HAL
open science

Synthese de couches minces resistives par pulverisation cathodique magnetron pour l'elaboration de resistances etalons calculables en courant alternatif

Alexandre Morilhat

To cite this version:

Alexandre Morilhat. Synthese de couches minces resistives par pulverisation cathodique magnetron pour l'elaboration de resistances etalons calculables en courant alternatif. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2011. Français. NNT : 2011BELF0154 . tel-00607044

HAL Id: tel-00607044

https://theses.hal.science/tel-00607044v1

Submitted on 7 Jul 2011

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

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

N° d'ordre : 154 Année 2011

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBELIARD

ECOLE DOCTORALE : SCIENCES POUR L'INGENIEUR ET MICROTECHNIQUES

Spécialité : Sciences pour l'ingénieur

par

Alexandre MORILHAT

SYNTHESE DE COUCHES MINCES RESISTIVES PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON POUR L'ELABORATION DE RESISTANCES ETALONS CALCULABLES EN COURANT ALTERNATIF

Soutenance prévue le 11 Janvier 2011 devant le jury composé de :

M. Thierry CZERWIEC	Rapporteur
M. Pierre-Yves JOUAN	Rapporteur
M. Alexandre SATRAPINSKI	Examinateur
M. Alain BILLARD	Directeur de thèse
M. Alexandre BOUNOUH	Co-encadrant
M. Frédéric LAPOSTOLLE	Co-encadrant

Remerciements

Le présent mémoire a été réalisé dans le cadre d'une bourse CIFRE suite à une collaboration entre le Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE) et le Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) de l'Université Technologique de Belfort-Montbéliard (UTBM).

Cette étude a été effectuée sous la direction de Monsieur Alain Billard, Professeur des Universités à l'UTBM et responsable scientifique des dépôts en phase vapeur au LERMPS, que je tiens à remercier pour m'avoir guidé tout au long de ces années. Je lui suis reconnaissant pour son dévouement ainsi que ses conseils avisés et constructifs dans l'orientation et l'élaboration de ce travail de recherche.

Je tiens à remercier spécialement Monsieur Alexandre Bounouh, Docteur et Manager de projet en micro et nano-systèmes à la Direction de la Métrologie Scientifique et Industrielle (DMSI) du LNE, et co-encadrant de cette étude. Je lui exprime ma plus sincère et profonde gratitude pour l'attention, la patience et la disponibilité sans limite dont il a fait preuve à mon égard. Il est clair que son soutien et ses encouragements répétés m'ont permis d'avancer avec plus de sérénité et d'assurance et m'ont conduit, sans aucun doute, à l'aboutissement de ce manuscrit. Et même si ces quelques lignes sont insuffisantes pour exprimer toute ma reconnaissance, j'ajouterai finalement que je resterai profondément honoré d'avoir pu travailler sous sa tutelle. J'en profite au passage pour remercier les membres de l'équipe de recherche au LNE, et plus particulièrement Messieurs François Ziadé et Dominique Leprat pour m'avoir épaulé et assisté dans l'élaboration de nombreux dispositifs expérimentaux. Vous m'avez offert un gain de temps précieux dans la conduite de mes investigations. Je n'oublie pas non plus Monsieur François Piquemal, responsable de la division Métrologie Electrique Fondamentale au LNE et Monsieur Djamel Hallal, Chercheurs Ingénieurs au LNE pour m'avoir accueilli si chaleureusement au sein du laboratoire.

De plus, je suis particulièrement honoré de la présence de Monsieur Alexandre Satrapinsky, Docteur et représentant du Mittatekniikan Keskus (MIKES), Laboratoire de Métrologie et d'accréditation en Finlande, en tant que membre et président de ce jury et qui a accepté de faire ce long trajet pour assister à ma présentation orale.

Merci à Messieurs Pierre-Yves Jouan, Professeur des Universités à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de l'Université de Nantes et Thierry Czerwiec, Professeur des Universités à l'Institut Jean Lamour (Institut National Polytechnique de Lorraine) pour avoir accepté de faire parti de mon jury et pour leur suggestion en tant que rapporteur afin d'améliorer la qualité de mon travail.

Aussi, mes remerciements se tournent auprès de Monsieur Frédéric Lapostolle, Maître de Conférences à l'UTBM et co-encadrant de cette thèse, qui a su me guider tout en m'octroyant une certaine liberté dans mes recherches pour parfaire mon autonomie et me laisser m'imprégner au maximum de cette enrichissante expérience.

J'adresse un clin d'œil particulier à toute l'équipe de recherche du LERMPS à Montbéliard et plus spécialement à Monsieur Pascal Briois, Monsieur Khalid Neffaa, Monsieur Christian Petitot, Madame Sophie Lamy, Madame Odile Ribet, Monsieur Olivier Rapaud, Monsieur Eric Monsifrot et Monsieur Frédéric Pendrak ainsi que l'ensemble du personnel administratif

dont Madame Geneviève Riboldi, Madame Danielle Bertrand, et Madame Farida Baadache-Sadouni. En effet, chacune de ces personnes ont contribué à leur manière au bon déroulement des différentes tâches qui m'incombaient et se sont révélés être bien plus que de simples collègues de travail.

Merci aussi à la Communauté d'Agglomération du Pays de Montbéliard de permettre à ce type de projet de voir le jour.

Un salut amical a tous les thésards, post-docs, stagiaires et autres personnes rencontrés durant ces années avec qui les débats culturels et religieux n'auront cessé d'animer les repas et autres pauses café !

D'une façon générale, que toutes les personnes qui ont croisé mon chemin durant ces années trouvent ici mes remerciements les plus sincères.

D'un point de vue personnel, je voudrais saluer ici Fufu, Renard, Gaz, Polo et bien d'autres encore (désolé mais c'est un travail synthétique… !), véritables soutiens moraux et, n'ayons pas peur des mots, garde-fous depuis de nombreuses années dans les moments fastes comme lors de périodes plus délicates.

Enfin, je n'aurai jamais assez de superlatifs pour exprimer la fierté de les avoir auprès de moi depuis tant d'années mais il est certain que mes pensées les plus chères et affectueuses se tournent vers l'ensemble des membres de ma famille. Maman, Papa, Delphine, Seb et Auré, l'occasion d'exprimer le fond de ma pensée se présente, alors sachez que je vous aime profondément et que je n'y serais jamais arrivé sans vous. Vous avez été, êtes et resterez de loin les piliers de mon accomplissement professionnel et personnel.

Table des matières

Introduction générale……...……...6

Chapitre 1 : Généralités et contexte de l'étude 8

I. Les grandeurs électriques dans le Système International d'unités 8
I.1. Le Système International d'unités (SI) 8
1.1. Historique et évolution du SI 8
1.2. Mesures, grandeurs et unités 10
1.3. Définition, réalisation et conservation d'une unité 10
I.2. Les unités électriques du SI 10
2.1. L'ampère 10
2.2. Le farad 11
2.3. L'ohm et la constante de von Klitzing 13
I.3 La chaîne de détermination de la constante de von Klitzing 14
3.1. Principe 14
3.2. Mesures en courant alternatif 15
3.3. Mesures en courant continu 16
3.4. Incertitudes de la détermination de R_K 16

II. Les résistances calculables 18
II.1. Etalons à fil résistif 18
1.1. Résistances calculables de type Haddad 18
1.2. Résistances multifilaires 19
II.2. Résistance à couche mince 20
2.1. Description 20
2.2. Modélisation 22
2.2.1. Calcul analytique 23
2.2.1.1. Capacité distribuée 23
2.2.1.2. Capacité interne 24
2.2.1.3. Inductance équivalente 24
2.2.1.4. Effets de peau et courants de Foucault 25
2.2.1.5. Autres effets 25
2.2.2. Calculs numériques 26
2.2.3. Résultats et comparaisons des calculs analytiques et numériques 27
2.3. Premières réalisations et mesures de caractérisation 29
2.3.1. Stabilité 29
2.3.2. Mesures en fréquence 31
2.3.2.1. Pont de mesure d'impédance 32
2.3.2.2. Résultats des comparaisons 32

III. Objectifs de l'étude 33
III.1. Application aux basses fréquences 33
1.1. Voies d'exploration envisagées 33
1.2. Caractéristiques des résistances 33
III.2. Applications aux fréquences intermédiaires 34
2.1. Contexte et enjeux 34
2.2. Caractéristiques des résistances requises 35

Chapitre 2 : Techniques expérimentales 36

I. Elaboration des couches minces 36
I.1. Résistivité des matériaux en couches minces 37
1.1. Influence de l'état structural 37
1.2. Influence des impuretés/défauts 39
I.2. Pulvérisation cathodique magnétron 39
2.1. Principe de fonctionnement 40
2.2. Eléments du bâti de pulvérisation 41
2.2.1. Le réacteur et les accessoires de contrôle 41
2.2.2. Magnétron, cible et générateurs associés 42
2.3. Pulvérisation réactive 44
2.4. Croissance des films et paramètres de dépôt 45
I.3. Synthèse des films minces 46
3.1. Enceintes de dépôt 46
3.1.1. Enceinte Alcatel SCM 650 46
3.1.2. Enceinte Alcatel SCM 450 47

II. Techniques de caractérisation 49
II.1. Mesure des épaisseurs de couches 49
II.2. Moyens de caractérisations structurales 52
2.1. Microscopie MEB et analyses EDS 52
2.2. Spectroscopie Auger 53
2.3. Diffraction X 53
2.4. Microscopie en transmission 54

III. Bancs de mesures électriques 55
III.1. Mesure de la résistance 55
1.1. Définition 55
1.2. Influence de la température 56
III.2. Banc de mesure 57
III.3. Automatisation du banc de mesure 59

Chapitre 3 : Elaboration et caractérisation structurale des films minces 63

I. Caractérisations des bâtonnets résistifs « Geka » 63
I.1. Morphologie et état de surface 63
1.1. Bâtonnets céramiques revêtus 63
1.2. Le substrat céramique 65
I.2. Composition et répartition des éléments chimiques 66
2.1. Le substrat céramique 66
2.2. Le revêtement métallique 67
I.3. L'épaisseur des films minces 69
I.4. Bilan 70

II. Elaboration des films par pulvérisation cathodique 71
II.1. Préparation des échantillons 71
II.2. Couches fabriquées 71
2.1. Nature des cibles 72
2.2. Nature du substrat 74
2.3. Nature de la couverture 74
2.4. Protocole expérimental 75

III. Caractérisation des films élaborés par pulvérisation cathodique 76
III.1. Substrats 76
III.2. Films épais 78
2.1. Epaisseur des films déposés 78
2.2. Etat de surface et topographie des bâtonnets revêtus 79

2.3. Composition chimique 80
2.4. Analyse structurale 80
III.3. Films avec des épaisseurs intermédiaires 81
3.1. Epaisseur des films déposés 81
3.2. Etat de surface et topographie des bâtonnets revêtus 82
3.3. Composition chimique 83
3.4. Analyse structurale 84
III.4. Films ultraminces 84
4.1. Etat de surface 84
4.2. Epaisseur et homogénéité 86
4.3. Composition chimique 89
4.4. Analyse microstructurale 90
III.5. Bilan des caractérisations 91

Chapitre 4 : Mesures et caractérisations électriques 93

I. Résistances et résistivités des films élaborés 93
I.1. Résistances des films minces 93
1.1. Tendance générale 93
1.2. Valeurs en fonction du matériau déposé 95
1.3. Valeurs en fonction de la composition chimique des dépôts et de la nature du substrat 95
1.4. Valeurs en fonction des conditions de dépôt 96
1.4.1. Vide limite 97
1.4.2. Vitesse de dépôt 98
I.2. Evolution de la résistivité 99
2.1. Influence du matériau 99
2.2. Influence du vide limite 100

II. Etude de la stabilité de la résistance électrique des couches minces 101
II.1. Détermination de la dérive relative et des coefficients thermiques 101
1.1. La dérive relative 102
1.2. Les coefficients de température 104
II.3. Dérive en fonction de la composition chimique et du substrat 106
II.4. Suivi des valeurs de la dérive dans le temps 106
4.1. Mesures sur du court terme 106
4.2. Suivi et mesures sur du long terme 107
II.5. Effets de traitements spécifiques sur la stabilité des résistances 109
5.1. Les traitements thermiques 109
5.2. Effet de l'humidité 111
5.3. Couverture des films 113
5.3.1. Résine époxy 113
5.3.2. Couverture alumine 114
5.4. Association de traitements 115

III. Application aux fréquences intermédiaires 117
III.1. Présentation de la méthode de mesure 117
III.2. Capacités étalons commerciales 119
III.3. Résistances couches minces 120

Conclusion générale 124

Références bibliographiques 127

Introduction Générale

Le développement considérable des nanotechnologies et nanostructures a permis de mettre en évidence un certain nombre de phénomènes physiques liés à des effets quantiques de taille, de confinement, de surface et d'interface dans les matériaux qui sont à l'origine d'un bouleversement considérable dans l'approche de la métrologie, science de la mesure, et notamment dans le domaine électrique à travers l'effet Hall quantique et l'effet Josephson. Les constantes fondamentales de von Klitzing R_K et de Josephson K_J issues respectivement de ces deux phénomènes s'expriment en fonction de la constante de Planck h et de la charge de l'électron e. Cette représentation est clairement établie du point de vue théorique, même s'il n'existe encore aucune théorie globale qui prenne en compte les différents aspects dans chacun de ces deux effets. De plus, des expériences ont montré un niveau très élevé de reproductibilité des mesures ainsi que l'universalité de ces phénomènes, indépendantes vis-à-vis du matériau et des conditions expérimentales et mettant l'accent sur le caractère immuable de ces représentations dans le temps et dans l'espace. Cependant, l'utilisation de ces constantes fondamentales pour représenter les unités électriques se heurte à une question elle-même fondamentale : quel est le niveau de cohérence entre les valeurs des constantes phénoménologiques R_K et K_J et leur représentation théorique $R_K = h/e^2$ (celle-ci est liée à la constante de structure fine α à travers la relation $h/e^2 = \mu_0 c/2\alpha$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide et μ_0 la perméabilité magnétique du vide) et $K_J = 2e/h$?

C'est le point de départ de ce travail de thèse qui intègre complètement cette problématique puisque l'un des objectifs poursuivis est le développement de résistances calculables étalons qui serviront pour la détermination de R_K avec une très faible incertitude. Ce travail coïncide avec un contexte international marqué par une forte volonté de redéfinir le système international d'unités (SI), basé sur les constantes fondamentales. Il s'agira de redéfinir le kilogramme en fixant la constante de Planck, l'ampère en fixant la charge d'électron et le Kelvin en fixant la constante de Boltzmann. Dans ce cadre, les incertitudes appropriées pour valider l'égalité $R_K = h/e^2$ sont inférieures à 10^{-8}, alors que la contribution française à cette détermination de R_K n'est aujourd'hui que de 5.10^{-8} (étalon calculable de capacité de Thompson-Lampard et chaîne de mesure associée), largement insuffisante pour être prise en compte pour cette redéfinition du SI au niveau international alors que la France est l'un des trois pays au monde à détenir un étalon de Thompson-Lampard.

La détermination de la constante de von Klitzing R_K et donc celle de structure fine α est effectuée à partir d'une réalisation directe de l'unité de résistance dans le SI. L'expérience consiste à relier la valeur d'une résistance étalon en courant continu (résistance d'une barre de Hall) à la valeur de l'étalon calculable de capacité de Thompson-Lampard. Dans cette détermination, des résistances sont directement comparées à des capacités dans un pont de quadrature à des fréquences données, puis ces valeurs sont extrapolées à la fréquence nulle. Cette dernière opération requiert donc la connaissance du comportement en fréquence de ces résistances qui est déterminé par ailleurs par comparaison à une résistance étalon en courant alternatif de type « Haddad » (résistance calculable à fil résistif dont les caractéristiques, module et phase, en fonction de la fréquence sont calculables). Cet étalonnage contribue significativement dans l'incertitude totale de la chaîne de détermination de R_K et doit être impérativement réduit.

Pour cela, le LNE a développé un nouvel étalon de résistance en alternatif basé sur le dépôt d'un film métallique ultramince. L'élément principal de cette conception est un petit bâtonnet

cylindrique de céramique recouvert d'un film de NiCr dont l'épaisseur est de quelques nanomètres. Une première expérience a été réalisée avec des bâtonnets résistifs du commerce qui ont permis de montrer qu'il était extrêmement important de maîtriser les dépôts de couches minces sur des substrats cylindriques pour obtenir une bonne homogénéité des épaisseurs et une structure cristallisée des films minces pour de meilleures propriétés électriques capables de donner de fortes valeurs de résistance ayant une grande stabilité et des coefficients thermiques assez faibles. C'est l'objectif premier de ce travail de thèse.

L'étude et la caractérisation de films minces résistifs pour réaliser des étalons de résistance en courant alternatif avait également pour objectif de pallier un manque de traçabilité des étalons d'impédance dans le domaine des fréquences intermédiaires, c'est à dire, entre 100 kHz et 100 MHz. Ce deuxième volet du travail de thèse visait à développer des étalons d'impédance calculables grâce à l'utilisation de films nanométriques alliée à une structure dite coaxiale de ce composant. L'intérêt de ces étalons réside dans la variation très faible du module de la résistance en fonction de la fréquence qui est inférieure à quelque 10^{-8} du continu jusqu'à 100 kHz. Ces performances permettent d'envisager d'étendre les possibilités de mesures d'impédance au domaine des fréquences intermédiaires et d'assurer la traçabilité aux unités du Système International des instruments basés sur la définition quatre paire de borne, RLCmètres, analyseurs de réseau vectoriel (VNA), avec des incertitudes nettement améliorées et ce jusqu'à 100 MHz. La disponibilité à ces fréquences d'étalons d'impédance avec une meilleure traçabilité et des méthodes de mesure performantes permettra l'amélioration des mesures de la conductivité électrolytique dont les applications touchent les secteurs des analyses électrochimiques, du biomédical et celui de la santé. Un autre secteur d'application est la technique générale de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS : electrochemical impedance spectroscopy) qui est notamment utilisée avec succès pour déterminer le taux de corrosion de métaux, pour évaluer l'efficacité des films de protection (par exemple les polymères organiques sur des métaux), pour étudier la cinétique et les mécanismes électrochimiques dans les systèmes biomédicaux et biologiques et pour le stockage de l'énergie où elle est employée pour le développement des batteries et la pile à combustible. Par ailleurs, comme les mesures d'impédance en RF sont étroitement liées à la détermination des propriétés diélectriques, ceci contribuera à l'amélioration des mesures des pertes diélectriques, que ce soit dans les isolants liquides ou solides. Enfin, des améliorations des mesures de puissance aux fréquences RF sont également attendues puisque celles-ci dépendent de la connaissance de l'impédance.

Les différents contextes et enjeux présentés ici situent clairement les orientations de ce travail de thèse qui sont détaillées dans le premier chapitre de ce manuscrit. Dans le deuxième chapitre, on s'attache à décrire les différentes techniques expérimentales, d'abord la méthode de fabrication des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron et ensuite les techniques de caractérisations structurales et électriques. Les différents échantillons fabriqués et les résultats des caractérisations structurales et cristallographiques feront l'objet du troisième chapitre. Enfin, le dernier chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus sur les mesures et caractérisations électriques de nos échantillons, ce qui permet de faire un bilan complet de ce travail de thèse et d'envisager des perspectives pour la suite.

Chapitre 1 : Généralités et contexte de l'étude

Dans ce premier chapitre, après une introduction sur le Système International d'unités (SI) dans lequel la filiation des grandeurs électriques sera précisée et notamment la chaîne de raccordement de l'unité de résistance à travers l'étalon calculable de Thompson-Lampard, nous présenterons l'état de l'art des étalons de résistance en courant alternatif. Le contexte de l'étude sera ensuite détaillé et les objectifs clairement définis.

I. Les grandeurs électriques dans le Système International d'unités

Autrefois, les grandeurs étaient évaluées en comparaison avec des références humaines comme le pied ou le pouce pour les longueurs par exemple, et chaque pays possédait ses unités de mesure, ce qui compliquait les transactions commerciales et la diffusion des connaissances. Il semblait donc nécessaire de concevoir un système de référence basé sur des objets ayant des valeurs universelles, c'est-à-dire accessibles et reconnues par tous pour des échanges internationaux sans ambiguïté. D'autant qu'au cours des deux derniers siècles, le développement des réseaux et la multiplication des rapports industriels et commerciaux entre les pays se sont largement accrus. Ainsi, des mesures fiables et comparables pour l'harmonisation et le contrôle des besoins de la société sont devenues impératives et c'est principalement ce dont a été chargé le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) [1]. Créé en 1875, il a été confié au BIPM la mission d'assurer l'établissement du système métrique dans le monde entier par la construction et la conservation d'étalons, éléments matériels ou phénomènes physiques représentatifs de la définition d'une unité. Pour limiter les erreurs et minimiser les fraudes occasionnées par une mauvaise définition et/ou la réalisation des étalons, le BIPM et les Instituts Nationaux de Métrologie à travers le monde se sont vus dans l'obligation de perfectionner les procédés de mesure afin de favoriser les progrès de la métrologie dans ses multiples champs d'application. Ainsi, ces organismes se sont progressivement orientés vers l'étude des problèmes métrologiques et des constantes physiques [2] qui conditionnent l'exactitude des mesures. Nombre de domaines étaient concernés et émergeaient constamment au fur et à mesure des développements industriels, poussant les acteurs de la métrologie à mettre en place un nouveau système permettant de rapporter toutes les unités de mesure à un petit nombre d'étalons fondamentaux : c'est l'apparition du Système International d'unités ou SI.

