

*Caractérisation  
des couches minces  
de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$*

## ***Introduction***

Des couches minces de Ni<sub>2</sub>MnGa ont été déposées sur des substrats en silicium. Dans la perspective d'un emploi comme MEMS, il est nécessaire que ces films soient structurés en phase martensite et ferromagnétique à température ambiante. La caractérisation de ces films est présentée dans le présent chapitre. Conformément à la littérature, la composition chimique joue un rôle très important sur les propriétés de ces alliages. L'étude de cette dernière sera abordée en première partie de ce chapitre. Dans un second temps, l'observation de la morphologie des couches sera reportée. La caractérisation structurale par diffraction des rayons X nous permettra de proposer un modèle de comportement de structure. Enfin, la caractérisation mécanique fera l'objet de la quatrième partie de ce chapitre.

Nous verrons au fil des études que des paramètres caractéristiques vont être fixés pour affiner les propriétés fonctionnelles des couches. Il est reconnu que la pression de gaz plasmagène et la puissance de pulvérisation ont une influence directe sur la nature et les caractéristiques de la couche. Il est alors indispensable de connaître les effets de ces paramètres principaux sur les propriétés physico-chimiques des échantillons réalisés. Conformément à l'état de l'art, des traitements thermiques sont nécessaires à l'obtention de films aux propriétés AMF, nous étudierons leur incidence au cours des différentes parties de ce chapitre.

## ***IV.1 Analyse de la composition chimique***

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence des paramètres d'élaboration des films sur leur composition chimique. Dans un premier temps, nous allons aborder l'influence des paramètres principaux que sont la pression du gaz ionisé et la puissance cible nécessaire à la création du plasma. Nous exposerons ensuite les résultats sur l'étude de la tension de polarisation et des traitements thermiques. Pour finir, nous discuterons de la relation entre la composition chimique de nos films et leurs températures de transformation.

### **IV.1.1 Influence de la pression et de la puissance**

Des films d'un micron d'épaisseur ont été pulvérisés à une puissance de 120 W pour des pressions comprises entre 0,3 Pa et 2 Pa. Les analyses obtenues par EDS sont reportées sur la figure IV.1. On remarque un écart de composition entre la cible et les films. Ces derniers révèlent une sur-stœchiométrie en Ni et une sous-stœchiométrie en Mn et Ga comparées à la cible de composition  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ . Cet écart est attribué à la différence de rendement de pulvérisation des atomes de l'alliage. On rappelle qu'avec une énergie des ions  $\text{Ar}^+$  d'une valeur de 200 eV, les rendements de pulvérisation du Ni et du Mn sont respectivement de 0,5 et 0,9 [63]. Dans notre cas, l'évolution de la composition de la couche ne suit pas ce modèle, le Ni est pulvérisé préférentiellement aux autres composants de la cible. La concentration en Ni augmente avec la pression d'argon jusqu'à un seuil de « saturation » de 57 % obtenu à partir de 1 Pa. En dessous de cette pression, la probabilité d'atome d'argon ionisé augmente avec la pression de gaz, ce qui explique l'augmentation de la concentration en Ni.

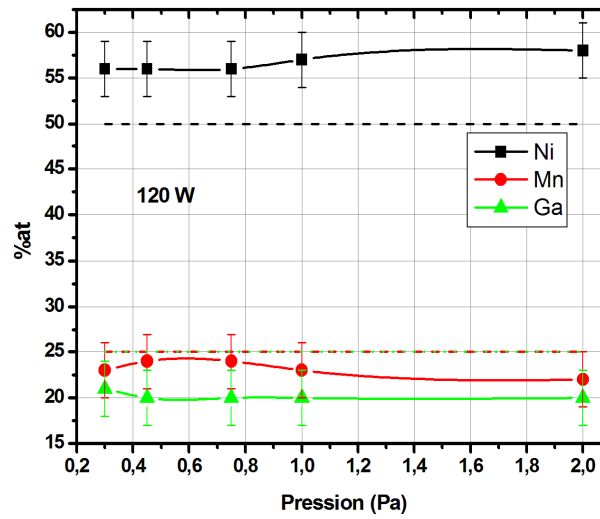


Figure IV.1 : Concentration chimique en %at en fonction de la pression d'argon (Pa) obtenue sur des films élaborés à 120 W et à une pression comprise entre 0,3 Pa et 2 Pa. Les lignes pointillées noire, rouge et verte représentent respectivement la composition de la cible en Ni, Mn et Ga.

Les rendements de pulvérisation des éléments de la cible sont différents. On pourrait donc s'attendre à une dérive de la composition en fonction de la puissance de travail. Une étude plus approfondie de l'influence de la puissance sur la composition de nos films a donc été menée. Des séries de couches pulvérisées à 3 puissances distinctes ont été élaborées.

La série 0,45 Pa révèle une diminution de la composition en Ni pour une puissance de 120 W, les résultats obtenus par RBS sont reportés sur la figure IV.2. En contradiction avec le paragraphe précédent, l'évolution de la composition dans la gamme de puissance balayée suit le modèle des rendements de pulvérisation.

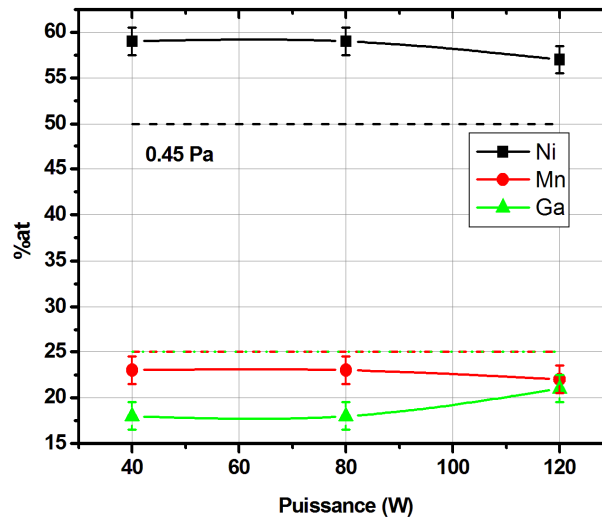


Figure IV.2 : Concentration chimique en %at obtenue par RBS en fonction de la puissance, pour des couches pulvérisées à 0,45 Pa. Les lignes pointillées noire, rouge et verte représentent respectivement la composition de la cible en Ni, Mn et Ga.

Le dépouillement détaillé des spectres RBS nous donne plusieurs informations sur la qualité de la couche. En utilisant le détecteur de rayon X (PIXE), nous avons vérifié qu'aucun atome d'argon n'a été piégé dans la couche au cours du procédé. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés nous permet de tracer le profil de concentration d'éléments comme le silicium, le carbone ou l'oxygène considérés comme contaminants.

