0$ et donc e_{ft} est égale à l'épaisseur totale du film. Pour les calculs, compte tenu de l'orientation des poutres par rapport à celle du wafer, on prend $E_s = E_{(Si) < 001 > < 110 >} = 169$ GPa et pour $E_{fnt} = 130$ GPa, valeur déterminée par nanoindentation. Les résultats sont reportés sur la figure 9, où les valeurs de E_{ft} sont reportées en fonction du point d'application de la force ($L_i(\mu m) \sim L-100$). Les résultats pour les poutres de longueur 0.5 mm ne sont pas considérés comme représentatifs car beaucoup trop sensibles à la précision sur L_i . Il est visible que lorsque l'on considère que tout le film est transformé on obtient des valeurs distinctes pour les deux films d'épaisseurs différentes, ce qui est normal puisqu'ils ne sont pas totalement transformés. Par contre, en prenant $e_{ft} = 1.5 \mu m$, E_{ft} devient sensiblement indépendant de l'épaisseur des films ce qui semble montrer que l'épaisseur de la partie transformée est bien voisine de $1.5 \mu m$. Bien qu'entachées d'une certaine imprécision les valeurs extrêmes sont de 30 et 70 GPa, une valeur moyenne de 40 GPa semble raisonnable. Cette valeur est plus cohérente avec celle de $E_{(VRH)} = 50.8$ GPa que celle obtenue en indentation $E_{ind} = 80$ GPa. Dans la suite de l'étude pour la détermination des contraintes résiduelles on prendra donc $E_{ft} = 40$ GPa.

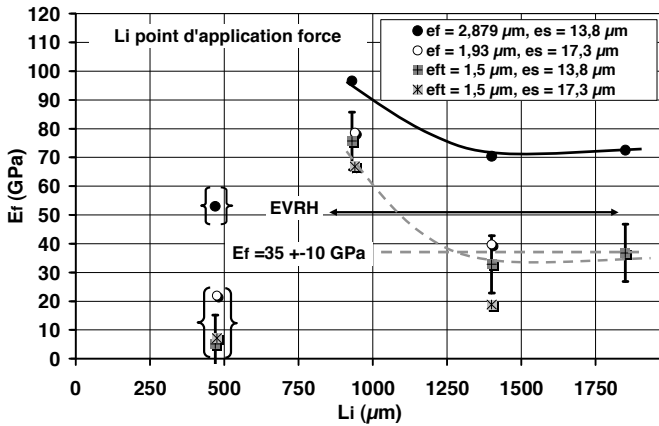


Figure 9 : Détermination du module E_{ft} de la partie transformée du film par essais de flexion de micro-poutres. L_i est la distance du point d'application de l'effort à l'encastrement. EVRH correspond au module calculé selon l'approximation de Voigt, Reuss, Hill.

2.3.3 Contraintes résiduelles : gradient et valeur moyenne :

Afin d'évaluer les contraintes résiduelles dans les films recuits ou non, nous avons mesuré par microscopie optique confocale les déformés des micro-poutres. Seuls les profils des poutres de longueur totale 2.5 et 3.5 mm ont été caractérisés. Des exemples de déformés pour les poutres recouvertes d'un film de $4.72 \mu m$ sont donnés sur la figure 10. Ces profils sont de la forme : $Z = ax^2 + bx$ où Z est la déflexion hors plan et x l'abscisse à partir de l'encastrement. Les valeurs des coefficients a et b en fonction de l'épaisseur totale des films sont données sur la figure 11. Le paramètre b est associé au gradient de contrainte selon l'épaisseur du film, alors que le paramètre a est directement lié à la contrainte moyenne dans le film [14]. On remarque sur la figure 11 que d'une part le coefficient b est une fonction croissante de l'épaisseur, c'est-à-dire que le gradient croît avec l'épaisseur, et d'autre part qu'en moyenne b est positif ou nul, ce qui montre que le gradient est dans le même sens que la contrainte moyenne puisque a est positif (contrainte de tension). Ce dernier constat avait déjà été mentionné lors de l'étude préliminaire [7]. De même, pour une épaisseur de film de $1.98 \mu m$, la partie non transformée doit être relativement faible ($\sim 0.48 \mu m$) et dans ce cas on observe que $b \sim 0$, c'est-à-dire que le gradient est presque nul. Ceci avait également été observé dans l'étude précédente [7] sur des films de $1.5 \mu m$ libérés du substrat après un recuit de 36 ks à 873 K. L'évaluation de la valeur du gradient moyen ne peut pas se faire de manière analytique et seuls des calculs par éléments finis auraient permis de le quantifier.

