

## *Caractérisation structurale des films*

La structure cristallographique des films a été caractérisée par diffraction des rayons X. En parallèle, la réalisation de figures de Laue par microscopie électronique en transmission a été envisagée afin d'approfondir l'étude structurale. Nous aborderons les résultats dans le paragraphe suivant.

Les analyses préliminaires des clichés de diffraction nous ont permis de définir une zone angulaire utile comprise entre  $40^\circ$  et  $50^\circ$ . Dans cette plage, les simulations de diffractogrammes sur matériaux massifs réalisées par V.A. Chernenko et M. Kohl [19] mettent en évidence la présence de nombreux pics de diffraction pour les différentes phases de martensite et jusqu'à neufs pics pour la phase martensite périodique 14M (fig. I.14). D'après la base de données cristallographique *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)*, fiche 00-050-1518 (annexe 3), le pic témoin de la phase austénite cubique se situe à  $43,9^\circ$ . Dans notre cas, on observe un pic asymétrique à  $43,15^\circ$  sur les diffractogrammes des couches pulvérisées à 120 W et 1 Pa (fig. IV.21 (a)). La présence d'un seul pic témoin est synonyme d'une texturation de la couche suivant un axe cristallographique. L'asymétrie du pic témoigne de la contribution de plusieurs phases, on peut alors émettre deux hypothèses. Le pic résultant est composé d'un pic étroit à  $43,15^\circ$  et d'un pic large à  $43,9^\circ$  ; le film serait donc composé de grains d'austénite et de grains de martensite de plus grande taille que l'on appellera *martensite (a)*. On peut aussi envisager le cas où la couche est composée uniquement de grains de martensite périodique 14M (fig. I.14 (b)). Une figure de Laue de ce film est illustrée sur la figure IV.21 (b), la zone d'analyse se situe proche du substrat afin d'observer les plans diffractant du substrat et de la couche. Les points de forte intensité suivent un arrangement périodique, ce qui correspond à un matériau monocristallin, ces-derniers sont donc attribués au substrat en silicium. Les points diffus situés sur les cercles concentriques correspondent à la couche. Cette analyse locale à l'interface permet d'authentifier la nature des spots afin de cibler au mieux l'interprétation des résultats à venir. Les taches de diffraction issues du film sont composées de plusieurs contributions : un cercle de forte intensité composé de plusieurs spots diffus et plusieurs cercles d'intensité moindre. À partir de ces observations, on peut affirmer que le film est composé de plusieurs phases constituées de grains faiblement texturés.

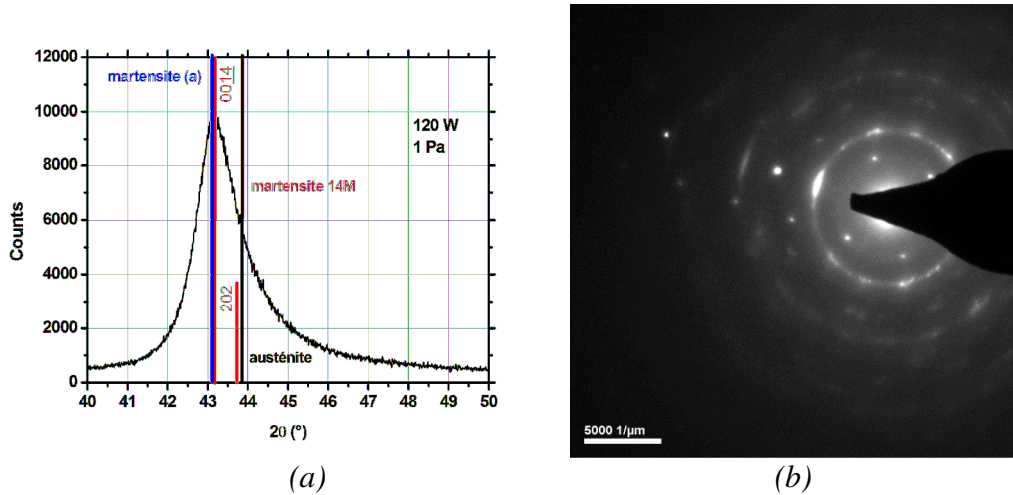


Figure IV.21 : Diffractogrammes de rayon X ( $\theta/2\theta$ ) pour un film pulvérisé à 120 W et 1 Pa. (a) En bleu, rouge et noir sont représentés les pics caractéristiques des phases martensite (a), martensite 14M et austénite. (b) Cliché de diffraction réalisé par MET.

L'étude de l'influence de la puissance sur les échantillons élaborés à 0,45 Pa (fig. IV.22(a)) nous révèle qu'elle n'a aucune influence sur la structure. Pour la série réalisée sous une pression de 1 Pa (fig. IV.22(b)), on observe une diminution de la largeur du pic à mi-hauteur sur l'échantillon pulvérisé à 40 W. Cette dernière donne une information sur la taille de grain au sein du film : on peut donc affirmer que les grains de cette couche sont de plus grande taille que ceux des couches pulvérisées à 80 W et 120 W.

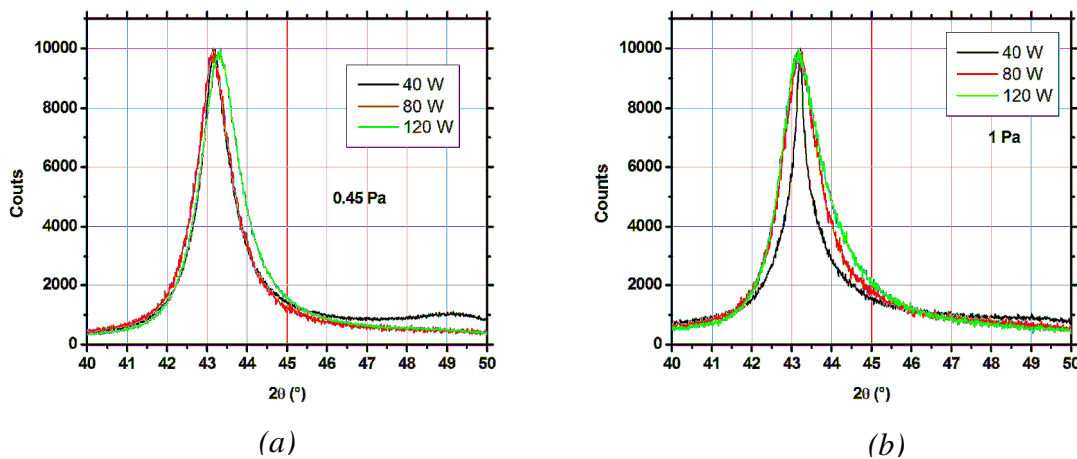


Figure IV.22 : Diffractogrammes de rayon X ( $\theta/2\theta$ ) pour des films pulvérisés à des puissances de 40 W, 80 W et 120 W à 0,45 Pa (a) et 1 Pa (b).

De manière analogue à l'étude sur la puissance, les clichés de diffraction obtenus lors de l'étude sur la pression ne révèlent aucun changement de structure. Les largeurs à mi-hauteur

varient avec la pression conformément à l'analyse de la rugosité *rms* abordée plus tôt dans ce chapitre.

En comparaison avec le film déposé à  $0,45 Pa$ , on observe sur les figures de Laue du film pulvérisé à  $1 Pa$ , une augmentation de l'intensité des cercles de diffraction (fig. IV.23). La polycristallinité de ce dernier est considéré comme plus importante. On remarque cependant que les cercles de diffraction ne sont pas « pleins », l'apparition de multiples spots de diffraction sur un même cercle témoigne de la présence de grains « désorganisés » d'une même orientation.

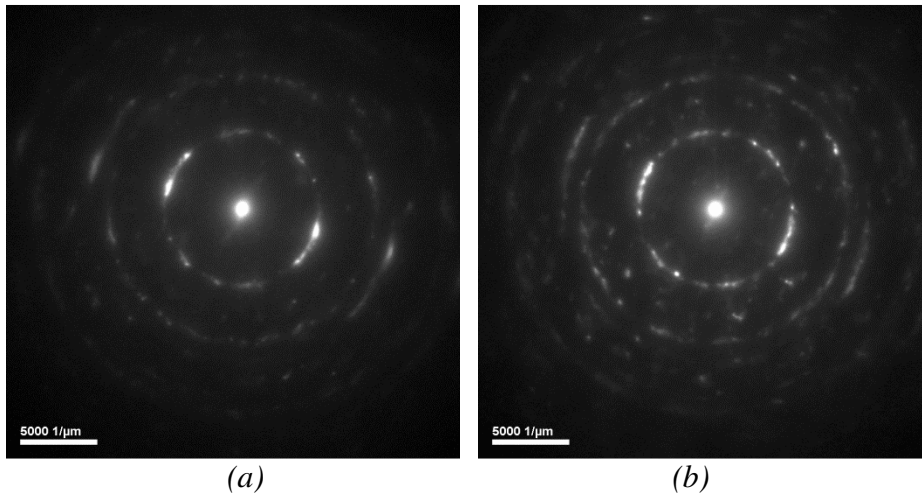


Figure IV.23 : Diagrammes de Laue réalisés au MET sur une couche déposée à  $120 W - 0.45 Pa$  (a) et sur une couche déposée à  $120 W - 1 Pa$  (b).

Les diffractogrammes réalisés sur les couches déposées en température et une puissance de  $120 W$  mettent en évidence une augmentation de la largeur à mi-hauteur lorsque la température augmente de  $25 ^\circ C$  à  $200 ^\circ C$  (fig. IV.24). La contribution thermique a pour effet de diminuer la taille des grains. A  $400 ^\circ C$ , les films déposés sont totalement polycristallins. Le signal plus bruité ainsi que l'évolution du rapport entre l'intensité maximum du pic et la ligne de base est observé pour des films déposés à  $0,45 Pa$  et à  $1 Pa$ . A  $600 ^\circ C$ , le pic se positionne au-delà de  $44,4^\circ$  et perd son asymétrie. On peut affirmer être en présence d'une autre phase de martensite que l'on appellera *martensite (b)*.

