



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ DE LORRAINE



NORTHEASTERN UNIVERSITY

DISSERTATION

Presented at
Université de Lorraine and Northeastern University

Bo YANG 杨波

To obtain the doctor's degree of
University of Lorraine and Northeastern University

SPECIAL FIELD: Engineering Sciences

OPTION: Materials Science

***Fabrication and crystallographic features of epitaxial NiMnGa
ferromagnetic shape memory alloy thin films***

Defended on the 1st August, 2014 in front of the jury:

Tadao WATANABE	Professor	Tohoku University, Japan	Reviewer & Jury member
Zhidong ZHANG	Professor	Institute of metal research, Chinese academy of sciences, China	Reviewer & Jury member
Zhanjie WANG	Professor	Institute of metal research, Chinese academy of sciences, China	Jury member
Claude ESLING	Professor	Université de Lorraine, France	Supervisor
Liang ZUO	Professor	Northeastern University, China	Supervisor
Philippe MARTINEAU	Doctor	Service pour la Science et la Technologie Ambassade de France en Chine, France	Jury member
Yudong ZHANG	Doctor HDR	Université de Lorraine, France	Co-Supervisor
Gaowu QIN	Professor	Northeastern University, China	Co-Supervisor

Laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux, LEM3
Ile du Saulcy 57012 Metz Cedex 1

Résumé

1. Introduction

Alliages ferromagnétiques Ni-Mn-Ga sont conçus comme des capteurs ou actionneurs matériaux prometteurs pour les systèmes ou dispositifs micro-électro-mécaniques, en raison de leurs grandes et très réversibles souches champ magnétique induit avec une réponse dynamique rapide[1-5]. Cependant, une telle excellente performance ne peut être atteinte avec une fenêtre étroite de la microstructure, comme le changement de forme induite par un champ provient de la réorientation des variantes martensitiques ferromagnétiques ayant une forte anisotropie magnétocristalline. En règle générale, les transformations martensitiques dans ces alliages sont accompagnées par la formation de groupes d'auto-logés [6] de variantes martensitiques qui sont orientés différemment et regroupés dans des variantes de colonies. Ainsi, la texturation microstructural à éliminer les variantes non souhaitées est devenue une condition pour l'optimisation de l'effet de mémoire de forme, même pour des alliages monocristallins.

Au cours des dernières années, la technique de pulvérisation magnétron a attiré une attention considérable en tant qu'outil de texturation importante pour les films ferromagnétiques de Ni-Mn-Ga minces épitaxiés sur un substrat monocristallin de MgO [7-10], Al₂O₃[11, 12], GaAs [13, 14] et d'autres substrats [15]. Bien que le procédé pour fabriquer des films minces continus de composition chimique homogène et contrôlable l'épaisseur du film peut être paramétré [8, 10, 16-20], les caractérisations microstructurales et cristallographiques de couches minces produites reste difficile en raison des contraintes locales à partir de substrats, le spécifique géométrie de couches minces, et les microstructures ultrafines de phases constituantes. Jusqu'à présent, les efforts de pionniers [7-10, 18, 19, 21-28] ont été consacrés à la caractérisation de la microstructure des couches minces par épitaxie Ni-Mn-Ga à comprendre leurs comportements physiques et mécaniques.

La technique de diffraction des rayons X (XRD) a été d'abord utilisée pour analyser les constituants en phase et des composantes de texture de Ni-Mn-Ga films minces[10, 18, 20, 28]. Il est avéré être le cas, dans la plupart des cas, pour l'identification des multiples phases très

texturées (austénite, martensite modulée et non modulée martensite). Dans le cas de l'austénite cubique ou tétragonale (NM) de martensite non modulée, les constantes de réseau peuvent être déterminées sans ambiguïté à partir de pics XRD de réflexion [9, 10, 20, 24]. Comme pour martensite monoclinique modulée (7M ou 14M), la détermination constante de réseau peut subir un nombre insuffisant de pics de réflexion mesurés [10, 18-20, 29]. Sans connaître précisément l'angle monoclinique, la martensite monoclinique modulée doit être simplifiée à une structure pseudo-orthorhombique, tel qu'il est pratiqué précédemment pour les alliages en vrac [10, 18-20, 29]. En outre, la structure modulation de la martensite 7M est souvent interprétée en termes de combinaison de nanotwin de la martensite NM quadratique (la phase dite adaptative), que les constantes de réseau de l'austénite, 7M martensite et NM martensite remplissent la relation proposée par la théorie de la phase d'adaptation ($a_{7M} = c_{NM} + a_{NM} - a_A$, $a_A = b_{7M}$, $c_{7M} = a_{NM}$ [29]).

Par l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB), il a été en outre démontré que les variantes martensitiques individuels dans des couches minces de Ni-Mn-Ga ont une morphologie en forme de plaque et sont organisés dans des variantes de colonies [18, 19, 21], de manière similaire à la cas des alliages en vrac mais avec beaucoup de microstructure plus fine. Ici, chaque colonie variante est caractérisée par une zone distincte de plaques de martensite qui sont groupés ensemble avec quasi-parallèle des interfaces de la plaque [6]. Comme suggéré par les électrons secondaires (SE) observations d'image, deux types de colonies variantes peuvent exister dans des films minces de Ni-Mn-Ga épitaxiales sur le substrat de cristal unique de MgO. On se réfère à de longues bandes de contraste relativement homogène, parallèle à une direction de bord ([100] de MgO ou [010] de MgO) du substrat. L'autre se réfère à des plaques plus courtes avec relativement contraste élevé étant orienté à peu près 45 ° par rapport aux bords du substrat. Fermer examens en utilisant la microscopie à force atomique (AFM) [19, 21, 23] ont montré que les différents SE contraste correspondre à des ondulations de la surface des films: les zones relativement faibles de contraste à faible ondulation de surface et les zones relatives à contraste élevé à élevée ondulation de la surface.

Selon les travaux antérieurs sur Ni-Mn-Ga films minces [9, 10, 19-23, 26, 27, 29], les zones d'ondulation de surface élevée sont associés à la structure martensitique 7M. Plaques de

martensite adjacents dans ces zones peuvent avoir une relation dite ac double [9, 10, 19-23, 26, 27, 29], à savoir les cellules unitaires pseudo-orthorhombique de deux plaques de martensite jumelées part un axe b commun (la base de la cellule de pseudo-orthorhombique est réglée en conformité avec celle de la base cubique de l'austénite [9, 19, 21, 23, 25, 29]). Les interfaces de la plaque correspondent au plan orth $(101)_{\text{orth}}$ et ils sont inclinés à peu près à 45° par rapport à la surface du substrat [9, 19, 21, 23, 27]. Haute résolution microscopie à effet tunnel (STM) examens [23] ont en outre indiqué que dans les intérieurs des plaques de martensite 7M, il y a encore des fines ondulations périodiques. Ces ondulations fines peuvent être liées à la structure modulation de la martensite 7M [23].

En revanche, la nature des bandes de martensite longs dans les zones de faible ondulation de la surface n'a pas été clairement révélée. Certaines études ont indiqué qu'ils étaient NM martensite [19], mais d'autres les interprétaient comme 7M martensite [18, 21]. En utilisant la relation épitaxiale entre le substrat de MgO et d'austénite et de la relation d'orientation Bain entre l'austénite et NM martensite, plaques de martensite adjacentes ont été déduites à être ac jumeaux liés aux interfaces des plaques ($(101)_{\text{Orth}}$) perpendiculaire à la surface du substrat [18, 21]. En l'absence d'ondulations importantes peuvent être détectés dans les intérieurs des assiettes individuelles, leurs caractéristiques microstructurales et cristallographiques ne sont pas couverts. De toute évidence, en raison de l'absence de corrélation directe entre les microstructures martensitiques ultrafines avec des orientations cristallographiques, des informations précises sur les configurations de variantes lamellaires l'intérieur de chaque plaque martensite et les caractéristiques des interfaces intra et inter-plaques en couches minces Ni-Mn-Ga sont encore pas disponible.

Sur la base de l'état de l'art mentionné ci-dessus, les couches minces épitaxiale Ni-Mn-Ga ont été produites par magnétron à courant continu de pulvérisation et ensuite caractérisés par la technique de diffraction des rayons X (XRD) et la diffraction d'électrons de rétrodiffusion équipés dans un microscope électronique à balayage (MEB-EBSD). L'objectif scientifique de ce travail est d'abord de produire des films NiMnGa qualifiés avec des compositions chimiques conçus et épaisseurs de film et ensuite de clarifier les structures cristallines des constituants de la phase, les configurations des variantes de martensite et de leurs corrélations d'orientation.