La figure IV.3 présente les analyses spectroscopiques de l'échantillon 40 W / 0,45 Pa. La courbe en rouge représente l'acquisition brute réalisée sur l'échantillon. Elle est la résultante des contributions des éléments de la couche, contaminants compris. L'intensité du pic est directement liée à la concentration de l'élément. On réalise alors des simulations en intégrant la composition chimique pour obtenir un spectre le plus proche possible du spectre réel. Ainsi, la courbe en bleu représente le spectre simulé, les autres courbes présentent les contributions individuelles pour chaque élément, utilisées pour construire le spectre global simulé. Sur notre échantillon, on remarque la présence d'un pic proche de 1300 keV, témoin d'une très légère contribution du carbone en surface.

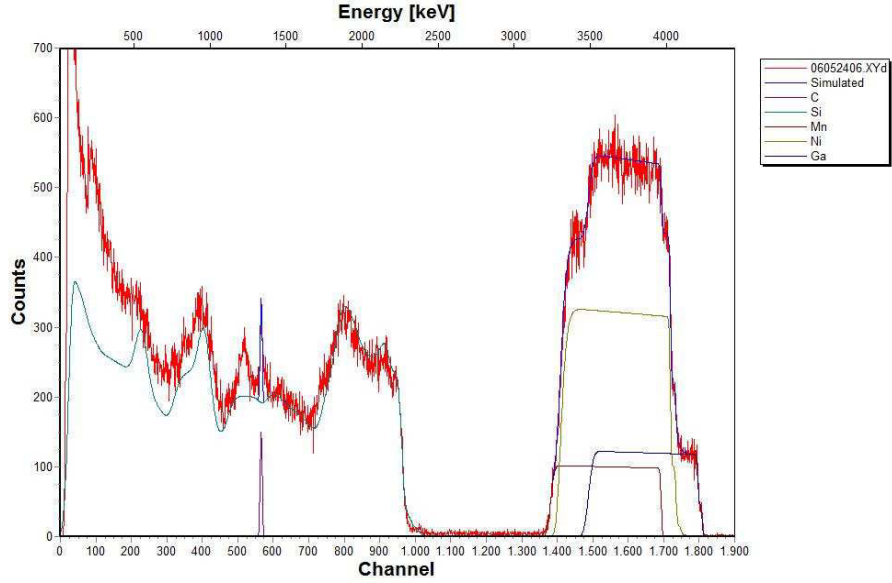


Figure IV.3 : Spectres RBS obtenus à partir de particules  $\alpha$  de 5,3 MeV. Le spectre de l'échantillon est représenté en rouge, le spectre simulé, en bleu. Les contributions des différents éléments apparaissent en violet, turquoise, marron, vert et bleu foncé respectivement pour le C, Si, Mn, Ni et Ga.

De manière analogue, on retrouve la présence de carbone de surface sur les échantillons pulvérisés à 80 W et 120 W. Cette pollution au carbone est due au  $CO_2$  piégé dans la porosité lors de la mise à l'atmosphère de l'échantillon.

À partir des spectres RBS, nous pouvons calculer l'épaisseur des films et les comparer aux valeurs mesurées à l'aide du profilomètre tactile. Soit  $t$  l'épaisseur du film définie dans l'équation suivante :

$$t = \frac{N_M \langle M_z \rangle}{\rho \cdot N_A}, \quad (\text{eq. IV.1})$$

avec  $t$  l'épaisseur du film en  $cm$ ,  $N_M$  la concentration bidimensionnelle des atomes dans le film exprimée en  $at.cm^{-2}$ ,  $\rho$  la densité en  $g.cm^{-3}$ ,  $N_A$  le nombre d'Avogadro  $6,022.10^{23} mol^{-1}$  et  $\langle M_z \rangle$  la masse molaire moyenne telle que :

$$\langle M_z \rangle = \sum f_z \cdot M_z \quad (\text{eq. IV.2})$$

et  $f_z$ , le coefficient stœchiométrique de l'élément  $z$

$M_z$ , la masse molaire en  $g.mol^{-1}$ .

Le calcul de  $\rho$  peut se faire de différentes façons :

- a)  $\rho = \sum f_z \cdot \rho_z$  On calcule la densité en considérant un arrangement compact et en tenant compte de la stœchiométrie de la couche (solution retenue).

b) La densité peut également être calculée à partir de la structure cristalline. Dans ce cas, on ne tient pas compte de la stœchiométrie et l'on considère un arrangement compact de maille.

Les épaisseurs calculées à partir des spectres RBS sont comparables à celles mesurées par profilométrie. Pour l'échantillon 40 W / 0,45 Pa, on calcule  $1,035 \mu m$  pour  $1,057 \mu m$  mesuré. Le calcul pour l'échantillon 80 W / 0,45 Pa nous donne des résultats similaires :  $1,013 \mu m$  pour  $0,997 \mu m$  mesuré. La comparaison des épaisseurs mesurées et des épaisseurs calculées nous permet de vérifier la fiabilité de nos simulations.

Les analyses EDS sur la série d'échantillons 0,75 Pa (fig. IV.4) et 1 Pa mettent en évidence une diminution de la concentration en Ni pour des puissances de 120 W, comme nous avons pu l'observer sur la série 0,45 Pa. De plus, on remarque un léger changement de tendance pour le Mn et le Ga.

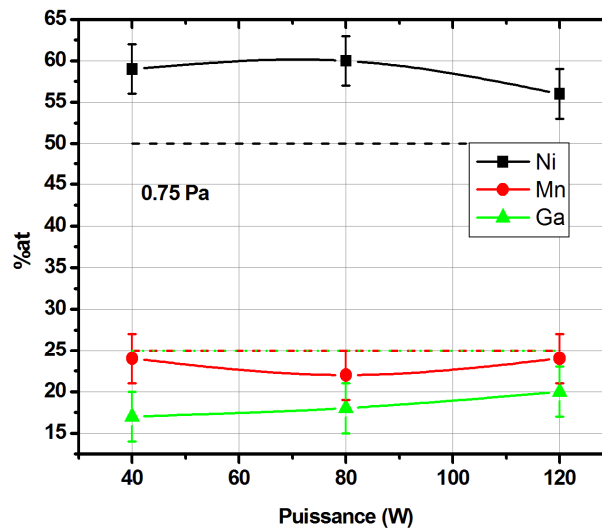


Figure IV.4 : Concentration chimique en %at en fonction de la puissance, pour des films élaborés à 0,75 Pa. Les lignes pointillées noire, rouge et verte représentent respectivement la composition de la cible en Ni, Mn et Ga.

Les résultats reportés sur la figure IV.5 pour  $P_{Ar} = 1,2 Pa$  ne montrent pas de diminution de la concentration en Ni comme observé à plus basse pression (fig. IV.1). Le changement de régime de pulvérisation pour une pression d'argon de 1,2 Pa explique la faible évolution de la

composition chimique des films, cette pression correspondant au « seuil de saturation » abordé plus en avant dans ce chapitre.