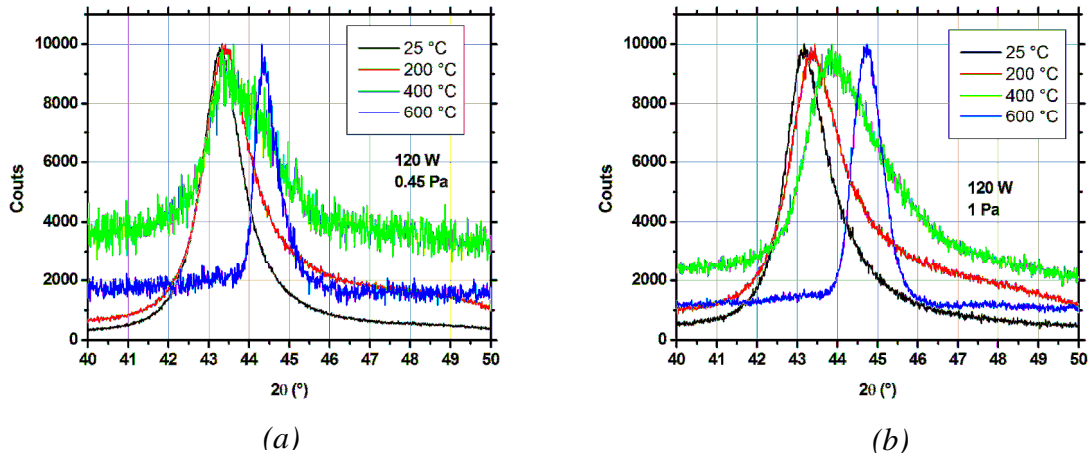


Figure IV.24 : Diffractogrammes de rayon X ( $\theta/2\theta$ ) pour des films pulvérisés à des températures comprises entre 25 °C et 600 °C : (a) films 120 W / 0,45 Pa et (b) films 120 W / 1 Pa.

On retrouve ces changements de comportement sur les figures de Laue. On observe sur la couche déposée à 400 °C, un cercle plein de forte intensité et plusieurs cercles de faible intensité (fig. IV.25(a)). Ces clichés sont caractéristiques d'un matériau quasi-amorphe. On rappelle que sur les images MET champ clair figure IV.16, les films déposés à 400 °C sont composés de fines aiguilles (en noir sur l'image) noyées dans une matrice « désorganisée ». Pour une température de dépôt de 600 °C, on observe plusieurs cercles composés de points diffus (fig. IV.25(b)). En accord avec les analyses de DRX et de microstructure (fig. IV.17(b)), on affirme que la couche déposée à 600 °C est composée d'une phase *martensite* (b) de grains arrangés selon une structure colonnaire. D'autre part, la phase *martensite* (a) est attribuée aux fines aiguilles.

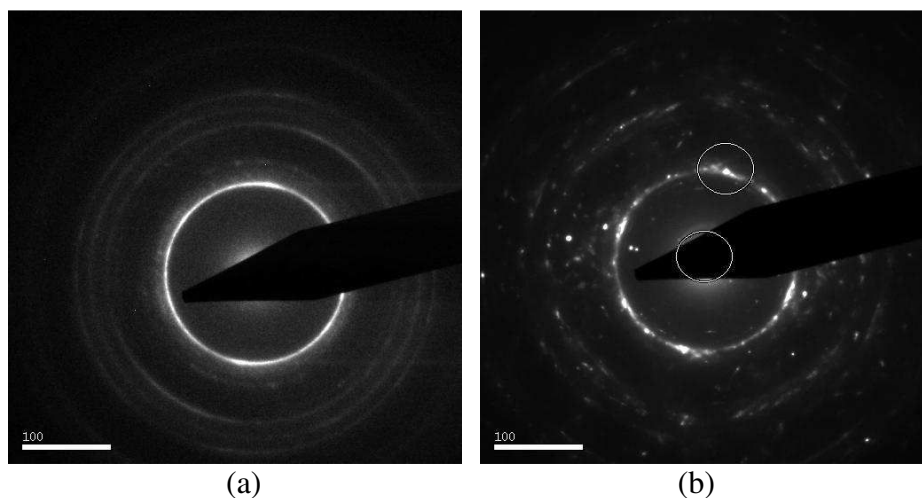


Figure IV.25 : Diagrammes de Laue réalisés au MET sur une couche déposée à 400 °C - 120 W - 0,45 Pa (a) et sur une couche déposée à 600 °C - 120 W - 1 Pa (b).

Pour les films déposés à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1,2\text{ Pa}$  (fig. IV.26 (a)), on est en présence des deux phases *martensite (a)* et *martensite (b)* se trouvant dans une matrice amorphe. Si l'on augmente la pression à  $2\text{ Pa}$ , on observe la nucléation d'une phase *martensite (b)* prédominante (fig. IV.26(b)). Comme observé tout au long de cette étude, les couches déposées à une pression de travail supérieure ou égale à  $1,2\text{ Pa}$  ne suivent pas les modèles linéaires des couches déposées à plus basse pression. En plus d'une influence sur la composition, le changement de régime de pulvérisation induit aussi des défauts en termes de structure cristallographique.

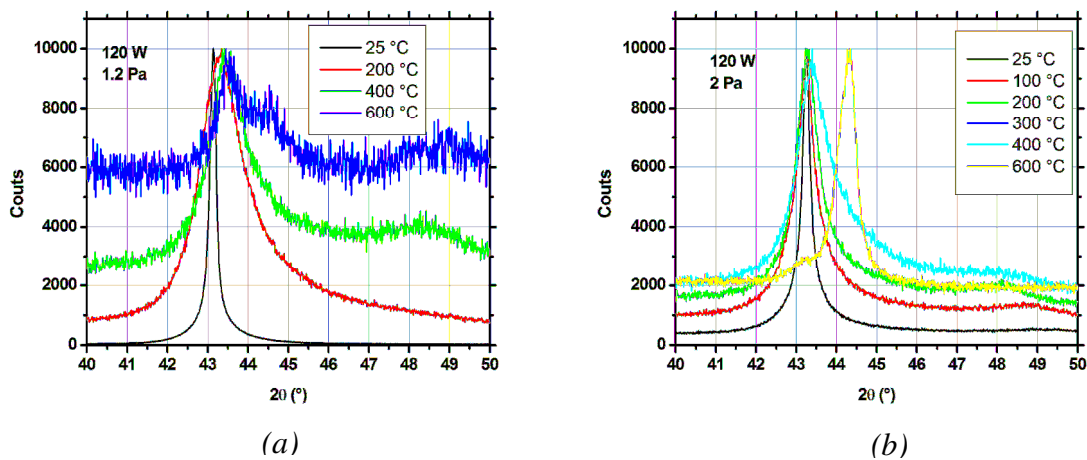


Figure IV.26 : Diffractogrammes de rayon X ( $\theta/2\theta$ ) pour des films pulvérisés à des températures comprises entre  $25\text{ }^\circ\text{C}$  et  $600\text{ }^\circ\text{C}$  : (a) films  $120\text{ W} / 1,2\text{ Pa}$  et (b) films  $120\text{ W} / 2\text{ Pa}$ .

Pour conclure, les films déposés à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  et à une pression inférieure à  $1,2\text{ Pa}$ , nous permettent d'obtenir des films de structure *martensite (b)*.

Les diffractogrammes réalisés sur les couches recuites mettent en évidence la même température caractéristique de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (fig. IV.27). Sur les couches pulvérisées avec une pression de travail de  $0,45\text{ Pa}$ , on est en présence d'une couche biphasée caractérisée par la présence des pics de la *martensite (a)* ( $43,15^\circ$ ) et d'une autre phase que l'on appellera *martensite (c)* dont le pic témoin se situe à  $44,4^\circ$ . Cette dernière n'est pas attribuée à la *martensite (b)*, malgré la position de son pic caractéristique se situant au même angle. Cette phase étant obtenue par recuit, il est utile de la différencier.

On rappelle qu'à partir de l'analyse morphologique de cet échantillon (figure IV.19), on a observé 2 couches de microstructures différentes, l'une colonnaire et l'autre granulaire. On

peut affirmer à présent que ces couches sont structurées respectivement en phase *martensite* (a) et *martensite* (c). Sur la figure (b), on reporte les résultats obtenus pour des films déposés à 1 Pa. À 600 °C, on note l'apparition de la phase *martensite* mais une durée de recuit 21,6 ks ne suffit pas à transformer totalement la couche.

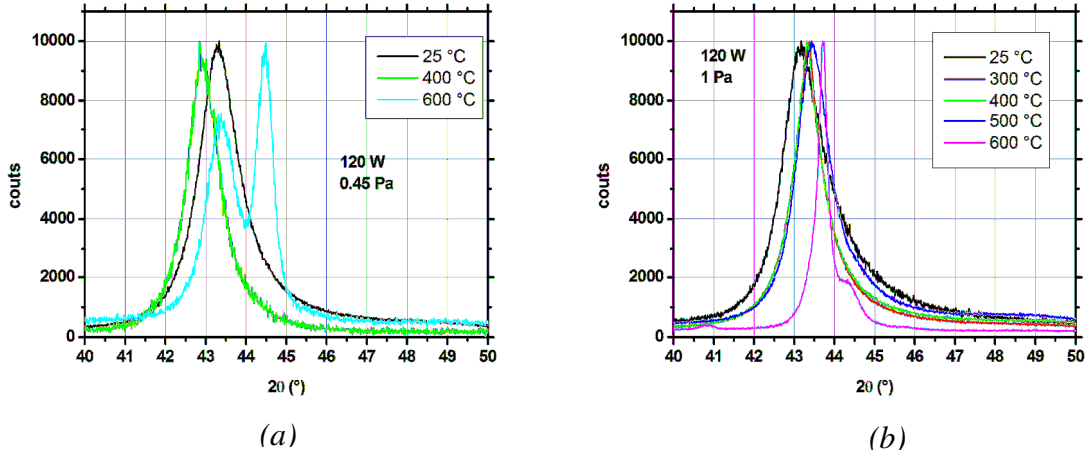


Figure IV.27 : Diffractogrammes de rayon X ( $\theta/2\theta$ ) pour des films recuits 21,6 ks à des températures comprises entre 25 °C et 600 °C : (a) films 120 W / 0,45 Pa et (b) films 120 W / 1 Pa.