A l'inverse l'évaluation de la contrainte moyenne peut se faire analytiquement. On peut montrer en utilisant la théorie de la CLT (Composite Laminare Theory) que la déformé δ_m liée aux contraintes moyennes dans les films d'un assemblage poutre trimorphe est donnée par l'ensemble des relations (5) :

$$\delta_m = \frac{3(1-\nu)}{E_{eq} e_{eq}^2} \frac{E_s e_s^2 - (E_{ft} e_{ft} + E_{fnt} e_{fnt})(e_{fnt} + e_{ft})}{E_s e_s + E_{ft} e_{ft} + E_{fnt} e_{fnt}} L^2 \sigma_0 \quad \text{avec} \quad \sigma_0 = \frac{\sigma_{ft} e_{ft} + \sigma_{fnt} e_{fnt} + \sigma_s e_s}{e_{eq}}$$

et $e_{eq} = (e_s + e_{ft} + e_{fnt})$,

$$E_{eq} = \frac{K_1 + K_2 + K_3 + K_4 + K_5}{(E_{ft} e_{ft} + E_s e_s + E_{fnt} e_{fnt}) e_{eq}^3}, \quad K_1 = E_{ft}^2 e_{ft}^4 + E_s^2 e_s^4 + E_{fnt}^2 e_{fnt}^4, \quad (5).$$

$$K_2 = 2E_s E_{fnt} e_s e_{fnt} (2e_s^2 + 2e_{fnt}^2 + 3e_s e_{fnt}), \quad K_3 = 2E_{ft} E_{fnt} e_{ft} e_{fnt} (2e_{ft}^2 + 2e_{fnt}^2 + 3e_{ft} e_{fnt}),$$

$$K_4 = 2E_{ft} E_s e_{ft} e_s (2e_{ft}^2 + 2e_s^2 + 3e_{ft} e_s),$$

$$K_5 = 12E_{ft} E_s e_{ft} e_s e_{int} e_{eq}$$

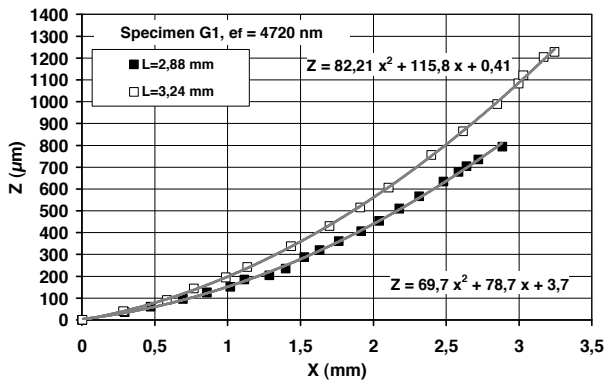


Figure 10 : Exemple de profil de poutre après recuit et de la forme : $Z=ax^2 + bx$.

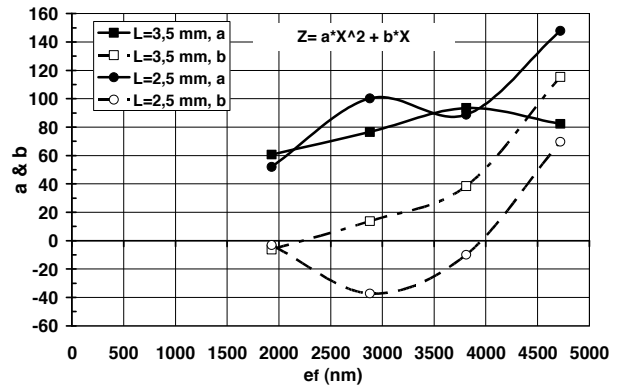


Figure 11 : Evolution des coefficients a et b déformés en fonction de l'épaisseur des films.