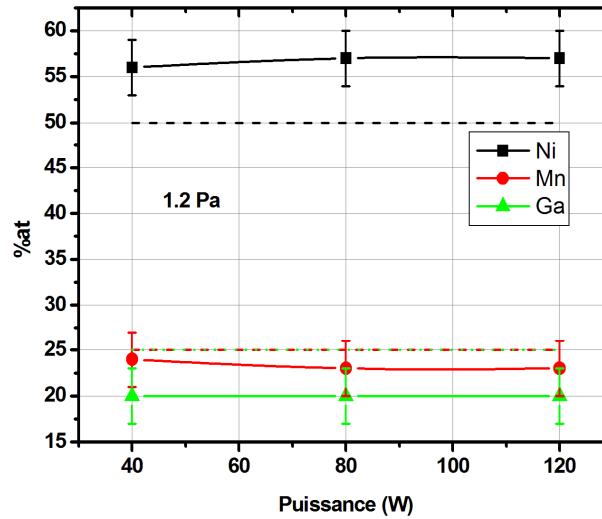


Figure IV.5 : Concentration chimique en %at en fonction de la puissance pour des films élaborés à 1,2 Pa. Les lignes pointillées noire, rouge et verte représentent respectivement la composition de la cible en Ni, Mn et Ga.

Nous avons vu dans ce paragraphe, que conformément à la littérature [64], la puissance de travail a peu d'influence sur la composition chimique de la couche et particulièrement à une pression de 1,2 Pa. La vitesse de pulvérisation est en revanche directement dépendante de la puissance appliquée à la cible. Les couches pulvérisées présentent une épaisseur minimum de 1  $\mu m$ . Ainsi, on retient pour la suite de l'étude la puissance de 120 W qui donne une vitesse de dépôt de 60 nm/min pour une cible d'épaisseur 2 mm pour minimiser la durée du procédé. Au-delà de cette puissance, une usure en facette apparaît à la surface de la cible. Cette érosion hétérogène est considérée comme néfaste en termes de longévité de la cible et l'utilisation de puissances supérieures a été proscrite.

#### IV.1.2 Influence de la tension de polarisation du substrat

Le bâti de pulvérisation utilisé permet d'appliquer une tension de polarisation radiofréquence au porte-substrat. Cette dernière permet d'augmenter le potentiel électrique du plasma au voisinage de l'échantillon, mais également l'énergie des atomes arrivant en surface du substrat. On rappelle que l'énergie transmise aux atomes au cours de la décharge est égale



à la tension d'auto-polarisation du plasma (chapitre II.1). Lorsque l'on applique une tension au porte-substrat, ce potentiel est additionné à la tension d'auto-polarisation au voisinage de l'échantillon. Les atomes acquièrent ainsi une plus grande énergie (de l'ordre de la tension de polarisation) mais la densité du flux de particules émis par la cible reste constante. Phénoménologiquement, on peut observer une modification du mode de croissance de la couche et de sa composition chimique.

Dans cette optique, des procédés ont été réalisés en appliquant une tension de polarisation de  $-50$  V. Les couches déposées à  $120$  W pour une pression de  $0,45$  Pa et polarisées pendant le procédé, ont une composition chimique fortement modifiée en passant de  $Ni_{56}Mn_{24}Ga_{20}$  à  $Ni_{76}Mn_{12}Ga_{12}$  (fig. IV.6). Si l'on se réfère au modèle de rendement de pulvérisation [38, 63], le Mn et le Ga présentent des rendements de pulvérisation supérieurs à celui du Ni. Lorsque l'on applique une tension de polarisation sur le substrat, les atomes acquièrent une énergie qui, dans notre cas, est suffisante pour re-pulvériser certaines espèces de la couche. Il est intéressant de regarder l'évolution de la composition résultante en fonction de la température de dépôt (fig. IV.6) : à des températures de dépôt supérieures à  $400$  °C et avec une polarisation du substrat, la composition en Ni tend à se rapprocher de celle du film pulvérisé sans polarisation du porte-substrat.

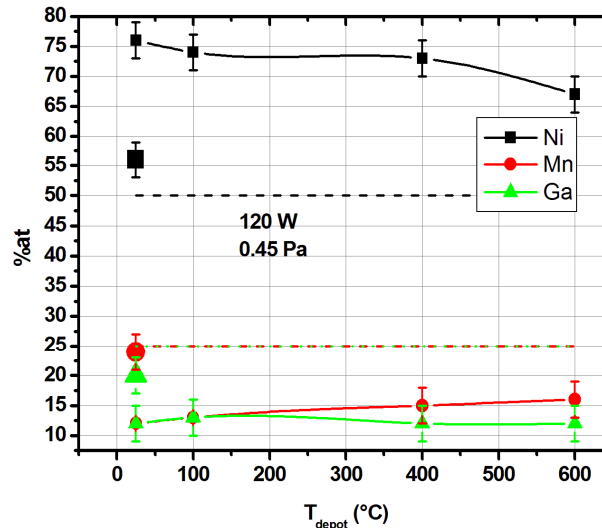


Figure IV.6 : Concentration chimique en %at en fonction de la température de dépôt en (°C). Le carré, le rond et le triangle de grande taille représentent respectivement la concentration en Ni, Mn et Ga du film élaboré sans polarisation du substrat. Les symboles joints représentent les échantillons polarisés. Les lignes pointillées noire, rouge et verte représentent respectivement la composition de la cible en Ni, Mn et Ga.

### IV.1.3 Influence des traitements thermiques

Dans ce paragraphe, nous allons décrire l'influence des traitements thermiques sur la composition des films. Dans cette perspective, des recuits après dépôt et des procédés de pulvérisation avec mise en température des substrats ont été envisagés. Sur la figure IV.7, on observe un changement de composition pour une température de dépôt de 200 °C. Les analyses réalisées sur les échantillons déposés à d'autres températures ne révèlent qu'une modification marginale de la composition chimique.

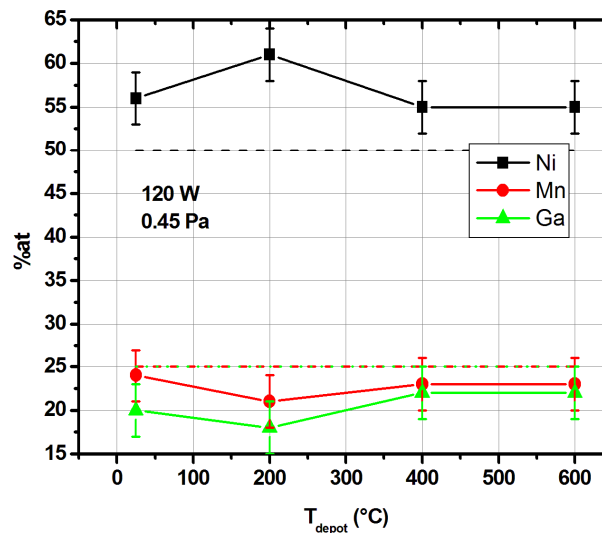


Figure IV.7 : Concentration chimique en at% en fonction de la température de dépôt (°C) pour des films pulvérisés à 120 W sous 0,45 Pa. Les lignes pointillées noire, rouge et verte représentent respectivement la composition de la cible en Ni, Mn et Ga.