Les deux diffractogrammes de la figure IV.27 nous permettent de mettre en évidence l'influence de la pression sur les couches recuites. La diminution de la pression facilite la formation de la phase *martensite* (c). La rugosité, plus faible à basse pression qu'à haute pression, témoin de colonnes de diamètres également plus petits, privilégie la diffusion des atomes. Les colonnes de plus grands diamètres offrent un plus grand coefficient de collage (la proportion volumique d'atomes « liés » est plus importante), il en résulte donc un changement de structure plus lent.

Les analyses de diffraction par MET nous permettent d'étudier la cristallographie de manière plus locale. On réalise des essais sur la partie colonnaire et sur la partie granulaire présentés respectivement sur la figure IV.28(a) et la figure IV.28(b). Le diagramme de Laue de la partie supérieure du film est caractéristique de la *martensite* (a) avec la présence de cercles composés de spots diffus (fig. IV.23(a)). Les analyses de la partie inférieure de la couche révèlent l'apparition de groupe de plusieurs spots (trois, quatre) entourés en blanc sur la figure IV.28(b). Cet arrangement est caractéristique d'un début d'arrangement périodique de la structure.

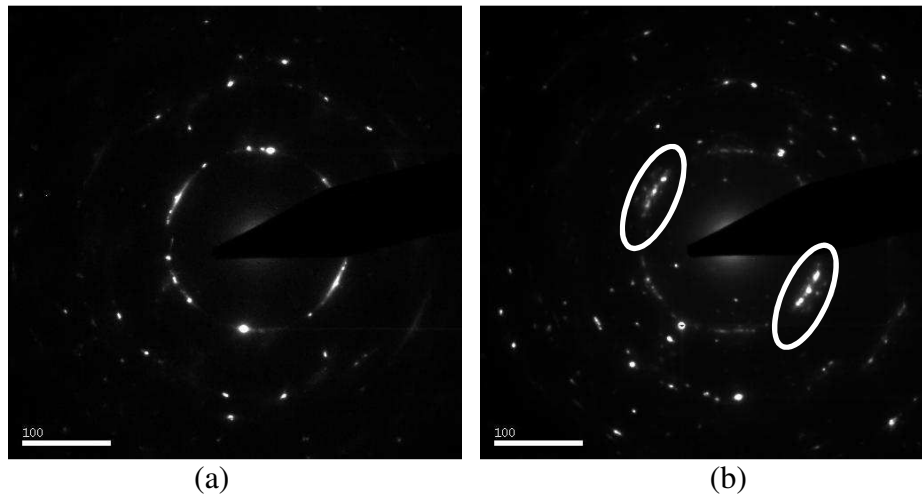


Figure IV.28 : Diagrammes de Laue réalisés au MET sur une couche recuite à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant  $21,6\text{ ks}$  ( $120\text{ W} - 0,45\text{ Pa}$ ), (a) analyse de la partie supérieure de la couche et (b) analyse de la partie inférieure de la couche. Les zones entourées représentent des arrangements périodiques de plan atomiques.

Il est alors intéressant d'analyser l'évolution de la structure cristallographique en fonction de la longueur des recuits. Ces résultats sont reportés sur la figure IV.29. Pour cela, on a utilisé des films déposés à  $120\text{ W}$  et  $1\text{ Pa}$ . Dans ces conditions d'élaboration, le film recuit pendant  $21,6\text{ ks}$  à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  n'est pas transformé, il sera donc plus aisé d'apprécier l'influence du temps de recuit. Le film testé possède le pic caractéristique de la *martensite* (a) après  $21,6\text{ ks}$  de recuit (fig. IV.29(a)). Après  $36\text{ ks}$  de recuit, nous sommes en présence du pic de la phase *martensite* (c) (fig. IV.29(b)). La forme du pic indique que la couche est fortement texturée selon une orientation préférentielle.

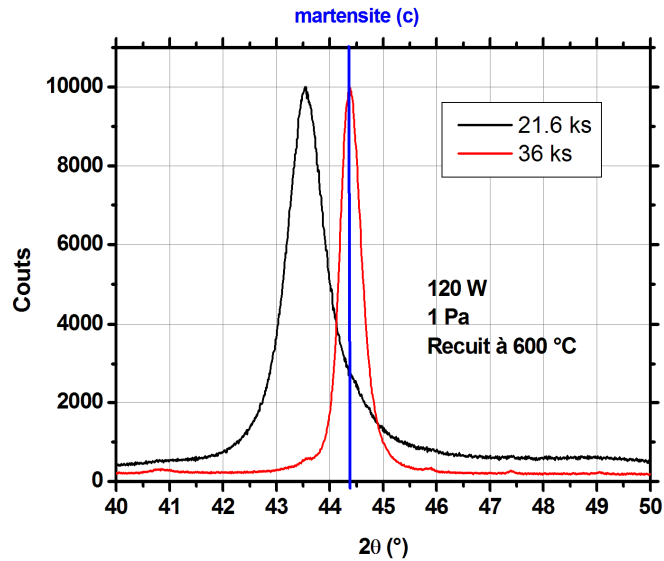


Figure IV.29 : Diffractogramme de rayon X ( $\theta/2\theta$ ) pour des films recuits durant 21,6 ks et 36 ks à 600 °C. Condition d'élaboration 120 W / 1 Pa.

Le diagramme de Laue effectué sur une couche déposée à 120 W / 1 Pa recuite pendant 36 ks à 600 °C est illustré sur la figure IV.30. On observe la présence de rangées atomiques de même orientation cristallographique (elles diffractent) mais désalignées avec le plan image. Ce cas de figure est caractéristique de l'arrangement modulé et périodique des AMF de  $Ni_2MnGa$  (annexe 5) [67, 70]. On renomme la *martensite (c)* en *martensite périodique (c)*.

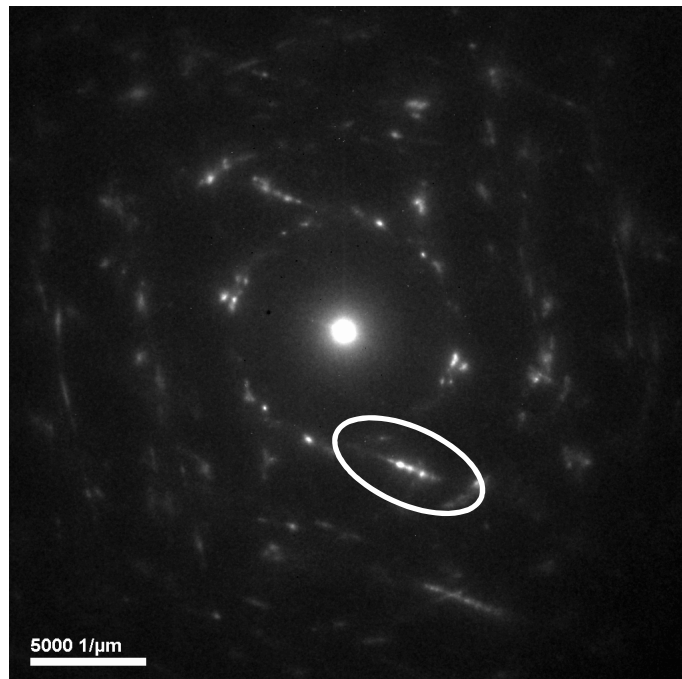


Figure IV.30 : Diagrammes de Laue réalisés au MET sur une couche recuite durant 36 ks à 600 °C.



Au début de ce paragraphe, deux hypothèses sur la nature cristallographique de la couche non traitée thermiquement (fig. IV.21) ont été émises. Nous venons de voir que la figure de Laue caractéristique d'une phase périodique est composée de spots groupés suivant une direction privilégiée, ce qui n'est pas observé sur la figure IV.21(b). On en conclut que les films déposés à  $120\text{ W} - 1\text{ Pa}$  non traités thermiquement ne sont pas structurés en phase martensite périodique 14M mais composés d'un « mélange » de grains de *martensite (a)* et d'austénite.

À partir des diverses observations de structures, on a défini un modèle comprenant trois types de martensite, que nous avons nommés arbitrairement. Les couches non traitées thermiquement sont structurées en phase *martensite (a)*. Les traitements thermiques de l'ordre de  $600\text{ °C}$  permettent d'obtenir des films de structure *martensite (b)* pour les dépôts en température et *martensite périodique (c)* pour les films recuits. On remarque que la durée du recuit nécessaire à la transformation d'une couche de  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  sur toute son épaisseur est de  $36\text{ ks}$  (10 heures).

## IV.4 Caractérisation mécanique des films

### IV.4.1 Nano-indentation

Dans ce paragraphe, nous allons discuter des résultats obtenus par caractérisation mécanique. Comme décrite dans le second chapitre, la mesure des déformations de poutres encastrées-libres et les mesures de nano-indentation nous permettent de déterminer l'état de contrainte des films ainsi que leur module d'Young correspondant.

La figure IV.31 représente l'évolution du module d'indentation  $E_{ind}$  en fonction de la profondeur d'indentation ( $h$ ). Les courbes sont obtenues à partir de cycles de charge/décharge sur de la silice (matériau référence), sur de la martensite à l'état massif et sur une couche mince de  $Ni_{55}Mn_{23}Ga_{22}$  traitée thermiquement ( $1 \mu m < e_f < 1,5 \mu m$ ), respectivement en ronds noirs, carrés blancs et losanges gris. On remarque que le module d'indentation de la silice est de  $85 \text{ GPa}$  quel que soit  $h$  et la séquence de chargement. Les disparités mesurées pour des profondeurs d'indentation inférieures à  $20 \text{ nm}$  sont attribuées à la rugosité de surface des échantillons. Les mesures réalisées sur les AMF révèlent une augmentation du module avec la profondeur d'indentation lors des cycles charge/décharge contrairement à l'échantillon en  $SiO_2$ . Ce phénomène est certainement causé par la réorientation de macles de martensite préexistantes dans le matériau (dans le champ contrainte généré sous l'indenteur) [71]. En augmentant encore la profondeur d'indentation, on atteint un seuil de saturation. À ce moment, tous les sites de réarrangement de macles sont orientés dans le champ de contrainte et l'on peut définir l'alliage comme « durci ». Lors de la décharge, on observe une diminution du module d'indentation qui correspond au réarrangement des macles qui retrouvent leur configuration initiale. On peut alors supputer que les couches de structure martensite (traitées thermiquement) présentent un comportement mécanique typique d'un matériau AMF.