Les suivants sont le contenu principal de la présente étude:

- (1) Production NiMnGa films minces destinés à la composition chimique et des épaisseurs de films magnéto pulvérisation cathodique grâce à l'optimisation des paramètres de dépôt tels que la puissance de pulvérisation cathodique, des matériaux de substrat et les matériaux de la couche de semences.
- (2) Détermination des constituants en phase, leurs structures cristallines et des caractéristiques cristallographiques macroscopiques de différents types de martensite dans des films minces NiMnGa par la technique de diffraction des rayons X.
- (3) La corrélation avec la microstructure orientation cristallographique locale de NM martensite et martensite 7M modulée au moyen d'EPCA. Enquête sur les relations d'orientation entre les variantes de martensite et la relation d'orientation pour la transformation martensitique par déterminés orientations cristallographiques locales et calcul cristallographique.
- (4) L'examen de l'influence de la contrainte sur le substrat de transformation martensitique et la sélection préférentielle des variantes de martensite dans des films minces NiMnGa basés sur des analyses cristallographiques.

2. Expérimental

Ni-Mn-Ga films minces ayant une composition nominale de Ni₅₀Mn₃₀Ga₂₀ et une épaisseur nominale de 1,5 μm a été déposée à partir d'une cible cathodique de Ni₄₆Mn₃₂Ga₂₂ par pulvérisation cathodique magnétron à courant continu (JZCK-400DJ) avec un taux de pulvérisation de $\sim 0,2 \text{ nm / s}$. Une couche tampon Cr de 100 nm d'épaisseur a été préalablement appliquée sur le MgO (100) du substrat monocristal. La pression de base avant le dépôt est inférieure à $9,0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$. Afin d'obtenir des couches minces continues, le dépôt a été effectué sous une pression de travail fixe Ar de 0,15 Pa, où le substrat a été maintenue à 500 °C. L'ensemble du processus de dépôt a duré 2 heures.

Composition d'épaisseur et chimique des films minces tel que déposée a été mesurée par un analyseur de stylet (DEKTAK 150) et une énergie spectromètre dispersif (EDS, Bruker

XFLASH 4010) fixé à l'arme à émission de champ (FEG) au microscope électronique à balayage (MEB, JEOL JSM-6500F), respectivement. Il a été vérifié que les films minces tel que déposés ont une épaisseur d'environ 1,47 μm en moyenne et la composition chimique est $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{19.5}$, les deux étant très proches des valeurs nominales conçus.

Les structures cristallines de films minces tel que déposés ont été déterminées par diffraction des rayons X utilisant des $\text{Co-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0,178897 \text{ nm}$). Étant donné que les films minces peuvent avoir une texture dans le plan, deux diffractomètres à rayons X à quatre cercles, l'une avec un balayage conventionnel θ - 2θ et l'autre couplée avec un générateur de rotation de l'anode (RIGAKU RU300) et une position grand-angle sensible détecteur (INEL CPS120), ont été utilisés pour collecter un nombre suffisant de pics de diffraction.

Les microstructures et des orientations cristallographiques des films minces tel que déposés ont été examinés par la même SEM équipé d'une caméra d'acquisition d'EPCA et Channel 5 système d'analyse (Oxford HKL). Afin d'obtenir des motifs EBSD claires et de lignes de Kikuchi détectables pour la détermination de l'orientation fiables, les surfaces de film ont été soumis à un léger polissage électrolytique avec une solution de HNO_3 à 20% dans du CH_3OH à 12 volts pendant 3 s à la température ambiante. Notez qu'un léger polissage électrolytique ne serait pas introduire la modification de l'orientation cristallographique des variantes martensitiques dans les films minces. Ici, les schémas de variantes martensitiques individuels de lignes de Kikuchi manuellement ont été acquises et analysées en mode interactif.

3. Résultats et discussion

3.1 Fabrication de couches minces NiMnGa

pulvérisation magnétron a été utilisé pour fabriquer des films ferromagnétique de forme en alliage à mémoire. Les paramètres de dépôt tels que la puissance de pulvérisation cathodique, des matériaux de substrat, la température du substrat, le temps et seedlayer ont été optimisés par l'examen de leurs effets sur l'épaisseur du film, composition du film, la structure cristalline des films et la microstructure des films.

NiMnGa films minces continus avec les microstructures ont été produites avec succès par

pulvérisation magnétron à courant continu, à la suite de l'optimisation de paramètres de pulvérisation, tels que la température du substrat, la puissance de pulvérisation cathodique, des matériaux de substrat, la couche de matériaux de graines, la composition et l'épaisseur de film. Pression d'argon faible, température élevée de substrat et la couche de semences sont nécessaires pour fabriquer des couches minces épitaxiales NiMnGa avec microstructure continue.

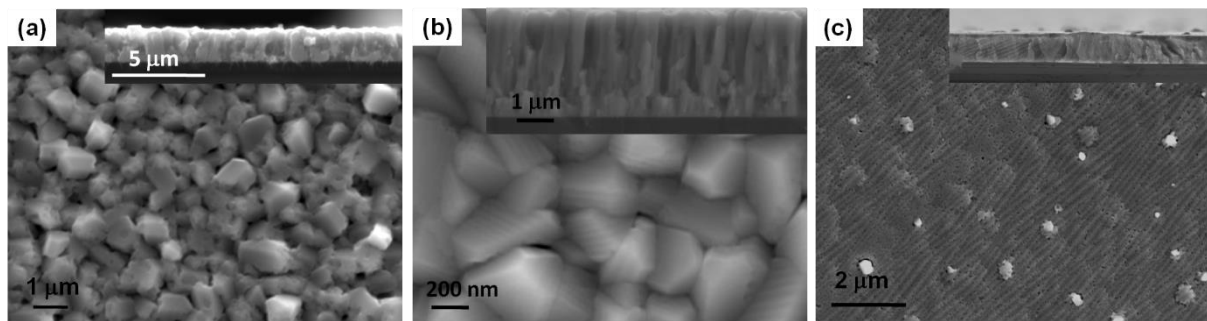


Fig.1 l'image SEM de films minces NiMnGa déposés sur différents substrats. (a) Si, (b) MgO, (c) MgO + 100 nm de Cr

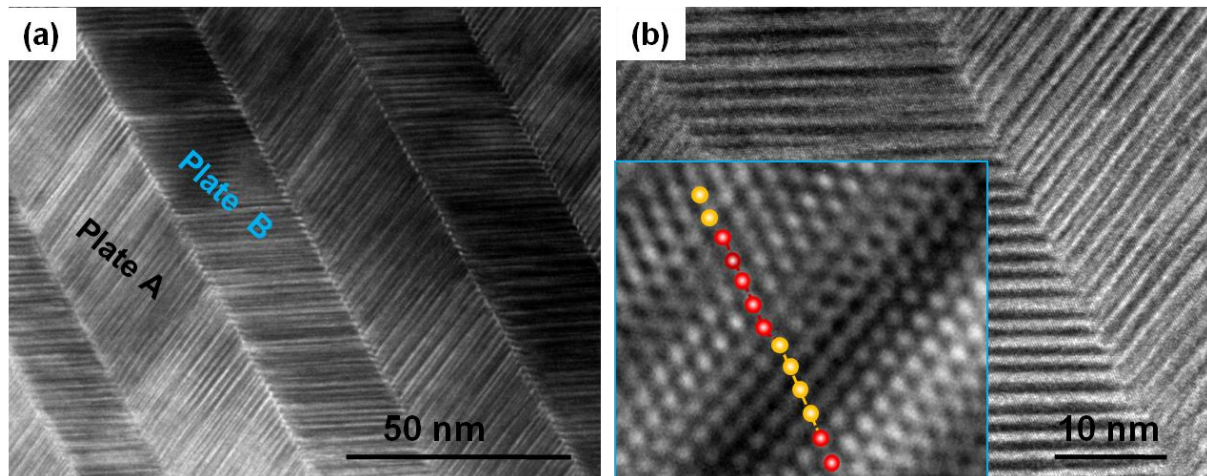


Fig.2 l'image HR-TEM de films minces NiMnGa avec colonne microstructure. L'encart dans la figure 2 (b) est l'image inverse FFT, ce qui implique des variantes de martensite NM nano-jumelé

Les paramètres optimaux de fabrication pour produire des films à microstructure NiMnGa continu et à la phase martensite à la température ambiante sont les suivantes:

- matériau cible: Ni46at.-%-Mn32at.-%-Ga22at.%;
- Substrat: MgO (100) substrat avec 100 nm couche de semences Cr;

- Pression de service: 0.15Pa;
- Puissance de pulvérisation: 75 W;
- température de substrat de 500 °C.