L'étude menée sur la température de recuit après dépôt est présentée en figure IV.8. Les analyses EDS, pour un temps de recuit de 36 ks, mettent en évidence des variations maximales de la composition de l'ordre de 2 at%, considérées comme négligeables au vu de l'incertitude de l'expérience. On peut donc affirmer que lors des recuits, nous n'avons aucune perte d'éléments, confirmant que les atomes de la couche sont alliés.

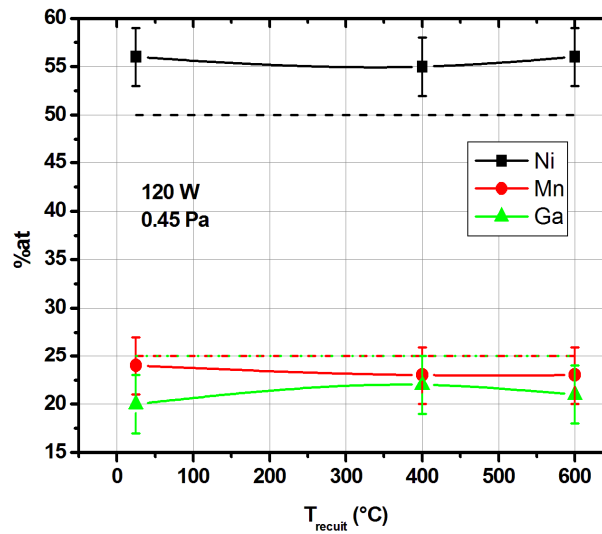
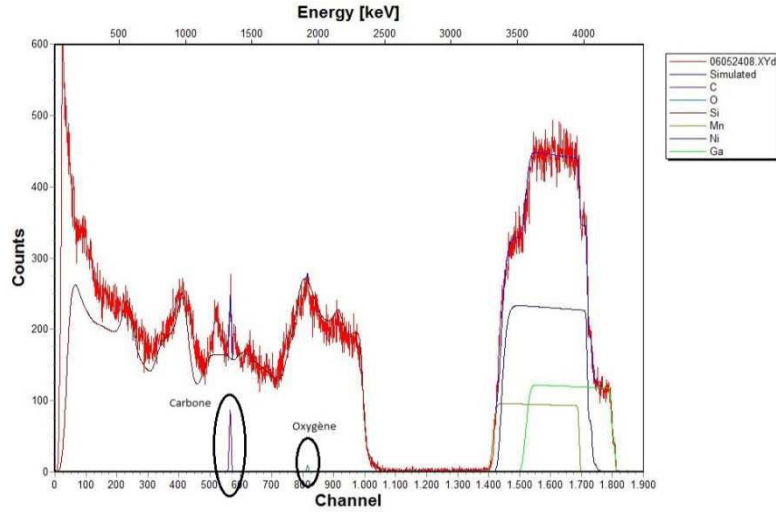
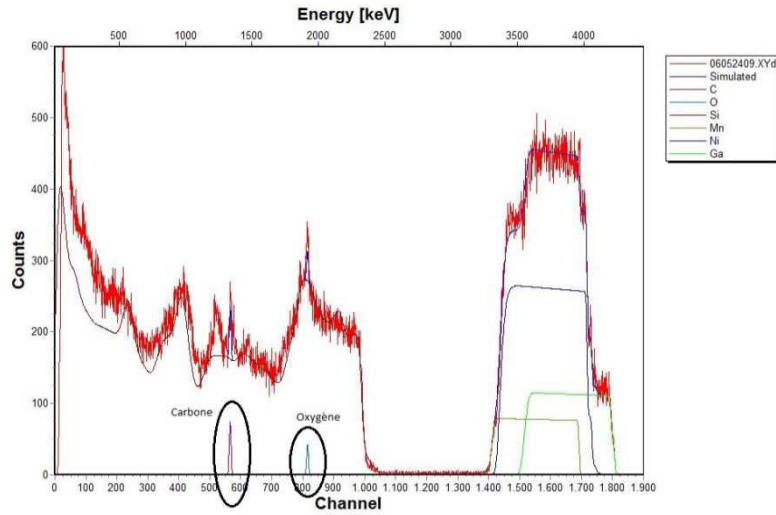


Figure IV.8 : Concentration chimique en %at en fonction de la température de recuit (°C) pour des films élaborés à 120 W / 0,45 Pa et pour un temps de recuit de 36 ks. Les lignes pointillées noire, rouge et verte représentent respectivement la composition de la cible en Ni, Mn et Ga.

Des analyses RBS sur les films traités thermiquement ont également été réalisées. Cette technique, très précise pour la détection des atomes légers tels que l'oxygène, nous permet de détecter une éventuelle oxydation du film dans les couches atomiques profondes. Les spectres résultants pour les films déposés et recuits à 600 °C – 36 ks sont reportés sur la figure IV.9. À environ 1900 keV, on observe un pic témoin d'une contribution de l'oxygène en surface de la couche. Cette contribution est plus importante pour l'échantillon recuit durant 36 ks à 600 °C mais reste cependant négligeable au vu des concentrations atomiques simulées, de l'ordre 0,001 at%. Le pic se situant à 1300 keV, attribué au carbone, est un pic récurrent que l'on observe également sur les échantillons non traités thermiquement (fig. IV.3).



(a)



(b)

Figure IV.9 : Spectres RBS obtenus à partir de particules  $\alpha$  de 5,3 MeV. Le spectre de l'échantillon est représenté en rouge, le spectre simulé en bleu. Les contributions des différents éléments apparaissent en violet, turquoise, marron, bleu foncé et vert clair respectivement pour le C, Si, Mn, Ni et Ga. Spectre (a) : film déposé à 600 °C ; Spectre (b) : film recuit à 600 °C – 36 ks.

On remarque qu'en fonction de la technique d'analyse, nous obtenons des compositions différentes. Celles-ci peuvent être attribuées à la technique d'analyse elle-même mais aussi à la densité de la couche. On compare sur la figure IV.10 les résultats obtenus par les deux techniques, RBS et EDS (fig. IV.10).