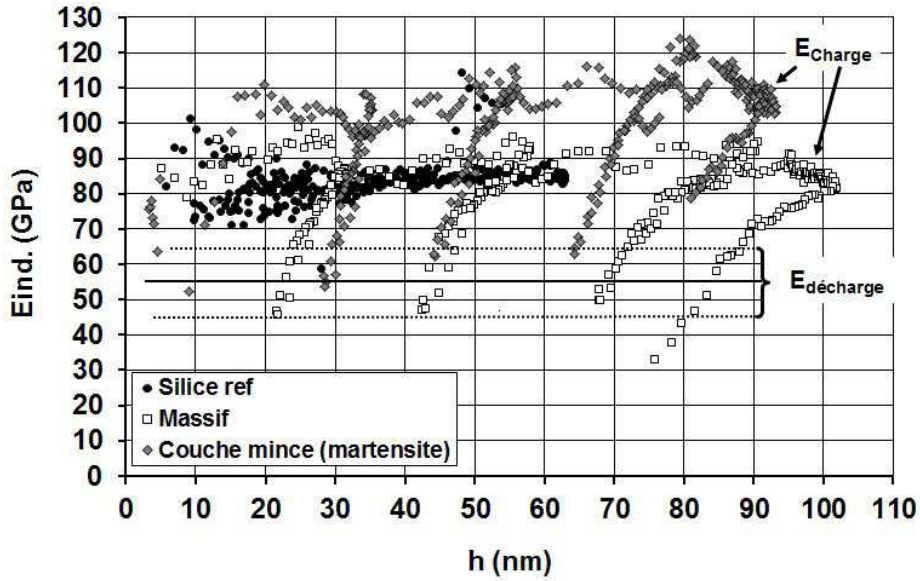


Figure IV.31 : Module d'indentation (GPa) en fonction de la profondeur d'indentation (nm). Les séquences de charge/décharge de l'indenteur réalisées sur un substrat en silice  $SiO_2$ , sur du  $Ni_2MnGa$  massif et sur une couche mince de  $Ni_{55}Mn_{23}Ga_{22}$  de structure martensite sont reportées.

À partir des courbes de charge/décharge, on réalise des histogrammes des mesures de module pour une profondeur donnée. Un exemple est reporté sur la figure IV.32 : les histogrammes mesurés pour 2 séries de 127 essais à des profondeurs de 25 nm et 50 nm sont représentés en ronds noirs et carrés gris. Le module d'indentation du silicium (176 GPa) est annoté sur le graphique afin d'être discriminé de l'analyse. Sur un film déposé à 25 °C et pour  $h = 50$  nm, 24 % des essais de mesure fournissent une valeur de 155 GPa et 12 % correspondent à une valeur de 195 GPa. Ces deux contributions témoignent de l'inhomogénéité de la couche : on peut alors supposer qu'il existe deux matériaux aux propriétés mécaniques distinctes. Ce résultat peut être corrélé avec l'analyse DRX de paragraphe IV.3 (fig. IV.21), où l'on observe une asymétrie du pic de diffraction sur les films non traités thermiquement. La contribution de la phase de plus faible module peut être attribuée à son état cristallin, qui est alors considéré comme amorphe.

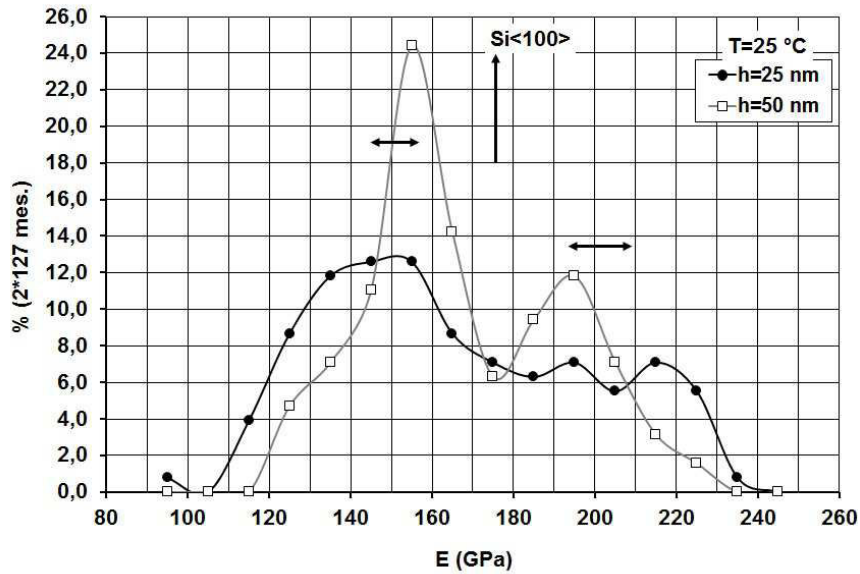


Figure IV.32 : Histogramme de mesures de module  $E$  (GPa) pour des profondeurs d'indentation de 25 nm et 50 nm, respectivement en ronds noirs et carrés blancs. Le module d'indentation est représenté sur l'axe des abscisses et une proportion du nombre de mesures effectuées (%) sur l'axe des ordonnées. L'échantillon analysé a été élaboré à 25 °C.

Les histogrammes obtenus sur des films déposés à 600 °C (fig. IV.33) mettent en évidence l'existence d'une seule phase ayant un module de 125 GPa. Contrairement aux observations précédentes, le film caractérisé semble monophasé. On rappelle que les analyses des histogrammes nous permettent d'attribuer un module d'indentation en fonction de la profondeur d'indentation de l'analyse. Les modules considérés sont donnés pour  $h = 50$  nm.

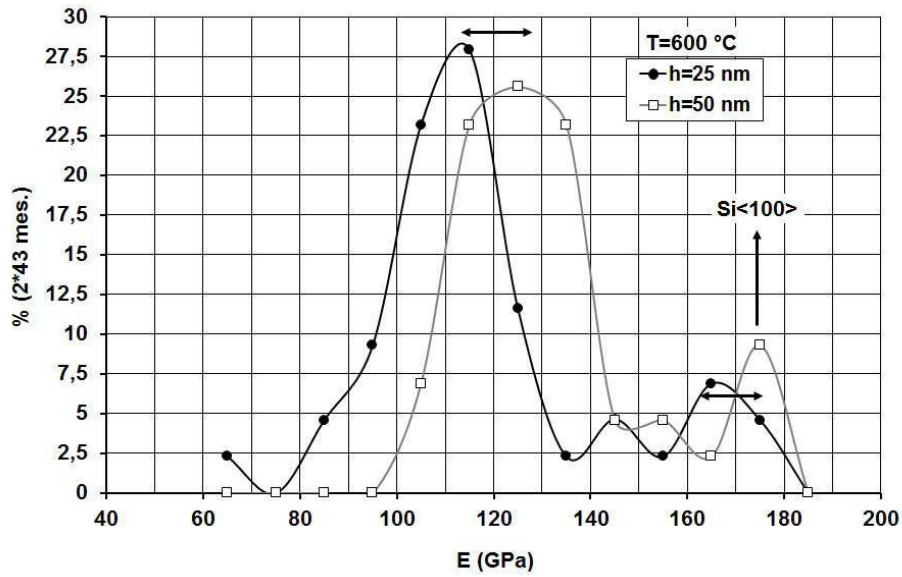


Figure IV.33 : Histogramme des mesures de module  $E$  (GPa) pour des profondeurs d'indentation de 25 nm et 50 nm, respectivement en ronds noirs et carrés blancs. Le module est représenté sur l'axe des abscisses et une proportion du nombre de mesures effectuées (%) sur l'axe des ordonnées. L'échantillon analysé a été élaboré à 600 °C.

Les mesures d'indentation permettent également d'appréhender la dureté ( $H$ ) du film. De manière analogue à l'analyse des histogrammes de modules, la figure IV.34 présente les résultats obtenus sur les échantillons déposés à température ambiante et à 600 °C. Pour une profondeur de 50 nm, on attribue alors 2 duretés (8 GPa et 10,5 GPa) pour le premier échantillon et une dureté de 4,5 GPa pour le second.

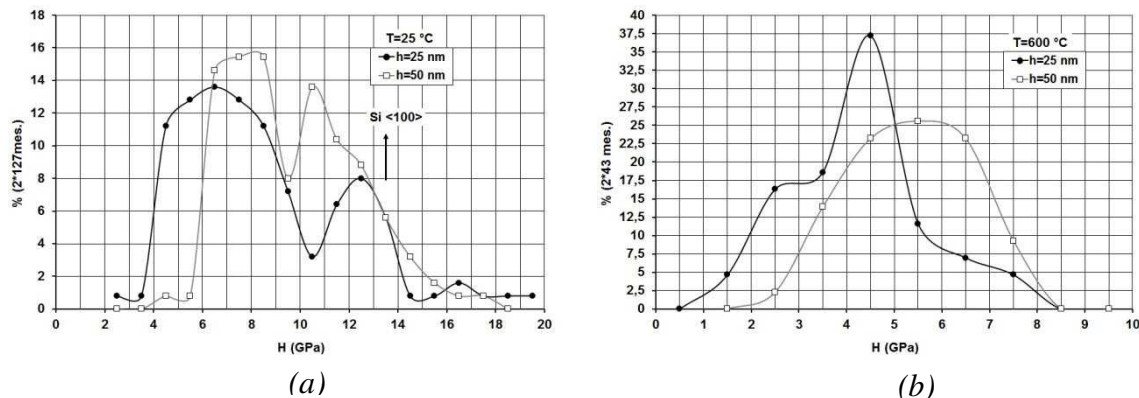


Figure IV.34 : Histogrammes de mesures de dureté  $H$  (en GPa) pour des profondeurs d'indentation de 25 nm et 50 nm, respectivement en ronds noirs et carrés blancs. Le module est représenté sur l'axe des abscisses et une proportion du nombre de mesures effectuées (%) sur l'axe des ordonnées. Les mesures sont effectuées sur des films déposés à 25 °C (a) et 600 °C (b).