On utilise les mêmes notations que précédemment et où σ_0 est la contrainte globale et σ_s , σ_{ft} , σ_{int} sont respectivement les contraintes résiduelles dans le substrat et les parties transformées et non transformées. La première relation (5) montre que δ_m varie bien comme L^2 , conformément aux relevés des profils (figure 10) et est proportionnel à σ_0 . Trois types de calculs ont été effectués suivant les hypothèses de départ : i) le film est complètement transformé, dans ce cas $e_{int}=0$ dans les relations (5) et donc e_{ft} est égale à l'épaisseur totale du film, ii) l'épaisseur du film transformé est de $e_{ft}= 1.5 \mu m$, iii) on connaît les contraintes σ_{ft} et σ_{int} dans les parties transformées et non transformées et l'on cherche à évaluer l'épaisseur e_{ft} de la partie transformée. Pour l'ensemble des calculs on prendra, $E_s= 169$ GPa, $E_{int}= 130$ GPa et pour la partie transformée, conformément aux résultats présentés précédemment, $E_{ft}= 40$ GPa. De plus $\sigma_s=0$.

On reporte sur la figure 12 les contraintes calculées suivant les hypothèses i) et ii) en fonction de l'épaisseur totale des films e_f et pour les deux longueurs de poutre 2.5 et 3.5 mm. On y reporte également les contraintes pour les films non recuits déposés à $T_d= 298$ K et $T_d= 873$ K. Pour l'ensemble de ces calculs on ne considère que la partie en x^2 des profils, en soustrayant la composante en x liée au gradient de contrainte. i) si l'on considère que l'ensemble du film est transformé, courbe pointillée noire sur la figure 12, la contrainte σ_{ft} est sensiblement constante et égale à 1100 ± 100 MPa pour $e_f \leq 1.5 \mu m$, puis décroît avec e_f , ce qui semble normal puisque l'épaisseur de la partie non transformée croît et que la contrainte calculée sur les films non recuits est faible et de l'ordre de $\sigma_{int}= 200 \pm 50$ MPa. ii) Dans cette situation on considère que la partie transformée a une épaisseur constante $e_{ft}= 1.5 \mu m$ et que la contrainte dans la partie non transformée vaut $\sigma_{int}= 200$ MPa. La courbe grise pointillée sur la figure 12 correspond aux résultats. La contrainte σ_{ft} est dans ce cas comprise entre 700 et 1300 MPa, soit une valeur moyenne de 1000 MPa, ce qui corrobore sensiblement la valeur de $\sigma_{ft}= 1100$ MPa mesurée sur les films totalement transformés. iii) Dans ce dernier cas on considère que $\sigma_{ft}= 1100$ MPa et $\sigma_{int}= 200$ MPa, l'inconnue étant l'épaisseur e_{ft} de la partie transformée. Les résultats sont donnés sur la figure 13 et confirment le fait que la partie transformée n'excède pas $1.9 \mu m$ et prend comme valeur moyenne $e_{ft}= 1.5 \pm 0.4 \mu m$. Compte tenu des différentes hypothèses et des nombreuses incertitudes expérimentales cette estimation est tout à fait réaliste.

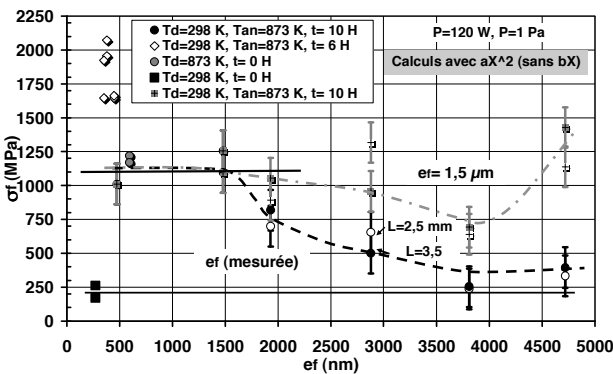


Figure 12 : Evolution de la contrainte σ_{ft} dans la partie transformée du film en fonction de l'épaisseur totale e_f des films.