3.2 Détermination de la structure cristalline et des caractéristiques cristallographiques par diffraction des rayons X

Avec une telle configuration spécifique de mesure, de nombreux pics de diffraction des films fabriqués ont été capturés, comme le montre comme un exemple dans la figure. 3 et la structure cristalline et les phases constituantes ont été déterminées sans ambiguïté. On constate que pour la structure cristalline de la martensite 7M et la non-modulée sont les mêmes que celles qui ont été déterminées pour les matériaux en vrac.

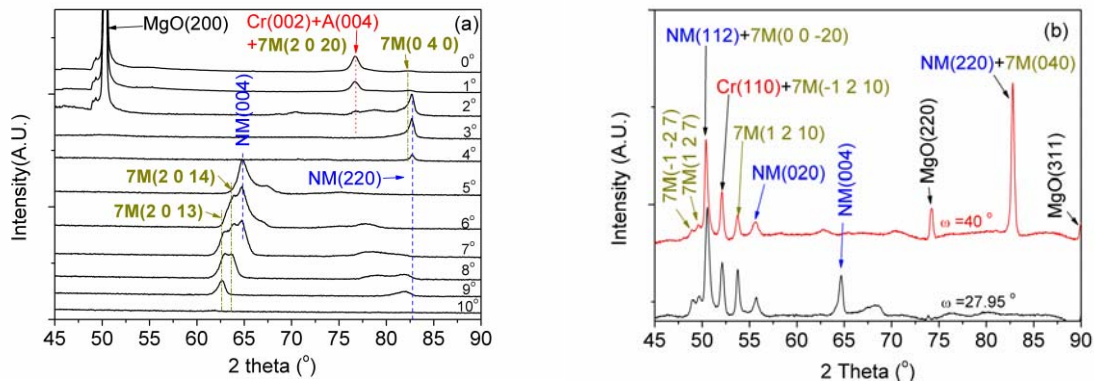


Fig.3 Motifs de diffraction des rayons X tel que déposés des films minces de Ni-Mn-Ga ayant substrat MgO/Cr: (a) mesurées par θ -2 θ balayage conventionnel couplé à différents angles d'inclinaison ψ ; (b) mesurée par balayage 2 θ à deux angles d'incidence ω et intégrée sur l'angle de rotation ϕ .

L'analyse par diffraction des rayons X montre que trois phases, à savoir austénite, martensite 7M modulée, et NM martensite, co-existent dans le épitaxiale tel que déposé $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ films minces. La phase austénitique a une structure cristalline cubique $L2_1$ ($Fm\bar{3}m$, n°225) avec treillis a_A constante = 0,5773 nm. La phase de martensite 7M a une structure cristalline monoclinique sans commune mesure ($P2_1/m$, n°10) avec treillis constantes $a_{7M} = 0,4262$ nm, $b_{7M} = 0,5442$ nm, $c_{7M} = 4,1997$ nm, et $\beta = 93.7^\circ$. The NM phase de martensite est de structure cristalline tétragonale ($I4/mmm$, n°139) avec treillis constantes $a_{NM} = 0,3835$ nm et $c_{NM} = 0,6680$ nm.

Figures de pôles ont révélé que la martensite de NM possède (004)_{Tetr} et (220)_{Tetr} plan

texture proche de la surface du substrat, tandis que 7M martensite possède $(2\ 0\ 20)_{\text{mono}}$ $(2\ 0\ \overline{20})_{\text{mono}}$ et $(0\ 4\ 0)_{\text{mono}}$ plan texture former à la surface du substrat. Pour établir une corrélation entre les pôles dans les figures de pôles avec l'orientation des variantes de martensite individuelles, SEM-EBSD caractérisation est une technique de caractérisation pertinente.

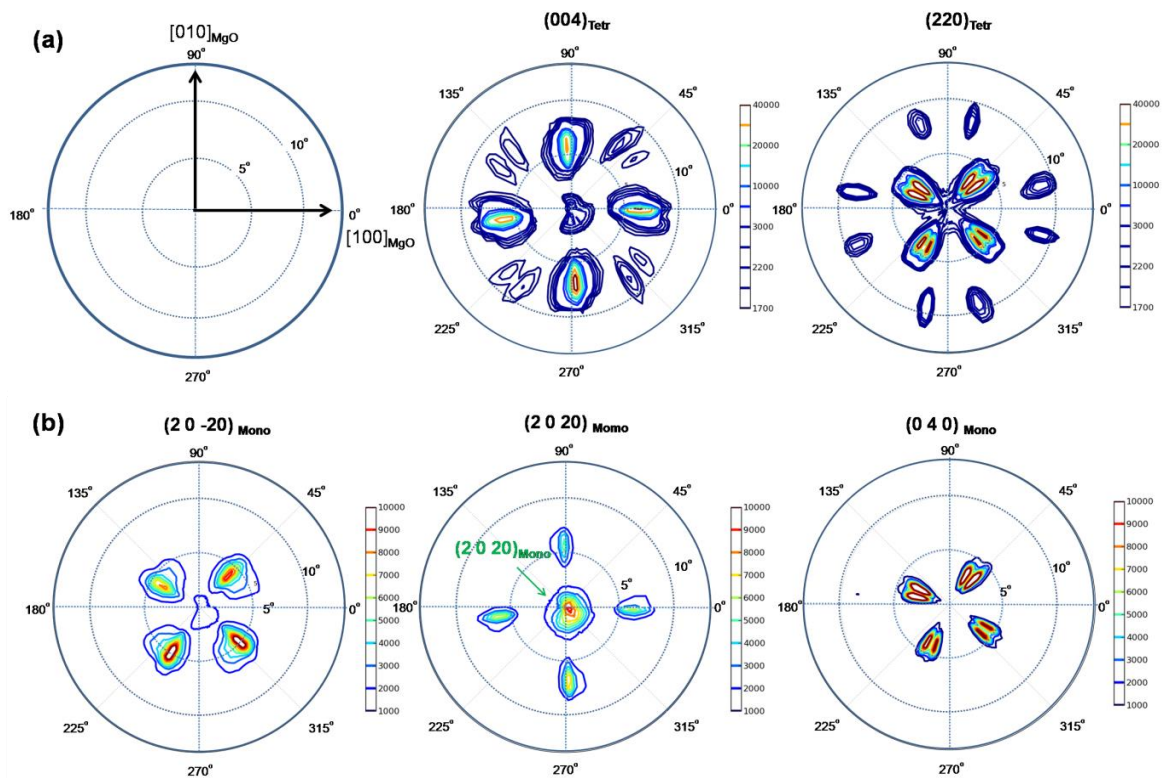


Fig. 4 Figures de pôles de NM et 7M martensite dans NiMnGa films minces (a) NM martensite, (b) 7M martensite.

3.3 Détermination des caractéristiques cristallographiques de épitaxiales NiMnGa films minces par EBSD

(1) NM Martensite

Comme le montre la fig. 5, microstructure caractérisation montre que NM martensite sont de plaque morphologie et organisés en deux zones caractéristiques figurant à faible et élevé par rapport SEM seconde image électronique contraste. Plaques de martensite locaux avec la même orientation plaque de morphologie sont organisés en groupes de variantes ou de groupes de variantes. De faibles zones relatives de contraste est constitué de longues plaques droites en cours d'exécution avec leur sens de la longueur parallèlement aux bords du substrat, tandis que

les zones de contraste relativement élevées est constituée de plaques plus courtes et pliées avec la direction de la longueur à peu près 45° par rapport aux bords du substrat.