On vient d'observer que les valeurs de  $E$  et  $H$  varient en fonction de la profondeur d'indentation. Cependant, il est reconnu que les valeurs représentatives d'un film mince ne sont accessibles, en première approximation, que pour des profondeurs réduites telles que  $h/e_f < 10 \%$  [72, 73]. Dans les limites de ce modèle qui, rappelons-le, n'est qu'en tendance très approximative, soit pour  $h/e_f = 10 \%$ , on trouve des modules d'Young de 180  $GPa$ , 140  $GPa$  et 120  $GPa$ , pour des échantillons respectivement non recuit, déposé et recuit à 600 °C (fig. IV.35). L'effet de substrat, imposé par les faibles épaisseurs du film, ne nous permet pas de mesurer proprement les propriétés mécaniques intrinsèques du matériau. On peut s'en approcher en extrapolant la valeur du module à  $h/e_f \sim 0$ . Dans ces conditions, la profondeur d'indentation est bien plus petite que celle du film. On remarque que les modules des films traités thermiquement semblent tendre vers celui du matériau massif ( $E \sim 90 GPa$ ), ce qui confirme la présence de la phase martensite. À l'opposé, lorsque à  $h/e_f \sim 1$ , on mesure le module du substrat ( $E \sim 180 GPa$ ). On remarque que les courbes tendent toutes vers cette valeur.

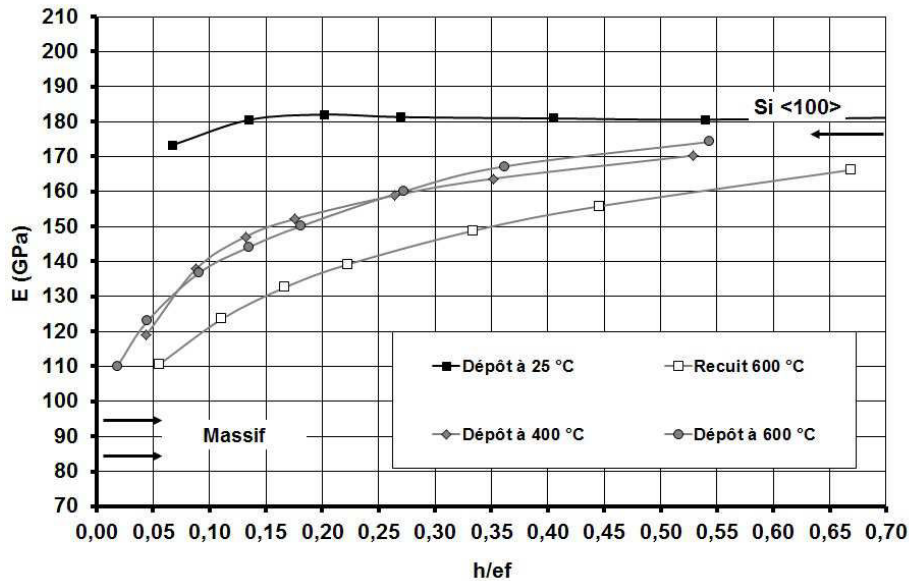


Figure IV.35 : Module d'indentation  $E$  (GPa) en fonction du rapport profondeur d'indentation sur l'épaisseur du film ( $h/e_f$ ). Les modules correspondent au matériau à l'état massif, au film recuit à 600 °C et aux films déposés à 400 °C et 600 °C.

La figure IV.36 présente l'évolution de la dureté  $H$  en fonction du rapport  $h/e_f$ . Comme mentionné précédemment, l'extrapolation des courbes permet de quantifier la dureté du matériau. Cependant, l'arrondi de notre pointe Berkovich ( $R \sim 300 nm$ ) tend à faire chuter la dureté pour les très faibles profondeurs d'indentation, rendant cette extrapolation très incertaine. Néanmoins, les couches traitées thermiquement présentent une dureté se

rapprochant de celle du matériau à l'état massif. On rappelle que pour les films minces, il existe un effet antagoniste à l'arrondi de la pointe, l'effet de taille de grain. Appelé effet de Hall-Petch, il tend à faire croître la valeur de dureté par rapport à celle du matériau massif.

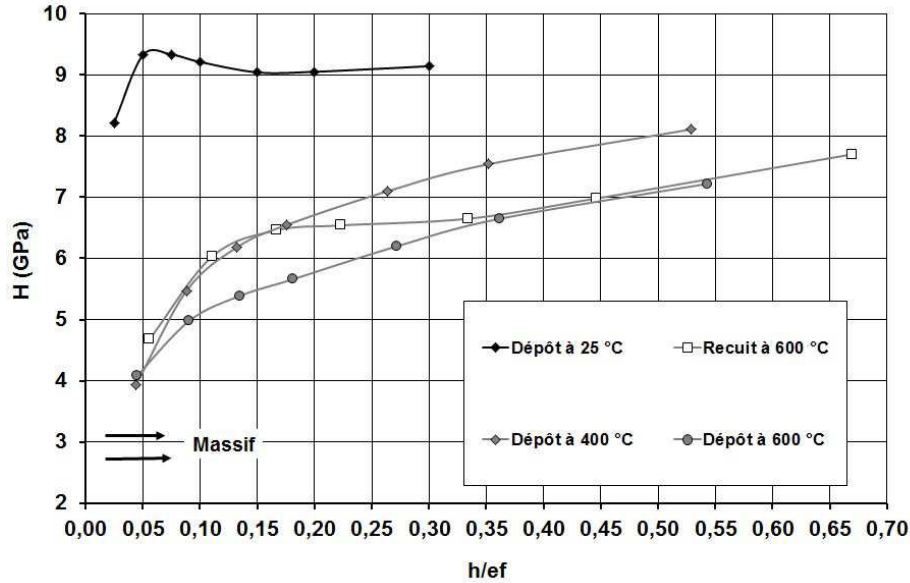


Figure IV.36 : Dureté  $H$  (GPa) en fonction du rapport profondeur d'indentation sur l'épaisseur du film ( $h/ef$ ). Les duretés correspondent au matériau à l'état massif, au film recuit à 600 °C et aux films déposés à 400 °C et 600 °C.

#### IV.4.2 Détermination des contraintes résiduelles

Les déflexions initiales des poutres encastées-libres sont révélatrices de l'état de contrainte moyen du film pulvérisé (paragraphe II.3.2). La figure IV.37 présente des photographies de support de poutres encastées-libres en silicium. On rappelle que chaque support est composé de 6 poutres de 0,5 mm de largeur et de longueur comprise entre 1 mm et 4 mm. Celles-ci sont revêtues de films de  $Ni_2MnGa$  d'une épaisseur comprise entre 1  $\mu m$  et 1,5  $\mu m$ . Lorsque les poutres se courbent vers le haut sur la figure IV.37(a), le film présente des contraintes de tension. Dans le cas contraire, les contraintes sont d'origines compressives et les poutres sont courbées vers le bas (fig. 37(b)).

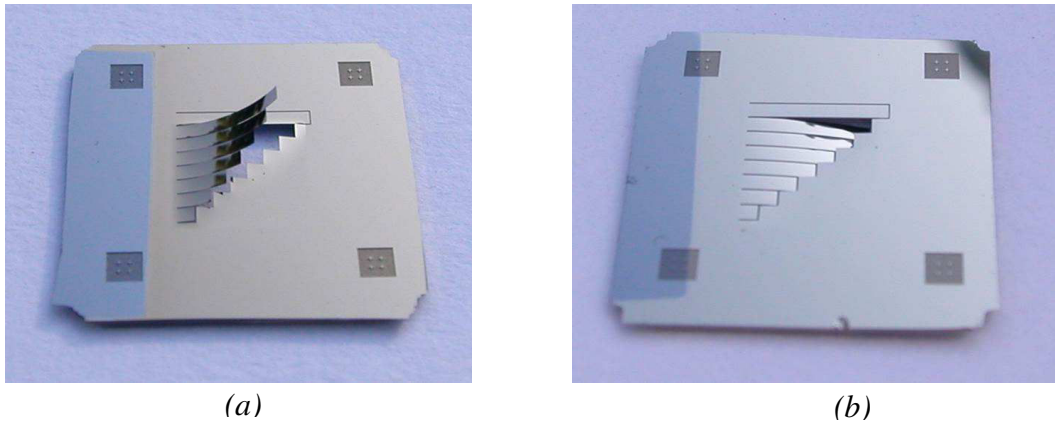


Figure IV.37 : Photographies de poutres encastrées-libres en Si revêtues d'un film de  $Ni_2MnGa$  : (a) poutres en tension et (b) poutres en compression.

Les analyses menées sur des séries d'échantillons obtenus pour diverses puissance et pression sont reportées ci-dessous (fig. IV.38). L'étude de l'influence de la puissance, représentée sur la figure (a), révèle un comportement monotone de l'évolution de la contrainte en fonction de la puissance pour des pressions de 1 Pa et 1,2 Pa. En revanche, pour les films pulvérisés à 0,45 Pa, les contraintes compressives augmentent avec la puissance. On observe sur l'analyse des résultats obtenus sur les courbes de contraintes en fonction de la pression d'argon, que les films passent d'un état compressif à un état de tensif lorsque la pression augmente (fig. IV.38(b)).

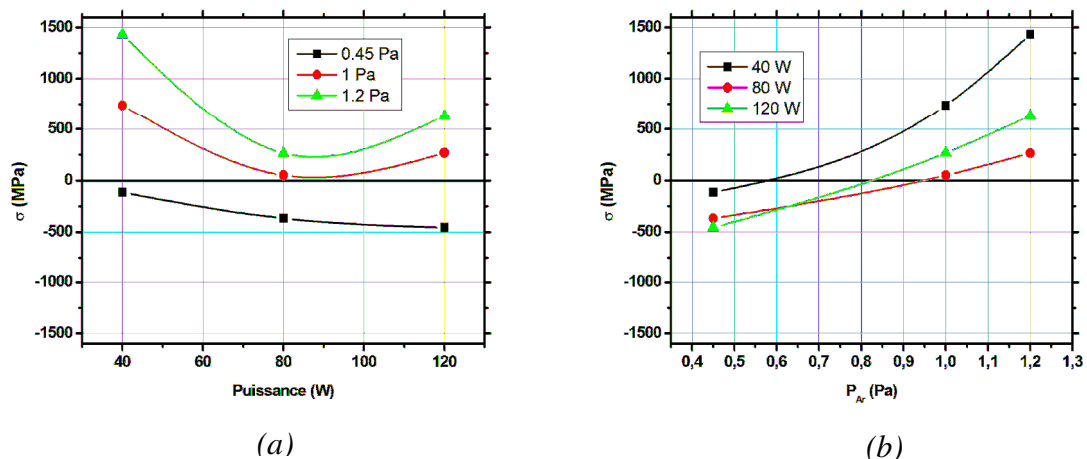


Figure IV.38 : Contraintes (MPa) en fonction de la puissance de pulvérisation (a) et de la pression d'argon (b).