I.1. Le Système International d'unités (SI)

1.1. Historique et évolution du SI

C'est la création du Système métrique lors de la révolution française et le dépôt, le 22 juin 1799 des deux étalons en platine représentant le mètre et le kilogramme, aux archives de la république française à Paris qui marquent probablement le départ de l'édification du système international d'unités (SI). Le système métrique associé à la seconde, définie en astronomie, constitua un système cohérent d'unités avec l'introduction en 1874 du système CGS (centimètre, gramme, seconde) et le passage en 1889 au système MKS (mètre, kilogramme, seconde). En parallèle, les grandeurs électriques telles que l'ohm pour la résistance électrique, le volt pour la force électromotrice et l'ampère pour l'intensité de courant électrique furent introduites dans les années 1880 par la British Association for the Advancement of Science (BAAS, aujourd'hui BA) et le Congrès International d'Electricité (CIE, aujourd'hui CEI, Commission Electrotechnique Internationale), dans le cadre d'un système mutuellement cohérent d'unités pratiques permettant de compléter le système CGS pour le domaine de

l'électricité-magnétisme. En 1901, l'idée de combiner les unités mécaniques du système MKS au système pratique d'unités électriques en un unique système cohérent conduisit le Comité Consultatif d'Electricité (CCE, aujourd'hui CCEM) à proposer l'ajout de l'ampère, unité de nature électrique aux trois unités de nature mécanique. Cet ajout fut approuvé par le comité international en 1946 et par la 10ème Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM) en 1954.

Depuis, le SI est en constante évolution. Tenant compte des besoins des utilisateurs, il repose aujourd'hui sur sept unités de base considérées par convention comme indépendantes du point de vue dimensionnel : le mètre, le kilogramme, la seconde, l'ampère, le kelvin, la mole et la candela [3]. La création de ce système a permis de rapporter toutes les unités de mesure à un petit nombre d'étalons fondamentaux, et de consacrer tous les soins nécessaires à améliorer sans cesse leur définition. De cette façon, de nombreuses découvertes associées à de nouveaux phénomènes physiques sont apparues et ont initié des changements importants en métrologie, et particulièrement pour la métrologie fondamentale avec l'apparition de certains effets quantiques tels que l'effet Hall quantique et l'effet Josephson [4]. La compréhension et la mise en œuvre de ces effets ont permis des représentations universelles et reproductibles du volt et de l'ohm avec des incertitudes relatives respectivement de quelque 10^{-10} pour l'effet Josephson et inférieures à 10^{-9} pour l'effet Hall quantique. Les valeurs quantifiées de ces étalons sont uniquement reliées aux constantes fondamentales e, la charge de l'électron et h, la constante de Planck, par l'intermédiaire des constantes phénoménologiques K_J et R_K théoriquement égales à $2e/h$ et h/e^2. Toutefois, même si les phénomènes sont très reproductibles, les constantes qui leur sont liées ne sont pas connues et déterminées avec des incertitudes suffisantes. Ces constantes phénoménologiques ne sont utilisées aujourd'hui que pour maintenir les étalons de résistance et de tension grâce à la très haute reproductibilité des phénomènes quantiques mais ne constituent pas une base de définition de ces unités dans le SI malgré les relations théoriques qui les relient à la constante de Planck et la charge de l'électron [5]. De ce fait, un certain nombre d'expériences concourent à établir expérimentalement et à un très haut niveau de précision les relations théoriques $R_K = h/e^2$ et $K_J = 2e/h$. Le Comité International des Poids et Mesures (CIPM) et certains Comités Consultatifs du CIPM (CC) encouragent fortement les laboratoires nationaux de métrologie à orienter leurs efforts vers une amélioration de l'incertitude de la valeur de ces constantes fondamentales et à mettre en place des expériences de réalisation des unités, en particulier pour les unités relatives à la masse, l'électricité, la température et la quantité de matière.

Le LNE et le réseau de la métrologie française ont donc un rôle important à jouer pour une nouvelle définition du SI en mettant en œuvre différentes expérimentations. Au niveau des unités électriques, on peut citer :

- l'expérience du triangle métrologique qui s'attache à vérifier la cohérence des constantes impliquées dans ces phénomènes quantiques par la vérification de la loi d'ohm au niveau des étalons quantiques de tension (effet Josephson), de courant (effet mono-électronique) et de résistance (effet Hall quantique). C'est également une des voies possibles pour la redéfinition de l'ampère par le biais de la charge élémentaire e [4],
- l'expérience de la balance du watt qui donne d'une part un estimateur de h, mais aussi une nouvelle définition du kilogramme [5,6],
- le condensateur calculable de Thompson-Lampard qui permet d'accéder directement à R_K par l'intermédiaire des unités de longueur et de temps. C'est aussi un autre moyen permettant d'établir un lien entre les unités électriques et la constante de structure fine α (constante fondamentale reliée à R_K à travers la relation $h/e^2 = \mu_0.c / 2\alpha$, où c est la vitesse de la lumière et μ_0, la perméabilité du vide).

Ainsi, en permettant la dématérialisation des étalons primaires des grandeurs électriques et leur reproduction avec d'excellents niveaux d'incertitude, les effets Josephson, Hall quantique et tunnel monoélectronique ont un apport déterminant. Cela exige naturellement une bonne compréhension des effets quantiques mis en jeu ainsi que des techniques expérimentales très performantes, pour les mettre en œuvre dans les conditions où les comportements observés correspondent le mieux aux prédictions théoriques d'une part, et pour les exploiter avec la plus grande exactitude, d'autre part.

1.2. Mesures, grandeurs et unités

Le SI est le système d'unités décimal le plus largement employé au monde [7,8]. Il fut instauré en 1960 par la Conférence Générale des Poids et Mesures, rassemblant des délégués des États membres de la Convention du Mètre, qui décident de son évolution tous les quatre ans à Paris. Comme cité précédemment, il est constitué aujourd'hui d'un ensemble de sept grandeurs de base (la longueur, la masse, le temps, le courant électrique, la température thermodynamique, la quantité de matière et l'intensité lumineuse), chacune pouvant être utilisée ou combinée pour exprimer d'autres grandeurs dites dérivées. L'opération consistant à donner une valeur numérique à cette grandeur est la mesure et l'attribution de cette valeur est liée à la définition et à la réalisation de l'unité respective basée sur un étalon sous forme d'un objet inaltérable ou d'un phénomène physique ou chimique.

1.3. Définition, réalisation et conservation d'une unité

Il est important de faire la distinction entre la définition d'une unité et la réalisation de cette définition. La définition de chaque unité de base est unique et fournie un fondement théorique solide permettant d'effectuer les mesures les plus exactes et les plus reproductibles. C'est pourquoi chaque définition des unités se doit d'être édifiée avec précaution, d'une part pour minimiser l'incertitude de mesure sur chacune d'entre elles et d'autre part pour garantir la filiation des unités dérivées et, par voie de conséquence, la fiabilité du système d'unités dans son ensemble.
Une fois la définition de l'unité établie, la réalisation consiste à élaborer des méthodes et techniques, généralement complexes, pour la mise en œuvre des grandeurs respectives. Elle se distingue de la simple mesure de la grandeur correspondante où il n'est question que d'une comparaison à un étalon. Cette réalisation pratique sera nécessairement entachée d'erreurs, souvent plus que dans le cas d'une simple mesure. Une mesure expérimentale n'aura donc de valeur que si on lui associe une estimation de l'erreur. Plus l'erreur sera minimisée, et plus l'obtention d'un étalon représentatif de la réalité, reproductible et immuable dans le temps et l'espace, sera assurée. C'est ce que l'on nomme plus communément la conservation, c'est à dire concourir sans cesse à l'amélioration de la définition d'une unité ou des procédés constitutifs de la chaîne de mesure pour sa réalisation.

I.2. Les unités électriques du SI

2.1. L'ampère

A partir des trois premières unités de base, le mètre, le kilogramme et la seconde, sur les sept que compte le SI, il est possible de définir des unités dérivées telles que les unités de force (newton), d'énergie (joule) et de puissance (watt). Elles sont aussi impliquées dans la définition de l'ampère (A), quatrième unité de base du SI qui assure la filiation des unités électriques aux unités mécaniques (Fig. 1).

Par définition, l'ampère est *« l'intensité d'un courant constant qui, maintenu dans deux conducteurs parallèles, rectilignes, de longueur infinie, de section circulaire négligeable et placés à une distance de 1 mètre l'un de l'autre dans le vide, produirait entre ces deux conducteurs une force égale à* 2×10^{-7} *newton par mètre de longueur* » [9].

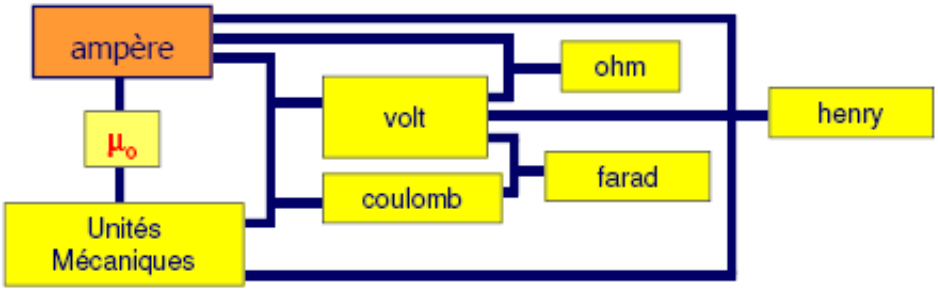


Fig.1 : Filiations des définitions des grandeurs électriques dans le SI

Compte tenu de la difficulté de mise en œuvre de sa réalisation, l'ampère est généralement réalisé à partir de l'ohm et du volt en utilisant la loi d'ohm **I = U/R** et la filiation des étalons est alors donnée par la figure 2.

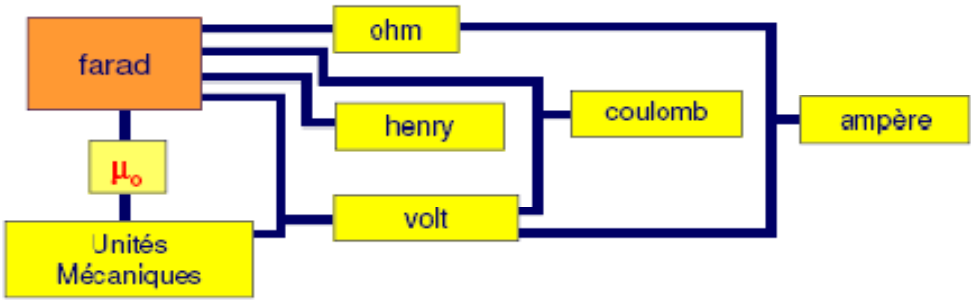


Fig.2 : Filiation des étalons électriques

On peut voir que le farad n'est autre que l'unité de base dans la filiation des étalons à partir duquel pourront être déclinées, lors de transfert de l'alternatif au continu, les autres unités électriques du SI.

2.2. Le farad

Le farad est réalisé au moyen de l'étalon calculable de capacité de Thompson-Lampard qui génère une variation de capacité proportionnelle à la longueur du déplacement d'un écran électrostatique dans sa section inter-électrodes [10-12]. Il permet donc de raccorder directement le farad au mètre par l'intermédiaire de la permittivité du milieu. Cet étalon présente par ailleurs la particularité d'assurer à la fois la réalisation et la conservation SI de cette unité. Au LNE, l'étalon de capacité de Thompson-Lampard est constitué d'un système à cinq électrodes cylindriques disposées horizontalement comme le montre la figure 3 [13-15].

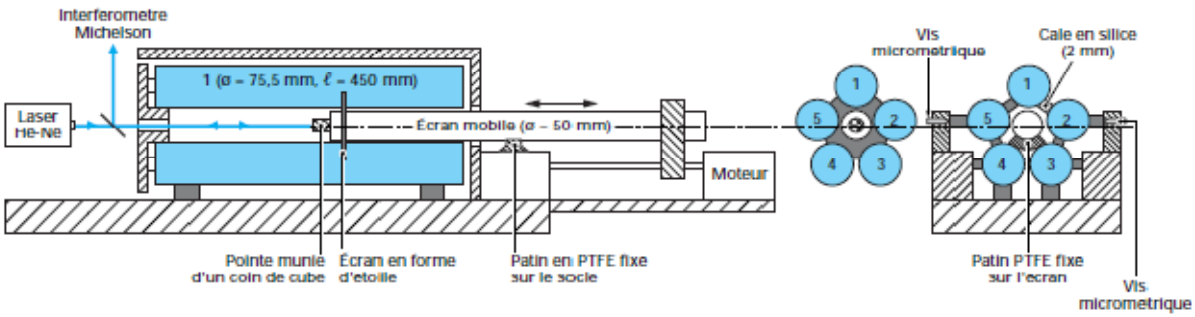


Fig.3 : Coupes longitudinale et transversale de l'étalon calculable de capacité du LNE
(F. Piquemal, "L'effet Hall quantique en métrologie", Bull. Bur. Nat. Métrologie, 116, 5 1995)

Si l'on connecte successivement deux de ses électrodes adjacentes, on obtient un système équivalent à cinq systèmes à quatre électrodes pour lesquels le théorème de Lampard a été démontré. Celui-ci a été établi en 1956 et donne la capacité linéique entre deux électrodes non adjacentes à travers l'équation suivante [16] :

$$e^{[-\frac{2\gamma\pi}{\varepsilon_0}]} + e^{[-\frac{\gamma\pi}{\varepsilon_0}]} = 1 \qquad (1)$$

La capacité linéique γ pour un étalon à cinq électrodes est obtenue à partir de l'équation (1) :

$$\gamma = \frac{\varepsilon_0}{\pi} \ln \frac{2}{(\sqrt{5})-1} \qquad (2)$$

avec ε_0, la permittivité diélectrique du milieu égale à $\frac{1}{\mu_0.c^2}$ (c étant la célérité de la lumière).

La variation de capacité de l'étalon est alors égale à :

$$\Delta C = 2\gamma.\Delta L = \frac{3}{8} pF \qquad (3)$$

pour un déplacement de la garde mobile de l'étalon ΔL = 138,25 mm ajustée par l'intermédiaire d'un laser He-Ne associé à un interféromètre de Michelson.

Le dispositif à cinq électrodes n'étant pas parfaitement symétrique, et ce malgré une conception mécanique minutieuse. Il faut donc prendre en compte les cinq capacités linéiques croisées des cinq paires d'électrodes non adjacentes pour enfin obtenir la variation exacte de capacité générée par l'étalon de Thompson-Lampard. Le farad est ainsi directement réalisé par rapport au mètre et les étalons calculables de capacité les plus performants au monde permettent de lui donner une valeur SI avec une incertitude type de quelques 10^{-8} en valeur relative. Cette étape est fondamentale dans la chaîne de détermination directe de l'ohm.

2.3. L'ohm et la constante de von Klitzing

L'effet Hall quantique, phénomène de la physique quantique découvert par Klaus von Klitzing en 1980, est « *observé sur un gaz d'électrons à deux dimensions (GE2D) de haute mobilité (μ > 2 T^{-1}) placé à très basse température (< 1 K) et sous forte densité de flux magnétique* » [17-19]. Le principe de la mesure de l'effet Hall est donné par la figure 4 qui montre également une barre de Hall à base de GaAs/AlGaAs montée sur un support céramique.

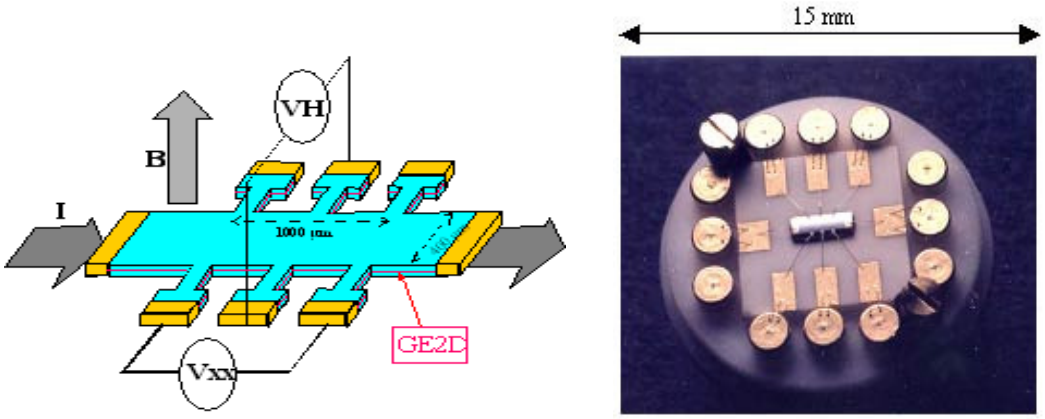


Fig.4 : Géométrie d'une barre de Hall et étalon de Hall connecté sur son support céramique *(F. Piquemal, "L'effet Hall quantique en métrologie", Bull. Bur. Nat. Métrologie, 116, 5 1995)*

Le gaz d'électrons bidimensionnel présente une résistance de Hall et, si l'on mesure cette résistance en fonction de la densité de flux magnétique *B* dans ces conditions expérimentales, des plateaux de résistance apparaissent (Fig. 5).

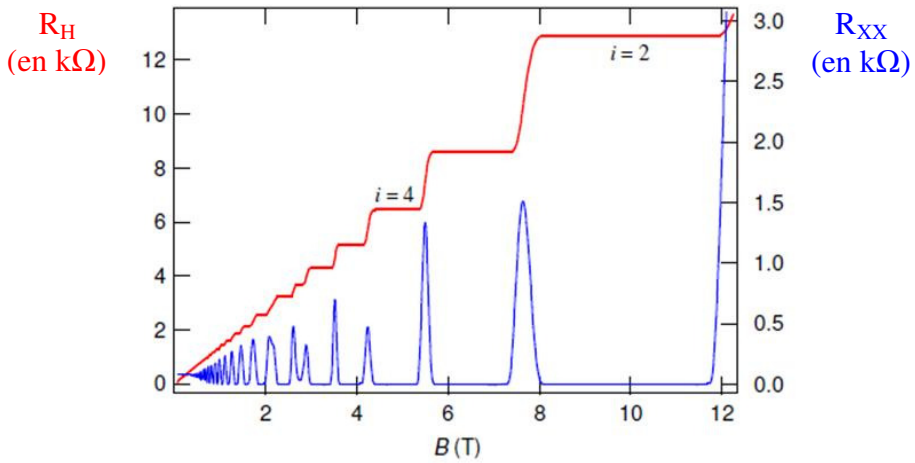


Fig.5 : Graphique représentatif des plateaux de Hall *(cf. référence figure 4)*

La résistance de Hall R_H, rapport de la tension de Hall au courant, est alors quantifiée sur ces plateaux et ne dépend que de la constante fondamentale h/e² :

$$R_H(i) = \frac{h}{ie^2} \tag{4}$$

où *i* est un nombre entier, *h,* la constante de Planck et *e,* la charge de l'électron.

L'effet Hall quantique permet de réaliser un étalon de résistance de référence hautement reproductible, le produit i × R_H(i) affichant une incertitude type de l'ordre de 10^{-9}, voire quelques 10^{-10}. En raison de cette reproductibilité élevée (de quelques 10^{-9}) de l'étalon quantique, l'effet Hall est devenu le phénomène quantique de représentation de l'ohm et une constante phénoménologique R_K, la constante de von Klitzing, a été définie comme étant l'estimateur de h/e^2. Une valeur lui a d'ailleurs été attribuée : $R_{K\text{-}90}$ = 25 812,807 Ω (90 pour 1990, date à laquelle elle fût appliquée). L'utilisation de cette valeur constitue un nouveau procédé permettant à tous les laboratoires nationaux de reproduire l'ohm de façon uniforme et la plus exacte possible sans pour autant modifier la définition de l'unité de résistance dans le SI. Mais ceci ne constitue pas la preuve irréfutable que la constante impliquée dans l'effet Hall quantique est exactement h/e^2. Des travaux sont donc entrepris pour essayer de démontrer la validité de cette représentation en déterminant cette constante par d'autres moyens et phénomènes physique et en la comparant à la mesure de la résistance de Hall quantifiée en ohms SI. Ceci contribuera à la modification du SI à condition que le niveau d'exactitude de la représentation de $R_K=h/e^2$ soit inférieure à 10^{-8}.

I.3 La chaîne de détermination de la constante de von Klitzing

La détermination de l'ohm et donc de R_K en unités SI découle de celle du farad, du mètre et de la seconde. La figure 6 montre la chaîne de mesure telle qu'elle est pratiquée au LNE pour déterminer la valeur de R_K en unités SI [20].