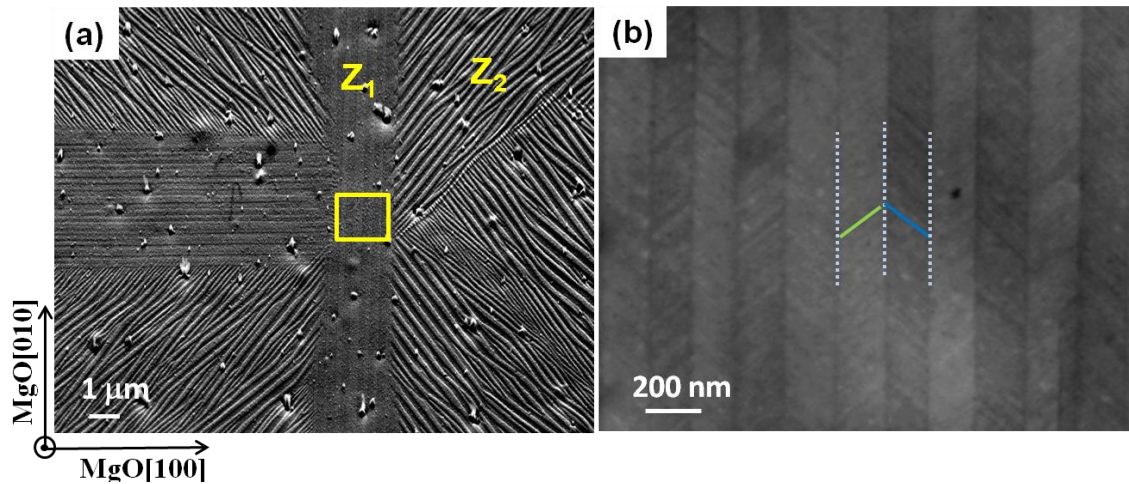


Fig.5 SE l'image des films minces de Ni-Mn-Ga polies électrolytiquement, montrant plaques de martensite qui sont regroupés en groupes avec des contrastes relativement faibles et élevés. Le système de coordonnées de l'échantillon est définie en conformité avec les vecteurs de base du substrat de MgO. (b) de l'image de l'ESB à fort grossissement de la zone Z1 carré dans la figure. 5a, montrant bien distribuées lamelles en alternance à l'intérieur de chaque plaque. Les interfaces inter-plaques sont marquées par des lignes pointillées blanches, et les interfaces intra-plaque avec des lignes solides bleus et verts.

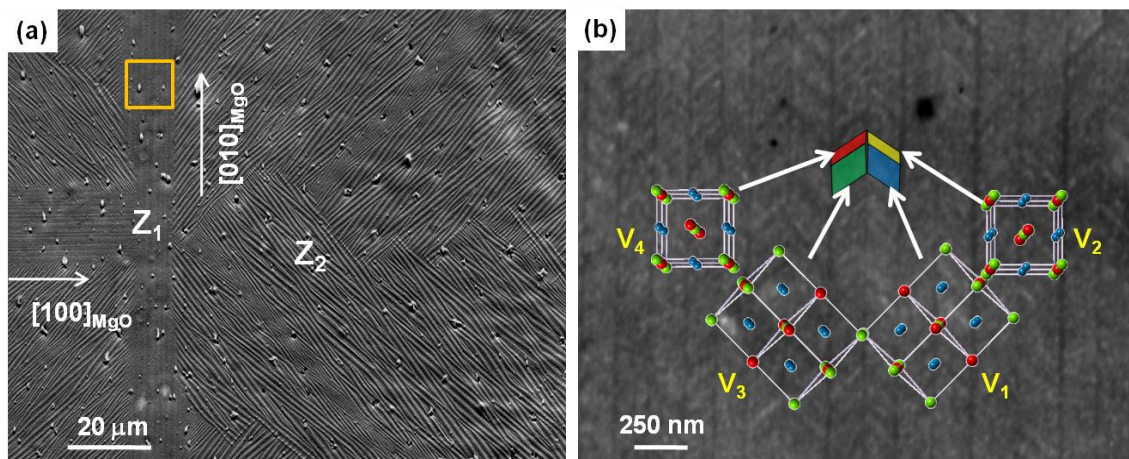


Fig.6 (a) l'image SE des films minces tel que déposés après un léger polissage électrolytique. (b) de l'image de l'ESB à fort grossissement de la zone Z1 carré dans la figure. 6 (a). Les inserts représentent l'orientation cristallographique des variantes mineures et majeures en forme de lamelles. V_1 et V_2 sont les principaux et secondaires dans une plaque variantes de martensite. V_3 et V_4 sont les variantes majeures et mineures de la plaque adjacente à gauche de la martensite.

Une caractérisation plus poussée de EPCA indique qu'il y a quatre plaques de martensite distinctes dans chaque groupe de variantes pour les deux NM. Chaque plaque de NM est composée de variantes lamellaires majeures et mineures appariés $((112)_{\text{Tetr}})$ en fonction de leurs

épaisseurs ayant une interface interlamellaire cohérent, alors que, chaque plaque de martensite 7M contient une variante d'orientation. Ainsi, il existe quatre variantes de martensite orientation de 7M et huit variantes de martensite orientation NM dans un groupe de variantes, comme le montre la Fig. 6 et 7.

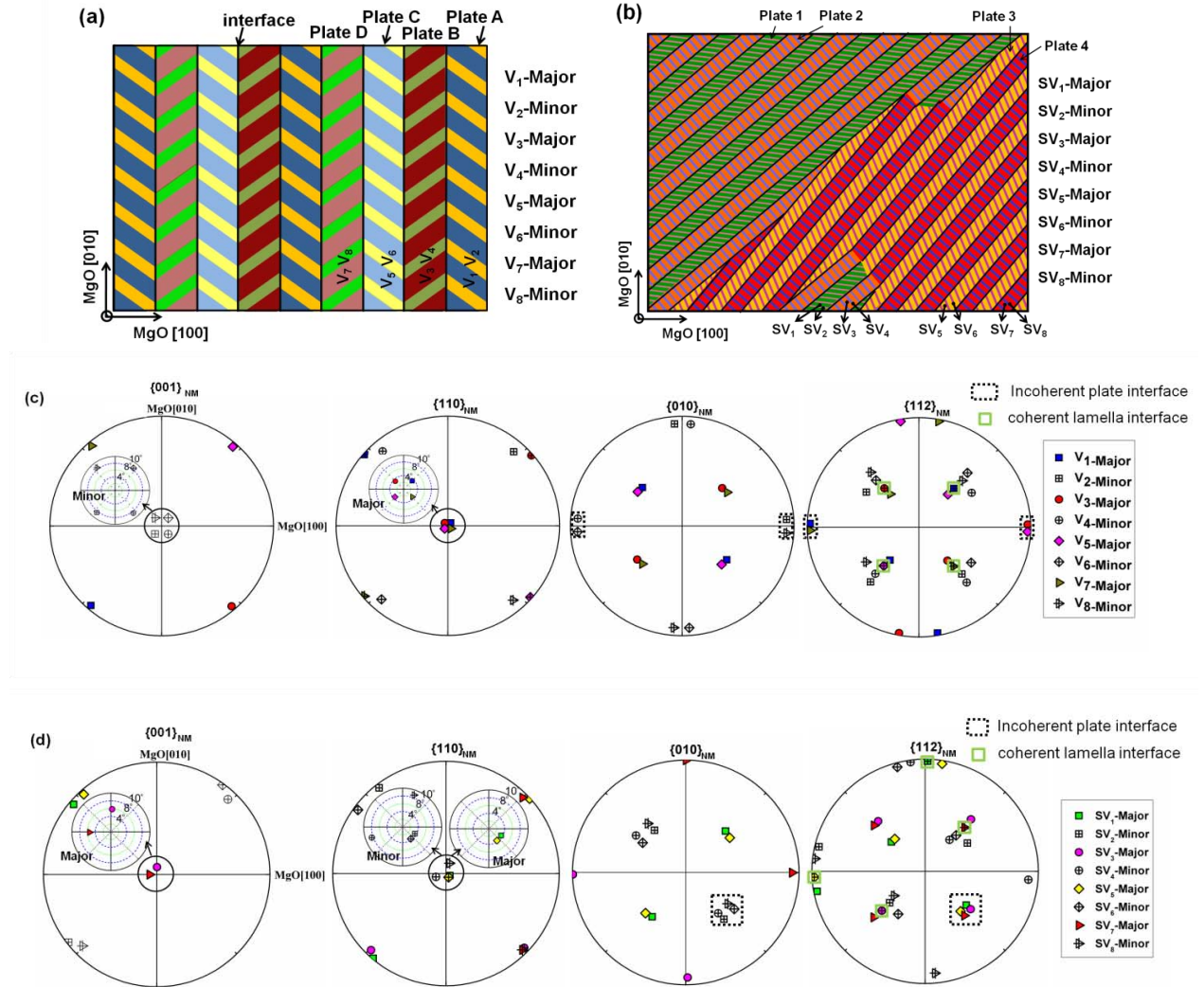


Fig. 7. (a-b) Représentation schématique de la configuration géométrique des plaques nm. $V_1, V_2, \dots, V_8$ et $SV_1, SV_2, \dots, SV_8$ représentent huit orientation variantes dans les zones à faible rapport de contraste (Z_1) et dans les zones de contraste relativement élevé (Z_2), respectivement. (cd) Représentation des orientations mesurées de lamelles en plaque variantes dans la forme de $\{001\}_{Tetr}$, $\{110\}_{Tetr}$, $\{010\}_{Tetr}$ et $\{112\}_{Tetr}$ figures de pôles. Les orientations des plans d'interface intra et inter-plaques sont respectivement indiqués par des carrés solides vert clair et rectangles en pointillés noirs dans le $\{010\}_{Tetr}$ et $\{112\}_{Tetr}$ figures de pôles.