Les mesures de contraintes réalisées sur les films déposés en température (fig. IV.39(a)) mettent en évidence une forte élévation du niveau des contraintes de tension à partir de 200 °C. Ceci traduit une modification de la microstructure puisque l'on récupère les contraintes



d'origine thermique. La composante intrinsèque tend donc à disparaître avec la température de dépôt ou de recuit. Comme nous avons pu l'observer tout au long de ce chapitre, les couches recuites montrent un changement de comportement à partir de 400 °C et jusqu'à 600 °C. Les études utilisant la méthode globale (Stoney non modifié) reportent les évolutions similaires avec une augmentation des contraintes de tension d'environ 1500 MPa pour un recuit à 600 °C [74].

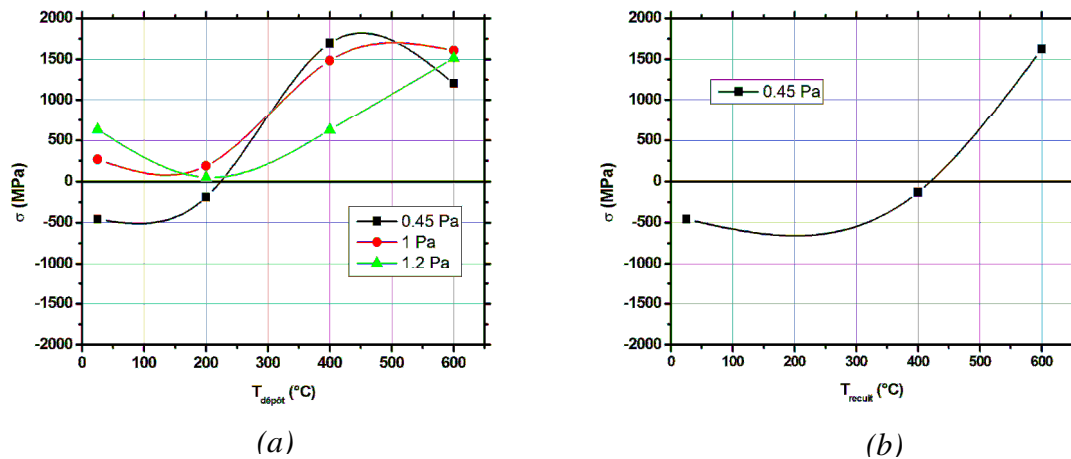


Figure IV.39 : Contraintes du film (MPa) en fonction de la température de dépôt (a) et de la température de recuit – 21,6 ks (b).

Ces différentes analyses permettent de mettre en évidence un lieu remarquable où la contrainte est nulle. Celle-ci dépend de 2 paramètres « procédés » Pression/Puissance et Pression/Température de dépôt. La mise en évidence et la connaissance de ces paramètres fondamentaux est particulièrement intéressante dans la perspective de la réalisation de MEMS où la maîtrise des niveaux de contraintes est primordiale pour la faisabilité des microsystèmes (fig. IV.40). On notera cependant que la nécessité d'effectuer un recuit post-dépôt à haute température entraîne l'apparition de fortes contraintes tensives dues au substrat en silicium.

Sur la figure (a) représentant la pression d'argon en fonction de la puissance, le lieu de contrainte nulle a été reporté. Si l'on se place à la puissance de pulvérisation souhaitée (120 W), on observe qu'il faut une pression de 1 Pa pour pulvériser un film sans contrainte. Dans la partie supérieure à la courbe, le film est dans un état de contrainte tensif et dans la partie inférieure, il est dans un état compressif. Sur la figure (b), on représente le lieu de contrainte nulle en fonction de la pression d'argon et de la température de dépôt. Les points représentés correspondent à des couches déposées pour une puissance appliquée à la cible de 120 W.

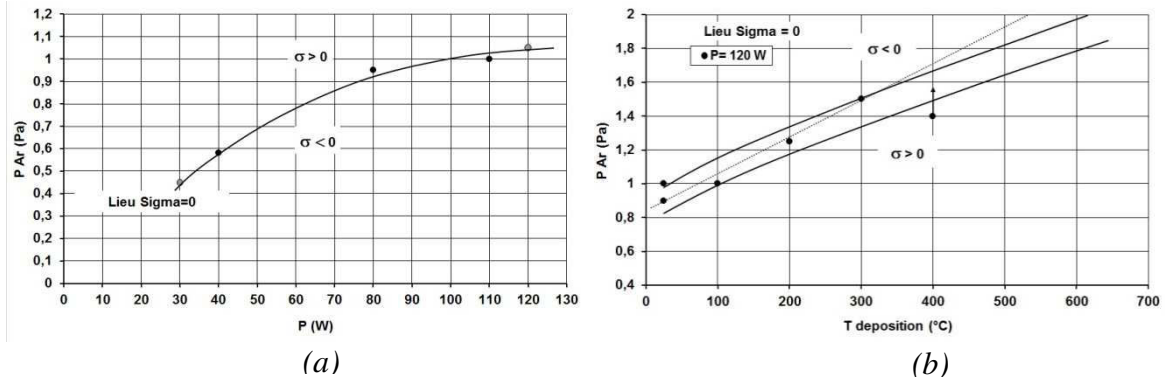


Figure IV.40 : État de contrainte en fonction des paramètres de procédé : (a) pression d'argon et puissance; (b) pression d'argon et température de dépôt.

## IV.4.2 Gradient de contraintes

Des films ont été libérés de leur substrat par attaque chimique. Le rayon de courbure du film après libération est directement lié au gradient de contraintes en son sein. Dans ce paragraphe, une approche qualitative va être envisagée, les calculs du gradient de contraintes  $\delta\sigma$  ne seront pas reportés dans ce manuscrit.

On présente sur la figure IV.41, les images des films libérés et élaborés à des températures de dépôt différentes (120 W – 0,45 Pa). Les couches sont posées sur du papier millimétré pour observer les amplitudes de déformation, le sens de l'enroulement est noté par des flèches. On remarque que l'état de surface des films montre des signes de corrosion due à l'attaque chimique de 10 h. Sur l'image (a), le film déposé à température ambiante est dans un état compressif, l'enroulement lors de la libération s'effectue du côté substrat. A 200 °C, le film est plan et donc exempt de contrainte (fig. IV.41(b)). Pour une température de dépôt de 400 °C, le film s'enroule dans le sens opposé à l'image (a) (fig. IV.41(c)). Celui-ci est dans un état de contrainte tensile. À 600 °C, le rayon de courbure est plus grand que pour un film déposé à 400 °C, le gradient de contraintes dans le film déposé à 600 °C est donc inférieur. À partir de ces observations, on remarque qu'il existe une évolution linéaire du gradient de contraintes avec les contraintes résiduelles dans le film. Sur la figure IV.39(a), les contraintes résiduelles sont compressives à 25 °C, nulles à 200 °C et d'origine tensile à 400 °C et 600 °C. On vient de voir qu'il existe une relation linéaire entre l'évolution du gradient de contraintes et la contrainte résiduelle (explicité dans le paragraphe II.3.2).

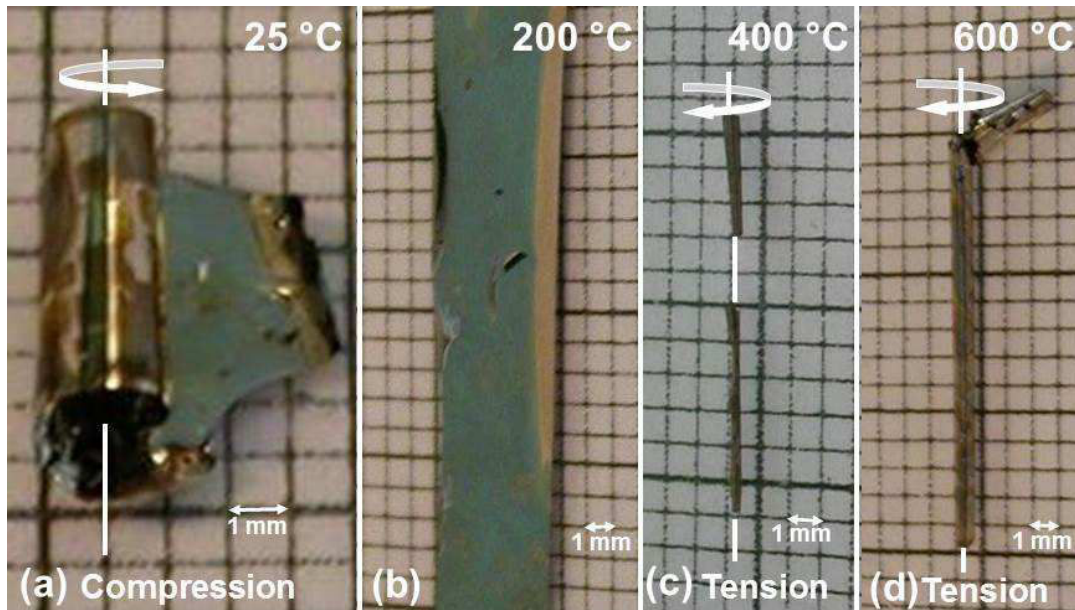


Figure IV.41 : Photographies de films libérés de leur substrat pour des températures de dépôt de 25 °C, 200 °C, 400 °C et 600 °C, respectivement les images (a), (b), (c) et (d). Les quatre films sont élaborés à une puissance de 120 W et à une pression de 0,45 Pa.

Les analyses sur le gradient de contraintes des films recuits sont reportées sur la figure IV.42. Les libérations sont effectuées après le recuit des échantillons. Comme observé précédemment, le gradient de contraintes est compressif pour le film non-recuit. Après un traitement thermique de 21,6 ks, le film possède un rayon de courbure dix fois inférieur au film recuit 36 ks, caractéristique d'un gradient de contraintes important. Si l'on se réfère aux analyses de DRX (fig. IV.27 (a)) et de microstructure (fig. IV.19 (b)), la couche est bi-phasée. En partie inférieure et supérieure, on est en présence respectivement des phases *martensite (c)* et *martensite (a)*. Ces phases aux propriétés structurale et mécanique propres induisent un fort gradient de contraintes dans le film, le comportement de la couche est analogue à celui d'un bi-lame. En revanche celui recuit 36 ks à 600 °C présente un assez faible gradient.