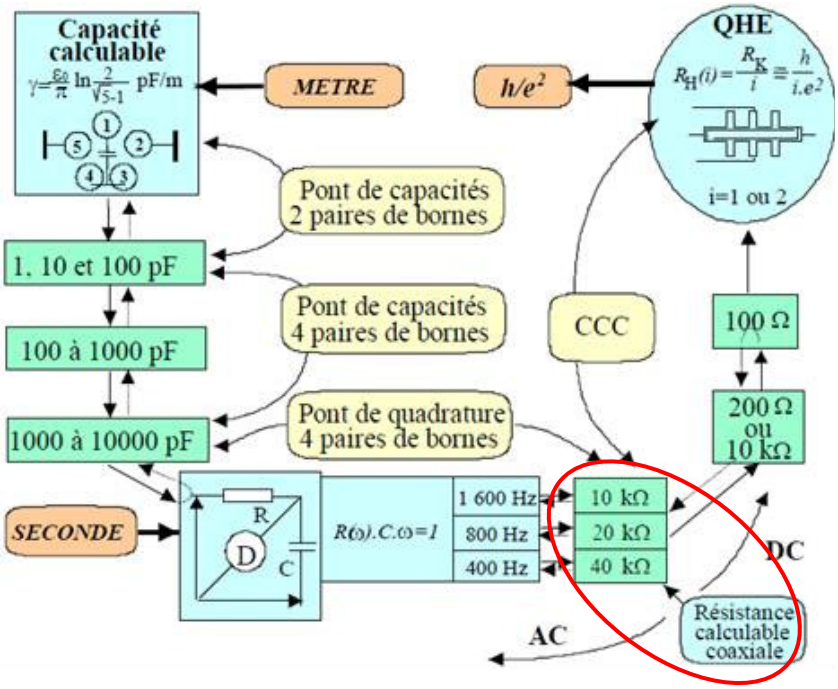


Fig.6 : Chaîne de détermination de R_K [20]

3.1. Principe

Le principe de cette chaîne de mesure est basé sur la comparaison des valeurs de la même résistance électrique (résistance type « Vishay »), obtenues d'une part en alternatif par rapport à l'étalon calculable de capacité et, d'autre part, en courant continu par l'utilisation de l'effet Hall quantique. L'« intercomparaison » de ces deux étapes conduit à la détermination de l'unité de résistance dans le SI et donc de la constante de von Klitzing à un niveau d'exactitude particulièrement élevé.

3.2. Mesures en courant alternatif

Après le rattachement du condensateur de 1 pF à la variation de capacité générée par l'étalon de Thompson-Lampard, deux ponts de comparaison de capacités (de rapport 10:1) sont utilisés pour déterminer la capacité de deux condensateurs de 10 nF. Un premier pont à deux paires de bornes, utilisé pour les faibles capacités [21,22], permet de raccorder la valeur d'un condensateur de 1 pF par comparaison à la variation de capacité de l'étalon calculable de Thompson-Lampard. Ce même pont est ensuite utilisé pour étalonner une capacité de 10 pF par rapport à la 1 pF et une capacité de 100 pF par comparaison à la 10 pF. Un deuxième pont à quatre paires de bornes [21,23] permet d'étalonner les condensateurs de plus fortes capacités soit 100 pF, 1 000 pF puis 10 000 pF. Les deux condensateurs de 10 nF étalonnés sont alors comparés à trois paires de résistances (R_1 et R_2) à l'aide d'un pont dit « pont de quadrature » dérivé du modèle classique d'abord décrit par R.D. Cutkosky [23] puis par B.P. Kibble [21]. Tous les ponts cités ci-dessus sont dits « ponts coaxiaux » par l'utilisation de câbles coaxiaux dans lesquels le courant dans l'âme est égal et opposé à celui dans la gaine grâce à des égaliseurs de courant (tores magnétiques dans lequel le câble est enroulé) représentés sur la figure 7. Cette configuration permet de rendre toute la structure du pont immune contre les perturbations électromagnétiques.

Fig.7 : Egaliseur de courant passif

Le pont de quadrature est défini à « quatre paires de bornes » et fonctionne à trois fréquences de mesure ω égales à 2500 rad.s^{-1}, 5000 rad.s^{-1} et 10000 rad.s^{-1}. Les valeurs des résistances utilisées dans ce pont correspondantes à ces fréquences sont respectivement de 40 kΩ, 20 kΩ et 10 kΩ. Chaque paire (R_1 et R_2) est raccordée par l'intermédiaire du pont de quadrature par la relation (5) :

$$R_1.R_2.C_1.C_2.\omega^2 = 1 \qquad (5)$$

Ceci permet la détermination directe de l'ohm par rapport au mètre et à la seconde.

Les résistances mesurées en courant alternatif sont ensuite corrigées de leurs dépendances en fréquence pour déduire leurs valeurs en courant continu par une interpolation à fréquence nulle [24]. ***Cette opération de correction par interpolation nécessite l'utilisation de résistances dont les caractéristiques (module et constante de temps) sont entièrement calculables. Ce sont des étalons de résistance en courant alternatif appelés simplement « Résistances calculables ».***

3.3. Mesures en courant continu

La comparaison des résistances du pont de quadrature avec l'effet Hall quantique, donc en courant continu, s'effectue au moyen d'un pont équipé d'un comparateur cryogénique de courants (CCC) [25]. Le pont de quadrature donne une valeur SI du produit $R_1.R_2$ de trois jeux de résistances. Pour obtenir la valeur du même produit à partir de l'effet Hall quantique, les deux résistances de 10 kΩ sont comparées séparément à un étalon de transfert très stable de 100 Ω. Les deux résistances de 20 kΩ ainsi que les deux de 40 kΩ sont placées en parallèle à l'aide d'un système de connexions à « quatre bornes », et sont utilisées pour étalonner respectivement des étalons de transfert de 100 Ω et 200 Ω.
Finalement, la mesure de la résistance d'une barre de Hall en fonction des valeurs SI obtenues pour les résistances de transfert de 100 Ω et 200 Ω permet d'obtenir trois valeurs de R_K correspondant à chaque valeur de fréquence d'utilisation de la chaîne de mesures en courant alternatif.

3.4. Incertitudes de la détermination de R_K

La réalisation pratique de la chaîne de détermination de la constante de von Klitzing a été effectuée au sein des différents laboratoires nationaux de métrologie à travers le monde. Les valeurs de R_K obtenues et les incertitudes relatives associées sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Valeurs de R_K mesurées par les différents acteurs de la métrologie mondiale ([10-12;26-28] et avec $R_{K\text{-}90}$=25 812,807 Ω)

Laboratoire national de métrologie	Année de mesure de R_K	Valeurs de R_K [incertitude relative associée]	$[R_K/R_{K\text{-}90}] - 1$
BNM –LNE (Bureau National de Métrologie, France)	1986	25 812,8088 (57) Ω [22.10^{-8}]	+ $7{,}0.10^{-8}$
	1993	25 812,8073 (26) Ω [10.10^{-8}]	+ $1{,}3.10^{-8}$
	2000	25 812,8081 (14) Ω [$5{,}3.10^{-8}$]	+ $4{,}1.10^{-8}$
NIM (National Institute of Metrology, Chine)	1995	25 812,8084 (34) Ω [13.10^{-8}]	+ $5{,}4.10^{-8}$
NIST (National Institute of Standards and Technology, Etats-Unis)	1989	25 812,80723 (61) Ω [$2{,}4.10^{-8}$]	+ $0{,}9.10^{-8}$
	1997	25 812,80831 (62) Ω [$2{,}4.10^{-8}$]	+ $5{,}1.10^{-8}$
NPL (National Physical Laboratory, Grande-Bretagne)	1988	25 812,8092 (14) Ω [$5{,}4.10^{-8}$]	+ $8{,}5.10^{-8}$
NML (National Metrology Laboratory, Australie)	1989	25 812,8094 (17) Ω [$6{,}6.10^{-8}$]	+ $9{,}3.10^{-8}$
	1997	25 812,8071 (11) Ω [$4{,}4.10^{-8}$]	+ $0{,}4.10^{-8}$

Au LNE, anciennement BNM, l'incertitude type finale sur la réalisation SI de l'ohm et sur la valeur de R_K qui résulte de cette chaîne de mesure peut être abaissée à une valeur relative inférieure à 10^{-7}, soit $1{,}3.10^{-8}$ dans le meilleurs des cas. Les principales composantes d'incertitudes sont en partie relatives à la mise en œuvre de l'étalon calculable de capacité de Thompson-Lampard. Ces sources d'erreur interviennent dans la détermination directe du farad jusqu'à la mesure des étalons de transfert de 10 nF et sont mentionnées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Composantes d'incertitudes relatives, intervenant dans la mesure des étalons de transfert de 10 nF, rapportées à l'étalon calculable de capacité

Parts d'incertitude	**Valeur relative × 10^{-8} (1σ)**
Longueur d'onde du laser	0,003
Indice de l'air	0,013
Alignement laser	0,09
Défauts du coin de cube mobile	0,02
Déformation du pentagone	0,02
Défaut de cylindricité des électrodes	2,4
Efficacité de la garde mobile	0,2
Déplacement latéral du « spike »	3
Rapport des ponts	1,5
Injection du signal d'équilibre	0,3
Défauts de coaxialité des ponts	0,5
Charge des autotransformateurs	0,3
Effet de tension (10, 100, 1 000 pF)	1

Les valeurs relatives les plus élevées sont indiquées dans le tableau 2. Concernant l'étalon calculable de Thompson-Lampard, les sources d'erreur les plus significatives sont la cylindricité des électrodes ainsi que le déplacement latéral de l'électrode centrale. Les autres contributions à ce tableau d'incertitudes concernent le rapport des ponts de comparaisons des capacités pour raccorder les condensateurs de 10 nF à l'étalon de Thompson-Lampard et les effets de tension lors de l'étalonnage des différents condensateurs secondaires (10 pF, 100 pF et 1 000 pF). Des travaux sont actuellement en cours au LNE afin de réduire ces composantes d'incertitudes en construisant notamment un nouvel étalon calculable de capacité de Thompson-Lampard à cinq électrodes et en position verticale.

D'autre part, la détermination de R_K conduit aussi à d'autres composantes d'incertitudes (tableau 3) dont la plus importante est la dépendance en fréquence des résistances utilisées dans le pont de quadrature.

Tableau 3 : Composantes d'incertitudes relatives sur la mesure des valeurs de R_K aux trois fréquences de mesure

Parts d'incertitudes	**Valeurs relatives × 10^{-8} (1σ), pour la pulsation :**		
	10 000 rad/s (10 kΩ)	5 000 rad/s (20 kΩ)	2 500 rad/s (40 kΩ)
Effet de connexion des 10 nF	0,3	0,1	0,03
Fréquence (pont de quadrature)	0,02	0,02	0,02
Effet de fréquence des résistances	1,2	1,7	1,1
Effet Hall quantique (courant continu)	0,34	0,45	0,45
Incertitude des 10 nF (rappel tableau 2)	4,2		
Incertitude totale sur la valeur de R_K	**5,1**	**4,9**	**5,8**

Les résultats de l'effet de fréquence des résistances sont exprimés sous la forme de l'écart relatif, par rapport à l'unité, du quotient entre les valeurs des résistances en courant alternatif et en courant continu. Ils représentent la valeur moyenne des variations individuelles de chacune des deux résistances de mêmes valeurs, à leur fréquence d'utilisation, soit :

Résistances de 10 kΩ : $(R_{1600\ \mathrm{Hz}} / R_{\mathrm{DC}}) - 1 = -72{,}7\times10^{-8}$ $(1\sigma = 1{,}2\times10^{-8})$
Résistances de 20 kΩ : $(R_{800\ \mathrm{Hz}} / R_{\mathrm{DC}}) - 1 = -5{,}8\times10^{-8}$ $(1\sigma = 1{,}7\times10^{-8})$
Résistances de 40 kΩ : $(R_{400\ \mathrm{Hz}} / R_{\mathrm{DC}}) - 1 = -3{,}0\times10^{-8}$ $(1\sigma = 1{,}1\times10^{-8})$

Ces variations proviennent de différents effets relatifs à la conception de l'étalon calculable de résistance utilisé pour l'étalonnage en fréquence des résistances, ici une résistance à fil de type Haddad de 1 kΩ (cf. chap.1, § II. 1.1.1), et donc au rapport de transformateur (10:1) utilisé dans le pont d'étalonnage des résistances du pont de quadrature. Voilà pourquoi l'étude et l'amélioration des caractéristiques des résistances étalons calculables sont d'un intérêt certain pour une détermination plus précise de la constante phénoménologique R_K représentative de l'unité de résistance dans le SI.

II. Les résistances calculables

Une résistance calculable est un étalon de résistance dont les caractéristiques (module et constante de temps) en fonction de la fréquence sont calculables. L'évolution de sa valeur en fonction de la fréquence est calculée à partir de la résolution des relations fondamentales de l'électromagnétisme (équations de Maxwell). Il existe plusieurs types d'étalons calculables de résistance correspondant à des concepts et technologies différentes.

II.1. Etalons à fil résistif

1.1. Résistances calculables de type Haddad

Ce type de résistance a été proposé par R.J. Haddad dont deux exemplaires ont été réalisés en 1966 et conservés au LNE. Ils sont de structure coaxiale et matérialisés par un fil tendu sans contrainte dans l'axe d'un cylindre de 57 mm de diamètre qui constitue le conducteur de retour (Fig. 8) [29,30].

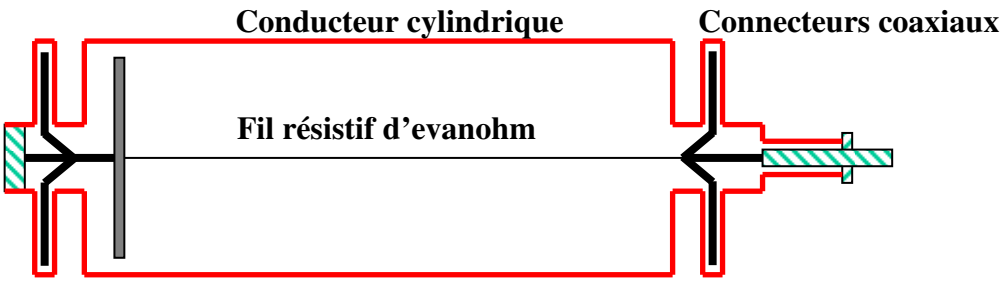


Fig.8 : Schéma simplifié d'une résistance à fil de type Haddad

Le fil métallique est généralement de l'evanohm recuit qui possède un coefficient de température très faible à l'ambiante. De plus, pour minimiser l'effet de peau et donc la

variation de la résistance en fonction de la fréquence, ce fil présente un diamètre extrêmement faible d'environ 20 µm. Son coefficient de température est de l'ordre de 10^{-6}/°C et sa résistivité est de 4321 Ω.m, soit une longueur de 0,2314 m pour une valeur de résistance de 1 kΩ.
Cette configuration coaxiale permet de simplifier le calcul analytique de la variation de la résistance en fonction de la fréquence. Les caractéristiques en fréquence ont d'ailleurs été estimées pour une résistance à fil de 1 kΩ et offre des performances remarquables puisque la variation relative du module en fonction de la fréquence est inférieure à 5.10^{-9} du continu jusqu'à 10 kHz. La constante de temps mesurée est de l'ordre de 940 ps (± 60 ps).

Toutefois, ces résistances à fil présentent quelques inconvénients. En effet, cette structure coaxiale devient difficilement concevable à partir du moment où l'on veut obtenir des résistances de 10 kΩ et plus, puisque la longueur de fil devrait être alors de plus de 2 mètres. Or de part la configuration de ces résistances avec un fil très fin, ces étalons sont fragiles et extrêmement sensibles aux vibrations mécaniques. Ce type de résistance calculable est d'ailleurs parfois inutilisable à cause d'instabilités parasites lors de mesures avec le pont de comparaison. De plus, on peut observer une dérive lente de l'équilibre du pont et la stabilité n'était pas atteinte immédiatement une fois la mise sous tension effectuée. Ceci est probablement dû au coefficient de puissance de la résistance calculable qui est de l'ordre de 0,8 ppm/mW (cette valeur obtenue dans l'air est supérieure d'un facteur 10 à celle obtenue dans l'huile par Haddad [29]).
Les résistances à fil de type Haddad comportent donc deux inconvénients majeurs. La particularité de leur structure ne permet pas l'obtention de résistances de valeurs élevées (>1 kΩ) sans les fragiliser et par conséquent, induire des sources d'instabilité. Or pour l'étalonnage des résistances de la chaîne de détermination de R_K, basé sur des comparaisons d'impédance, il serait judicieux d'élaborer des résistances calculables de valeurs identiques à ces résistances du pont de quadrature, soient 10 kΩ, 20 kΩ et 40 kΩ afin de privilégier les mesures effectuées par l'intermédiaire d'un transformateur de rapport 1:1. En effet, les erreurs de ce rapport peuvent être prises en compte par une simple inversion des impédances en comparaison afin de s'affranchir complètement de cette erreur. De cette manière, on élimine l'erreur du transformateur de rapport 10:1 habituellement utilisé pour l'étalonnage des résistances du pont de quadrature et dont la valeur est incompatible avec le niveau d'exactitude requis pour l'amélioration de la détermination de R_K.

1.2. Résistances multifilaires

Pour obtenir des valeurs de résistance élevées avec des structures à fil résistif, on utilise des configurations dites bifilaires, quadrifilaires et même octofilaires [31,32]. Ici le fil résistif est disposé sous forme d' « aller-retour » entre les prises de potentiels, ce qui permet pour des longueurs de fil suffisantes d'obtenir des résistances de valeurs élevées. La figure 9 est une illustration d'une résistance dite « octofilaire ».

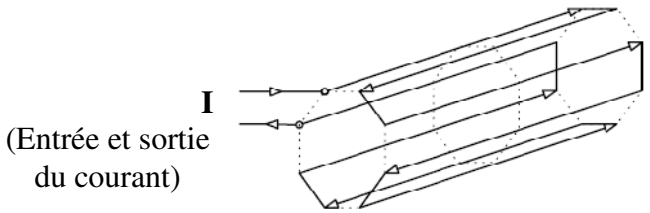


Fig.9 : Schéma d'une résistance calculable octofilaire

Le champ magnétique induit par l'intensité traversant le fil dans un sens est de cette façon compensé par le champ induit par le passage du courant dans la boucle de retour, assurant à la résistance une immunité vis-à-vis des perturbations électromagnétiques. Par contre, bien que cette configuration minimise l'inductance, la fragilité de cette conception mécanique est encore trop importante. De plus, la structure n'étant plus coaxiale, les calculs analytiques du comportement de ces résistances en fonction de la fréquence deviennent plus ardus.

II.2. Résistance à couche mince

Les résistances ont de tous temps fait appel aux couches minces mais ne demeurent aujourd'hui que les seuls composants qui le requièrent impérativement, soit pour des raisons fonctionnelles (fréquence de fonctionnement, précision), soit pour des raisons relatives à la qualité et à la fiabilité (stabilité dans le temps et en température, par exemple). L'intérêt des résistances calculables à couche mince proposées par le LNE est justement de rassembler ces diverses fonctionnalités au sein même d'un seul composant tout en apportant un progrès par rapport aux anciens modèles de résistances calculables [33-35].

2.1. Description

Le LNE a développé un nouveau design d'étalon de résistance en alternatif basé sur le dépôt d'un film métallique résistif ultra-mince (Fig. 10).

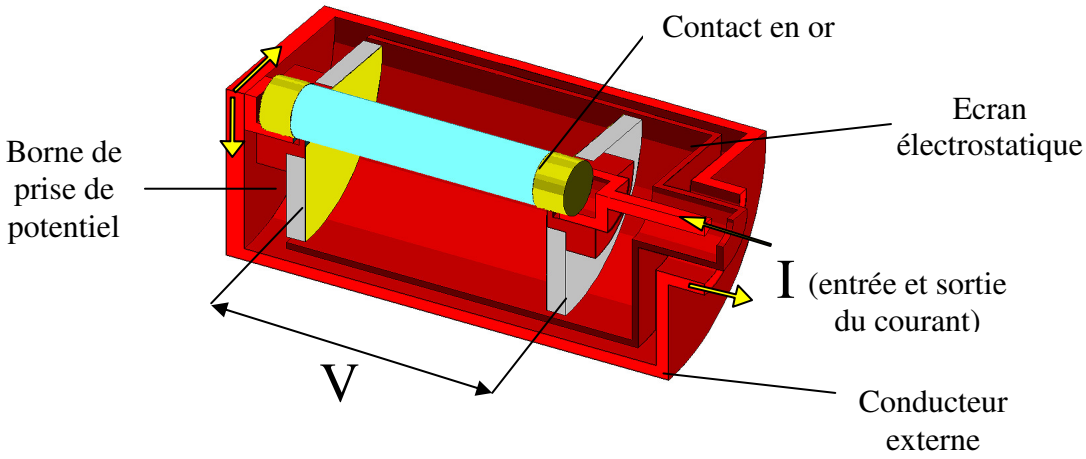


Fig.10 : Représentation schématique de l'étalon de résistance à couche mince en courant alternatif

La structure est axisymétrique et constituée de deux conducteurs concentriques. Le courant I pénètre suivant l'axe de révolution, et circule à travers l'élément central appelé « âme » de la résistance. Cet élément résistif, représenté sur la figure 11, est un petit bâtonnet cylindrique de céramique de 45 mm de longueur et de 8 mm de diamètre, recouvert d'un dépôt métallique résistif de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur.

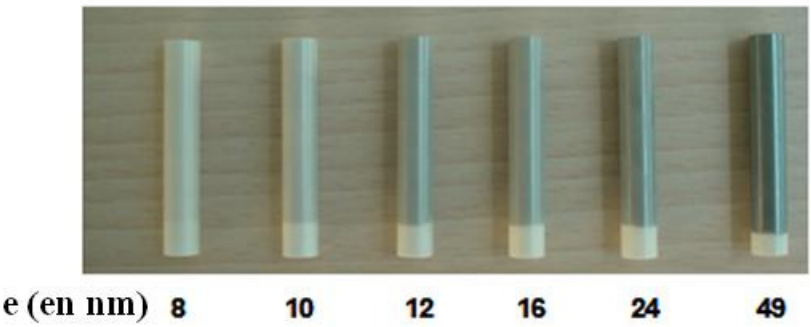


Fig.11 : Conducteur central de la résistance à couche mince pour différentes épaisseurs de dépôts

Le courant revient ensuite à travers le conducteur extérieur en cuivre (gaine), concentrique au bâtonnet interne, ce qui assure par construction la coaxialité de la résistance (égalité des courants âme et gaine). L'écran de cuivre intermédiaire au potentiel zéro agit comme une garde entre la prise de potentiel haut et le conducteur extérieur. La figure 12 est une représentation détaillée de la géométrie interne de la résistance calculable.