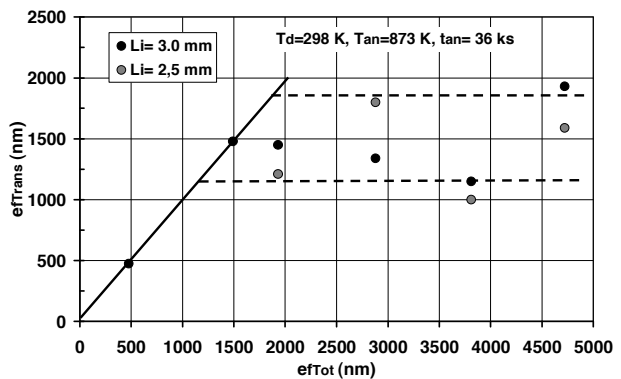


Figure 13 : Estimation de l'épaisseur e_{ft} de la partie transformée des films en fonction de l'épaisseur totale des films.

2.4 Magnétométrie :

Différents essais de magnétométrie ont été réalisés avec un appareil du type EG&G Princeton (VSM) sur des films solidaires du substrat. L'amplitude des champs appliqués est de l'ordre de ± 15 kOe. Ceux-ci sont dirigés parallèlement au plan du film, dans les directions longitudinale, à 45° et transversale (90° par rapport à la longitudinale), ainsi que perpendiculairement au plan des films. Les figures 14 et 15 présentent deux exemples de cycles d'aimantation normalisés par l'aimantation à saturation respectivement pour des champs parallèle (longitudinal) et perpendiculaire au plan des films de différentes épaisseurs. Les inserts sont des zooms au voisinage de l'origine des champs. Comme on pouvait s'y attendre, suite au recuit à 873 K pendant 36 ks, tous les films présentent un caractère ferromagnétique marqué contrairement aux films non recuits ou déposés à haute température [4,7-8].

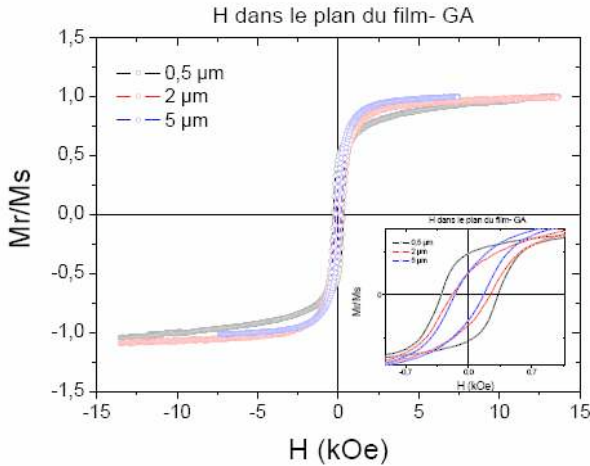


Figure 14 : Evolution du rapport aimantation sur aimantation à saturation pour un champ parallèle longitudinal sur trois films distincts.

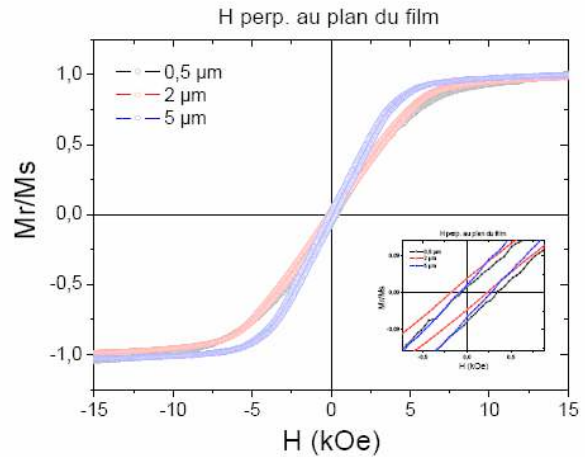


Figure 15 : Idem figure 15 mais pour un champ perpendiculaire au plan des films.

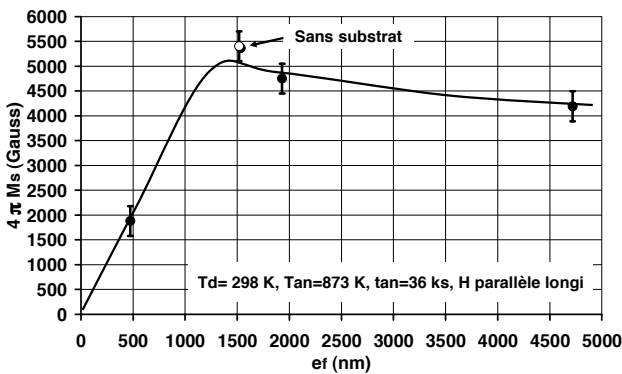


Figure 16 : Evolution de l'aimantation longitudinale à saturation en fonction de l'épaisseur des films.