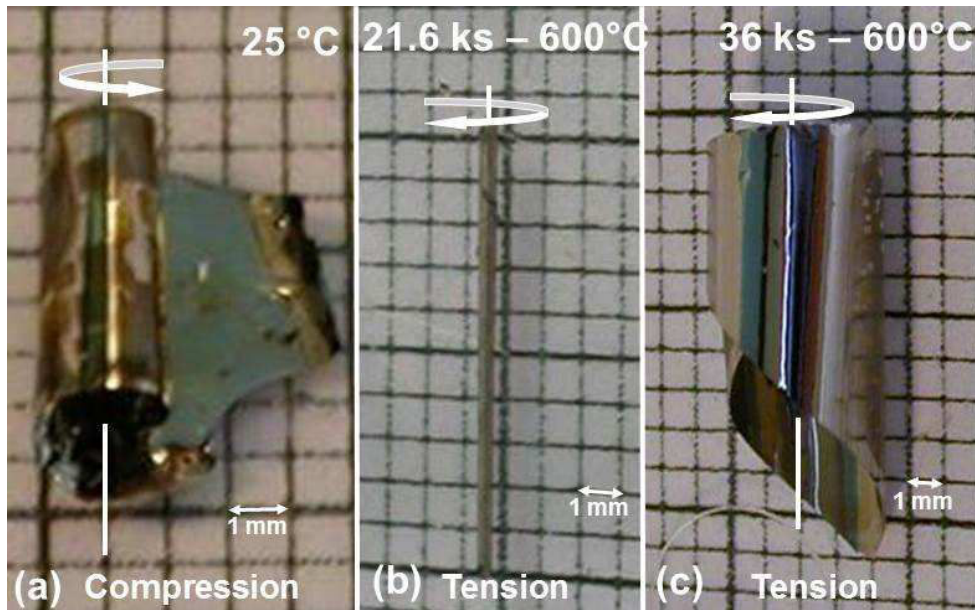


Figure IV.42 : Photographies de films libérés de leur substrat pour un film non recuit (a), un film recuit 21,6 ks à 600 °C et un film recuit 36 ks à 600 °C. Les trois films sont élaborés à une puissance de 120 W et à une pression de 0,45 Pa.

Nous avons vu dans cette partie que la caractérisation mécanique des couches permet d'obtenir des informations cruciales en termes de contraintes moyennes dans le film. Au cours des paragraphes précédents, nous avons mis en évidence que la puissance de travail la plus appropriée est de 120 W. Les considérations abordées révèlent que, pour une puissance de 120 W, la pression de gaz plasmagène idéale est de 1 Pa pour obtenir des films sans contraintes sur substrat silicium.

## IV.5 Caractérisation magnétique

Comme montré précédemment, les couches déposées à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  et recuites pendant  $36\text{ ks}$  à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  présentent une structure martensite susceptible de présenter des propriétés magnétiques irréversibles. Nous allons à présent aborder l'étude de ces propriétés magnétiques.

Des analyses VSM (Vibrating Sample Magnetometer) ont été réalisées sur ces films. Les courbes d'aimantation des couches déposées à des températures comprises entre  $25\text{ }^\circ\text{C}$  et  $600\text{ }^\circ\text{C}$  sont reportées sur la figure IV.43. On reporte les valeurs d'aimantation pour des cycles monté/descente du champ magnétique appliqué. Les profils des courbes révèlent que ces films possèdent une très faible aimantation de saturation de l'ordre de  $0,02\text{ T}$ . La réponse linéaire au champ magnétique du film déposé à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  est caractéristique d'un matériau paramagnétique. Pour un champ magnétique appliqué compris entre  $-0,2\text{ T}$  et  $0,2\text{ T}$ , les couches déposées en température ont une réponse non-linéaire. On observe une augmentation de l'aimantation jusqu'à arriver à un seuil de saturation. Ce changement de comportement met en évidence la différence de l'état magnétique de ces films. Toutefois, on remarque que l'aimantation de saturation est de faible niveau, la couche déposée en température reste ainsi considérée comme paramagnétique. En considérant les analyses cristallographiques précédentes, les films élaborés à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , à une puissance de  $120\text{ W}$  et une pression de  $1\text{ Pa}$  sont structurés en phase *martensite (a)* et considérés comme paramagnétiques. L'organisation des moments magnétiques des couches déposées en température est plus élevée que celle des films déposés à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , mais celle-ci ne suffit pas à qualifier le matériau comme étant dans un état ferromagnétique. De manière analogue à la *martensite (a)*, on définit la phase *martensite (b)* comme paramagnétique.

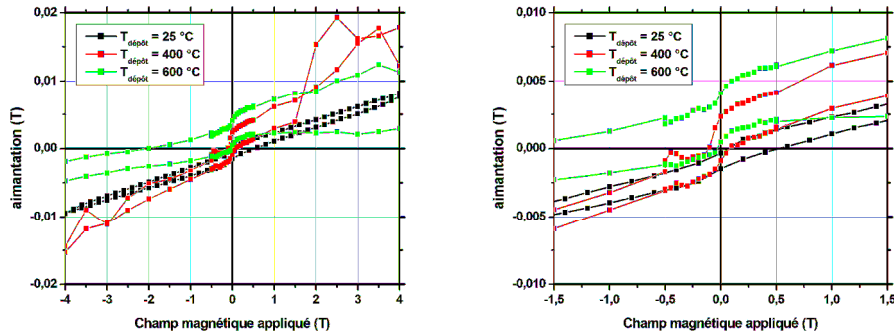


Figure IV.43 : (a) Aimantation ( $T$ ) en fonction du champ magnétique appliqué ( $T$ ) pour des films d'épaisseur  $1 \mu m$  déposés à  $25^\circ C$ ,  $400^\circ C$  et  $600^\circ C$ . Les couches sont élaborées à une puissance de  $120 W$  et une pression de  $1 Pa$ . (b) Zoom de la figure (a)

Comme précédemment, on présente des analyses réalisées par VSM sur des films recuits  $36 ks$  à  $600^\circ C$  ( $120 W - 1 Pa$ ). Les résultats sont présentés en figure IV.44. On observe que le film traité thermiquement peut atteindre des valeurs d'aimantation à saturation de  $0,75 T$  pour un champ magnétique appliqué de  $1 T$ . Le comportement fortement non-linéaire des courbes d'aimantation est caractéristique d'un matériau ferromagnétique. La chambre étant équipée d'un système de régulation de température, nous pouvons faire varier la température d'analyse de  $10 K$  à  $283 K$ . L'évolution de l'aimantation de saturation en fonction de la température ne révèle aucun changement de comportement. Les films recuits  $36 ks$  à  $600^\circ C$  sont donc ferromagnétiques à température ambiante. En accord avec les observations de ce chapitre, on peut qualifier la phase *martensite (c)* comme ferromagnétique.

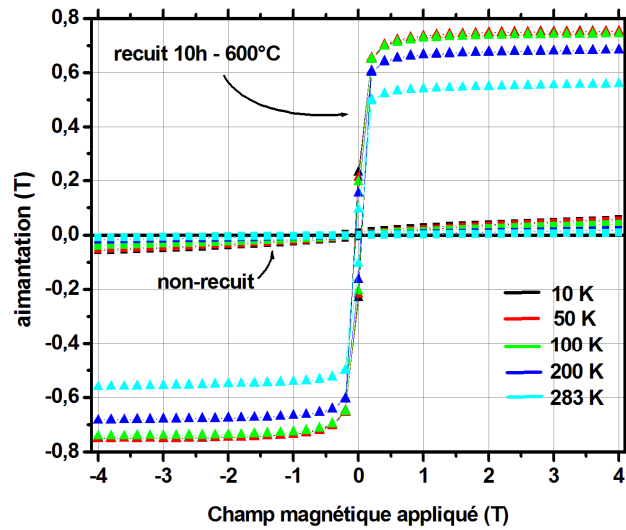


Figure IV.44 : Aimantation ( $T$ ) en fonction du champ magnétique appliqué ( $T$ ) pour des températures comprises entre 10 K et 283 K. Sont reportées sur la figure, les mesures réalisées sur un échantillon recuit 36 ks à 600 °C et sur un second non-recuit.

Après avoir discuté de l'état magnétique des films, on va reporter les résultats obtenus en mesurant des déformations induites sous champs magnétique. Ceux-ci ont été appliqués de façon perpendiculaire et parallèle aux poutres présentées en figure IV.37 mais dans le plan du film. Les courbes résultantes sont présentées en figure IV.45. Les analyses réalisées sur l'échantillon déposé à 600 °C mettent en évidence des déformations de même amplitude pour un champ appliqué perpendiculaire et un champ parallèle, synonyme d'une bonne isotropie. Cet état magnétique est attribué à la phase martensite cubique (non périodique). La déformation induite n'est donc pas causée par un phénomène de transition de phase martensitique mais par la réponse d'une certaine quantité d'atomes dans un état ferromagnétique. Si l'on augmente la température de dépôt jusqu'à une valeur de 800 °C (fig. IV.45 (b)), la déformation induite par un champ perpendiculaire augmente d'un facteur cinq. Une forte anisotropie magnétocristalline est ici observée. On remarque que la couche présente une saturation de l'aimantation à une valeur de  $1.10^6 A/m$  pour un champ appliqué parallèlement.