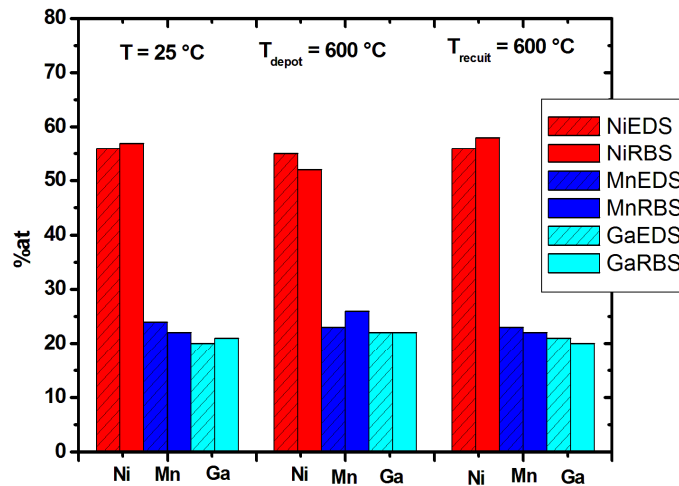
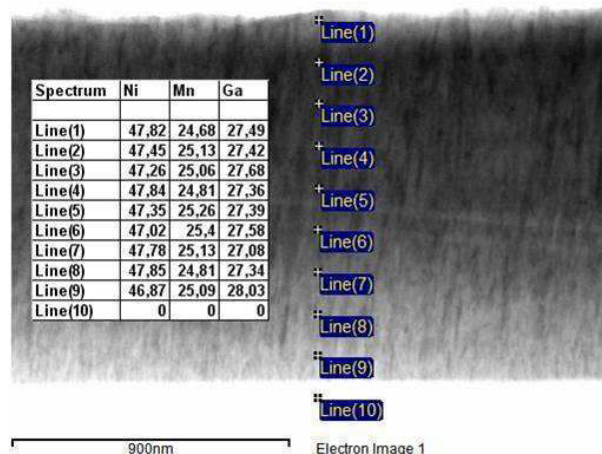
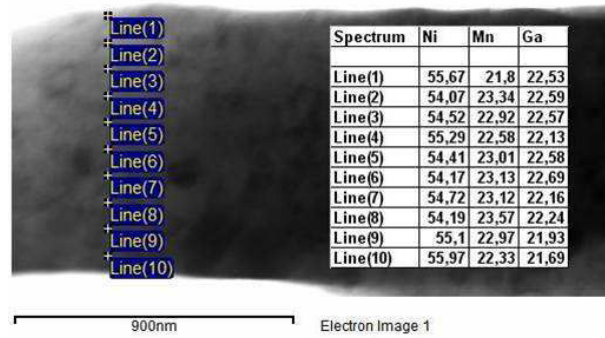


Figure IV.10 : Concentration chimique en at% en fonction des éléments Ni, Mn et Ga. Les colonnes hachurées représentent les analyses obtenues par EDS.

Des analyses de composition effectuées par microscopie électronique à transmission (MET) ont permis d'établir une cartographie en composition sur l'épaisseur d'une couche. On reporte sur la figure suivante les résultats pour des couches déposées à 120 W / 1 Pa non recuite et recuite 36 ks à 600 °C (fig. IV.11). Les compositions sont déterminées de manière qualitative sur la figure (a) et quantitative sur la figure (b), l'analyseur ayant été étalonné au préalable. Cependant, l'intérêt principal de cette expérience consiste à vérifier l'homogénéité de la composition sur toute l'épaisseur de la couche. Pour la couche recuite, nous avons ainsi vérifié la présence éventuelle de précipités de compositions différentes de la stœchiométrie visée ainsi que la diffusion d'un élément à l'interface.



(a)



(b)

Figure IV.11 : Analyses de composition par une microsonde in-situ d'un MET. Résultats obtenus pour (a) le film non-recuit et (b) le film recuit 36 ks à 600 °C.

Sont reportés sur les figures IV.11 (a) et (b) les compositions des éléments Ni, Mn et Ga en fonction de la position du point d'analyse. On remarque que l'évolution de la composition est négligeable au vu de l'incertitude de l'expérience ( $\pm 1 \text{ at}\%$ ). Ces analyses nous confirment l'homogénéité de la composition de la couche après le recuit de 36 ks à 600 °C.

Finalement, en compilant les résultats des différentes analyses, on attribue pour le reste de l'étude, la composition  $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}$  pour les couches élaborées à 120 W / 1 Pa et recuites pendant 36 ks à 600 °C.

#### IV.1.4 Relation entre la composition chimique et les températures de transformation

Dans le 1<sup>er</sup> chapitre, nous avons discuté de la forte dépendance des températures de transformation avec la stœchiométrie de l'alliage (partie I.2.3). Il est reconnu que la sur-stœchiométrie en Ni provoque un rapprochement de la température de transformation martensitique et de la température de Curie. Le terme de concentration électronique  $e/a$ , soit le nombre d'électron de valence de l'alliage, se révèle un bon indicateur pour simuler les températures de transformation [65]. Il est calculé à partir du nombre d'électrons de valence par maille. Le Ni présente une structure de couche  $3d^84s^2$  soit 10 électrons de valence, le Mn  $3d^54s^2$  soit 7 électrons de valence et le Ga  $3d^{10}4s^24p^1$  soit 3 électrons de valence. Pour la couche de composition  $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}$  (120 W / 1 Pa / recuit 36 ks à 600 °C), on calcule donc un rapport  $e/a$  égal à :

$$\frac{55 \times 10 + 23 \times 7 + 22 \times 3}{100} = 7,77 \quad (\text{eq. IV.1}).$$

Selon le graphique de la figure IV.12, la température de transformation attendue est proche de 147 °C (420 K). Ces mêmes auteurs proposent la relation empirique suivante, qui donne sensiblement les même valeurs, soit 430 K pour notre composition [65].

$$25,44 \times \%Ni - 4,86 \times \%Mn - 38,83 \times \%Ga \quad (\text{eq. IV.2}).$$

On notera, d'une part, que la relation a été établie pour un matériau massif et d'autre part, la faible influence de la composition de Mn. La température de transformation dépend fortement du %Ni et du %Ga.

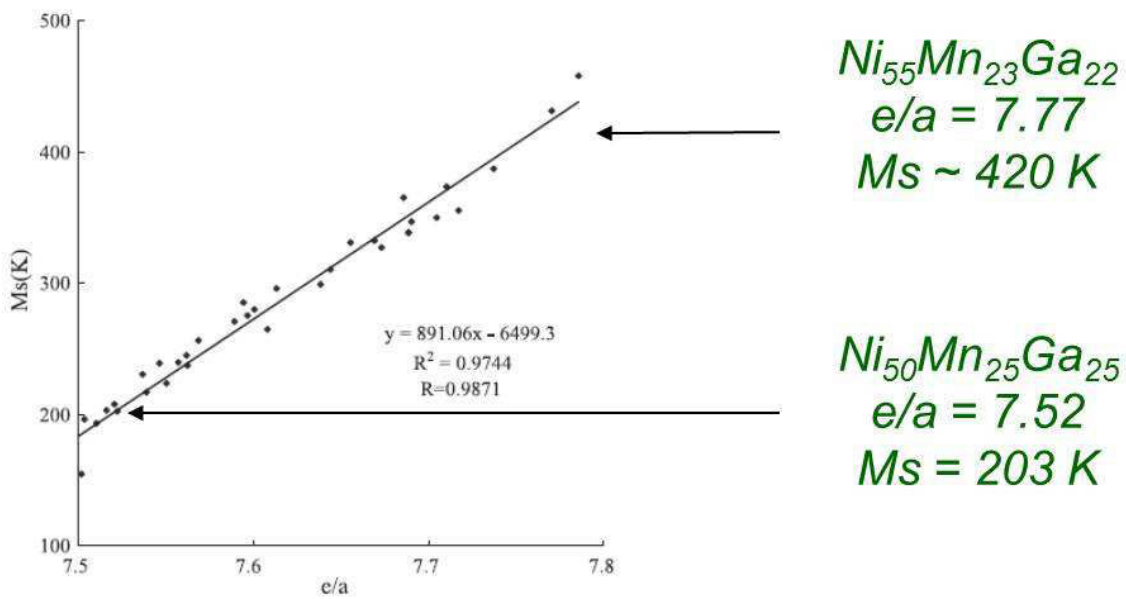


Figure IV.12 : Graphe présentant la température de transformation martensitique ( $M_s$ ) en fonction de la concentration électronique ( $e/a$ ). Les compositions de 2 alliages accompagnés de leur température de transformation sont reportées sur le graphe [65].