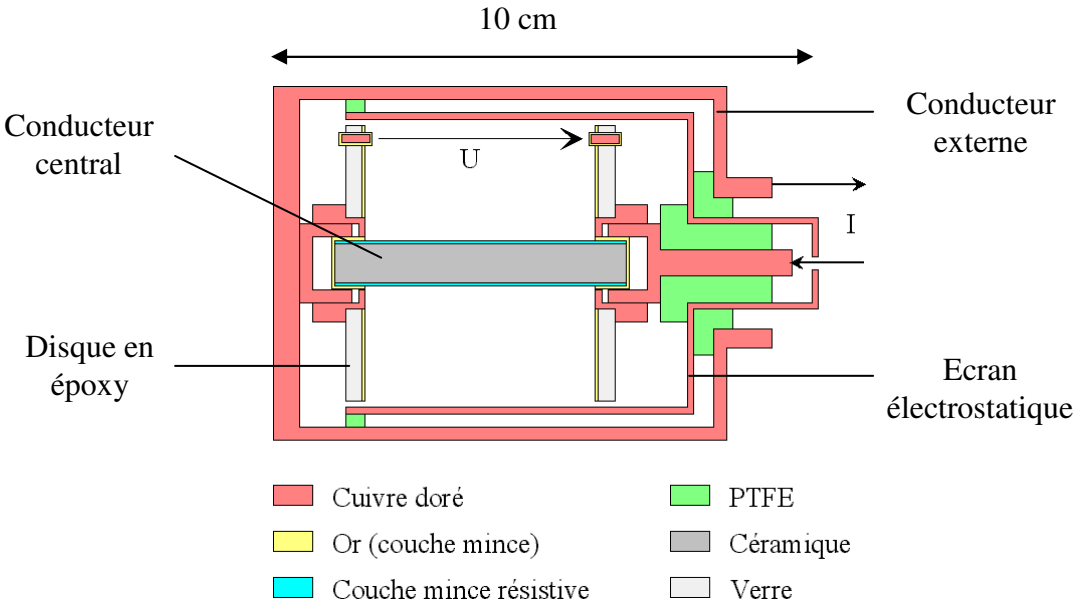


Fig.12 : Coupe transversale de la résistance calculable à couche mince

La chute de potentiel U est mesurée à l'extrémité de deux disques en époxy recouverts sur une face d'une couche mince d'or de 2 µm (pour supprimer l'effet de peau et obtenir des résistances de contact faibles et stables) réalisée par dépôt chimique, et connectés aux extrémités du bâtonnet résistif. Deux prises de tension et deux prises de courant coaxiales assurent la définition de l'impédance en cinq bornes (prise en compte du point de masse). Ces nouvelles résistances ont donc une configuration par construction entièrement coaxiale. Le cœur de l'étalon formé par le bâtonnet céramique assure une résistance mécanique nettement supérieure à celles des résistances à fil. Les instabilités liées aux vibrations sont ainsi supprimées. Aussi, cet élément est beaucoup plus compact, la longueur totale de ces

résistances calculables une fois assemblées étant de 10 cm. Ces dimensions ont été définies de façon à ce que la longueur d'onde correspondant à la fréquence du courant de mesure soit nettement supérieure à la taille totale de l'étalon pour éviter de prendre en compte les effets de propagation. Enfin, ces résistances peuvent permettre d'avoir une large gamme de valeur de résistance et notamment des valeurs élevées dépendant uniquement de l'épaisseur du revêtement et non plus des dimensions géométriques.

2.2. Modélisation

Pour déterminer le comportement des résistances à couches minces en fonction de la fréquence, le point de départ est la représentation de l'étalon de résistance par un circuit équivalent RLC. La capacité peut être soit en parallèle avec l'inductance L, l'ensemble étant en série avec la résistance R, soit en parallèle avec l'ensemble résistance-inductance en série. Les différentes modélisations représentatives de l'étalon sont exposées sur la figure 13.

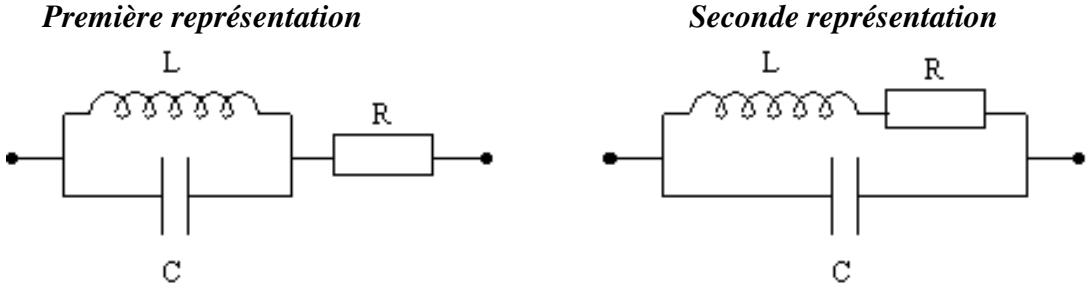


Fig.13 : Modélisations de l'étalon

D'un point de vue des caractéristiques fréquentielles (module et constante de temps), ces deux configurations sont complètement identiques jusqu'à une fréquence de 1 MHz. Ces résistances étant destinées à une utilisation en basse fréquence, la dépendance fréquentielle sera donc identique quelle que soit la représentation choisie.

A partir du schéma équivalent de la première représentation, on peut écrire l'impédance Z équivalente comme :

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + jC\omega} + jL\omega = \frac{R}{1 + R^2C^2\omega^2}(1 + j\omega(-RC + \frac{L}{R}(1 + R^2C^2\omega^2))) \qquad (6)$$

L'expression de la résistance en fonction de la fréquence peut s'exprimer de la façon suivante :

$$R(\omega) = R_0[1 + s(\omega)].[1 + j\omega\tau(\omega)] \qquad (7)$$

où R_0 est la valeur en courant continu, s (ω), la variation de la partie réelle en fonction de la fréquence et τ, la constante de temps.

On en déduit alors les paramètres « s » et « τ » équivalents :

$$s = \frac{\left(2\frac{L}{C} - R^2\right).C^2\omega^2}{1 - \left(2\frac{L}{C} - R^2\right).C^2\omega^2 + L^2C^2\omega^4} \qquad \tau = \frac{L}{R(\omega)} - R(\omega)C \qquad (8)$$

Ce sont ces paramètres qui doivent être calculés pour caractériser en fonctionnement les résistances calculables.

Une étude a été réalisée pour définir la géométrie et les caractéristiques physiques des résistances en fonction du principe des ponts de mesures avec lesquels elles seront utilisées et pour calculer leur comportement en terme de constante de temps et de dépendance de leur module en fonction de la fréquence. Deux approches ont été poursuivies pour ce calcul : un calcul analytique qui tient compte de tous les phénomènes à l'origine de la variation en fréquence de la résistance et un calcul effectué par un logiciel par éléments finis (Flux 3D) [36,37].

2.2.1. Calcul analytique

Pour réaliser ce calcul analytique, la structure de la résistance doit être simplifiée. La figure 14 illustre schématiquement la structure de la résistance calculable à couche mince. Elle est principalement utilisée pour déterminer le potentiel électrique dans le volume entre les prises de potentiel haut et bas et déduire la capacité distribuée. Nous présentons ci-dessous tous les phénomènes qui ont été pris en compte pour réaliser ce calcul analytique.

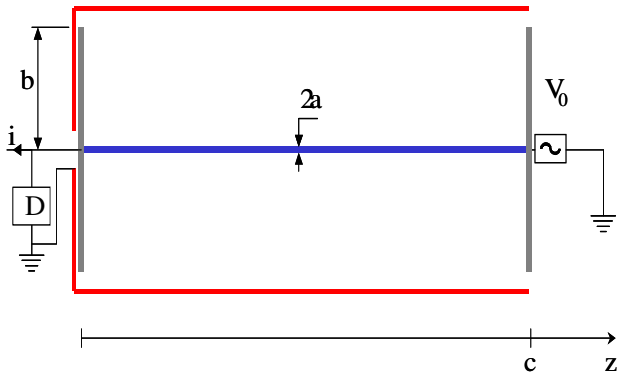


Fig.14 : Représentation schématique de l'étalon

2.2.1.1. Capacité distribuée

Cette notion est liée aux courants de déplacement existant entre l'élément résistif et les conducteurs. Ce sont principalement eux qui interviennent sur la constante de temps. A partir des caractéristiques dimensionnelles du système, la capacité distribuée est déduite de la résolution de l'équation de Laplace $\Delta V = 0$ dans le volume défini entre les deux cylindres et

les prises de potentiel. La connaissance du potentiel dans ce volume permet de calculer les courants de déplacements et donc, la capacité distribuée à laquelle il faudra ajouter la capacité interne du bâtonnet résistif. L'expression de la capacité distribuée est la suivante :

$$C = \frac{\Delta i}{j\omega U} \tag{9}$$

2.2.1.2. Capacité interne

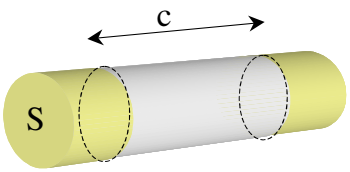


Fig.15 : Représentation schématique du conducteur central

Dans le cas des résistances calculables à couche minces, l'élément résistif est donc constitué par un cylindre de céramique recouvert d'une mince couche résistive (Fig. 15). Une capacité interne apparaît dans la céramique notée C_i :

$$C_i = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{c} \tag{10}$$

Avec ε_0 et ε_r les permittivités diélectriques respectives du vide et de l'alumine (égale à 8,3 pour l'alumine), S la section transversale du barreau et c la longueur du revêtement métallique.

2.2.1.3. Inductance équivalente

La relation utilisée est celle donnant l'inductance linéique d'un câble coaxial de longueur finie représenté schématiquement sur la figure 16.

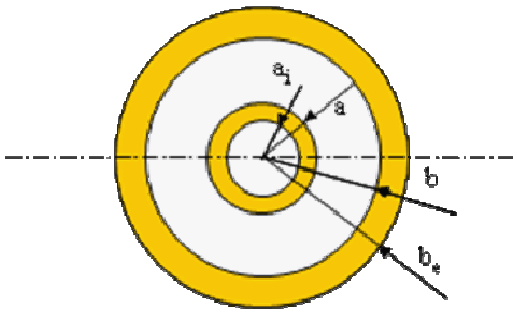


Fig.16 : Coupe schématique transversale d'une résistance calculable coaxiale

L'inductance équivalente s'écrit alors :

$$L_0(a_i,a,b,b_e,c)=\frac{\mu_0}{4.\pi}.2.\left[\ln\left(\frac{b_e}{a}\right)+\frac{2.\left(\frac{b}{b_e}\right)^2}{1-\left(\frac{b}{b_e}\right)^2}.\ln\left(\frac{b_e}{b}\right)-1+\ln\xi\left(\frac{b}{b_e}\right)+\ln\xi\left(\frac{a_i}{a}\right)\right].c \quad (11)$$

La fonction ln ξ est donnée dans un tableau de la référence [38].

2.2.1.4. Effets de peau et courants de Foucault

L'effet de peau est un phénomène d'origine électromagnétique dépendant de la fréquence et existant pour tous les conducteurs parcourus par des courants alternatifs. L'augmentation de la fréquence provoque la décroissance de la densité de courant à mesure que l'on s'éloigne de la périphérie du conducteur. Cela signifie que le courant ne circule pas uniformément dans toute la section du conducteur et plus la fréquence du courant est élevée, plus le courant aura tendance à se concentrer en surface. Tout se passe comme si la section utile du câble était plus petite. Il en résulte une augmentation de la résistance.
De plus, des champs magnétiques alternatifs apparaissent dans le conducteur central et dans le cylindre extérieur. Ces champs magnétiques résultent soit de l'auto-induction dans ces conducteurs, soit de l'induction mutuelle entre le conducteur central et le conducteur extérieur. Ils sont la cause de l'apparition de courants dits de Foucault, dont les effets se traduisent par une variation de la composante réelle de l'impédance en fonction de la fréquence mais influent peu sur la constante de temps.

2.2.1.5. Autres effets

- Effet de la propagation des ondes électromagnétiques

La propagation des ondes électromagnétiques a toujours été négligée, considérant que la longueur d'onde était suffisamment grande devant les dimensions de la résistance.

- Effets thermoélectriques (Peltier, Thomson et Seebeck)

Ces effets sont des phénomènes physiques intervenant lorsqu'un matériau, soumis à un gradient de température et parcouru par un courant électrique, échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Ils introduisent donc des perturbations en fonction de la fréquence sur le module de l'impédance. Ces effets ne sont pas toujours calculables.

- Impédances parasites

Elles apparaissent entre l'élément métrologique et les connecteurs en fonction de la définition électrique de l'étalon adoptée. Elles jouent essentiellement sur la valeur de la constante de temps suite à la mise en boîtier de l'élément métrologique. Ces paramètres sont évalués par la mesure.

2.2.2. Calculs numériques

Pour effectuer le calcul analytique, le système a été largement simplifié. Certains effets sont ainsi partiellement ou complètement occultés :

- effets d'extrémités
- courants de Foucault
- effet de peau
- effets thermoélectriques

Au contraire, les outils de calcul numérique aujourd'hui disponibles permettent non seulement la prise en compte de l'ensemble de ces phénomènes électromagnétiques et thermoélectriques, mais aussi la représentation exacte de la géométrie de l'étalon. Le principe général de ce type d'outils consiste à résoudre localement les équations fondamentales de la physique (équations de Maxwell, loi d'ohm, …) en tenant compte des conditions aux limites entre chaque élément de volume ou de surface. Bien que l'étalon calculable possède une géométrie de révolution, l'orientation du courant nécessite l'emploi d'un logiciel de calcul par éléments finis en trois dimensions.

Ainsi, pour représenter et modéliser entièrement la structure de nos résistances, nous disposons au LNE du logiciel Flux3D développé par la société CEDRAT, doté d'outils d'analyse mathématique extrêmement performants. Flux3D est un logiciel par éléments finis spécialement conçu pour des analyses électromagnétiques et l'optimisation de dispositifs, systèmes et procédés. Le principe utilisé est un maillage de la structure qui peut contenir des centaines de milliers de nœuds en tenant compte des conditions aux limites. Mais cette étude théorique avec un logiciel de ce type est relativement complexe en raison des performances recherchées, à savoir, déceler d'une part des variations de l'ordre du 10^{-9} sur l'évolution de la valeur de la résistance en fonction de la fréquence et traiter d'autre part de la problématique des couches minces nanométriques. Pour résoudre les problèmes posés, nous avons eu recours à différentes formulations mathématiques indépendantes (magnéto harmonique, magnétostatique et électrostatique) mais aussi à des formulations qui combinent dans la même résolution des effets thermiques et électriques ou magnétiques et diélectriques. L'objectif principal était bien évidemment la détermination des caractéristiques fréquentielles de nos étalons. Le résultat est à comparer à celui obtenu par le calcul analytique pour confirmer ou tout au moins modifier les hypothèses prises en compte dans ce dernier.

Par la possibilité de combiner différents types de mailles aussi bien tétraédriques, parallélépipédiques ou encore pyramidales, ce logiciel est particulièrement bien adapté pour répondre à notre souci d'exactitude et de précision des mesures. Le schéma de la figure 17 ne représente que 1/36ème de la structure totale de l'étalon étant donné la multiplicité des symétries physiques et géométriques du dispositif.

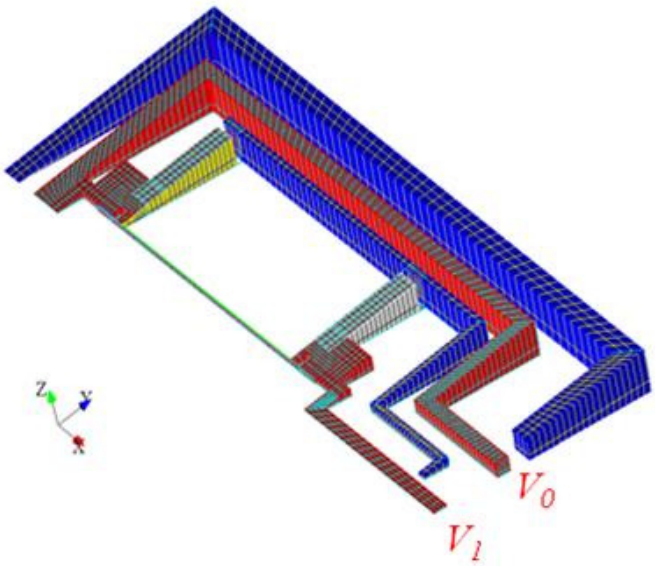


Fig.17 : Modélisation et maillage de la structure de l'étalon

L'épaisseur des films minces a été ajustée à 100 µm et les valeurs de résistivités ont été modifiées pour avoir un effet de peau identique. Cependant, il a tout de même fallu fixer certaines conditions aux limites qui tiennent compte de l'orientation des lignes de courant, des champs électriques et magnétiques et de la nullité du potentiel sur l'écran, le boîtier externe et l'extrémité du conducteur de retour (V_0 = 0 V et V_1 = 1 V).
De la même façon que pour la méthode analytique, la variation de la résistance avec la fréquence est estimée par le calcul des paramètres tels que la capacité distribuée, l'inductance équivalente, l'effet de peau ou encore les courants de fuites.

2.2.3. Résultats et comparaisons des calculs analytiques et numériques

Les calculs analytiques ont été réalisés pour des résistances de 1 kΩ et 10 kΩ et nous avons pu en déduire les paramètres s et τ entre le continu et $\omega = 10^5$ rad.s^{-1}. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Evaluation des paramètres s et τ par calculs analytiques pour des résistances de 1 kΩ et 10 kΩ

Résistance	s	τ (ps)
1 kΩ	$< 1.10^{-9}$	-88
10 kΩ	$< 1.10^{-8}$	-1004

Pour la résistance de 1 kΩ, le résultat montre une dépendance de la résistance en fonction de la fréquence extrêmement faible ($< 10^{-9}$ /kHz). La variation du module de la résistance n'excède pas quelques 10^{-9} du continu jusqu'à 10 kHz et la constante de temps τ mesurée est de 88 ps.

Concernant les calculs numériques, le modèle magnéto-harmonique à quant à lui permis de calculer à chaque fréquence les pertes par effet Joule dans le volume de la couche mince entre les nœuds définis pour l'étalon, nous conduisant de cette manière au changement de résistance en fonction de la fréquence. Le graphique de la figure 18 expose les résultats obtenus avec le logiciel Flux3D du comportement en fréquence de la résistance de 1 kΩ.

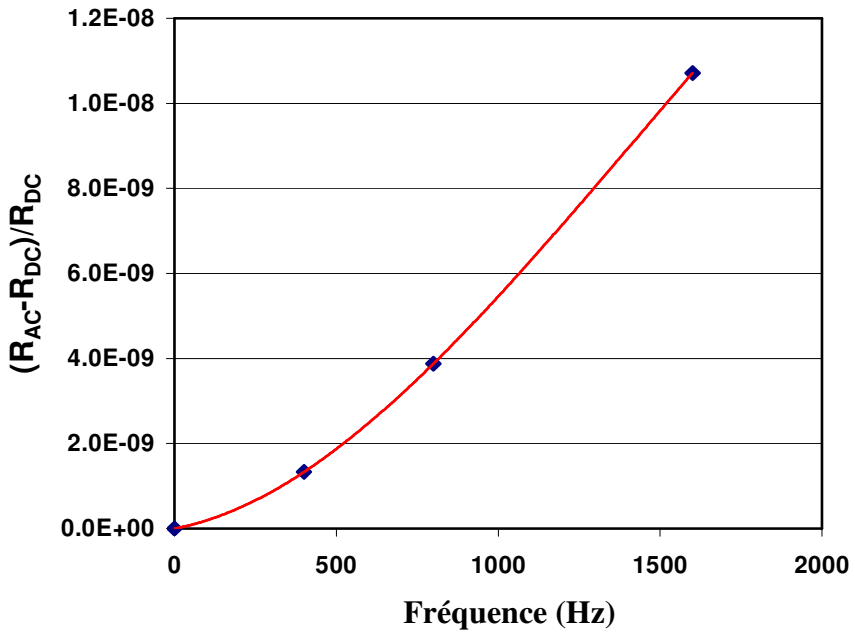


Fig.18 : Evolution de la valeur d'une résistance calculable en couche mince de 1 kΩ du continu jusqu'à 1600 Hz

De plus, par l'intermédiaire du logiciel Flux3D, nous avons aussi déterminé la capacité et l'inductance équivalente en utilisant respectivement les énergies électrostatiques et magnétiques. Les résultats des calculs analytiques et numériques de ces paramètres pour une résistance de 1 kΩ sont exposés dans le tableau 5, ainsi que les valeurs des constantes de temps pour chacune des méthodes.

Tableau 5 : Résultats des calculs analytiques et numériques de la capacité et de l'inductance équivalente d'une résistance de 1 kΩ

	C (fF)	L (nH)	τ (ps)
Flux3D	136	18,7	-118
Analytique	93	12,3	-88

On peut remarquer que les valeurs sont relativement proches et les différences constatées sont probablement à imputer au model analytique utilisé pour décrire notre système et qui est relativement simple.