Pour NM martensite, dans les zones basses rapport de contraste, des interfaces inter-plaques longues et droites entre les plaques de NM adjacents résultent de la configuration de la contrepartie $\{112\}_{Tetr}$ jumeaux de composés qui ont la même combinaison d'orientation et sont

répartis symétriquement par rapport à la plaque macroscopique des interfaces. Comme il n'y a pas marginaux de hauteur microscopiques à travers des interfaces de plaque dans la direction normale du film, les contrastes relatifs des plaques de NM adjacentes ne sont pas distinctes dans l'image SE. Toutefois, dans les zones de contraste relativement élevées, réparties de façon asymétrique le jumeaux $(112)_{\text{Tetr}}$ de composés dans des plaques de NM adjacentes conduit à la modification de l'interface entre la plaque d'orientation. Les marginaux de hauteur prononcés à travers des interfaces inter-plaques dans le film direction normale donnent lieu à des reliefs de surface, contraste relatif donc élevé entre les plaques adjacentes.

(2) 7M martensite

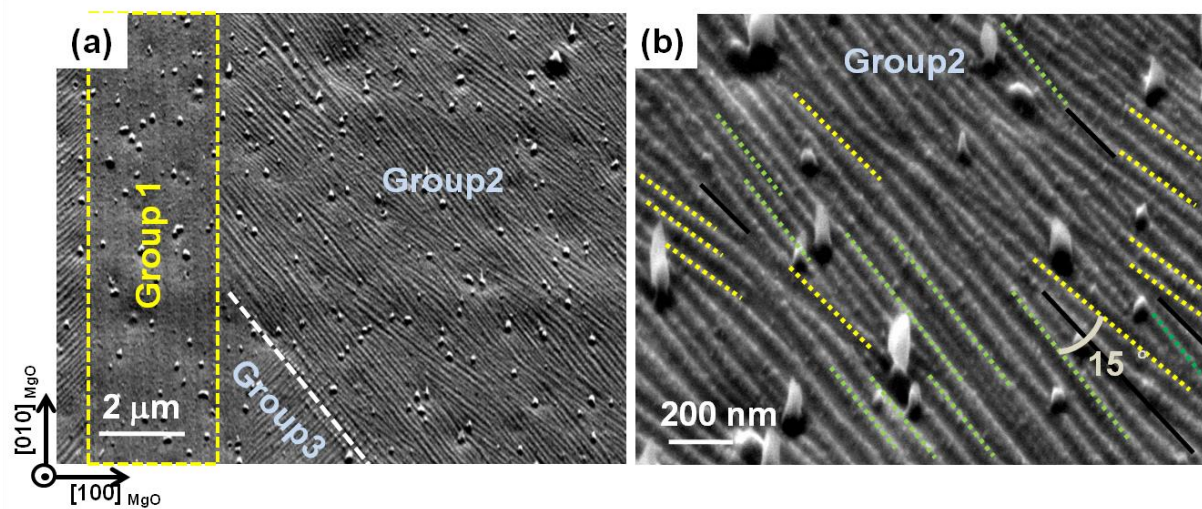


Fig. 8 (a) l'image SE de groupes de plaques de martensite 7M avec un faible contraste relatif (groupe 1) et le contraste relativement élevé (groupe 2 et 3). (b) image agrandie de plaques individuelles appartenant au groupe 2. Notez que les traces d'interfaces inter-plaques ont trois orientations spatiales distinctes, comme l'a souligné en pointillés jaunes (interfaces de jumeaux de type II), les lignes en pointillés verts (-Type interfaces II jumeaux), et les lignes noires solides (interfaces doubles de type I).

Les groupes de plaques de martensite 7M auto-logés peuvent être classés en deux catégories en fonction de l'analyse d'image secondaire d'électrons: les longues bandes droites avec un contraste relativement homogène et les plaques plus courtes et tordues avec un contraste relativement élevé. Chaque groupe de plaque se compose de quatre variantes martensitiques qui sont relatives aux jumeaux un autre. Dans les zones à faible rapport de contraste, les traces de type I et des interfaces doubles de type II sur la surface du film sont parallèles au $[100]_{\text{MgO}}$

et $[010]_{\text{MgO}}$ la direction du substrat.

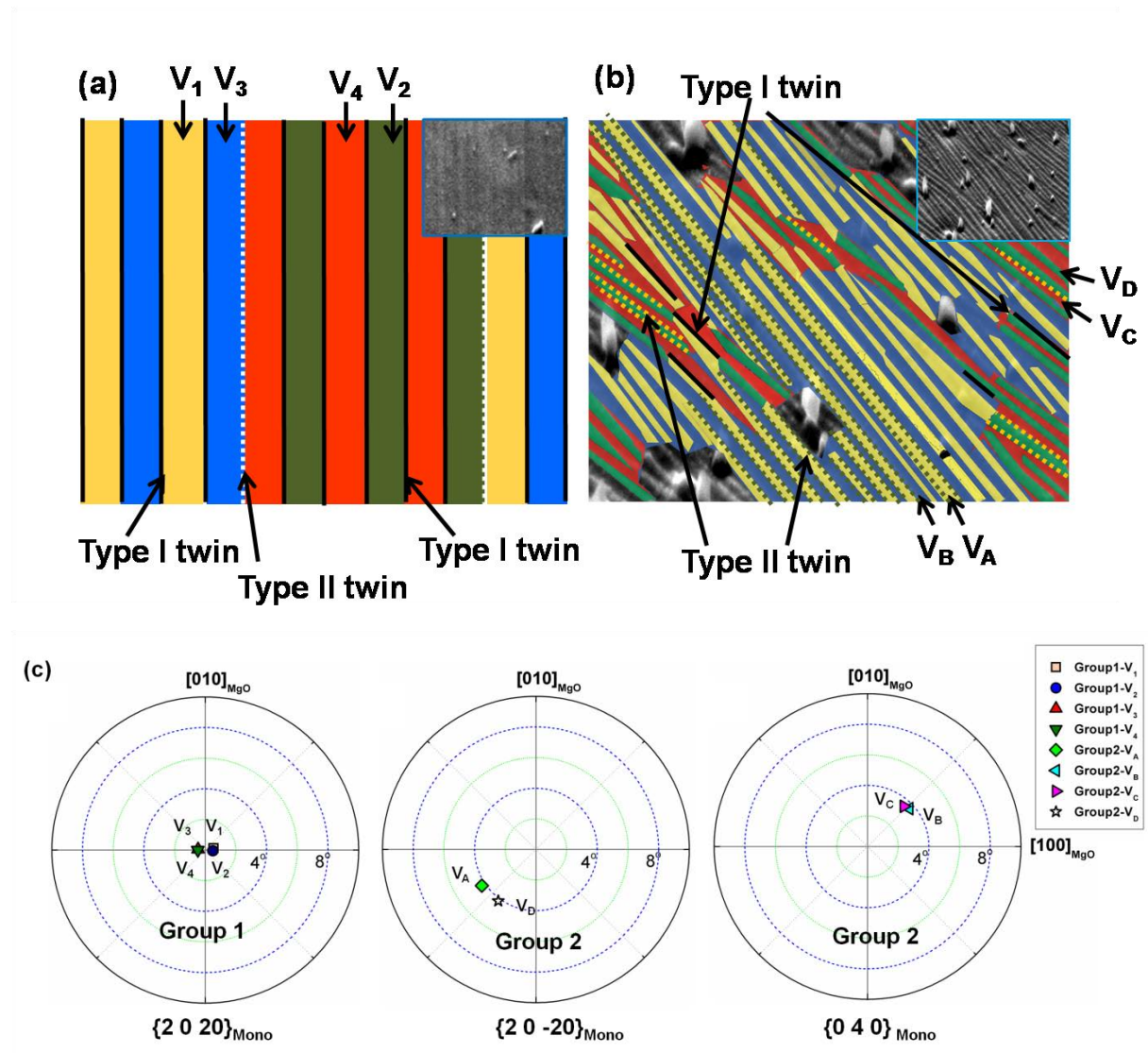


Fig. 9. (a et b) Illustration des plaques de martensite 7M avec quatre variantes de l'orientation dans le Groupe 1 (désigné par V_1, V_2, V_3, V_4) et le groupe 2 (noté V_A, V_B, V_C, V_D). Les encarts montrent les microstructures correspondants dans les mêmes zones. (c) Représentation des orientations mesurées individuellement de 7M variantes dans le groupe 1 et le groupe 2 sous la forme de $\{2\ 0\ 20\}_{\text{mono}}$, $\{2\ 0\ \bar{2}0\}_{\text{mono}}$ et $\{0\ 4\ 0\}_{\text{mono}}$ figures de pôles.