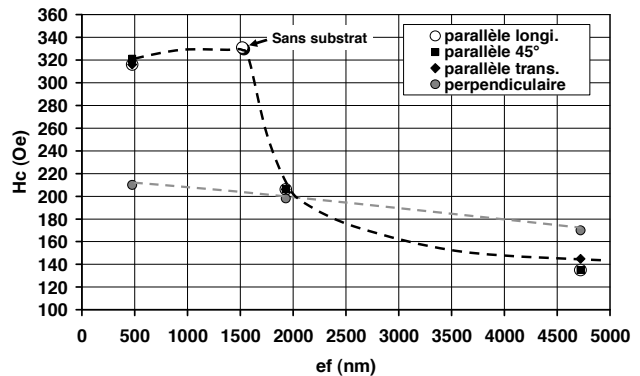


Figure 17 : Evolution des champs coercitifs H_c en fonction de l'épaisseur des films pour des champs parallèle et hors plan.

L'analyse des caractéristiques des cycles permet d'obtenir les évolutions avec l'épaisseur des films des aimantations à saturation $4\pi M_s$ (figure 16), des champs coercitifs H_c (figure 17) et de l'aimantation rémanente normalisée M_r/M_s (figure 18). Les figures (14 et 15) montrent clairement que l'anisotropie planaire est extrêmement faible voir inexistante et que les axes de facile aimantation se situent dans le plan des films (matériaux isotropes dans le plan). Les valeurs d'aimantation à saturation pour les plus fortes épaisseurs (figure 16 : $4\pi M_s \sim 4200-5400$ Gauss) sont assez proches de celles reportées par Annadurai et al. [16] pour des films de $Ni_{55}Mn_{24.5}Ga_{20.5}$ obtenus par pulvérisation cathodique avec une pression d'argon de 1 Pa, puis recuit 3.6 ks à 873 K, à savoir de l'ordre de 3600-3800 Gauss. Il en est de même par rapport aux résultats rapportés par Chernenko et al.[17], (5000-5700 Gauss). La faible valeur obtenue pour les plus faibles épaisseurs (~ 2000 Gauss) peut être attribuée d'une part à la forte teneur en Ga au détriment de Ni dans la film (figure 1) et d'autre part aux modifications structurales comme observées sur la figure 4. Ne connaissant pas les propriétés magnétiques de la partie non transformée des films, il est difficile d'interpréter quantitativement la décroissance de M_s avec l'épaisseur totale des films à partir de 1.5 μm . Le champ coercitif chute de 320 Oe

pour les films transformés à environ 160 Oe pour le film le plus épais. On peut éventuellement voir dans cette décroissance le fait que seule une partie du film est transformée. Quand à l'aimantation rémanente M_r , le rapport M_r/M_s se situe entre 0.2 et 0.3 à l'exception du film de 0.5 μm d'épaisseur.

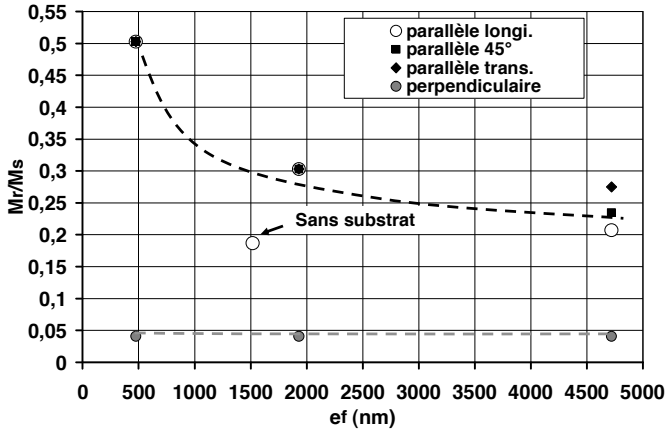


Figure 18 : Aimantation rémanente sur aimantation à saturation M_r/M_s en fonction de l'épaisseur des films pour des champs parallèle et hors plan.