2.3. Premières réalisations et mesures de caractérisation

En 1995, un jeu d'une cinquantaine de bâtonnets résistifs a été élaboré par la société Géka dont le LNE s'est servi pour évaluer la validité du concept (sans pour autant étudier le dépôt des films minces lui-même). Les revêtements étaient constitués de nichrome et déposés par épitaxie à jet moléculaire (MBE). Ici, le jet de matière se fait dans un régime dit moléculaire où le libre parcours moyen des molécules ou des atomes de la phase gazeuse est tel qu'ils ont peu de chances de subir de collisions avant de rejoindre le substrat. Par l'intermédiaire de cette technique de dépôt, les valeurs des résistances obtenues ne dépassaient pas les 10 kΩ.

2.3.1. Stabilité

Dans un premier temps, deux résistances de 1 kΩ notées RCI-1 et RCII-3, ont été assemblées. On retrouve sur la figure 19 le conducteur central fixé à ses bornes de prise de potentiel, l'écran électrostatique faisant office de garde et le conducteur externe par lequel passe le retour du courant. La partie supérieure du conducteur externe est constituée d'un ensemble de résistances jointes sur toute la périphérie, permettant de répartir de façon uniforme la densité de courant au travers du conducteur.

Fig.19 : Photographie des éléments constitutifs de la résistance à couche mince

Tous ces éléments ont ensuite été insérés dans leur boîtier en cuivre (Fig. 20), comportant des connecteurs SMB spécifiques pour effectuer la connexion coaxiale des résistances (intensité et potentiel haut et bas) aux ponts de mesures.

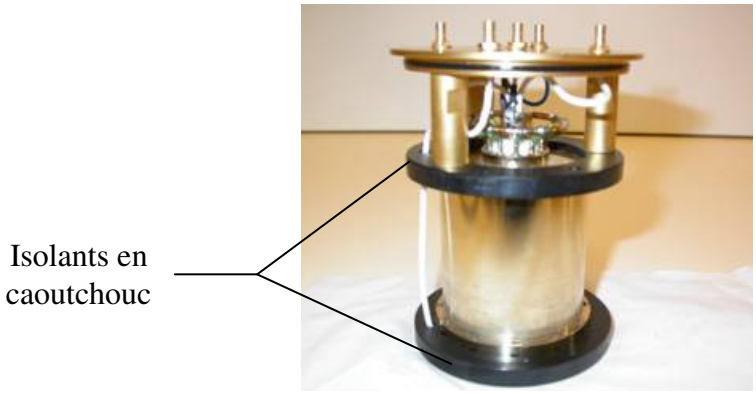


Fig.20 : Photographie d'une résistance calculable à couche mince assemblée

Fig.21 : Photographie d'une résistance calculable à couche mince dans son boîtier de mesure

Une fois assemblée, les dimensions de la résistance calculable à couche mince sont de 10 cm de haut (Fig. 21). Les résistances sont ensuite montées dans des enceintes thermo-régulées à 27°C (Fig. 22) pour limiter les variations de température lors des mesures de dérive de la résistance.

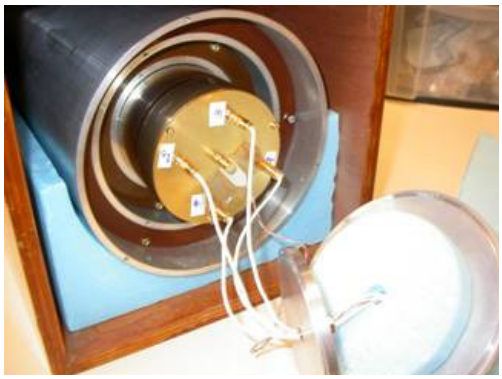


Fig.22 : Photographie des enceinte thermo-régulées

La figure 23 présente une photographie du banc de mesure des résistances en courant continu. La température à l'intérieur des enceintes est régulée au mK près et est mesurée par une sonde de température de haute résolution. La résistance est acquise au moyen d'un multimètre de type HP 3458A en mode mesure de résistance dite en « quatre bornes ».

Fig.23 : Photographie du banc de mesure des résistances en courant continu

L'utilisation d'une carte d'acquisition reliée aux multimètres et à la sonde de température ont permis l'enregistrement pas à pas et en simultané de la température et de la valeur des deux résistances au cours du temps. De cette façon, nous avons pu suivre l'évolution du comportement des résistances et en déterminer leur stabilité (Fig. 24).

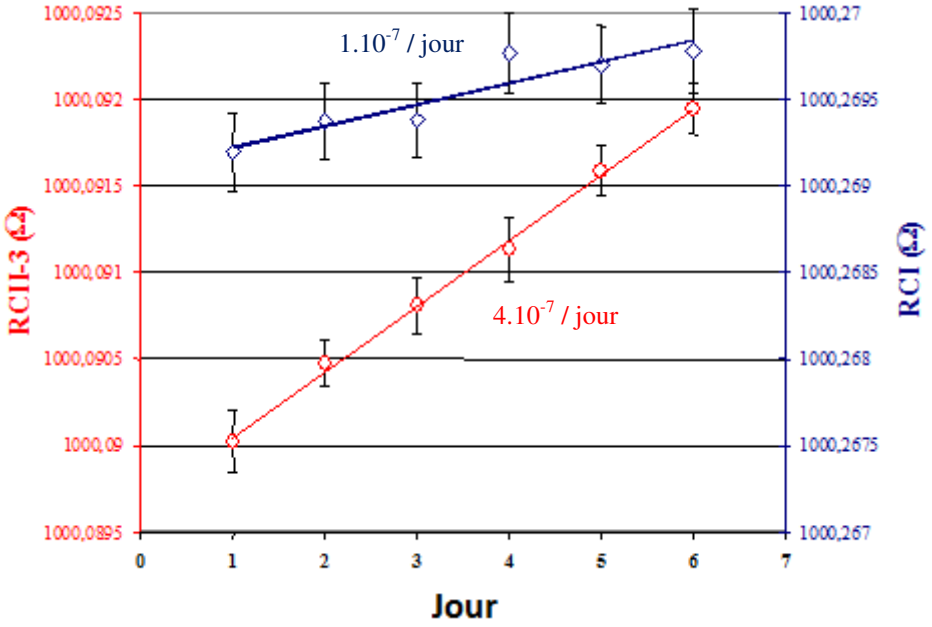


Fig.24 : Evolution de la résistance RCII-3 et RCI-1 à 27 °C en fonction du temps

La dérive des deux résistances est parfaitement linéaire. Les valeurs sont reportées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Dérive linéaire des résistances RCI-1 et RCII-3 à 27 °C

Référence de l'échantillon	Dérive linéaire à 27 °C
RCI-1	1.10^{-7} / jour
RCII-3	4.10^{-7} / jour

En plus d'être limitées à 10 kΩ, on constate que ces résistances présentent des dérives de quelques 10^{-7}/jour. Cette stabilité est insuffisante pour la conservation de la valeur de l'étalon à long terme.

2.3.2. Mesures en fréquence

Les mesures sont des comparaisons d'impédance par l'intermédiaire d'un pont coaxial en quatre paires de bornes, entre les résistances calculables en couches minces de différentes valeurs nominales et les résistances à fil de Haddad de 1 kΩ. Ces mesures ont été poursuivies dans le cadre de collaborations avec les équipes de recherche de laboratoires nationaux tels que le MIKES (Laboratoire national de métrologie finlandais) et le NPL (National Physical Laboratory, Grande-Bretagne).

2.3.2.1. Pont de mesure d'impédance

Pour la mesure des impédances de nos échantillons, il a fallu tout d'abord mettre en place un pont dit coaxial à quatre paires de bornes (Fig. 25) dont la résolution peut atteindre quelques 10^{-9} jusqu'à des fréquences de quelques kHz.

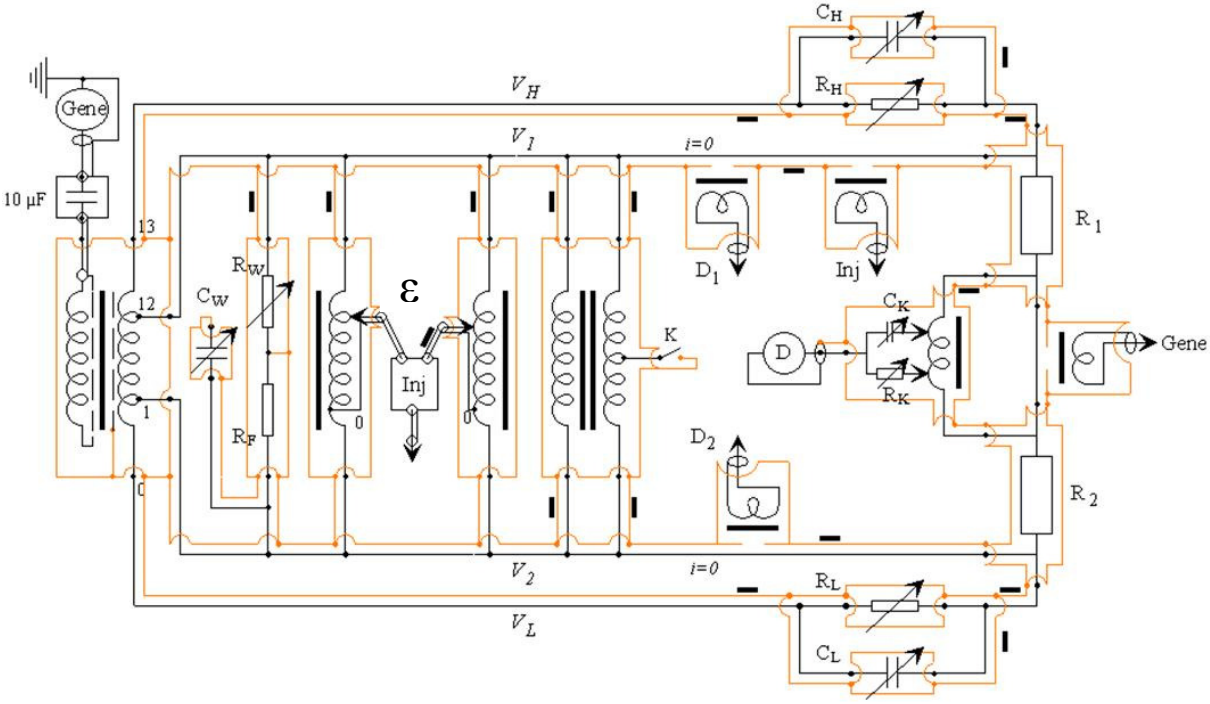


Fig.25 : Schéma électrique du pont de comparaison coaxial à quatre paires de bornes

Les résistances sont donc comparées par l'intermédiaire de leur rapport R1 / R2. Celui-ci est établi à partir des rapports d'enroulements du transformateur étalon, et de la tension de décalage ε injectée. La tension d'alimentation et les rapports d'enroulements déterminent les potentiels métrologiques haut et bas V_1 et V_2 ($V_2 < 0$). Lorsque le pont est à l'équilibre ($V_D = 0$), le montage de la figure 25 conduit à la relation suivante :

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{V_1 + \varepsilon}{-V_2} = \frac{V_1}{-V_2}\left(1 + \frac{\varepsilon}{V_1}\right) \tag{12}$$

2.3.2.2. Résultats des comparaisons

Une première comparaison entre la résistance RCII-3 et la résistance coaxiale de Haddad de 1 kΩ a été effectuée via le transformateur étalon de rapport 1:1. La variation du rapport des résistances est inférieure à 1.10^{-8} entre 400 Hz et 1600 Hz, correspondant aux incertitudes du pont de mesures coaxial à 4TP (« 4 Terminal Pair ») principalement limitée par l'étalonnage du dispositif d'injection de la tension de décalage. D'ailleurs, de nouveaux boîtiers d'injection sont en cours de développement au LNE pour réduire les incertitudes du pont d'impédance. Ce résultat reste néanmoins très encourageant et confirme les résultats obtenus par le calcul numérique utilisant Flux3D.

III. Objectifs de l'étude

III.1. Application aux basses fréquences

1.1. Voies d'exploration envisagées

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent donc en partie au sein du projet du condensateur calculable qui permet d'accéder directement à R_K par l'intermédiaire des unités de longueur et de temps. L'élaboration de résistances étalons calculables en couches minces en courant alternatif avec des valeurs supérieures à 1 kΩ et des stabilités en fonction du temps améliorées, pourrait apporter une amélioration dans la détermination de l'unité de résistance dans le système international, l'ohm, par l'amélioration de la connaissance de la constante fondamentale de la physique R_K. On rappelle que les incertitudes appropriées pour valider l'égalité $R_K = h/e^2$ sont inférieures à 10^{-8}, alors que la contribution française à cette détermination de R_K n'est aujourd'hui que de 5.10^{-8} (étalon calculable de Thompson-Lampard et chaîne de mesure associée), largement insuffisante pour être prise en compte pour une éventuelle redéfinition du SI au niveau international. Or, l'utilisation de nouvelles résistances calculables en couches minces avec des valeurs de 10 kΩ, 20 kΩ et 40 kΩ, permettraient d'étalonner les résistances du pont de quadrature avec un transformateur de rapport 1:1 et de cette façon supprimer la composante d'incertitude générée par les transformateurs de rapport 10:1.

Ces nouveaux étalons seront par ailleurs plus robustes et plus compacts avec beaucoup moins de sensibilité aux vibrations mécaniques et un comportement en fréquence amélioré. De plus, l'importante surface d'échange thermique entre le substrat en céramique et le revêtement résistif permettra une dissipation plus aisée de la chaleur et conduira ainsi à des coefficients de puissance moins élevés que pour les résistances de Haddad.

L'impact de nouveaux étalons calculables ne se limitera pas à la seule amélioration des incertitudes dans la détermination de R_K, mais conduirait à une amélioration également de la connaissance de la constante de structure fine ($\alpha = e^2 / h.c$) ou une meilleure caractérisation de l'effet Hall quantique en courant alternatif. De plus, la gamme des valeurs de résistances étalons en courant alternatif serait étendue, ce qui aurait pour conséquence la réduction des incertitudes de raccordement des multiples et sous-multiples. Enfin, ces étalons pourraient devenir la référence pour la détermination des tangentes d'angles de perte des condensateurs, des facteurs de qualité des inductances et conditionneraient également les mesures de déphasages en tension et en puissance.

1.2. Caractéristiques des résistances

De manière générale, les résistances peuvent être classées en fonction de nombreux paramètres qui dépendent en fait des besoins spécifiques des utilisateurs. Les paramètres les plus couramment recherchés sont la valeur ohmique, la tolérance (soit l'incertitude sur la valeur) et la stabilité. Pour répondre à nos objectifs, il s'agira d'obtenir des résistances de valeurs nominales ciblées et aussi élevées que 10 kΩ, 20 kΩ et 40 kΩ, tout en garantissant une stabilité remarquable (idéalement 10^{-8}/jour) et une variation relative du module inférieure à quelques 10^{-9} jusqu'à 2 kHz.
Toutefois, un certain nombre de difficultés peuvent être mentionnées. Les propriétés des matériaux massifs traditionnellement utilisés pour la fabrication de résistances stables seront probablement très différentes de celles de ces mêmes matériaux déposés sous forme de films

minces de quelques nanomètres d'épaisseur. La synthèse par pulvérisation cathodique magnétron [39,40] de revêtements aux caractéristiques physico-chimiques homogènes tout au long de la génératrice des substrats (épaisseur, composition et répartition des éléments chimiques en particulier) et dont on maîtrise la reproductibilité sera l'une des premières nécessités. Dans cette optique, un contrôle précis du procédé d'élaboration des couches minces devra être assuré. L'étude des caractéristiques dimensionnelles des substrats, l'épaisseur des films et leurs propriétés électriques intrinsèques (résistivité, stabilité, coefficient de température) est primordiale pour établir des corrélations entre les conditions de synthèse et les caractéristiques électriques finales des résistances élaborées. Des bancs de mesures spécialement conçus ainsi que des moyens de caractérisation pour l'analyse des dépôts permettront d'évaluer l'origine des modifications des propriétés des matériaux pour des épaisseurs nanométriques. Des cycles de traitements et/ou chocs thermiques ainsi que des procédés d'ajustements des valeurs résistives permettront d'obtenir des résistances ajustées précisément et avec de faibles dérives en fonction du temps et des conditions environnantes d'utilisation (température et humidité essentiellement). Enfin, nous procéderons à des couvertures du film mince résistif par l'intermédiaire de résine silicone ou par la synthèse de couches minces d'alumine pour assurer son herméticité et ainsi tenter d'accroître la stabilité des résistances.

III.2. Applications aux fréquences intermédiaires

2.1. Contexte et enjeux

Dans le domaine de la mesure de grandeurs électriques, on peut distinguer deux domaines de fréquence où les concepts et les techniques de mesure sont fondamentalement différents : il s'agit d'une part des courants continu (CC) et basse fréquence (BF) et, d'autre part, des domaines haute-fréquence (HF) et micro-ondes (MW). Dans ces 2 domaines de fréquences (CC-BF et HF-MW), les mesures électriques peuvent être réalisées avec un très haut niveau de précision, que ce soit en CC-BF où les incertitudes peuvent atteindre quelques 10^{-9} (tension et résistance en continu mais également capacité et résistance en alternatif) ou bien en HF où la traçabilité des grandeurs est également bien définie même si nous ne parlons pas là des mêmes niveaux de précision qu'en BF. Et il existe donc un domaine de fréquences dit intermédiaire (100 kHz - 100 MHz) où la traçabilité et la précision des mesures des impédances souffrent d'un déficit très important alors que de plus en plus d'appareils de mesures et d'instruments du commerce (RLC-mètres, impédance-mètres, analyseurs vectoriels et de réseaux, wattmètres…) fonctionnent à ces fréquences et sont massivement utilisés dans un grand nombre de secteurs de l'industrie et de la recherche (aéronautique, biologie, médecine, environnement…).

Nous savons que les effets de fréquence dans les résistances étalons deviennent très faibles quand ces systèmes sont de dimensions réduites et à géométrie coaxiale. De meilleures performances en fréquence jusqu'au domaine RF sont alors attendues puisque le système LNE, basé sur les couches minces résistives, combine ces deux critères fondamentaux et plus encore puisqu'il permet d'obtenir une large gamme de résistances (dépendant seulement de l'épaisseur du film mince) tout en gardant les mêmes dimensions. C'est pourquoi ces étalons sont également développés pour étendre les mesures d'impédance vers les hautes fréquences et établir un pont entre la métrologie des impédances dans les deux domaines BF et RF. Dans un premier temps, il permettra aux instruments basés sur une définition en quatre paires de bornes d'être reliés aux étalons nationaux avec des incertitudes nettement améliorées jusqu'à 100 MHz. Le but est de répondre aux besoins croissants en possibilité d'étalonnage et de

traçabilité d'impédance des nouveaux instruments commerciaux cités précédemment dont les incertitudes de mesures annoncées ne cessent de progresser aux fréquences RF. Aussi, les analyses électrochimiques, le biomédical ou encore le secteur de la santé pourront bénéficier de ce travail puisque la disponibilité dans cette gamme de fréquence d'étalons d'impédance avec une meilleure traçabilité et des méthodes de mesure performantes permettra l'amélioration des mesures de conductivité électrolytique.

2.2. Caractéristiques des résistances requises

Ce projet devrait donc permettre de répondre à diverses applications aussi bien scientifiques qu'industrielles. Aujourd'hui, l'absence d'étalons dans cette gamme de fréquence ne nécessite pas des caractéristiques électriques aussi pointues que pour l'application relative à la détermination de R_K. Une variation relative en fréquence des résistances inférieure à 10^{-4} serait suffisante pour utiliser ces résistances en tant qu'étalon et ainsi combler le déficit actuel dans ce domaine fréquentiel. Nos efforts se concentreront donc cette fois sur le développement d'étalons d'impédance dont les caractéristiques fréquentielles sont calculables de 100 kHz à 100 MHz, soit à partir de techniques de mesures hyperfréquences, soit à partir de calculs numériques ; la réponse fréquentielle pouvant être extrapolée en basse fréquence et comparée à celle obtenue par un pont de mesure classique BF. Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé une technique de mesure basée sur la méthode de Suzuki. Elle permet de déterminer l'impédance quatre paires de bornes Z_{4TP} d'un quadripôle quelconque à partir de la connaissance des paramètres *S* mesurés au moyen d'un analyseur de réseau vectoriel (VNA).

Pour cela, on se propose de miniaturiser le concept LNE avec des dépôts nanométriques réalisés sur substrats cylindriques ayant des dimensions largement diminuées par rapport aux substrats céramiques actuels. Il sera ainsi envisageable d'étendre le concept jusqu'au domaine fréquentiel micro-ondes et réaliser des références de charge 50 Ω et kits de calibrage pour les analyseurs de réseaux en transférant les hautes précisions du domaine BF au domaine HF.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Dans cette seconde partie, nous présentons d'abord le principe et les différents organes du bâti de pulvérisation cathodique magnétron utilisé pour l'élaboration des films minces. Ensuite, l'ensemble des manipulations effectuées et des revêtements synthétisés sera détaillé. Enfin, nous aborderons les différentes techniques expérimentales de caractérisation de nos couches minces ainsi que les bancs de mesure des résistances en courant continu.