Ainsi, le couplage entre une concentration électronique  $e/a$  élevée et une sur-stœchiométrie en Ni devrait permettre d'obtenir des températures remarquables telles que  $T_M$  situées au-dessus de la température ambiante (chapitre I).

On vient de voir que la composition chimique de la couche joue un rôle prépondérant sur ses propriétés physiques. Dans cette perspective, des études utilisant le principe de la co-pulvérisation ont été envisagées [66]. L'apport d'une espèce via une cible en position co-focale au substrat permet de faire varier la composition du film.

## IV.2 La morphologie des couches minces

### IV.2.1 La rugosité

Des mesures AFM de rugosité ont été réalisées sur une surface d'analyse de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ . Des films déposés à 120 W et à des pressions comprises entre 0,45 Pa et 2 Pa ont été analysés. La rugosité *rms* (root mean square) passe de 0,34 nm pour les couches déposées à 0,45 Pa à 0,194 nm pour celles déposées à 1,2 Pa (fig. IV.13). À des pressions supérieures, la rugosité augmente fortement jusqu'à atteindre 1,97 nm pour 2 Pa. De manière analogue à l'étude précédente sur la composition chimique des couches, on observe un changement de comportement au-delà de 1,2 Pa.

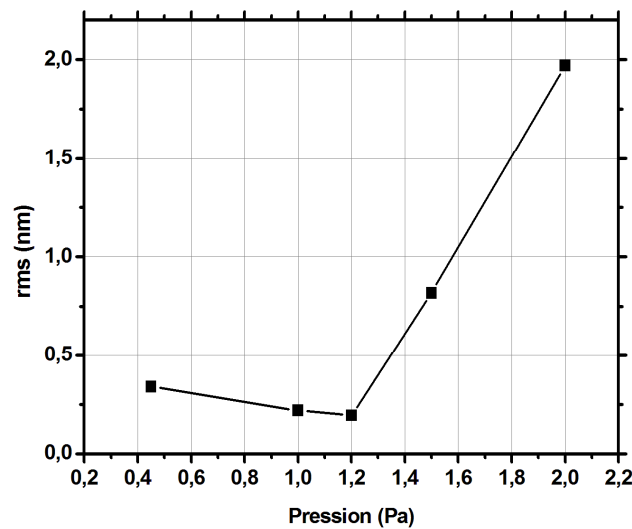


Figure IV.13 : Rugosité *rms* (nm) en fonction de la pression d'argon (Pa) pour des couches élaborées à 120 W.

On remarque également que la rugosité augmente lorsque la température des substrats durant le dépôt dépasse 200 °C (fig. IV.14). Cette tendance est exacerbée pour les couches déposées à 1,2 Pa, pour lesquelles la rugosité atteint une valeur de 2,9 nm pour un dépôt à 600 °C. Ceci révèle une évolution de la morphologie des films avec la pression d'argon au-delà de 1,2 Pa et avec la température de dépôt au-delà de 300 °C.



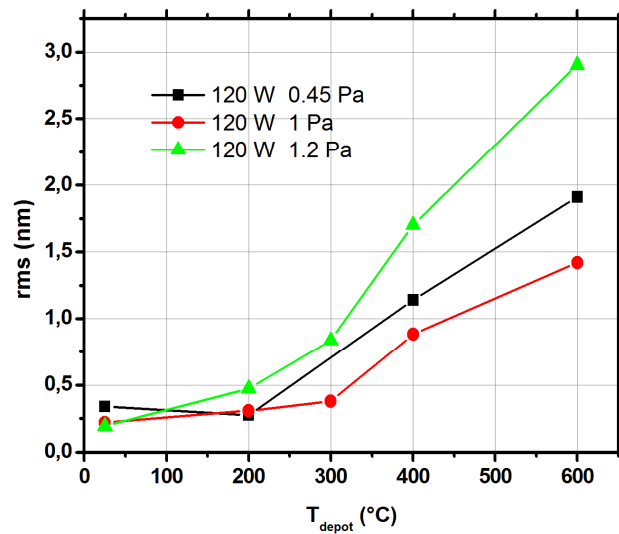


Figure IV.14 : Rugosité rms (nm) en fonction de la température de dépôt ( $^{\circ}\text{C}$ ). Les courbes en noir, rouge et vert représentent les couches pulvérisées à 120 W et respectivement 0,45 Pa, 1 Pa et 1,2 Pa

Il est reconnu qu'il est nécessaire d'effectuer des recuits post-dépôt des couches minces de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  pour obtenir des films aux propriétés de mémoire de forme avérées. L'étude de la rugosité en fonction de la température de recuit pour un temps de 21,6 ks nous révèle un changement de comportement au-delà d'une température de 400  $^{\circ}\text{C}$  (fig. IV.15).

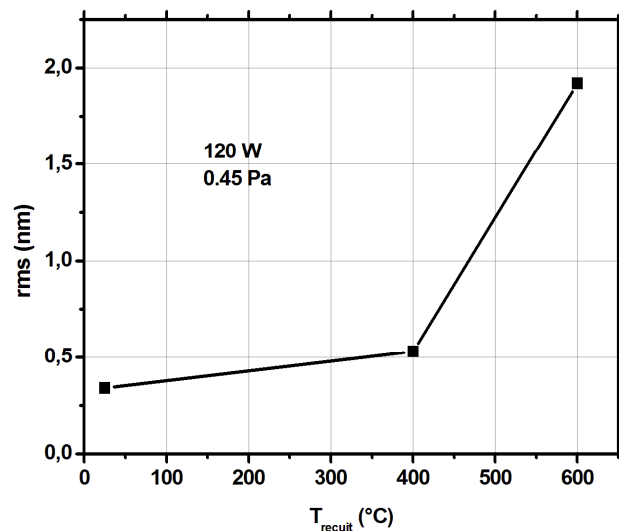


Figure IV.15 : Rugosité rms (nm) en fonction de la température de recuit ( $^{\circ}\text{C}$ )  $t = 21.6$  ks pour de films élaborés à 120 W et 0,45 Pa.