Comme le montre la Fig. 9 et le tableau 1, pour 7M martensite, interfaces doubles à la fois de type I et de type II sont à peu près perpendiculaires à la surface du substrat dans les zones à faible rapport de contraste. Les paires de jumeaux de type I apparaissent avec une fréquence beaucoup plus élevée, par rapport à celle des paires de jumeaux de type II. Cependant, il existe deux interfaces double orientations de trace de type II et un double orientation interface trace

de type I dans les zones de contraste relativement élevés. Les paires de jumeaux de type II sont plus fréquentes que les paires de jumeaux de type I. Les événements incompatibles des différents types de jumeaux dans les différentes zones sont originaires de la contrainte du substrat.

Les occurrences préférentielles des différents types de jumeaux dans les deux zones distinctes proviennent de la contrainte du substrat rigide. Certaines paires de variantes peuvent accommoder la déformation de cisaillement dans le film direction normale, une déformation tendant à la surface de la feuille "pelable" de substrat; Ainsi, ils sont énergétiquement économique et ont plus de chance d'être produite au cours de la transformation martensitique. Le niveau de l'image d'électrons secondaires de contraste dépend de la différence de hauteur relative des variants adjacents dans la direction normale au film.

Tableau 1. Éléments de jumelage de 7M variantes représentés sur le cristal monoclinique cadre coordonner. K_1 est le plan de jumelage, la K_2 est plan jumelage réciproque ou conjugué η_1 la direction de jumelage réciproque, η_2 la direction conjuguée de jumelage, P le plan de cisaillement, et s est la grandeur de cisaillement.

Éléments jumeaux	Type I twin ($V_A:V_C, V_B:V_D; V_1:V_3, V_2:V_4$)	Type II twin ($V_A:V_B, V_C:V_D; V_1:V_2, V_3:V_4$)	Compound twin ($V_A:V_D, V_B:V_C; V_1:V_4, V_2:V_3$)
K_1	$(1 \bar{2} 10)_{\text{mono}}$	$(1.1240 \bar{2} 8.7602)_{\text{mono}}$	$(1 0 10)_{\text{mono}}$
K_2	$(1.1240 \bar{2} 8.7602)_{\text{mono}}$	$(\bar{1} \bar{2} 10)_{\text{mono}}$	$(\bar{1} 0 10)_{\text{mono}}$
η_1	$[11.0973 10 \overline{0.8903}]_{\text{mono}}$	$[\bar{10} \bar{10} 1]_{\text{mono}}$	$[\bar{10} 0 1]_{\text{mono}}$
η_2	$[10 \bar{10} \bar{1}]_{\text{mono}}$	$[11.0973 \bar{10} \overline{0.8903}]_{\text{mono}}$	$[10 0 1]_{\text{mono}}$
P	$(1 \overline{0.1161} 11.1610)_{\text{mono}}$	$(1 0.1161 11.1610)_{\text{mono}}$	$(0 1 0)_{\text{mono}}$
s	0.2537	0.2537	0.0295

(3) Martensitic transformation

Fig.10 présente les images de l'ESB de films minces NiMnGa après un léger polissage électrolytique. On voit que de manière macroscopique, des variantes de martensite sont organisés dans des colonies ou des groupes qui se traduisent par différentes luminosités de la

Fig. 10. Il existe deux longues bandes droites orientées différemment lumineuses parallèles aux bords du substrat ($([100]_{\text{MgO}}$ ou $[010]_{\text{MgO}}$) qui correspondent aux zones. Adjacent aux longues bandes (G5 et G6), il existe plusieurs zones polygonales soit claires ou foncées, qui sont les zones correspondantes de contraste relativement élevées. La figure 10 (b) et Fig. 10 (c) sont la vue agrandie qui présente les groupes de martensite. Comme le montre la Fig. 10 (c), bien que les traces d'interface de la plaque à G3 sont proches de ceux de G4, la luminosité de l'image des deux groupes de variantes de martensite (G3 et G4) sont différents, ce qui indique que le groupe G3 et G4 possèdent différentes caractéristiques cristallographiques. Comme le contraste d'une image pour l'ESB une microstructure monophasique de composition chimique homogène provient des différences d'orientation des éléments de microstructure, la différence de contraste entre les deux groupes de variantes de martensite indique la différence dans leurs orientations cristallographiques.

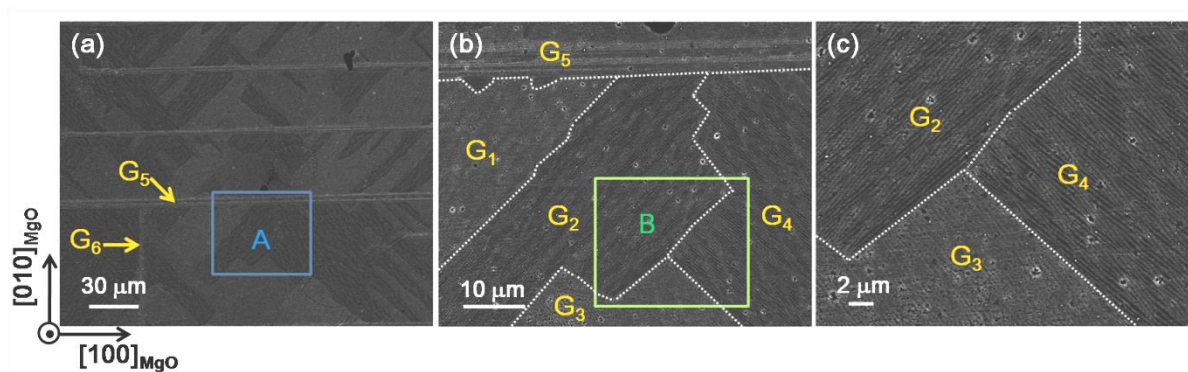


Fig.10 l'image de l'ESB des films minces NiMnGa (a), (b) est le point de vue de l'agrandissement de la zone A et (c) est le point de vue de l'agrandissement de la zone B. Les lignes pointillées sont les limites du groupe de variantes.

Grande échelle d'élaboration de l'orientation d'EPCA a révélé qu'il ya six groupes distincts orientation NM variantes de martensite (G1 - G6), chacun contenant des variantes de martensite NM huit d'orientation. Par conséquent, il ya au total quarante huit variantes de martensite nm dans les présentes films minces NiMnGa. Pour voir les variantes de martensite NM quarante-huit, la complète $(004)_{\text{Tetr}}$ pôle chiffre ont été tracées sur la figure 11, puisque seuls les avions ont un $(00l)_{\text{Tetr}}$ plan équivalent en termes de symétrie quadratique. On voit sur la figure de pôle de la Fig. 11, les $(004)_{\text{Tetr}}$ pôles correspondants sont principalement situés dans la zone centrale et les quatre zones périphériques. Dans la partie centrale il ya seize variantes de martensite NM.

Dans la partie de p ériph érie, chaque quadrant contient huit variantes de martensite NM et le total des Trente deux variantes de martensite NM.