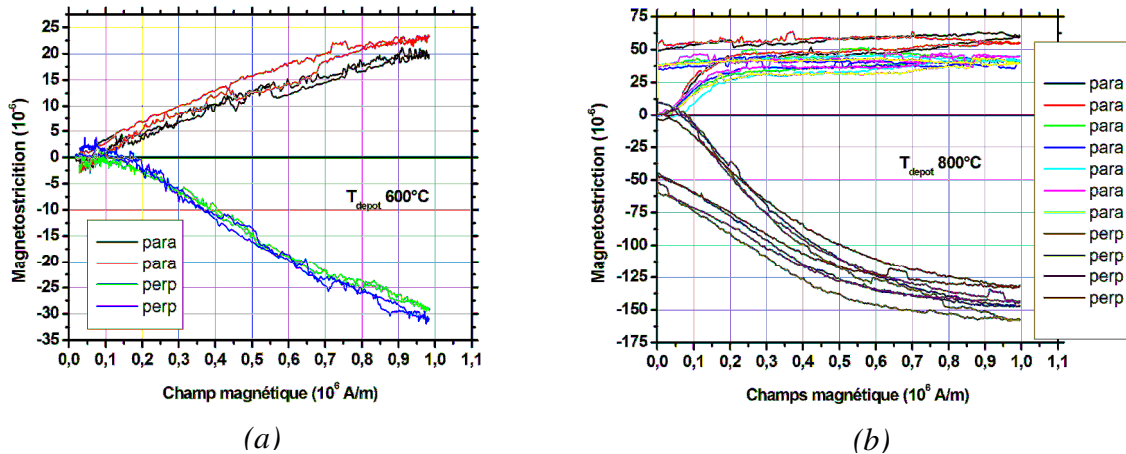


Figure IV.45 : Déformation induite sous champ magnétique en fonction du champ magnétique appliqué (perpendiculaire et parallèle à la surface) : (a) pour un film déposé à 600 °C et (b) pour un film déposé à 800 °C.

Les analyses réalisées sur les films recuits 36 ks à 400 °C et 600 °C sont présentées respectivement en figure IV.46(a) et figure IV.46(b). On remarque que la déformation maximum mesurée est de l'ordre de 17 ppm pour le film recuit à 400 °C et de 350 ppm pour le film recuit à 600 °C. Les deux populations d'échantillons ont une direction de déformation opposée, ce qui est à corrélérer avec les changements cristallographiques observés précédemment. On rappelle que ces films sont structurés en phases *martensite (a)* pour les films recuit à 400 °C et en phase *martensite (c)* pour les films recuits à 600 °C. Les amplitudes de déformation sont plus importantes pour un champ appliqué perpendiculairement au film. Cette anisotropie magnétique est provoquée par la présence d'un axe facile d'aimantation observable sur les alliages de type martensitique ferromagnétique. Ces déformations semblent iso-volumes, c'est-à-dire, que la déformation en champ perpendiculaire est l'opposée de la moitié de la déformation en champ parallèle ; ce type de déformation est caractéristique d'une contribution magnétostrictive. On peut alors affirmer que la déformation induite sous champ magnétique des couches recuites 36 ks à 600 °C est à la fois d'origine magnétostrictive et causée par des propriétés d'AMF.



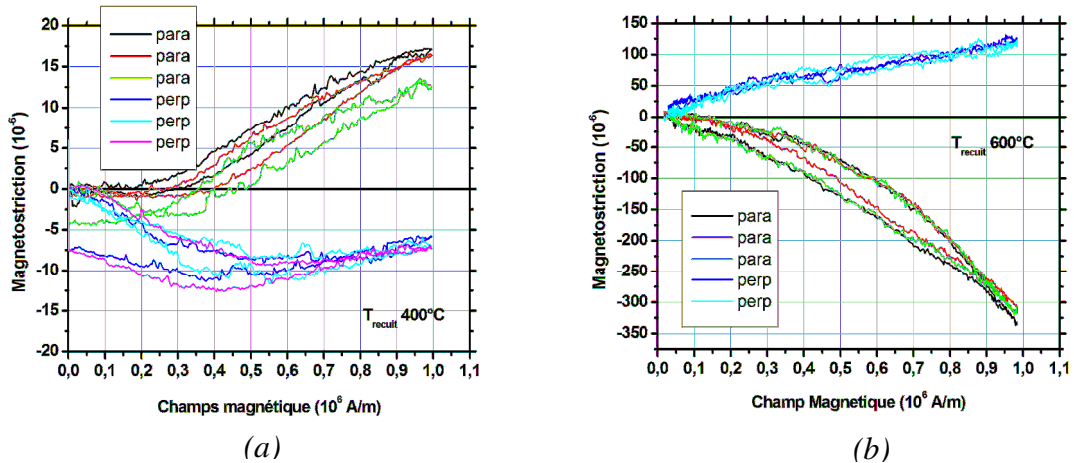


Figure IV.46 : Déformation induite sous champ magnétique en fonction du champ magnétique appliqué (perpendiculaire et parallèle à la surface) : (a) pour un film recuit à 400 °C et (b) pour un film recuit à 600 °C.

La caractérisation magnétique des films nous permet de définir les états magnétiques des phases martensites mise en évidence. Il en ressort que la *martensite (a)* et la *martensite (b)* sont dans un état paramagnétique. On suppose que la phase *martensite (b)* est la phase martensite cubique non périodique. La *martensite périodique (c)* obtenue à partir de films recuits 36 ks à 600 °C est dans un état ferromagnétique et permet d’obtenir des déformations sous champ magnétique de l’ordre de 350 ppm (pour  $e_f = 1 \mu m$  et  $e_{poutre} = 15 \mu m$ ). Celles-ci sont comparables à celles mesurées pour des films déposés sur des poutres de Mo recuits 36 ks à 800 °C (340 ppm pour  $e_f = 1 \mu m$  et  $e_{poutre} = 5 \mu m$ ) [75].

Des essais d’aimantation de films libérés ont été effectués sous champ magnétique de 200  $kA.m^{-1}$ . Pour ce faire, des échantillons de forme rectangulaire ont été fixés sur un côté et photographiés sous champ et sans champ. Les photographies ainsi obtenues sont reportées sur la figure IV.47. Les films ne sont pas fragiles et permettent une manipulation à la main sans risque de rupture. Le film non recuit ne répond pas à la sollicitation magnétique. À l’opposé, le film recuit se déroule et s’enroule très facilement. On remarque que lors de ces essais, les films traités thermiquement révèlent une élasticité remarquable. À la suite d’une centaine d’actionnements, le film ne présente aucune trace d’érouissage. Dans la littérature, des démonstrations ludiques de ce type ont été utilisées pour mettre en évidence l’effet mémoire de forme double sens (annexe 6) [76, 77].

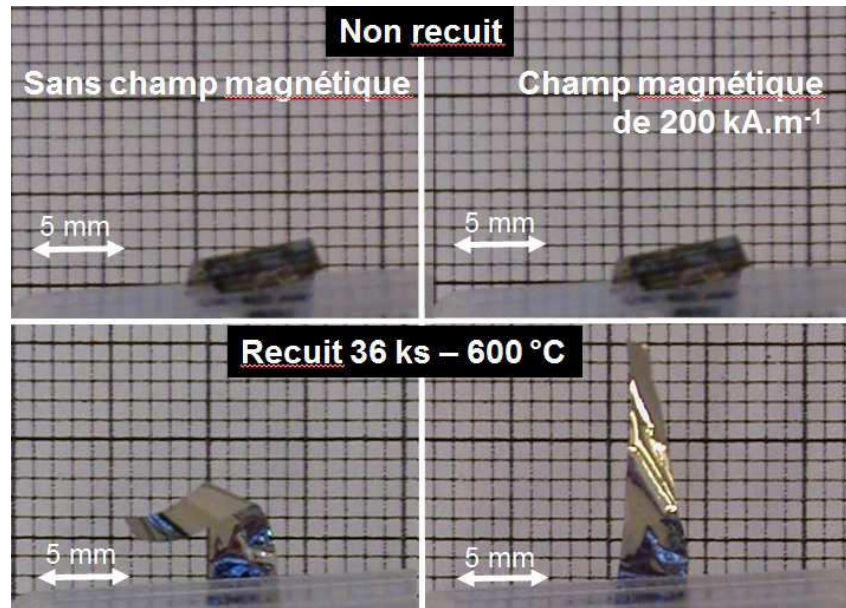


Figure IV.47 : Photographies de films libérés sans champ et sous champ magnétique de  $200 \text{ kA.m}^{-1}$  pour un film non recuit (en haut) et un film recuit pendant 36 ks à  $600 \text{ °C}$  (en bas).

Ces analyses montrent que les couches recuites à  $600 \text{ °C}$  présentent bien un comportement ferromagnétique avec des déformations induites par un champ magnétique que l'on peut attribuer à différents mécanismes : la déformation de magnétostriction, la déformation liée au réarrangement des variantes de martensite et la déformation élastique. Ces analyses magnétiques sont en accord avec les précédentes observations : les couches recuites durant 36 ks à  $600 \text{ °C}$  sont ferromagnétiques et structurées en phase martensite laissant penser que nous avons bien synthétisé un Alliage à Mémoire de Forme magnétique. Il reste à montrer que la contrainte mécanique peut déclencher la transformation de phase dans un domaine de température adapté, c'est-à-dire, de caractériser le comportement pseudo-élastique ou hyper-élastique de ces films.

## Conclusion

Pour conclure ce chapitre, des paramètres caractéristiques du procédé ont été mis en évidence afin d'obtenir des couches aux propriétés d'alliage à mémoire de forme magnétique avérées. Les conditions retenues pour l'élaboration de ces films sont : une pression d'argon de 1 Pa, une puissance de 120 W et un recuit d'une durée de 36 ks à 600 °C. Parmi ces paramètres, la pression d'argon ainsi que la puissance « cible » ont été choisies dans la perspective de la réalisation d'un démonstrateur simple d'AMF magnétique. Les analyses de contraintes ont permis de sélectionner une pression de travail afin d'obtenir un film non contraint mécaniquement, ce qui permet d'envisager par exemple des solutions technologiques telles que le collage ou le report de substrats et le dépôt sur poutres encastrees-libres ou de membranes minces (épaisseur de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de microns) de silicium. En parallèle, l'étude de la composition des films ne révèle aucune dérive de la composition avec la puissance, ce qui permet de maximiser la vitesse de dépôt des films, de l'ordre de 60 nm/min pour une puissance de 120 W (soit 25 min de procédé pour un film d'épaisseur 1,5  $\mu m$ ). Tout au long de ce chapitre, les traitements thermiques et plus précisément des recuits de 36 ks de durée à 600 °C se sont révélés particulièrement efficaces pour obtenir des films de structure martensite et de propriétés mécaniques propres aux matériaux AMF.

À présent que les paramètres nécessaires à l'élaboration d'une couche martensitique sont définis, nous pouvons envisager la faisabilité de microsystemes à partir de ces alliages et nous allons nous pencher plus particulièrement sur l'analyse de leurs températures caractéristiques.