I. Elaboration des couches minces

Pour répondre aux objectifs de cette étude, les résistances devront comporter deux caractéristiques essentielles : des valeurs élevées de résistance et une très grande stabilité dans le temps. Aujourd'hui, de nombreux matériaux à l'état massif possèdent des propriétés résistives intéressantes et sont couramment utilisés pour réaliser des résistances étalons de grande stabilité. Néanmoins, la question de la variation en fréquence n'est jamais prise en compte car ces étalons très stables sont destinés pour des applications en courant continu. En alternatif, l'effet prépondérant dans la stabilité d'une résistance en fonction de la fréquence est l'effet de peau, ce qui conduit naturellement au choix des couches minces pour élaborer nos résistances, d'autant que la résistivité pour ce type de revêtement est inversement proportionnelle à l'épaisseur des dépôts [41-44]. Il faudra néanmoins s'assurer de leur stabilité en fonction du temps car les couches d'épaisseur nanométrique seront beaucoup plus sensibles aux conditions environnementales telles que l'humidité ou encore la température à la différence de ces mêmes matériaux à l'état massif [45-47].

Ensuite, il est évident que la nature du matériau, la concentration et la répartition de ses espèces chimiques autant que l'état structural et l'ordonnancement des atomes du réseau cristallin constitueront d'autres facteurs déterminant dans l'évolution des caractéristiques résistives des couches minces [48]. Or ces paramètres sont en partie régis par le procédé de dépôt utilisé. C'est pourquoi le choix de la technique d'élaboration des films a son importance pour la synthèse de dépôts cristallisés mais aussi en termes de reproductibilité des propriétés des films. Cependant, il existe de multiples techniques et systèmes de dépôts de couches minces [49,50]. Les techniques de dépôts Physiques en Phase Vapeur (PVD) permettent la production de vapeur par des phénomènes purement physiques (évaporation, pulvérisation) et confèrent généralement une grande pureté aux couches car réalisés sous vide poussé (évaporation sous vide) ainsi qu'une bonne homogénéité des revêtements (pulvérisation cathodique). Dans le cas de la pulvérisation cathodique, le dépôt de matériaux métalliques ainsi que la reproductibilité de la composition initiale des cibles au niveau des films sont généralement aisés. D'autre part, les temps de pompage pour l'établissement d'un vide limite suffisant et l'obtention d'un environnement plasmagène stable ne sont pas excessifs (deux traitements possibles par jour) permettant de traiter rapidement un grand nombre de résistances par l'intermédiaire d'un porte-échantillons multiple.
Mais le procédé de synthèse n'est pas seul garant des caractéristiques résistives finales des films minces car le processus de conductibilité dans un solide prend tout d'abord source à travers des phénomènes physiques macroscopiques et microscopiques. Au sein de matériaux métalliques, les phénomènes de conduction et les propriétés électriques qui en découlent diffèrent dès lors qu'ils sont étudiés à l'échelle du matériau massif ou à l'état de couche mince. C'est pourquoi nous commencerons par évoquer les lois et théorèmes généraux fondamentaux s'appliquant à un matériau métallique en fonction de l'état dans lequel il se trouve [51,52].

I.1. Résistivité des matériaux en couches minces

Tout métal, à l'état solide ou liquide, soumis à une différence de potentiel, est le siège d'un courant dont l'amplitude peut varier avec la nature du métal considéré. Par ailleurs, si l'on maintient un métal dans des conditions physiques (notamment de température et de pression) rigoureusement constantes, on constate que le courant ainsi engendré par une tension appliquée est strictement proportionnel à cette tension ; cette propriété constitue la loi d'Ohm. Le coefficient de proportionnalité entre tension et courant, la résistance, dépend de la nature du métal et de sa géométrie (section et longueur). La résistivité (en Ω.m) d'un conducteur de longueur L (en m) et de section S (en m²) s'écrit alors :

$$\rho = \frac{R.S}{L} = \frac{1}{\sigma} \tag{13}$$

L'inverse de la résistivité, la conductivité, est notée σ.

La résistance s'écrit donc :

$$R = \rho.\frac{L}{S} \tag{14}$$

Au regard de la relation (14), il existe différentes possibilités pour aboutir à des résistances aux valeurs nominales élevées :

- soit on utilise un conducteur dont la longueur L est très élevée (les limites de cette construction, principalement d'ordre mécanique, ont été évoquées précédemment pour les résistances à fil),
- soit on diminue la section du fil mais il y a des limites physiques de réalisation,
- soit on utilise un matériau de forte résistivité.

Ces trois constats ont conduit à opter pour un élément coaxial dont le substrat isolant serait compact et robuste et la couche mince élaborée à partir d'un matériau très résistif.

1.1. Influence de l'état structural

Les propriétés d'un matériau et notamment sa résistivité diffèrent en fonction de son état structural. Au sein d'un métal à l'état massif, les électrons libres entraînés par le champ électrique sont accélérés sur une certaine distance jusqu'à ce qu'ils soient freinés brusquement par collision avec les ions métalliques de façon aléatoire et répétitive. La résistance électrique d'un matériau métallique est donc due à l'existence d'imperfections dans la structure du réseau cristallin. Elles consistent soit en des vibrations thermiques des ions, soit en des défauts du réseau qui donnent lieu à deux sortes de dispersions des électrons de conduction responsables de la résistance idéale et de la résistance résiduelle selon la loi dite de Matthiessen :

$$R = R_i + R_r \tag{15}$$

R_i représente la résistance idéale liée aux vibrations des ions et qui varie fortement avec la température, tandis que R_r est due aux défauts du réseau. Notons que dans une couche mince R_r est très souvent supérieure à la valeur du massif et on va souvent réduire son importance par le biais de traitements thermiques destinés à accroître l'organisation atomique. La stabilité de la couche dépendra donc en partie de la température maximale atteinte lors de ces traitements.

Notons que si l'on considère la résistance par unité de volume, c'est-à-dire la résistivité ρ on aura de même :

$$\rho = \rho_i + \rho_r \tag{16}$$

Les métaux, à l'état solide, sont constitués de cristaux orientés de manière aléatoire et la surface limite entre deux cristaux (joint de grains) représente généralement une entrave au passage des électrons de conduction d'un cristal à l'autre. Ce sont effectivement ces joints entre deux cristaux adjacents qui sont responsables de la partie de la résistivité peu dépendante de la température, tandis que le volume à l'intérieur du cristal va être responsable de la partie dépendante de la température. En effet, lorsque celle-ci varie légèrement, les limites des cristaux restent invariantes tandis qu'à l'intérieur d'un cristal l'agitation des noyaux et les orbites des électrons les plus périphériques sont modifiées, ce qui influe sur les trajectoires des électrons de conduction et se traduit donc par une variation de résistivité.

D'après le modèle de Mathiessen, la résistivité d'un matériau massif est définie comme étant la somme de deux termes, l'un invariant ρ_r directement lié à la structure, c'est-à-dire aux surfaces de séparation des cristaux et l'autre ρ_i dépendant de la température et fonction du volume interne du cristal. Il va de soi que, si l'on savait construire un monocristal parfait, la résistivité serait minimale puisque le terme lié aux défauts disparaîtrait. A l'inverse, si l'on crée une structure extraordinairement désordonnée, sa résistivité va être considérablement accrue. Cette résistivité dépendra donc beaucoup des conditions de réalisation du dépôt, du temps écoulé depuis son élaboration et du support utilisé [53,54]. Mais elle dépend aussi de la microstructure. Comme nous venons de le mettre en évidence, lorsqu'on fabrique une couche mince, c'est le désordre qui va prévaloir. En effet, une couche mince est constituée par le dépôt d'atomes isolés sur un substrat. Au fur et a mesure de son élaboration, la couche mince va être constituée de très nombreux petits cristaux qui vont tous croître perpendiculairement au plan du substrat, mais auront dans le plan de celui-ci des orientations diverses. Une fois le dépôt terminé on disposera donc d'une couche mince constituée d'une juxtaposition de cristaux ayant tous sensiblement la même épaisseur. La structure obtenue est donc sensiblement différente de celle d'un matériau massif et la taille des cristaux beaucoup plus petite. De plus, le rapport surface/volume des cristaux sera plus important dans la couche obtenue que dans le matériau massif, ce qui se traduit par un terme ρ_r plus important en couche mince, tandis que le terme ρ_i est sensiblement identique dans les deux cas. Lorsqu'on va augmenter l'épaisseur de la couche, ce ratio va diminuer pour tendre vers une limite qui sera celle du massif. On voit donc que l'électron de conduction aura plus de surfaces (joints de grains) à traverser, plus de probabilité de rencontrer les surfaces limites du cristal que dans le massif, ce qui se traduit par une distance parcourue entre deux collisions (libre parcours moyen) réduite par rapport au matériau massif et donc une plus grande difficulté à se déplacer.

1.2. Influence des impuretés/défauts

Les impuretés du métal jouent, et de loin, le plus grand rôle dans la dispersion constatée des caractéristiques électriques des métaux [51]. Bien sûr, en théorie, les mesures de résistivité sont effectuées avec du métal pur mais, en pratique, il n'y a jamais de métal réellement pur. L'influence des impuretés sur la résistivité dépend beaucoup du métal considéré, de la nature de ces impuretés et de la température d'utilisation.
Parmi les défauts de structure, on trouve principalement les défauts ponctuels correspondant soit à la perte d'un atome dans le réseau cristallin (lacune) soit à un atome occupant un site non occupé du réseau cristallin (interstitiel). Il existe aussi les défauts linéaires (dislocations) et les défauts bidimensionnels ou surfaciques qui sont des interfaces homophasées (les joints de grains) ou hétérophasées (défauts plans entre phases). La manière dont s'effectue le dépôt va donc jouer un rôle important dans la cristallisation et l'obtention de plus ou moins de joints de grains, grandement responsable d'une variation de la résistivité. Et c'est en partie la désorientation entre les grains qui va définir les propriétés de conduction électrique et électronique en fonction de leur structure, leur cohérence, leurs mécanismes possibles de mobilités et leurs interactions avec d'autres défauts inter faciaux.

I.2. Pulvérisation cathodique magnétron

La technique de dépôt de films minces par pulvérisation cathodique est l'un des procédés plasma le plus utilisé dans l'industrie microélectronique, notamment pour le dépôt de couches métalliques [39,40,49,50]. La particularité de ce procédé est de réaliser le dépôt d'un matériau hors équilibre thermodynamique : l'énergie nécessaire à la réaction est apportée par les espèces ionisées de la phase plasma et non sous forme thermique par chauffage comme c'est le cas en CVD. Ainsi, des dépôts de films minces denses et isolants peuvent être réalisés à des températures proches de l'ambiante, typiquement inférieures à 100 °C. De plus, la pulvérisation cathodique permet la fabrication de couches minces de matériaux complexes, tels que les alliages, ce qui n'est pas aussi aisé par évaporation sous vide. En effet il n'est pas envisageable de prendre un échantillon massif de l'alliage, de le placer dans un creuset et de l'évaporer par simple chauffage, principalement du fait que les divers constituants de l'alliage ont des points de vaporisation différents et que le chauffage à une température donnée conduit obligatoirement à des émissions de vapeurs dans des proportions différentes de celles de la source. Ceci entraîne une évolution de la composition de la source et par conséquent une évolution permanente de la composition de la vapeur et donc du dépôt. Or, les cibles utilisées en pulvérisation cathodique sont directement constitutives des matériaux alliés et permettent de reproduire au niveau de la couche une composition chimique quasi identique. Cependant, la distribution spatiale (dépendant de la masse molaire des différents éléments constitutifs du dépôt) n'est pas toujours la même d'un constituant à un autre et il faudra parfois ajuster les paramètres électriques de la source pour être le plus proche de la composition souhaitée.

Remarque :
Une autre technique de synthèse a été utilisée pour l'élaboration des premières résistances à couches minces « Géka » : la MBE (Molecular Beam Epitaxy). Il s'agit d'utiliser un faisceau électronique pour chauffer une source d'atomes dont la pression de vapeur restera très faible (vitesse de dépôt extrêmement réduite) et de chauffer presque à la même température le substrat. Les atomes qui s'y déposent ont alors une très grande mobilité et vont se positionner non plus statistiquement mais en continuant le réseau cristallin du substrat (épitaxie). Cette technique implique des conditions de vide très poussées (10^{-9} Pa) si l'on veut éviter la pollution de la couche par les gaz résiduels. Or l'établissement d'un tel vide nécessite un

système de pompage extrêmement performant et donc relativement coûteux et des temps de pompage important, limitant la fréquence des traitements.

De ce fait, nous avons opté pour la pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration de nos films minces. L'avantage principal de cette technique est qu'un plasma dense peut être formé près de la cathode à basse pression (< 0,7 Pa). Les ions peuvent alors être accélérés du plasma à la cathode avec des pertes d'énergie moindres. De plus, cette technique présente l'avantage de reproduire pratiquement à l'identique en couche mince la composition initiale de la cible. Elle offre aussi la possibilité de pouvoir déposer des films dont la composition, la structure, l'adhérence, l'épaisseur ou encore l'homogénéité sont contrôlables, du moins sur substrats plans. Par contre, le fait de déposer des films ultra minces homogènes sur substrats cylindriques demande une adaptation des systèmes internes du réacteur. Des portes-substrats rotatifs planétaires ont d'ailleurs été conçus dans ce travail de thèse pour permettre le traitement de plusieurs échantillons au cours d'une même expérimentation, conduisant à l'accroissement du rendement de production des résistances. Enfin, la pulvérisation en atmosphère réactive (variante de la pulvérisation cathodique classique) a été utilisée pour la synthèse de couches de couverture d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) pour protéger les films résistifs [55,56].

2.1. Principe de fonctionnement

Le principe est basé sur un procédé diode classique au cours duquel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide suite à son bombardement par des particules énergétiques (en général des ions apparaissant suite à l'application d'une différence de potentiel et à l'interaction des électrons avec les atomes du gaz neutre). Ce procédé est mis en œuvre sous une atmosphère raréfiée (pauvre en oxygène) établie grâce à un groupe de pompage permettant de travailler à basse pression. La seule différence avec un procédé diode classique réside dans l'utilisation d'un magnétron dont on précisera l'intérêt (cf. chap.1, § I. 2.2.2).

Le matériau à déposer se présente dans notre cas sous forme d'une cible plane circulaire. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Un gaz neutre (argon) avec ou sans gaz réactif (azote, oxygène, acétylène…) est ensuite introduit dans l'enceinte du bâti de pulvérisation. L'application d'une différence de potentiel de l'ordre de -300 V ou plus génère une décharge entre les électrodes conduisant à l'ionisation des atomes du gaz neutre. Les ions Ar^+ créés dans la décharge sont alors accélérés et acquièrent de l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, l'implantation de l'ion incident, la réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge et l'émission d'électrons qui serviront à entretenir la décharge. Le pompage dans l'enceinte est maintenu pour conserver une pression constante et une atmosphère riche en gaz neutre et constamment renouvelée. Les principaux paramètres jouant un rôle sur la qualité du dépôt sont la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, les paramètres électriques de l'alimentation qui vont agir entre autre sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat.

Le principe de fonctionnement de notre enceinte de pulvérisation est schématisé sur la figure 26. Les différents éléments constitutifs du bâti sont représentés dont le circuit de refroidissement placé sous la cathode pour limiter l'échauffement des cibles et la position du porte-échantillon rotatif.

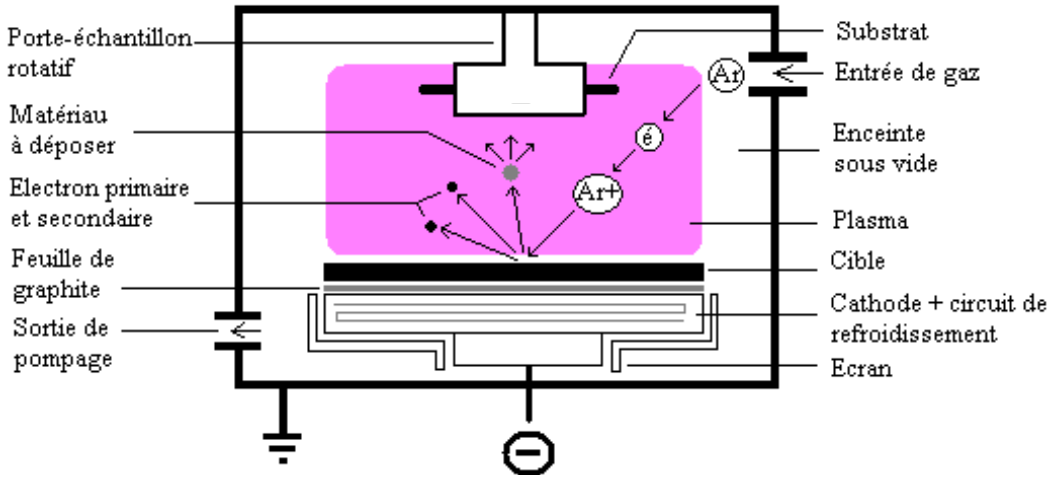


Fig.26 : Schéma de la configuration interne de l'enceinte de pulvérisation cathodique magnétron et du principe de fonctionnement général

Au sein du réacteur, les cibles sont disposées sur des soles en cuivre contenant les aimants du magnétron ainsi que le circuit de refroidissement. L'eau froide circule au sein de ces soles séparées des cibles par une fine feuille de graphite dont la conductivité thermique est très élevée.

2.2. Eléments du bâti de pulvérisation

2.2.1. Le réacteur et les accessoires de contrôle

Au cours de cette étude, deux enceintes de pulvérisation ont été utilisées (Fig. 27).

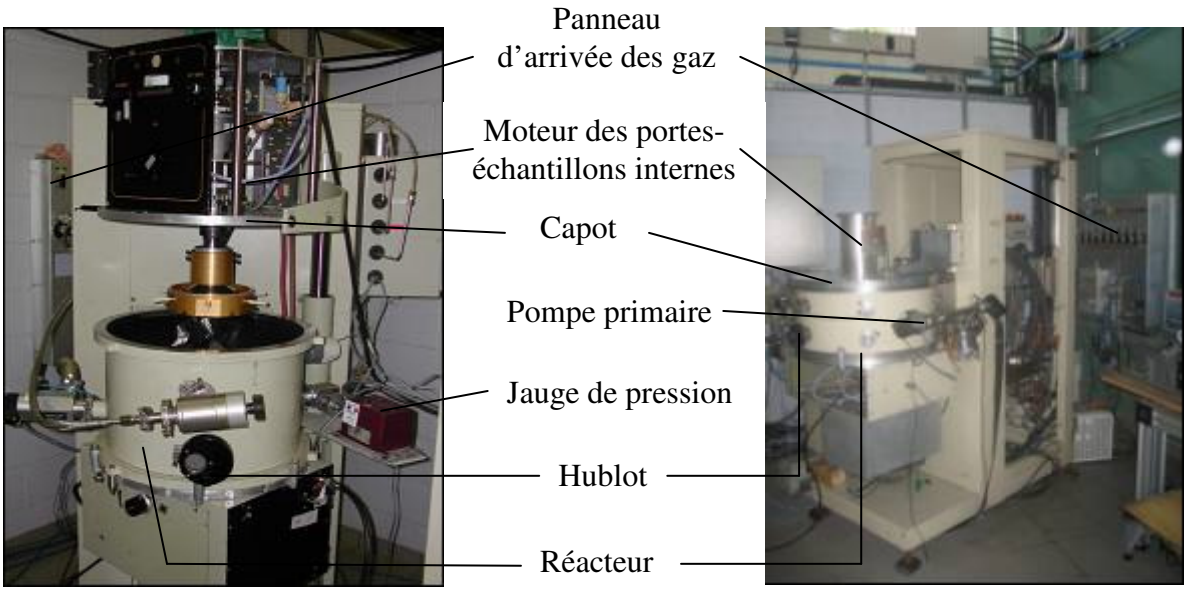


Fig.27 : Photographies des enceintes de pulvérisation utilisées (Alcatel SCM 450 à gauche et Alcatel SCM 650 à droite)

L'organe principal, le réacteur, est constitué pour chacune des installations d'un cylindre en acier inoxydable, fermé à chaque extrémité par une platine robuste et indéformable de même nature pour éviter l'écrasement dû à la pression atmosphérique extérieure. Leurs capacités volumiques sont de 100 L et 65 L respectivement pour l'Alcatel SCM 650 et l'Alcatel SCM 450, capacités offrant la possibilité de disposer quatre cibles de 20 cm de diamètre dans la machine Alcatel SCM 650 et trois cibles de 14,5 cm de diamètre dans le réacteur de la machine Alcatel SCM 450. La surface intérieure de la chambre à vide est chemisée par une tôle en acier inoxydable démontable. Au fur et à mesure des processus successifs, cette tôle se recouvre progressivement de dépôt en fonction de leur exposition au bombardement. Ces dépôts finissent par s'écailler ou bien former des cloques qui emprisonnent un peu d'air, d'où une pollution possible des pièces à traiter et surtout un dégazage important lors des opérations de pompage. C'est pourquoi on doit périodiquement démonter et nettoyer cette tôle. Cette opération s'effectue généralement par sablage. Chacune des installations comporte aussi un hublot sur la paroi latérale pour une bonne visualisation de l'intérieur de l'enceinte et en particulier du plasma autorisant un diagnostic visuel régulier de la décharge (couleur, intensité lumineuse,…) pour pallier un quelconque dysfonctionnement en cours de dépôt. Les enceintes sont reliées à un système de pompage afin d'établir le vide au sein du réacteur. Ils se composent d'une pompe à palettes d'une capacité d'aspiration d'environ 10 $m^3.s^{-1}$ pour l'obtention du vide primaire (7 Pa) associés à une pompe turbo moléculaire offrant un pompage de 0,45 $m^3.s^{-1}$. Ces groupes à vide permettent d'obtenir, en condition normale d'utilisation, des vides limites de 10^{-4} Pa sur 10 heures de pompage.