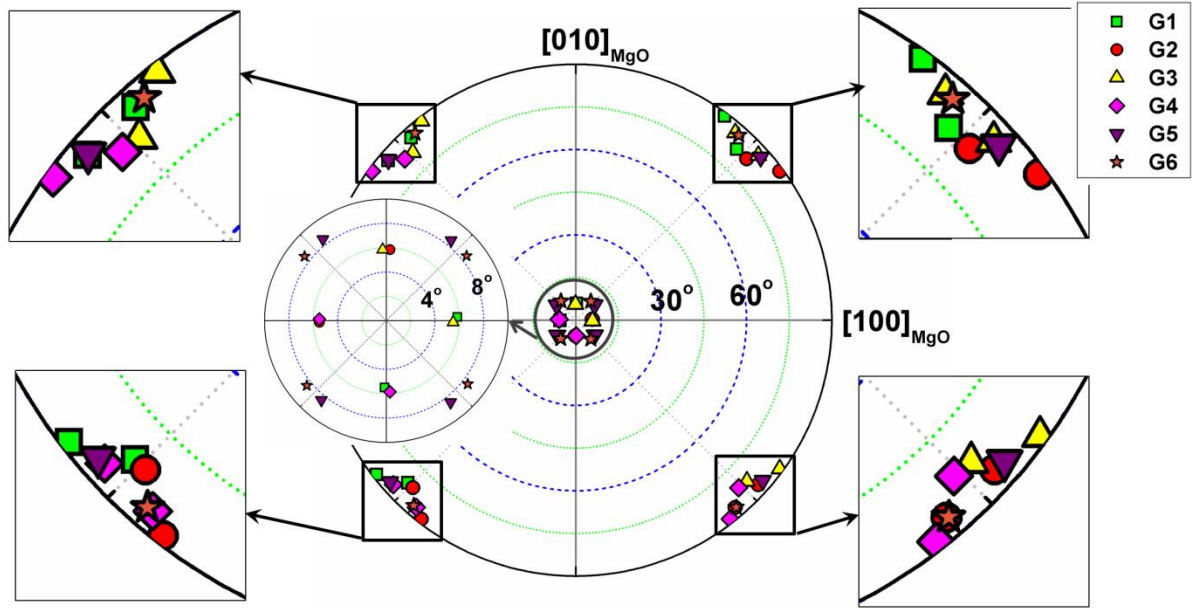


Fig. 11 (004)_{Tetr} p ôle figure de NM martensite de six groupes de variantes d étermin ées par EBSD

Il convient de noter que pour les zones à faible contraste (G5 et G6), chaque groupe de variantes est compos éde quatre variantes de martensite 7M avec $(2\ 0\ 20)_{\text{mono}}$ plan parall èle aux surfaces de substrat, ou quatre grandes variantes NM de martensite avec leur $(220)_{\text{Tetr}}$ plan parall èle aux surfaces de substrat et quatre variantes de martensite NM mineurs avec leur $(004)_{\text{Tetr}}$ plan parall èle aux surfaces des substrats. On peut en conclure que l'on martensite 7M $(2\ 0\ 20)$ variante mono transforme en une martensite de NM $(2\ 2\ 0)_{\text{Tetr}}$ variante et une martensite de NM $(0\ 0\ 4)_{\text{Tetr}}$ variante.



For the high contrast zones (G₁, G₂, G₃, G₄), each variant group is composed of two 7M martensite variants with $(2\ 0\ \overline{20})_{\text{mono}}$ plane parallel to the substrate surface and two 7M martensite variants with $(0\ 4\ 0)_{\text{mono}}$ plane parallel to the substrate surface. The 7M $(2\ 0\ \overline{20})_{\text{mono}}$ variant transforms into one major NM $(0\ 0\ 4)_{\text{Tetr}}$ variant and one minor NM $(2\ 2\ 0)_{\text{Tetr}}$ variant, whereas, the 7M martensite $(0\ 4\ 0)_{\text{mono}}$ variant transforms into two NM $(2\ 2\ 0)_{\text{Tetr}}$ variants. One

is major and the other is minor, as presented in Eq. (5-5) and Eq. (5-6).

Pour les zones de contraste développées (G_1, G_2, G_3, G_4), chaque groupe de variante se compose de deux variantes de martensite 7M avec $(2\ 0\ \bar{2}0)_{\text{mono}}$ plan parallèle à la surface du substrat et deux variantes de martensite 7M avec $(0\ 4\ 0)_{\text{mono}}$ plan parallèlement à la surface du substrat. Le 7M $(2\ 0\ \bar{2}0)_{\text{mono}}$ variante transforme en un NM majeur $(0\ 0\ 4)_{\text{Tetr}}$ variante et un NM mineur $(2\ 2\ 0)_{\text{Tetr}}$ variante, alors que, la martensite 7M $(0\ 4\ 0)_{\text{mono}}$ variante transforme en deux NM $(2\ 2\ 0)_{\text{Tetr}}$ variantes. L'un est majeur et l'autre est mineur, tel que présentés dans l'équation. (2) et Eq. (3).

$$7M\ (2\ 0\ \bar{2}0)_{\text{mono}} \rightarrow \text{major NM } (0\ 0\ 4)_{\text{Tetr}} + \text{minor NM } (2\ 2\ 0)_{\text{Tetr}} \quad (2)$$

$$7M\ (0\ 4\ 0)_{\text{mono}} \rightarrow \text{major NM } (2\ 2\ 0)_{\text{Tetr}} + \text{minor NM } (2\ 2\ 0)_{\text{Tetr}} \quad (3)$$

Le calcul cristallographique montre également que la séquence de transformation martensitique est d'austénite en martensite 7M et ensuite à NM martensite ($A \rightarrow 7M \rightarrow NM$). La présente étude se propose d'offrir un aperçu en profondeur dans les caractéristiques cristallographiques et la transformation martensitique de couches minces épitaxiales NiMnGa.

4. Conclusions

En conclusion, les deux films minces NiMnGa avec colonne et continues microstructures ont été fabriqués avec succès par pulvérisation magnétron à courant continu, à la suite de l'optimisation de paramètres de pulvérisation, tels que la température du substrat, la puissance de pulvérisation cathodique, le substrat, la couche de semence, la composition et l'épaisseur de film.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que trois phases, à savoir austénite, martensite 7M modulée, et NM martensite, co-existent dans le épitaxiale tel que déposé $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ films minces. La phase austénitique a une structure cristalline cubique $L2_1$ (Fm $\bar{3}m$, n°225) avec treillis a_A constante = 0,5773 nm. La phase de martensite 7M a une structure cristalline monoclinique sans commune mesure ($P2_1/m$, n°10) avec treillis constantes $a_{7M} =$

0,4262 nm, $b_{7M} = 0,5442$ nm, $c_{7M} = 4,1997$ nm, et $\beta = 93.7^\circ$. The NM phase de martensite est de structure cristalline tétragonale (I4/mmm, n°139) avec treillis constantes $a_{NM} = 0,3835$ nm et $c_{NM} = 0,6680$ nm.

Par la combinaison de la diffraction des rayons X et EBSD caractérisations d'orientation, il est révélé que les microstructures ainsi déposées est principalement composée de la martensite NM tétragonale à la surface du film et de la martensite 7M monoclinique sous la couche de surface. Pour la martensite NM, il ya deux zones caractéristiques figurant respectivement à faible et élevé par rapport SE contraste de l'image. La martensite de NM dans les zones basses rapport de contraste est constitué de longues plaques droites en cours d'exécution avec leur direction de longueur parallèle aux bords du substrat, tandis que la martensite de NM dans les zones de contraste relativement élevée est constitué de plaques plus courtes et pliées avec la direction de la longueur à peu près 45° à l'encontre les bords du substrat.

Chaque plaque NM est composée de variantes paires majeures et mineures lamellaires (ie $(112)_{Tetr}$ jumeaux composés) ayant une interface cohérente interlamellaire. Il existe au total huit variantes d'orientation dans un groupe de variantes. En effet, dans les zones basses rapport de contraste, des interfaces inter-plaques longues et droites entre les plaques de NM adjacents résultent de la configuration de la contre-pièce $(112)_{Tetr}$ de jumeaux composés qui ont la même combinaison d'orientation et sont répartis symétriquement par rapport à la plaque forme l'interface macroscopique. Comme il n'y a pas marginaux de hauteur microscopiques à travers des interfaces de plaque dans la direction normale du film, les contrastes relatifs des plaques de NM adjacents ne sont pas distinctes dans l'image SE. Toutefois, dans les zones de contraste relativement élevées, réparties de façon asymétrique le jumeaux $(112)_{Tetr}$ de composés dans des plaques de NM adjacents conduit à la modification de l'interface entre la plaque d'orientation. Les marginaux de hauteur prononcées à travers des interfaces inter-plaques dans le film direction normale donnent lieu à des reliefs de surface, contraste relatif donc élevé entre les plaques adjacents.

Les microstructures en forme de plaque de la martensite 7M sont composées de deux types distincts de groupes de plaques aussi. Chaque plaque de martensite 7M contient une variante d'orientation. Il existe quatre variantes d'orientation dans un groupe de plaques. Les interfaces

inter-plaques sont soit des interfaces doubles de type I ou de type II. Les paires de jumeaux de type I apparaissent avec une fréquence beaucoup plus élevée, par rapport aux paires de jumeaux de type II. La contrainte rigide du substrat représente cette préférence. En raison du fait que la formation de type I paire jumelle peut annuler la déformation de cisaillement dans le film sens normal à l'échelle macroscopique (ce cisaillement tend à "peler" la pellicule de substrat) et nécessite un effort bien moindre.