2.5 Déformations induites par le champ magnétique :

L'estimation des déformations λ_f induites par le champ magnétique a été réalisée à partir de la mesure des déflexions des micro-poutres utilisées pour la détermination des contraintes, en fonction du champ magnétique appliqué soit parallèlement, soit perpendiculairement à l'axe de la poutre. Ces déformations induites sont liées aux contraintes σ_{ft} engendrées par la réorientation de la martensite sous champ et s'expriment suivant la relation (6) :

$$\lambda_f = \frac{\sigma_{ft}(1 + \nu_f)}{E_f} \quad (6).$$

L'utilisation des relations (5) et (6) permet ensuite d'exprimer λ_f en fonction de la déflexion δ_M des poutres. Par exemple, dans le cas du bimorphe et en faisant un développement au premier ordre on obtient la relation :

$$\lambda_f = \frac{1}{3} \frac{E_s}{E_{ft}} \left(\frac{1 + \nu_{ft}}{1 - \nu_s} \right) \frac{e_s^2 \delta_M}{e_{ft} L^2} \left(1 + 4 \frac{E_{ft} e_{ft}}{E_s e_s} + \varepsilon(0) \right) \quad (7).$$

Un exemple est donné sur la figure 19 pour le film de 1.5 μm d'épais totalement transformé et où l'on reporte les déformations induites par le champ H appliqué parallèlement et perpendiculairement à l'axe de la poutre. Comme précédemment on prend pour les calculs $E_s = 169 \text{ GPa}$ et $E_{ft} = 40 \text{ GPa}$. A titre de comparaison on reporte également les points rapportés par Chermenko et al.[3] et Li et al.[15] recalculés avec $E_{ft} = 40 \text{ GPa}$. Pour $H \sim 12 \text{ kOe}$ on obtient sensiblement $\lambda_{ft} = -210 \text{ ppm}$ pour H parallèle et $\lambda_f = 100 \text{ ppm}$ pour H perpendiculaire.

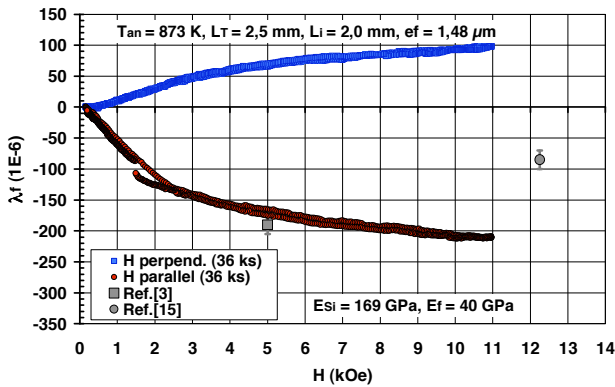


Figure 19 : Evaluation de la déformation magnétique λ_f fonction du champ appliqué parallèlement au plan du film dans les directions longitudinale et transversale.

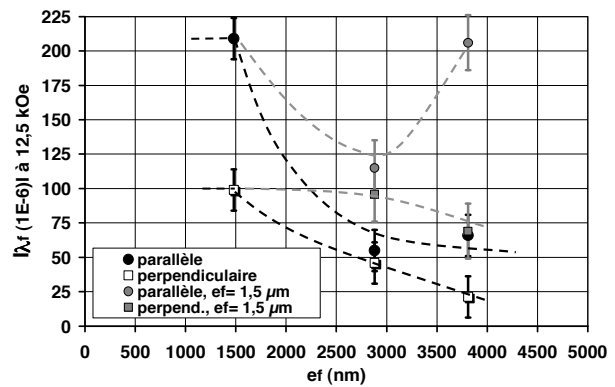


Figure 20 : $|\lambda_f|$ pour $H = 12.5 \text{ kOe}$ en fonction de l'épaisseur totale e_f des films. Estimation dans le cas où $e_f = 1.5 \mu\text{m}$.