Les pressions dans l'enceinte sont mesurées à l'aide de deux jauges :

- une jauge PIRANI qui mesure la pression dans la gamme 10^4 / 10^{-4} Pa,
- une jauge BARATRON MKS qui permet de contrôler la pression en vide secondaire jusqu'à des pressions de l'ordre de 10^{-5} Pa.

Plusieurs arrivées de gaz permettent d'introduire principalement de l'argon et de l'oxygène dans l'enceinte mais aussi de l'azote et parfois, suivant le besoin, de l'acétylène. Un système d'électrovannes a été disposé pour isoler manuellement (ouverture/fermeture) les différentes pompes et les indicateurs de pression de la pression atmosphérique. Une dernière électrovanne manuelle assure la mise à l'air de l'enceinte en fin de dépôt.
Le porte-substrat est muni d'un système de rotation motorisé permettant de renouveler la surface d'impact du substrat rencontrée par le flux de vapeur métallique. Dans le bâti Alcatel SCM 650, le porte-substrat maintient les échantillons en regard et à une distance de 12 cm de la cible. Cette distance substrat-cible est fixe. Dans la machine Alcatel SCM 450 la distance substrat-cible est deux fois inférieures à celle de la première enceinte, soit égale à 6 cm.
Un avantage non négligeable de ces enceintes réside dans le caractère modulable des différents accessoires implantés tout autour de la machine. On peut ainsi varier l'emplacement de chacun des éléments suivant l'encombrement des différents inserts et ainsi adapter la configuration interne et externe de l'enceinte pour de meilleures performances.

2.2.2. Magnétron, cible et générateurs associés

Afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible, celle-ci est équipée d'un dispositif magnétron, qui est constitué de deux aimants permanents de polarité inverse situés sous la cible (Fig. 28). Ils créent un champ magnétique parallèle à la surface de la cible et orthogonal au champ électrique. La combinaison de ces deux effets permet de piéger les électrons par les lignes de champ magnétique. La force de Lorentz induite provoque un

mouvement hélicoïdal des électrons (ils s'enroulent autour des lignes de champ magnétique) augmentant ainsi leur distance parcourue et, de ce fait, leur probabilité d'entrer en collision avec des atomes d'argon au voisinage de la cible, ce qui conduit à une augmentation du taux d'ionisation de la décharge. Les ions, quant à eux, ne subissent pas cette force car ils ont une masse trop grande et vont directement bombarder la cathode. Dans ce type de système, le champ magnétique augmente la densité du plasma, ce qui a pour conséquence une augmentation de la densité de courant sur la cathode et donc, de la vitesse de pulvérisation.
Ainsi, en plus d'augmenter la vitesse de croissance des films, le magnétron permet d'entretenir la décharge pour de plus faibles pressions de travail, améliorant par conséquent la qualité des revêtements.

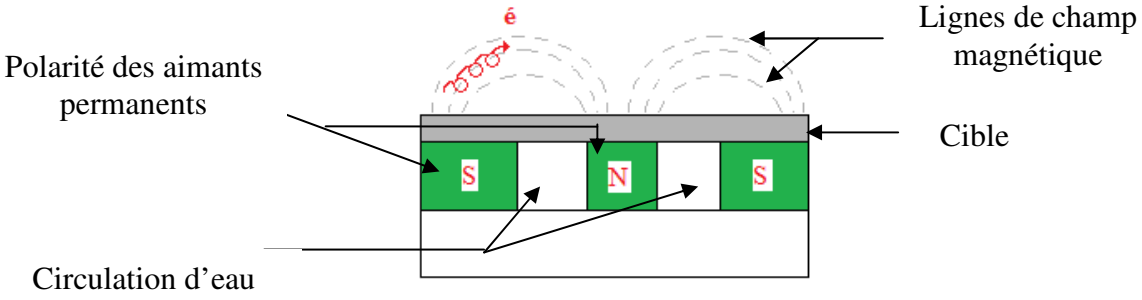


Fig.28 : Configuration d'une cathode magnétique

Les formes et dimensions des cibles peuvent être variables suivant les applications pour lesquelles elles sont destinées (échelle industrielle ou R&D). Elles peuvent être rectangulaires ou circulaires, de diamètres et d'épaisseurs variables et sont la source du matériau à pulvériser. Ce matériau peut être un métal, une céramique, un alliage ou un autre composé inorganique.

Enfin, le contrôle de la décharge est directement lié aux caractéristiques des générateurs utilisés. Suivant la nature du matériau à pulvériser, les générateurs peuvent être de type courant continu (DC), courant pulsé (DC pulsé), ou radiofréquence (RF). Avec un procédé diode DC classique, il est possible de déposer tous les matériaux conducteurs (métaux, alliages) y compris certains matériaux faiblement conducteurs (carbone, silicium, germanium par exemple), mais pas les diélectriques car les charges électriques apportées par les ions sur la cible ne peuvent être écoulées par le matériau isolant. Cette accumulation de charge positive pendant le bombardement ionique est une source d'hétérogénéité du dépôt, de défauts dans la couche et d'instabilité du plasma. Pour contourner cette difficulté, on remplace ces alimentations DC ordinaires par des alimentations radiofréquence (RF). Le principe repose sur la différence de mobilité entre les ions et les électrons. A la fréquence utilisée, les variations de polarité sont extrêmement rapides. Les ions qui ont une masse non négligeable n'arrivent pas à suivre ces variations de polarité et restent finalement peu mobiles. En revanche, les électrons de masse plus faibles sont très mobiles et se déplacent au gré des changements de polarité. Une cible isolante se comporte comme un condensateur entre deux électrodes. Le courant d'électrons permanent va faire prendre au condensateur une charge négative qui servira de potentiel de pulvérisation de la cible. Ainsi le dépôt devient possible. Cette technique est une solution recommandée pour la synthèse d'oxydes (SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2), borures (TiB_2) ou nitrures (CrN, ZrN) même si la pulvérisation réactive reste une excellente alternative.

2.3. Pulvérisation réactive

En pulvérisation cathodique, nous distinguons deux types de moyens de dépôt : la pulvérisation en atmosphère neutre et la pulvérisation en atmosphère réactive. Dans la pulvérisation simple, l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre. On injecte l'argon pur pour créer le plasma et on dépose ainsi le matériau provenant de la cible. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive, l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz réactif dans l'argon. De cette façon, on peut synthétiser des couches minces dérivées du matériau en utilisant le gaz adapté, par exemple de l'oxygène O_2 (pour les oxydes) ou de l'azote N_2 (pour les nitrures) [57,58]. Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Par contre, la stœchiométrie des couches est en relation directe avec la pression partielle du gaz réactif introduit. Le gaz réactif réagit avec les différentes surfaces présentes dans l'enceinte (cible, substrat, parois) et participe à la pulvérisation en modifiant les caractéristiques électriques de la décharge. Ceci peut se traduire par des phénomènes d'instabilité électrique et/ou du régime de pulvérisation. En effet, le gaz réactif réagit avec la surface de la cible pour former parfois une couche isolante. Les ions argon qui viennent la frapper engendrent une accumulation de charges positives dans les zones où le processus de pulvérisation est le plus faible. Ces charges s'éliminent par claquage du diélectrique, provoquant l'éjection de microgouttelettes qui endommagent la qualité du revêtement. Quant à la présence d'une instabilité du régime de pulvérisation, elle est représentée par une hystérésis sur la courbe de suivi de la pression partielle de gaz réactif en fonction de la quantité de gaz introduit (Fig. 29).

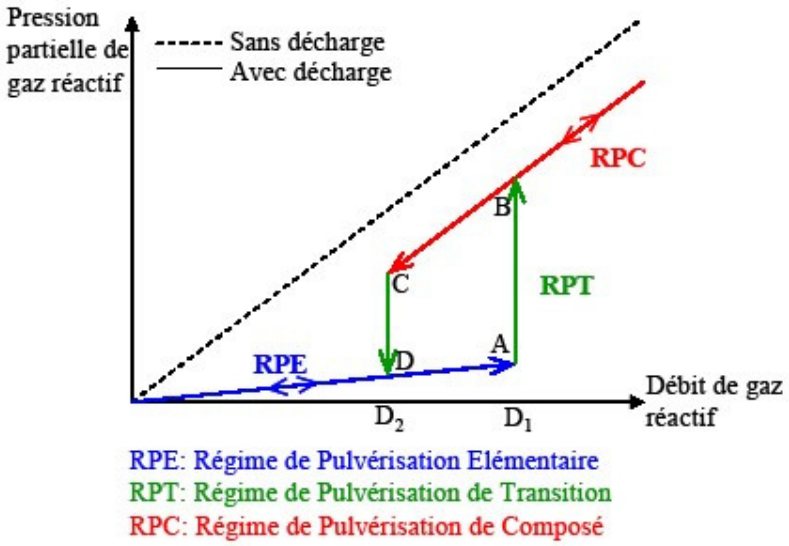


Fig.29 : Courbe débit/pression de gaz réactif pour la mise en évidence de l'instabilité du régime de pulvérisation

Pour les faibles débits de gaz réactif (de 0 à D_1), l'évolution de la pression partielle d'oxygène reste faible et les atomes pulvérisés de la cible sont essentiellement métalliques. Le système se trouve en Régime de Pulvérisation Elémentaire (RPE) et se caractérise par une vitesse de dépôt importante. Lorsque le débit de gaz réactif atteint D_1, les sites d'adsorptions des parois sont saturés, ce qui se traduit par une brusque augmentation de la pression partielle, entraînant une contamination plus importante de la cible. Le système bascule en Régime de Pulvérisation de Composé (RPC) où la vitesse de dépôt est plus faible. La différence entre les

courbes avec et sans décharge représente la quantité de gaz consommée par les parois. L'inverse de la pente de la droite sans décharge correspond à la vitesse de pompage.

2.4. Croissance des films et paramètres de dépôt

Généralement, les mécanismes de croissance des films par pulvérisation cathodique magnétron fonctionnent de la façon suivante : tout d'abord, les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent la composante normale de leur vitesse et sont physiquement adsorbées sur la surface. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se meuvent sur sa surface [59,60]. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle des « clusters » ou germes. Sous certaines conditions de dépôt, ils coalescent avec les espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de germination est franchie. Puis les germes croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de germination. Celle-ci, ainsi que la taille moyenne de ces germes ou îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats. En fonction des variations de ces conditions, divers mécanismes de croissance peuvent alors prendre naissance. Lors de la croissance de couches minces métalliques sur un substrat isolant comme l'alumine, le type de nucléation et de croissance suit le modèle en trois dimensions. Dans ce cas, le flux de particules pulvérisées percute le substrat et s'accommode thermiquement avec sa surface. Les adatomes (atomes incidents adsorbés) sont soit ré-évaporés, soit diffusent sur la surface et interagissent avec d'autres atomes pour former les clusters ; une partie continue à croître en surface pour former des îlots qui se rejoignent à leur tour pour former une couche continue (étape de coalescence). Cette étape peut être améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées en général par l'augmentation de la température du substrat. Il y a donc en permanence la nécessité de rechercher le meilleur compromis entre une température de substrat basse, qui limite la ré-évaporation de l'élément déposé, et une température de substrat élevée, qui réduit la concentration des défauts de croissance par un meilleur arrangement atomique des espèces métalliques pulvérisés.

L'énergie des espèces pulvérisées est donc un facteur prédominant dans la croissance et la qualité d'une couche mince. En fonction de cette énergie, la qualité des films synthétisés peut être tout à fait différente. L'énergie dissipée des atomes incidents est la cause principale de la diffusivité superficielle des espèces adsorbées. Dès lors que cette énergie devient trop faible, la diffusivité est alors réduite pouvant donner naissance à des phénomènes de porosité au sein des couches. La densité des films sera donc directement tributaire de l'énergie dissipée des atomes incidents, elle-même directement liée à la pression de travail mais aussi à la température du substrat bien plus qu'aux caractéristiques électriques de la décharge.

Les revêtements étant ultra-minces (de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres) celle-ci doit être maîtrisée avec une grande précision. Ainsi pour parvenir à un compromis satisfaisant, il est possible de jouer sur différents paramètres à commencer par la source de courant. En effet, il est évident que plus la densité de courant au niveau de la cible est élevée et plus la proportion d'atomes métalliques pulvérisés sera accrue à son tour. Les caractéristiques courant/tension de la source seront donc déterminantes. Par contre, la variation de la tension conduit à des variations d'intensité bien plus importante que l'effet réciproque, c'est pourquoi il est préconisé de réguler la décharge en intensité ou en puissance, plutôt qu'en tension. La vitesse de dépôt dépend également des mécanismes de transport des éléments métalliques au sein de la phase gazeuse et de la réaction de condensation qui s'en

suit à la surface des substrats. Par ailleurs, le flux de métal pulvérisé suit une loi de distribution dans l'espace. La conséquence de cette loi est qu'il existe une dispersion de la vapeur métallique pulvérisée dont la vitesse de dépôt va directement dépendre. En effet, selon la position des pièces dans l'enceinte, des phénomènes d'hétérogénéités chimiques et morphologiques peuvent apparaître suite au caractère très directif du flux de vapeur émis. Il est donc important de positionner correctement le substrat par rapport à la cible et en particulier par rapport à l'entrefer des aimants.

I.3. Synthèse des films minces

3.1. Enceintes de dépôt

3.1.1. Enceinte Alcatel SCM 650

La figure 30 représente la configuration interne de l'enceinte Alcatel SCM 650. Cette enceinte a été utilisée initialement pour permettre la prise en main du procédé de pulvérisation cathodique magnétron et l'établissement des caractéristiques électriques idéales pour un contrôle précis de la croissance des films minces.

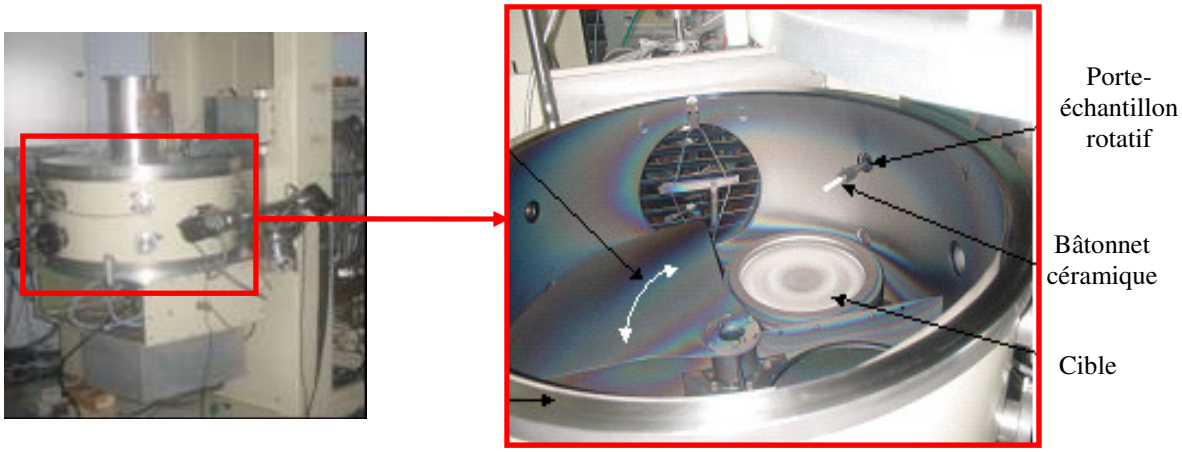


Fig.30 : Configuration interne de l'enceinte Alcatel SCM 650

Un premier porte-échantillon rotatif représenté sur la figure 31 a permis de fixer individuellement les bâtonnets cylindriques en alumine pour traiter les échantillons un par un.

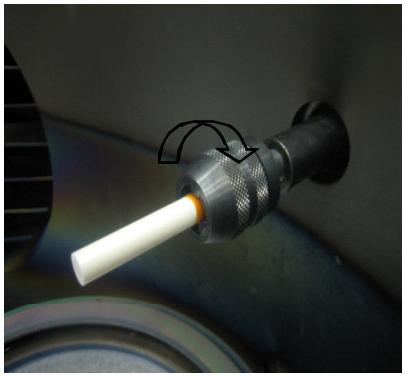


Fig.31 : Porte-échantillon rotatif individuel

Dans le but de réaliser des dépôts en série sur plusieurs substrats, un autre porte-échantillons autorisant le traitement simultané de 6 bâtonnets a été conçu et réalisé (Fig. 32).

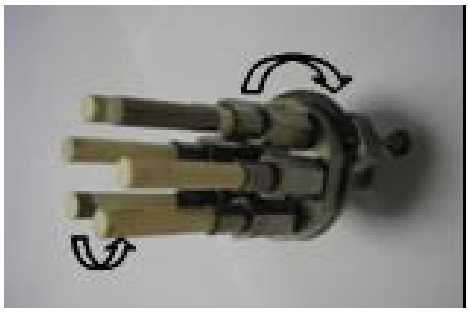


Fig.32 : Porte-échantillon rotatif multiple

Grâce à ce second dispositif, des analyses comparatives et l'utilisation de moyens de caractérisation destructifs ont été rendues possibles.
La figure 33 montre la disposition interne de l'ensemble des éléments complémentaires pour le contrôle et l'élaboration d'un revêtement de qualité.

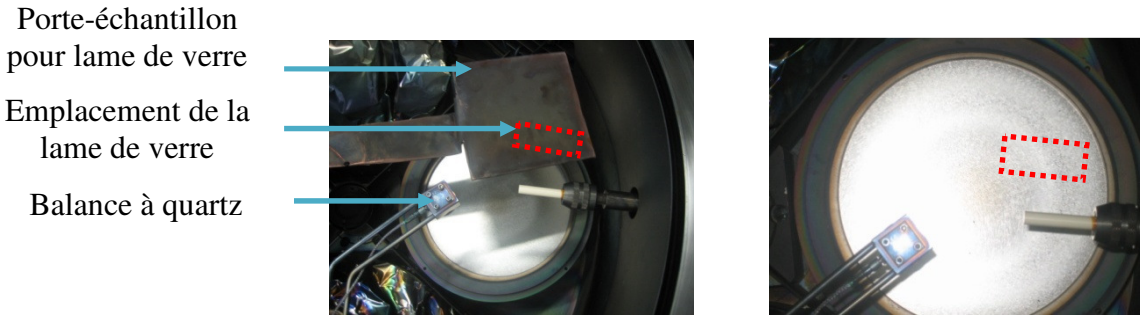


Fig.33 : Disposition des moyens de contrôle (échantillons témoins et balance à quartz)

Chacun des éléments a été disposé de façon à être au-dessus de la zone de plus forte érosion. Cette disposition a été adoptée afin que l'ensemble des moyens de contrôle reçoivent le même flux de vapeur métallique dans le but de limiter les gradients d'épaisseurs d'un dispositif à l'autre. Des mesures ex-situ par AFM et/ou profilométrie suivant les épaisseurs de dépôts synthétisées permettent ensuite de procéder à l'étalonnage de la balance à quartz, indicateur précieux pour le contrôle de l'épaisseur des films en cours de croissance. Des comparaisons sur substrats plans statiques et rotatifs ont ainsi été rendues possibles par une disposition d'échantillons témoins sur toute la longueur des barreaux d'alumine.

3.1.2. Enceinte Alcatel SCM 450

A la suite des premières expérimentations, nous avons remarqué que les temps de pompage pour l'établissement d'un vide limite de l'ordre de 6.10^{-4} Pa (défini dans le but de limiter l'incorporation d'oxygène résiduel au sein des couches minces) étaient relativement importants et seul un traitement par jour était possible. La forte capacité volumique du réacteur de l'Alcatel SCM 650 semblait être la cause principale de cet inconvénient. C'est pourquoi il a été décidé d'utiliser la seconde enceinte (Alcatel SCM 450) particulièrement

adaptée pour multiplier les dépôts. Dès lors, nous avons pu procéder à deux manipulations par jour. Par ailleurs, il a fallu reconfigurer cette enceinte puisque le réacteur et la position des inserts ne permettaient pas d'intégrer les porte-échantillons rotatifs utilisés précédemment. Un autre porte-échantillons rotatif planétaire a été conçu et adapté à l'enceinte et dont le principal intérêt était de modifier la composition chimique des échantillons ou éventuellement de doper la couche mince par un autre élément d'alliage. Ce nouveau dispositif est montré sur la figure 34.

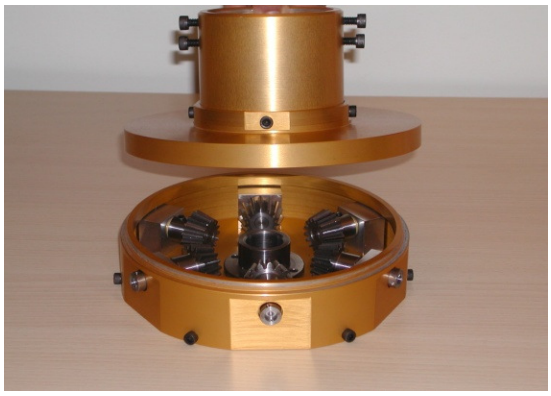


Fig.34 : Photographie du porte-échantillons rotatif pour le bâti Alcatel SCM 450

La figure 35 offre un aperçu du dispositif de fixation des bâtonnets une fois intégré à l'enceinte Alcatel SCM 450.