Dans les zones de contraste relativement élevées, il existe une interface orientation de trace de jumeaux de type I, mais deux orientations Interface de traces pour les jumeaux de type II sur la surface du film. Contrairement aux zones basses rapport de contraste, les paires de jumeaux de type II sont plus fréquentes que les paires de jumeaux de type I, en raison de la contrainte du substrat rigide. La formation de deux jumeaux de type II permet l'annulation de la déformation de cisaillement dans le film direction normale à l'échelle macroscopique. Grand par rapport différences de hauteur entre les variantes adjacentes représentent le contraste relativement élevé Cristallographique calcul indique que la séquence de transformation martensitique est d'austénite en martensite 7M et ensuite à NM martensite ($A \rightarrow 7M \rightarrow NM$). La présente étude se propose d'offrir un aperçu en profondeur dans les caractéristiques cristallographiques et la transformation martensitique de couches minces épitaxiales NiMnGa.

Bibliographie

- [1] A. Sozinov, N. Lanska, A. Soroka, W. Zou, 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite, *Appl. Phys. Lett.*, 102 (2013) p. 021902-021905.
- [2] A. Backen, S.R. Yeduru, A. Diestel, L. Schultz, M. Kohl, S. Fähler, Epitaxial Ni-Mn-Ga Films for Magnetic Shape Memory Alloy Microactuators, *Adv. Eng. Mater.*, 14 (2012) p. 696-709.
- [3] F. Khelifaoui, M. Kohl, J. Buschbeck, O. Heczko, S. Fähler, L. Schultz, A fabrication technology for epitaxial Ni-Mn-Ga microactuators, *The European Physical Journal Special Topics*, 158 (2008) p. 167-172.
- [4] A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko, Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) p. 1746-1748.
- [5] S.J. Murray, M. Marioni, S.M. Allen, R.C. O'Handley, T.A. Lograsso, 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni--Mn--Ga, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) p. 886-888.
- [6] K. Adachi, J. Perkins, C.M. Wayman, The crystallography and boundary structure of

- interplate-group combinations of 18R martensite variants in Cu-Zn-Al shape memory alloys, *Acta Metallurgica*, 36 (1988) p. 1343-1364.
- [7] P. Ranzieri, S. Fabbri, L. Nasi, L. Righi, F. Casoli, V.A. Chernenko, E. Villa, F. Albertini, Epitaxial Ni-Mn-Ga/MgO(100) thin films ranging in thickness from 10 to 100nm, *Acta Mater.*, 61 (2013) p. 263-272.
- [8] S.R. Yeduru, A. Backen, C. Kübel, D. Wang, T. Scherer, S. Fähler, L. Schultz, M. Kohl, Microstructure of free-standing epitaxial Ni-Mn-Ga films before and after variant reorientation, *Scr. Mater.*, 66 (2012) p. 566-569.
- [9] J. Buschbeck, R. Niemann, O. Heczko, M. Thomas, L. Schultz, S. Fähler, In situ studies of the martensitic transformation in epitaxial Ni-Mn-Ga films, *Acta Mater.*, 57 (2009) p. 2516-2526.
- [10] M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, U.K. Rößler, J. McCord, N. Scheerbaum, L. Schultz, S. Fähler, Magnetically induced reorientation of martensite variants in constrained epitaxial Ni-Mn-Ga films grown on MgO(001), *New J. Phys.*, 10 (2008) p. 023040-023041-023021.
- [11] T. Eichhorn, G. Jakob, Structural and magnetic properties of epitaxial Ni₂MnGa thin films, *Materials Science Forum*, 635 (2010) p. 155-160.
- [12] M. Kallmayer, P. Porsch, T. Eichhorn, H. Schneider, C.A. Jenkins, G. Jakob, H.J. Elmers, Compositional dependence of element-specific magnetic moments in Ni₂MnGa films, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 42 (2009) p.
- [13] A. Hakola, O. Heczko, A. Jaakkola, T. Kajava, K. Ullakko, Ni-Mn-Ga films on Si, GaAs and Ni-Mn-Ga single crystals by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 238 (2004) p. 155-158.
- [14] J.W. Dong, L.C. Chen, J.Q. Xie, T.A.R. Müller, D.M. Carr, C.J. Palmstrøm, S. McKernan, Q. Pan, R.D. James, Epitaxial growth of ferromagnetic Ni₂MnGa on GaAs(001) using NiGa interlayers, *J. Appl. Phys.*, 88 (2000) p. 7357-7359.
- [15] F.J. Castano, B. Nelson-Cheeseman, R.C. O'Handley, C.A. Ross, C. Redondo, F. Castano, Structure and thermomagnetic properties of polycrystalline Ni-Mn-Ga thin films, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) p. 8492-8494.
- [16] S.R. Yeduru, A. Backen, S. Fähler, L. Schultz, M. Kohl, Transformation behaviour of freestanding epitaxial Ni-Mn-Ga films, *J. Alloy. Compd.*, (2012) p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.1002.1151>.
- [17] N. Jetta, N. Ozdemir, S. Rios, D. Bufford, I. Karaman, X. Zhang, Phase transformations in sputtered Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy thin films, *Thin Solid Films*, 520 (2012) p. 3433-3439.
- [18] J. Tillier, D. Bourgault, P. Odier, L. Ortega, S. Pairis, O. Fruchart, N. Caillault, L. Carbone, Tuning macro-twinned domain sizes and the b-variants content of the adaptive 14-modulated martensite in epitaxial Ni-Mn-Ga films by co-sputtering, *Acta Mater.*, 59 (2011) p. 75-81.
- [19] S. Kaufmann, R. Niemann, T. Thersleff, U.K. Rößler, O. Heczko, J. Buschbeck, B. Holzapfel, L. Schultz, S. Fähler, Modulated martensite: why it forms and why it deforms easily, *New J. Phys.*, 13 (2011) p. 053029-053021-053025.
- [20] J. Tillier, D. Bourgault, S. Pairis, L. Ortega, N. Caillault, L. Carbone, Martensite structures and twinning in substrate-constrained epitaxial Ni-Mn-Ga films deposited by a magnetron

- co-sputtering process, *Physics Procedia*, 10 (2010) p. 168-173.
- [21] A.M. Jakob, M. Müller, B. Rauschenbach, S.G. Mayr, Nanoscale mechanical surface properties of single crystalline martensitic Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloys, *New J. Phys.*, 14 (2012) p. 033029-033021-033017.
- [22] Y. Luo, P. Leicht, A. Laptev, M. Fonin, U. Rüdiger, M. Laufenberg, K. Samwer, Effects of film thickness and composition on the structure and martensitic transition of epitaxial off-stoichiometric Ni–Mn–Ga magnetic shape memory films, *New J. Phys.*, 13 (2011) p. 013042.
- [23] P. Leicht, A. Laptev, M. Fonin, Y. Luo, K. Samwer, Microstructure and atomic configuration of the (001)-oriented surface of epitaxial Ni–Mn–Ga thin films, *New J. Phys.*, 13 (2011) p. 033021-033021-033015.
- [24] S. Kauffmann-Weiss, M.E. Gruner, A. Backen, L. Schultz, P. Entel, S. Fähler, Magnetic Nanostructures by Adaptive Twinning in Strained Epitaxial Films, *Phys. Rev. Lett.*, 107 (2011) p. 206105.
- [25] T. Eichhorn, R. Hausmanns, G. Jakob, Microstructure of freestanding single-crystalline Ni₂MnGa thin films, *Acta Mater.*, 59 (2011) p. 5067-5703.
- [26] Y. Ge, O. Heczko, S.P. Hannula, S. Fähler, Probing structure and microstructure of epitaxial Ni–Mn–Ga films by reciprocal space mapping and pole figure measurements, *Acta Mater.*, 58 (2010) p. 6665-6671.
- [27] A. Backen, S.R. Yeduru, M. Kohl, S. Baunack, A. Diestel, B. Holzapfel, L. Schultz, S. Fähler, Comparing properties of substrate-constrained and freestanding epitaxial Ni–Mn–Ga films, *Acta Mater.*, 58 (2010) p. 3415-3421.
- [28] M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, Y.W. Lai, J. McCord, S. Kaufmann, L. Schultz, S. Fähler, Stray-Field-Induced Actuation of Free-Standing Magnetic Shape-Memory Films, *Adv. Mater.*, 21 (2009) p. 3708-3711.
- [29] S. Kaufmann, U.K. Rößler, O. Heczko, M. Wuttig, J. Buschbeck, L. Schultz, S. Fähler, Adaptive Modulations of Martensites, *Phys. Rev. Lett.*, 104 (2010) p. 145702-145701-145704.