Cette étude confirme les conclusions obtenues en première partie de ce chapitre. La morphologie des couches étant directement liée à la pression de gaz plasmagène, on observe un changement de comportement pour des pressions égales ou supérieures à 1,2 Pa. Les différentes études sur les traitements thermiques mettent en évidence une température seuil de 600 °C. Nous aborderons de nouveau le sujet de la rugosité dans la suite de ce chapitre.

## IV.2.2 La microstructure

Les analyses MET réalisées à l'EPFL nous ont permis d'obtenir des clichés à haute résolution de nos couches. À partir des figures de diffraction obtenues *in-situ*, on aligne des masques sur des orientations de plans périodiques, caractéristiques de la martensite. On utilise ensuite les modes « champ sombre » et « champ clair » pour observer les atomes orientés suivant les directions cristallographiques choisies (via les masques).

Des échantillons traités et non traités thermiquement ont été sélectionnés pour ces observations (fig. IV.16). On observe un très faible arrangement d'atomes orientés suivant la même direction sur le cliché (a) correspondant à un film déposé à l'ambiante. Pour des films déposés à 400 °C (cliché (b)), on voit apparaître quelques précipités avec un arrangement des atomes sous forme d'aiguilles parallèles.

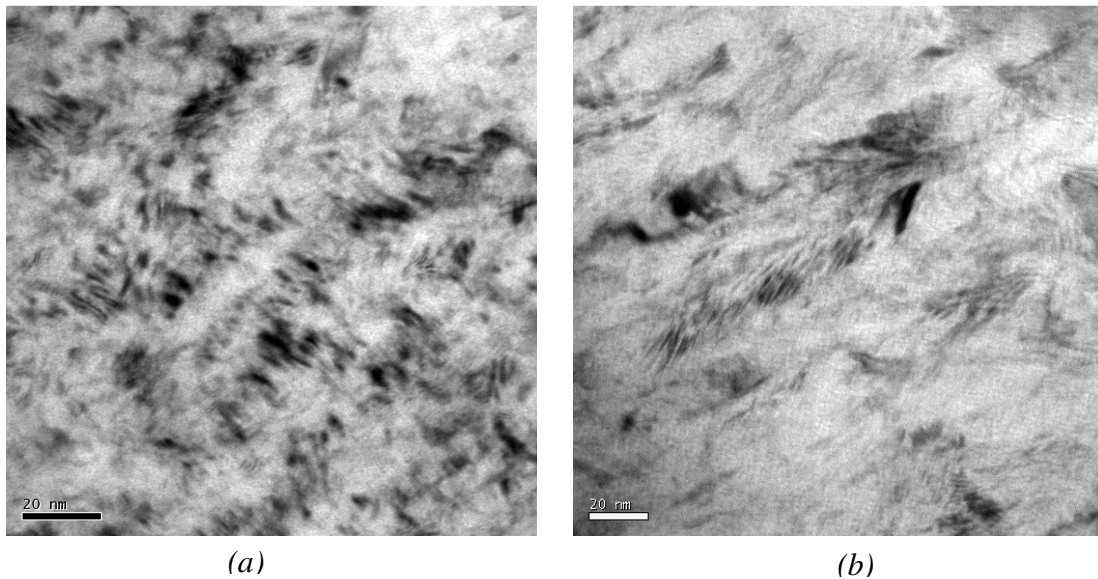


Figure IV.16 : Clichés champ clair MET de couches déposées à 25 °C (a) et à 400 °C (b).

À une température de dépôt de 600 °C, on continue à observer un arrangement plus marqué en plans parallèles (fig. IV.17(a)). L'angle entre ceux-ci, que l'on retrouve périodiquement, tend à confirmer que l'arrangement structural se rapproche de celui d'un alliage de structure martensite. La vue en tranche de cette couche (fig. IV.17(b)) est une image champ sombre avec alignement sur les mêmes plans cristallographiques que la figure (a) : elle met en évidence, pour des dépôts en température, une croissance colonnaire de grains cristallisés.

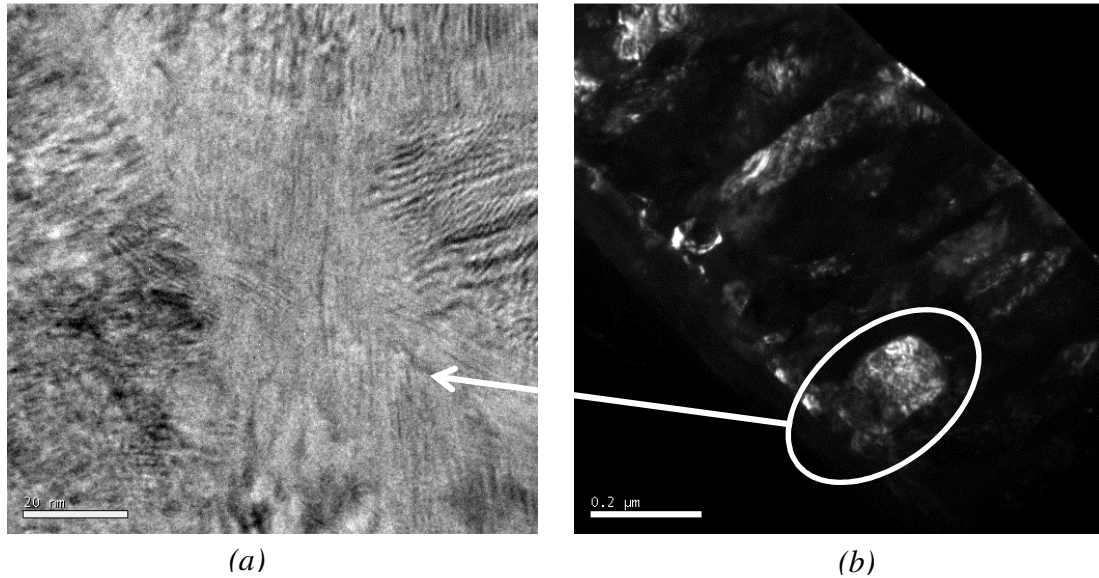


Figure IV.17 : Clichés MET champ clair (a) et champ sombre (b) de couches déposées à 600 °C. Le cliché (a) est un agrandissement d'un grain de la couche représenté sur le cliché (b).

Le cliché ci-dessous (fig. IV.18) est obtenu en champ clair sur un film recuit à 400 °C pendant 21,6 ks. Comme pour la microstructure observée sur les films déposés à 400 °C, on remarque un arrangement en aiguilles selon une même orientation.