Quelques essais ont été réalisés pour les films plus épais et l'on reporte sur la figure 20 les valeurs de λ_f (parallèle et perpendiculaire) pour $H=12.5$ kOe en fonction de l'épaisseur totale des films. Bien évidemment les déformations induites décroissent avec e_f puisque les films plus épais ($> 1.5 \mu\text{m}$) ne sont pas totalement transformés. Comme pour le calcul des contraintes résiduelles, en admettant que pour les films épais les micro-poutres sont assimilables à un trimorphe : substrat d'épaisseur e_s , film transformé tel que $e_{f1}=1.5 \mu\text{m}$ et film non transformé d'épaisseur e_{f2} , on peut recalculer les valeurs de λ_f . Dans ce cas on retrouve sensiblement, courbes grises sur la figure 20, les valeurs de λ_f estimées sur le film transformé. Une nouvelle fois on confirme le fait que seule une partie d'épaisseur voisine de $1.5 \mu\text{m}$ des films est totalement transformée et présente les propriétés magnétique à mémoire de forme désirées.

2 DISCUSSION :

L'ensemble des résultats présentés, microstructure et propriétés mécanique et magnétique, concoure à montrer qu'un recuit de 36 ks à 873 K est insuffisant pour transformer totalement en martensite 10M ou 14M les films d'épaisseurs supérieures à $1.5 - 1.7 \mu\text{m}$. Un recuit de plus longue durée ou une température de recuit plus élevée semblent donc nécessaire pour réaliser des films de $3 \mu\text{m}$ d'épais présentant des propriétés magnétiques avec mémoire de forme optimum. Cependant, ces films étant déposés sur du Si pour une éventuelle réalisation de MEMS actifs, il semble nécessaire d'optimiser en fonction du recuit l'épaisseur de la barrière tampon de SiO_2 pour éviter l'inter-diffusion du Si et du Ni à travers l'interface film-substrat. Des travaux en ce sens sont en cours de réalisation et nous avons opté pour un accroissement du temps de recuit associé à une augmentation de l'épaisseur de SiO_2 plutôt qu'une augmentation de la température $T_{an}= 1073$ K comme c'est souvent le cas dans la littérature. Pour les films totalement transformés ainsi que pour les parties transformées des films épais on obtient des valeurs tout à fait intéressantes pour les applications MEMS ; faible module d'Young (~ 40 GPa), faible gradient de contrainte, bonnes propriétés ferromagnétiques associées à des valeurs de λ_f (~ 200 ppm pour 12.5 kOe) assez conformes à celles reportées dans la littérature.

3 CONCLUSIONS :

Nous avons étudié les propriétés mécaniques et magnétiques de films minces de différentes épaisseurs d'alliage à mémoire de forme magnétique du type $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}$ obtenus par pulvérisation cathodique magnétron et déposés sur un substrat SiO_2/Si . On s'est attaché à quantifier en fonction de l'épaisseur, leur composition, les microstructures de surface et volumique, les modules d'Young et d'indentation, la dureté, les contraintes résiduelles ainsi que l'ensemble des propriétés ferromagnétiques : les aimantation à saturation et rémanente, les champs coercitifs et l'anisotropie planaire. Une estimation des déformations magnétiques induites λ_f est également proposée. Sur l'ensemble de ces propriétés on montre que pour le traitement thermique de recuit de 36 ks à 873 K seuls les films dont l'épaisseur est inférieure ou égale à $1.5 \mu\text{m}$ sont totalement martensitique du type 14M ou 10M et propres pour des applications ultérieures. Pour les épaisseurs supérieures, on estime que la partie transformée est à peu près constante et n'excède pas $1.7 \mu\text{m}$. Ainsi, pour les applications MEMS nécessitant des films d'environ $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur, il sera nécessaire d'adapter le traitement thermique en augmentant le temps de recuit mais également l'épaisseur de la barrière tampon en silice pour éviter la diffusion du Si dans les films.

Remerciements :

Les auteurs expriment leurs remerciements à : Mr J.Y. Rauch et Mme V. Petrini (FEMTO-ST/MIMENTO) pour la réalisation des systèmes de micro poutres en silicium, à Mme V. Moutarlier (UTINAM) pour les analyses DRX et à Messieurs P. Stadelman et P. Burdet pour les analyses HRTEM. Ce travail a été soutenu financièrement par la région de Franche-Comté et la communauté d'agglomération du pays de Montbéliard (CAPM).