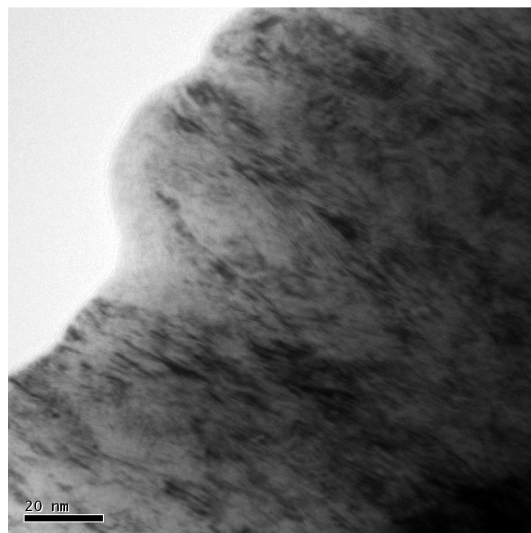


Figure IV.18 : Cliché MET champ clair d'une couche recuite à 400°C.

Les observations d'un grain de l'échantillon recuit à 600 °C pendant 21,6 ks mettent en évidence une orientation caractéristique des plans atomiques ainsi qu'un arrangement périodique. Ces clichés particuliers ne s'observent que sur des alliages aux propriétés d'AMF (fig. IV.19). On remarque également la présence d'une couche à l'interface entre le film et le substrat. Cette couche est formée de grains ovales de  $200 \times 100 \text{ nm}^2$  illustrés sur la figure IV.19(a). Ceux-ci sont formés de rangées atomiques organisées en macles caractéristiques de la martensite (annexe 4) [67, 68].

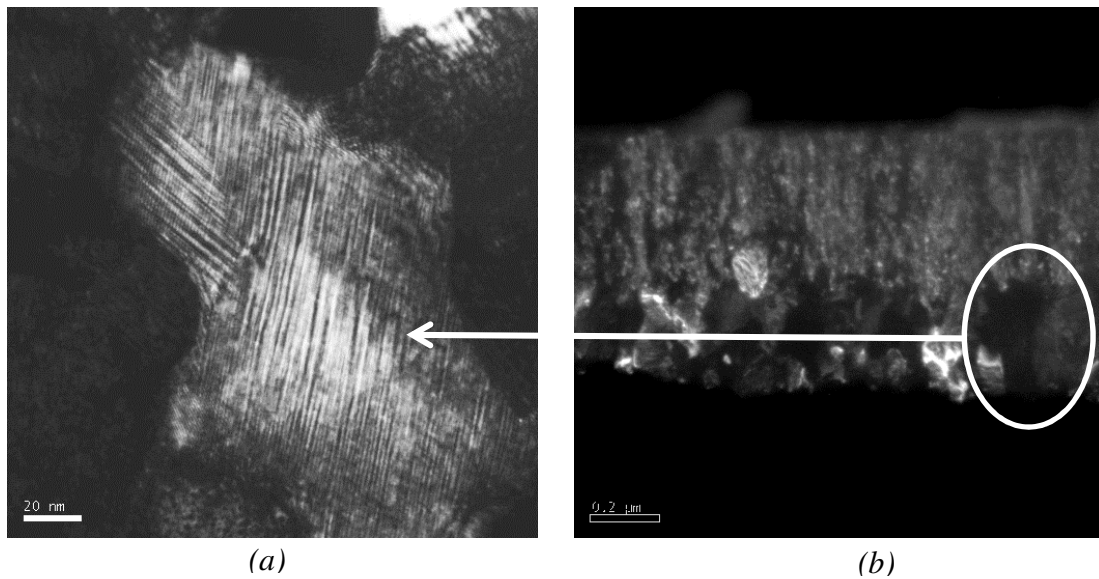


Figure IV.19 : Clichés MET d'un grain (a) et d'une tranche (b) d'un film d'épaisseur 1 µm recuit 21,6 ks à 600°C. Le cliché (a) est un grain de la couche représenté sur la figure (b). Le masque de diffraction est différent sur les deux clichés.

Si l'on compare les images des tranches de films non-recuits, recuits pendant 21,6 ks et recuits pendant 36 ks (fig. IV.20), on observe que le mécanisme de « changement » de phase s'opère par nucléation de grains compris entre 100 nm et 200 nm sur l'épaisseur de la couche (en partant du substrat). Ce phénomène nous amène à penser qu'il existe un gradient de température lors du recuit. Celui-ci est inhérent à notre système de chauffage se faisant en face arrière du porte substrat. La couche non-recuite est composée de très fines colonnes observables tout au long de son épaisseur. La couche recuite pendant 21,6 ks à 600 °C révèle la présence de grains ovales non réguliers à l'interface et de colonnes d'un diamètre de 50 nm en surface. Enfin, la couche recuite pendant 36 ks à 600 °C est composée de grains de diamètres 100 nm sur toute son épaisseur. On remarque toutefois que le gradient de température permet d'initier la nucléation des grains à l'interface mais qu'il n'est pas responsable de la transformation du film. En regard du temps de recuit de l'ordre du ks, on

rappelle que le gradient de température n'évolue pas avec la durée de celui-ci, on peut donc affirmer que la seule contribution à prendre en compte pour la transformation du film est la durée du recuit.

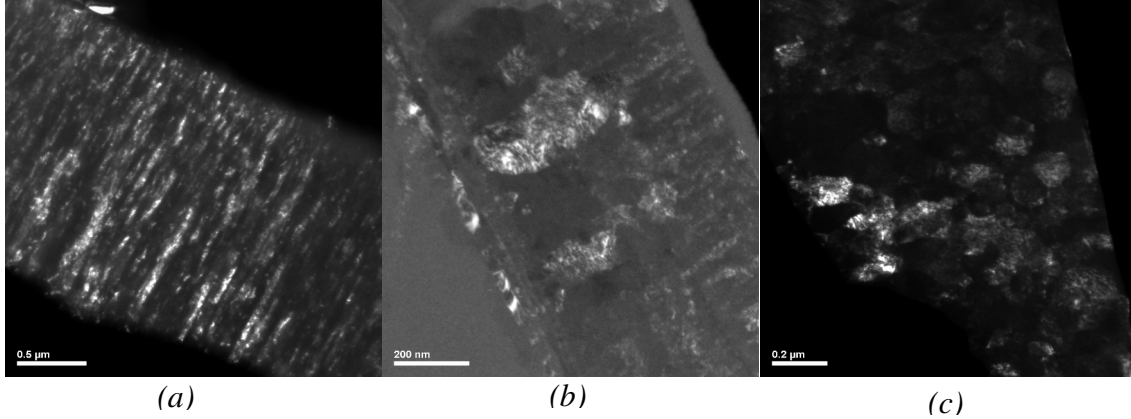


Figure IV.20 : Clichés MET de tranches des couches non-recuites (a), recuites durant 21,6 ks à 600 °C (b) et durant 36 ks à 600 °C (c). Les épaisseurs des couches sont respectivement 1,5  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ .

Les images MET des couches nous permettent d'atteindre des résolutions atomiques ; elles mettent en évidence que seules les couches recuites pendant 36 ks à 600 °C sont totalement cristallisées en structure martensite. Il existe une relation entre la durée du recuit et l'épaisseur de la couche à transformer, la température optimisée des traitements thermiques est de 600 °C comme explicité dans la littérature [69].