References:

- [1] M. Kohl, D. Brugger, M. Ohtsuka, B. Brevet: A ferromagnetic shape memory actuator designed for large 2D optical scanning. *Sensors and Actuators A*, 114, 445-451, (2006).
- [2] V.A. Chernenko, S. Besseghini: Ferromagnetic shape memory alloys: Scientific and applied aspects. *Sensors and Actuators A*, 142, 542-548, (2008).
- [3] V.A. Chernenko, R. Lopez Anton, M. Kohl, J.M. Barandiaran, M. Ohtsuka, I. Orue, S. Besseghini: Structural and magnetic characterization of martensitic Ni-Mn-Ga thin films deposited on Mo foil. *Acta Mater.*, 54, 2561-2567, (2006).

- [4] H. Rumpf, C.M. Craciunescu, H. Modrow, Kh. Olimov, E. Quandt, M. Wuttig: *Successive occurrence of ferromagnetic and shape memory properties during crystallization of NiMnGa freestanding films. J. Magnetism and Magnetic Mater.*, 302, 421-428, (2006).
- [5] V. A. Chernenko, M. Kohl, S. Doyle, P. Mullner, M. Ohtsuka: *Texture and transformation characteristics of Ni-Mn-Ga films deposited on alumina, Scripta Mater.*, 54, 1287-1291, (2006).
- [6] S. Besseghini, A. Gambardella, V.A. Chernenko, M. Hagler, C. Pohl, P. Mullner, M. Ohtsuka, S. Doyle : *Transformation behavior of Ni-Mn-Ga/ Si (100) thin film composites with different film thicknesses. Eur. Phys. J. Special Topics*, 158, 179-185, (2008).
- [7] F. Bernard, P. Delobelle, C. Rousselot, L. Hirsinger : *Microstructural, mechanical and magnetic properties of shape memory alloy Ni₅₅Mn₂₃Ga₂₂ thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering, Thin Solid Films*, 518, 399-412, (2009).
- [8] F. Bernard, C. Rousselot, L. Hirsinger, P. Delobelle: *Preparation of heat treated Ni₂MnGa thin film without silicon diffusion. Eur. Phys. J. Special Topics* 158, 187-191, (2008).
- [9] W. C. Oliver, G.M. Pharr: *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J. Mater. Res.*, 7, 6, 1564-1582, (1992).
- [10] J.J. Vlassak, W.D. Nix : *Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments. J. Mech. Phys. Solids*, 42, 8, 1223-1245, (1994).
- [11] I. Ohtsuka, M. Matsumoto, K. Itagaki : *Mechanical and shape memory properties of ferromagnetic Ni₂MnGa sputter-deposited films. J. Phys. IV France*, 112, 899-902, (2003).
- [12] L. Dai, J. Cullen, M. Wuttig: *Intermartensitic transformation in a NiMnGa alloy. J. Appl. Phys.*, 95, 11, 6957-6959, (2004).
- [13] J. P. Watt, L. Peselnick : *Clarification of the Hashin-Shtrikman bounds on the effective moduli of polycrystals with hexagonal, trigonal and tetragonal symetries. J. Appl. Phys.*, 51, 3, 1525-1531, (1980).
- [14] W. Fang, J.A. Wickert : *Determining mean and gradient residual stresses in thin films using micromachined cantilevers. J. Micromech. Microeng.*, 6, 301-309, (1996).
- [15] C. Li, J. Sun, G. Sun, G. Yao, Z. Chen: *Syudy on ferromagnetic shape memory alloy Ni-Mn-Ga films. Surf. Coat. Technol.*, 201, 9, 5348-5353 (2007).
- [16] A. Annadurai, A.K. Nandakumar, S. Jayakumar, M.D. Kannan, M. Manivel Raja, S. Bysak, R. Gopalan, V. Chandrasekaran: *Composition, structure and magnetic properties of sputter deposited Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory thin films. J. Magnetism and Magn. Mater.*, 321, 630-634, (2009).
- [17] V.A. Chernenko, M. Ohtsuka, M. Kohl, V.V. Khovailo, T. Takagi: *Transformation behaviour of Ni-Mn-Ga thin films. Smart Mater. Struc.*, 14, S245-S252, (2005).