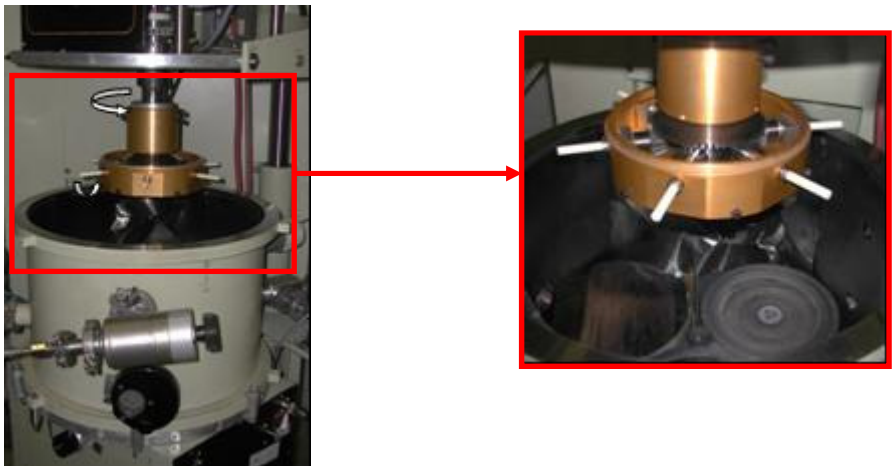


Fig.35 : Photographie du porte-échantillons rotatif planétaire de l'enceinte Alcatel SCM 450

Le système a été imaginé pour que les six bâtonnets soient correctement positionnés lors de leur passage face aux cibles, le rapport des dents des pignons et de la crémaillère ayant été ajusté de manière à ce que la génératrice du bâtonnet sur laquelle s'effectue le dépôt soit constamment renouvelée. Le passage et la position des substrats céramiques vis-à-vis de la zone de plus forte érosion des cibles apparaît schématiquement sur la figure 36.

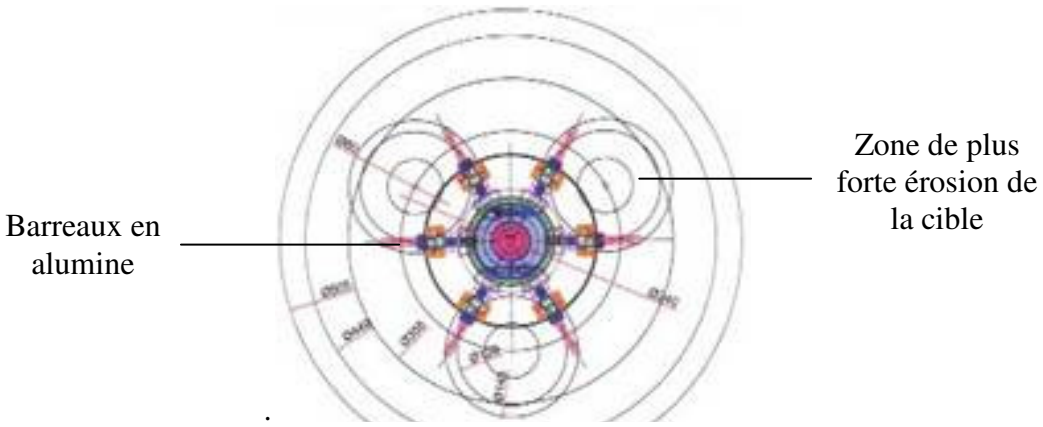


Fig.36 : Représentation schématique (vue de dessus) du passage des barreaux en alumine par rapport à la zone de plus forte érosion des cibles

Ce porte-échantillons a aussi rendu possible le dépôt de couches minces par co-pulvérisation pour la réalisation d'alliages de natures et de stœchiométries différentes. La balance à quartz a également été installée dans cette nouvelle enceinte.

II. Techniques de caractérisation structurale

Le but de cette partie est de donner un aperçu des différentes techniques d'analyse que l'on a été amené à utiliser pour caractériser les propriétés physico-chimiques de nos dépôts [61-65]. Les performances actuelles des moyens d'études des couches minces rendent aisées l'évaluation de leurs caractéristiques chimiques, structurales et morphologiques lorsqu'il s'agit de revêtements dont l'épaisseur est suffisante (au-delà d'une cinquantaine de nanomètres). Mais un tout autre problème se pose dès lors que l'examen s'effectue à l'échelle nanométrique, sachant que la majorité des dépôts pour l'obtention des valeurs nominales de résistances souhaitées se situe dans cet ordre de grandeur. Les analyses se sont donc avérées très délicates que ce soit au niveau de l'acquisition comme de l'interprétation des résultats. La géométrie et la nature isolante des substrats couplée à des dépôts relativement fins n'ont pas facilité les mesures et leur exploitation. Certaines mesures de composition chimique ou d'épaisseur se sont même révélées impossibles à réaliser tant les caractéristiques des échantillons étaient inadaptées, notamment pour les mesures d'épaisseurs par microscopie électronique à balayage (MEB) où des effets de charges apparaissent et limitent le grandissement nécessaire aux examens.

II.1. Mesure des épaisseurs de couches

Les méthodes de mesure des épaisseurs des couches minces sont généralement basées sur des mesures mécaniques et/ou optiques et permettent des mesures en temps réel in-situ au moment de la fabrication ou ex-situ [66,67].
Nous avons utilisé deux techniques pour la mesure d'épaisseur : la profilométrie et la microscopie à force atomique (AFM) [68]. En profilométrie, le principe repose sur le balayage de la surface d'un dépôt par un palpeur mécanique (généralement une pointe diamant) en contact direct avec la surface de l'échantillon et qui suit les variations de hauteur lors du déplacement du substrat. Ces variations sont converties en signal électrique qui

produit un profil transversal avec une résolution verticale dépendant de la qualité de l'appareil (généralement 10/20 nm). Du fait des épaisseurs nanométriques synthétisées pour l'obtention de valeurs de résistances élevées, cette technique servira essentiellement d'outil comparatif car elle est mal adaptée à la mesure des épaisseurs des dépôts nanométriques. Pour nos revêtements ultra-minces, les épaisseurs seront mesurées par microscopie à force atomique (AFM) où l'on déplace une pointe située au bout d'un levier (cantilever) à la surface d'un échantillon, conducteur ou non. La déflexion du cantilever, résultat des forces d'interaction pointe/surface est détectée à l'aide d'un laser et d'un détecteur spécifique. La résolution verticale d'un AFM est inférieure à 0,1 nm d'où l'intérêt de cet outil qui permet aussi de visualiser la qualité de l'état de surface à cette échelle.
Un dernier outil sera utilisé comme moyen de contrôle in-situ lors de la croissance des films : la micro balance à quartz vibrant. Le principe de base de cet outil est la perturbation des conditions aux limites d'un résonateur : dans le cas de la microbalance à quartz, il s'agit de l'épaisseur effective du substrat dans laquelle est confinée l'onde acoustique. En déposant un matériau (polymère, protéines, métal) sur une microbalance, l'épaisseur vue par l'onde acoustique est augmentée de l'épaisseur de cette couche et la fréquence de résonance du dispositif est décalée puisque $\Delta f/f = \Delta h/h$ avec f la fréquence de résonance du dispositif et h l'épaisseur de confinement de l'onde. Dans la théorie la plus grossière, la couche additionnelle est supposée avoir les mêmes propriétés mécaniques que le substrat. De nombreux modèles ont depuis été développés pour tenir compte de la différence d'impédance acoustiques du multicouches, de la viscosité ou la rugosité du substrat. Une fois étalonnée, la microbalance à quartz permet de calibrer l'épaisseur en cours de manipulation et n'est utilisé que comme outil de contrôle. De cette façon, il sera plus facile de reproduire un revêtement d'épaisseur et donc de valeur de résistance ciblée.

Finalement, la profilométrie et l'AFM sont les techniques les plus adaptées pour notre étude et leur champ d'application se distingue en fonction de la gamme d'épaisseur à mesurer. Pour des dépôts d'épaisseur supérieure à 100 nm environ et réalisés sur des substrats dont la rugosité est très faible, la profilométrie est parfaitement adaptée. En deçà, l'AFM est utilisé pour accroître la précision des mesures. Cependant, dans le cas de l'AFM, les mesures ne peuvent être effectuées que sur des substrats plans de surface inférieure ou égale à 1 cm², rendant impossible une mesure directe sur une des génératrices des bâtonnets une fois revêtus. Il a donc fallu intégrer des échantillons « témoins » (lame de verre, wafer de silicium, substrat plan en alumine) au sein du réacteur pour établir ensuite des corrélations entre les épaisseurs sur substrats plans (statiques ou rotatifs) et sur les bâtonnets cylindriques. La figure 37 représente la disposition de ces échantillons témoins plans, mis en rotation par l'intermédiaire d'un barreau en acier (de mêmes dimensions que les barreaux d'alumine) usiné spécialement pour l'étude et s'adaptant aux différents porte- échantillons rotatif.

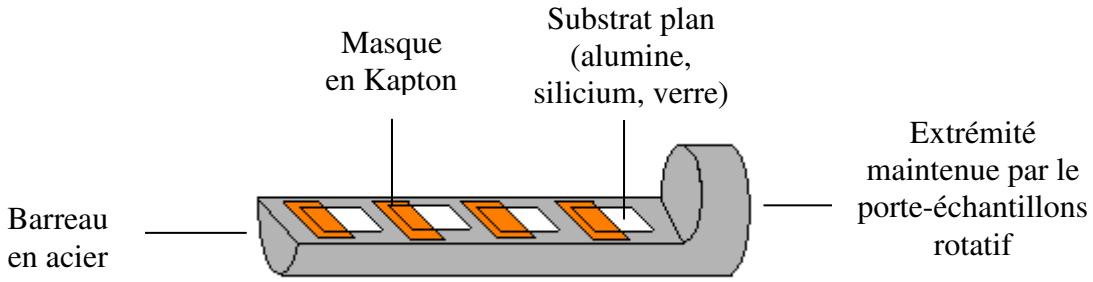


Fig.37: Représentation schématique de la disposition des échantillons « témoins » plans sur un barreau en acier usiné aux dimensions d'un bâtonnet en alumine

Les substrats plans sont fixés au départ par de l'adhésif (Kapton) faisant par la même occasion office de masque pour former après dépôt la « marche » qui sera ensuite mesurée par AFM ou profilométrie. Ce type de masque est très efficace dès lors que le revêtement est épais mais pour des dépôts très fins, la mesure est perturbée par les traces laissées par l'adhésif. Nous avons donc opté pour l'utilisation d'un marqueur indélébile. Une partie des substrats vierges était recouverte au marqueur avant dépôt pour ensuite être retirée avec de l'acétone une fois sorties de l'enceinte, sans altérer le film. La « marche » obtenue (Fig. 38) est alors plus abrupte et permet une mesure précise de l'épaisseur.

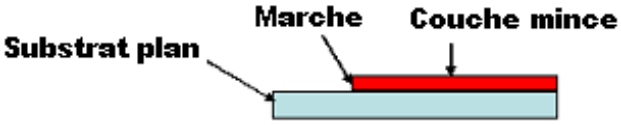


Fig.38 : Représentation schématique de la marche obtenue vue en coupe

Un exemple de profil d'épaisseur obtenu par profilométrie et représentatif de la hauteur de la marche est donné sur la figure 39.

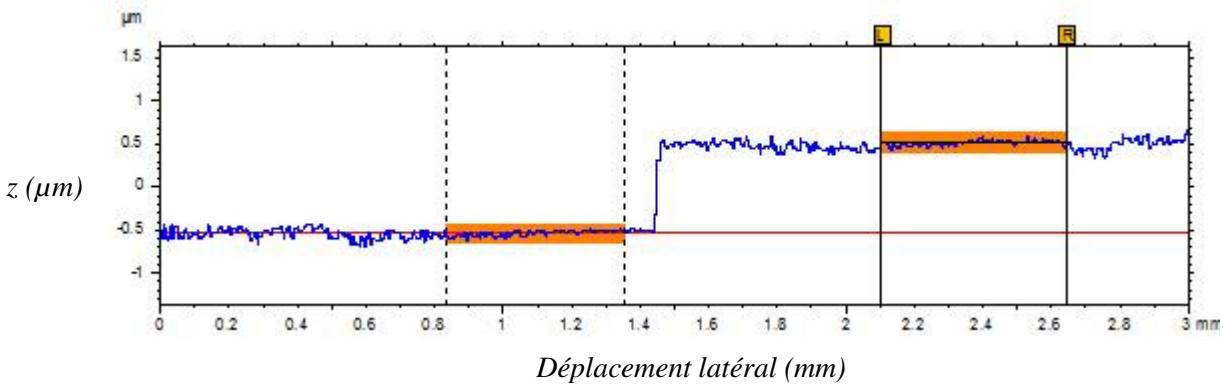


Fig.39 : Profil d'épaisseur de dépôt obtenu par profilométrie sur un substrat en alumine

On constate des écarts d'amplitudes de près de 100 nm certainement dû à la rugosité des échantillons plans en alumine. Cette faible résolution risque d'engendrer d'importantes erreurs lors de la mesure d'épaisseur de dépôts ultraminces. C'est pourquoi l'utilisation de l'AFM et de wafer de silicium, ayant une bonne qualité de surface, conduit à des mesures beaucoup plus précises. C'est ce qu'on peut voir sur la figure 40 où apparaît un exemple de profil AFM de la mesure de la marche sur un wafer de silicium. La résolution est nettement plus fine, conduisant ainsi à une détermination plus précise des épaisseurs des dépôts.

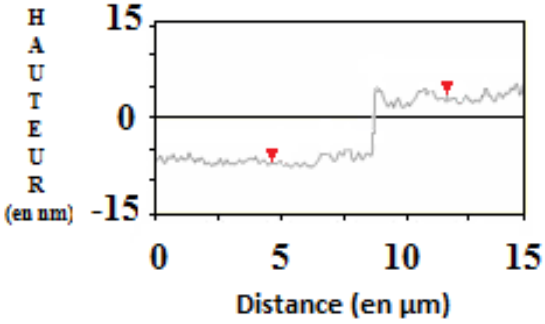


Fig.40 : Profil d'épaisseur de dépôt obtenu par AFM sur un wafer de silicium

En outre, l'AFM permet d'accéder à la topographie des surfaces. Cette information sera particulièrement utile dans l'évaluation de l'homogénéité topographique des surfaces des dépôts.

II.2. Moyens de caractérisations structurales

L'analyse des propriétés des dépôts a été effectuée grâce à l'emploi d'outils de caractérisation spécifiques. Selon les particularités des films minces (essentiellement l'épaisseur) et des substrats utilisés comme support (nature et géométrie), certaines techniques seront plus adaptées pour obtenir les informations telles que la composition chimique (concentration et répartition des éléments chimiques), l'état de surface (morphologie, topographie, rugosité) et l'état structural (structure cristallographique, défauts de cristallinité...) de nos couches minces.

2.1. Microscopie MEB et analyses EDS

Le principe d'un MEB est le suivant : un faisceau d'électrons (dont l'énergie peut varier de 1 keV à 40 keV) balaie la surface de l'échantillon à analyser. En chaque point, les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran, image en balayage synchrone avec le balayage de l'échantillon. Le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon a la forme d'une poire dont les dimensions dépendent de l'énergie des électrons incidents et du matériau analysé. Typiquement, la profondeur totale de la poire est de l'ordre de 1 µm et la largeur maximale de l'ordre de 0,7 µm. Suivant la proportion et le type d'électrons (secondaires et/ou rétrodiffusées) collectés, on a alors accès à différentes informations. En condition classique d'utilisation, les électrons rétrodiffusés sont utilisés pour analyser la topographie (ou relief) et la composition chimique d'un échantillon alors que les électrons secondaires sont utilisés simplement pour la topographie ou l'épaisseur (dans le cas d'une fractographie). C'est une méthode peu destructive mais qui nécessite une métallisation en cas d'échantillons isolants. Le MEB est donc très utile pour l'analyse chimique et topographique de nombreux films. Mais ceux-ci doivent présenter des épaisseurs suffisantes pour que les analyses ne soient pas faussées par une interaction de la poire avec le substrat.
D'autre part, le MEB associé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) permet la détermination des compositions chimiques des revêtements synthétisés. Le spectromètre analyse des rayons X générés par le faisceau d'électrons primaires et secondaires du microscope électronique à balayage. Des spectres de microanalyses X sont obtenus présentant

des pics d'intensités différentes, caractéristiques des éléments composant l'échantillon, grâce aux rayonnements émis lors de l'interaction entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon. L'analyseur EDS couplée au MEB permet de déterminer la composition chimique de la surface examinée via la détection qualitative et quantitative des éléments atomiques présents. L'identification des éléments chimiques métalliques ainsi que les analyses de surface et d'interfaces (défauts, hétérogénéité, inclusions, pollutions, migrations, gradients par cartographie X…) sont ainsi réalisables.

2.2. Spectroscopie Auger

La spectroscopie des électrons Auger (AES pour Auger Electron Spectroscopy) est une technique d'analyse des surfaces qui permet d'identifier les éléments constituant les toutes premières couches atomiques (quelques nanomètres) de la surface des solides [69]. Son principe repose sur le mécanisme de l'effet Auger avec l'émission d'électrons ayant des énergies cinétiques caractéristiques des éléments dont ils sont issus et indépendantes de l'énergie des particules excitatrices incidentes. Le processus Auger est généralement induit par un faisceau finement focalisé d'électrons incidents de quelques kiloélectronvolts (5 keV à 25 keV). Le spectre des électrons est émis entre 50 eV et 2,5 keV. La position énergétique des raies Auger permet de déterminer la nature des éléments constituants et la mesure de l'intensité des raies donne accès à la concentration. La précision sur les concentrations peut atteindre 5 %. Les limites de la technique sont liées aux effets perturbateurs du faisceau électronique incident qui rendent sa mise en œuvre délicate sur des matériaux isolants (effets de charge) et sur les matériaux fragiles comme par exemple les polymères (effets thermiques). Nous avons utilisé cette technique pour analyser qualitativement la composition chimique en surface de nos dépôts.

2.3. Diffraction X

Les techniques utilisant la diffraction des rayons X sont très nombreuses. Ce sont des techniques de caractérisation structurale permettant de remonter à la structure cristallographique d'un échantillon (paramètres du réseau, paramètres de maille, distances inter réticulaires, taille des grains, orientation cristalline…) et à de nombreuses informations de défauts de cristallinité allant de la présence de défauts de structure aux contraintes résiduelles dans un film.

Le diffractomètre dont nous disposons est de type Debye-Scherrer. Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cobalt. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Dans notre cas, ce dernier est une couche mince métallique déposée sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans diffractants, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter.
Un détecteur ou compteur « Geiger-Müller » mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ, l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ. Un diaphragme permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($2\theta < 10°$). L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), faisant correspondre les distances inter réticulaires aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. La position des pics peut également servir à identifier des transformations ordre-désordre tandis que la forme du pic peut permettre d'identifier des microdéformations (taux d'écrouissage).
Ces techniques sont non destructives mais ont une résolution latérale faible du fait de la dimension millimétrique du faisceau de rayons X incident.

2.4. Microscopie en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une autre technique d'analyse de surface adaptée à des couches beaucoup plus fines que dans le cas d'une analyse en mode balayage. On s'intéresse cette fois aux électrons transmis diffusés ou diffractés par l'échantillon. De ce fait, l'échantillon doit être « transparent » aux électrons ce qui nécessite (vue l'énergie des électrons comprise entre 10 keV et 200 keV) une épaisseur comprise typiquement entre 1000 Å et 3000 Å.
En comparaison avec les techniques de microscopie optique ou de diffraction de rayons X, la longueur d'onde de l'électron accéléré dans un MET est plus petite que celles des radiations X utilisées en DRX ou de la lumière visible en microscopie optique. La diffraction électronique en MET est donc plus complète sur la distribution bidimensionnelle des points du réseau réciproque, lui octroyant une meilleure résolution. De plus, la large dispersion électronique permet à la géométrie de l'expérience d'être variée. La géométrie la plus simple de conception est celle d'un faisceau parallèle d'électrons incident sur l'échantillon. Cependant, en faisant converger les électrons en cône sur le spécimen, on peut effectuer une expérience de diffraction sur plusieurs angles d'incidence simultanément (Fig. 41).

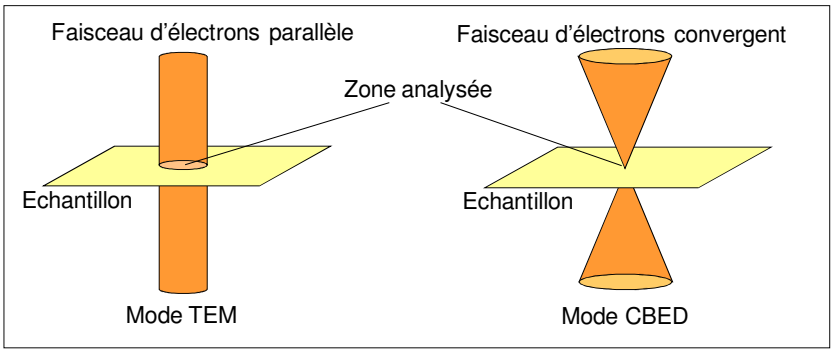


Fig.41 : Représentation schématique des deux modes de diffraction utilisés

Cette technique est appelée Convergent Beam Electron Diffraction (CBED - diffraction d'électron par faisceau convergent) et peut caractériser la géométrie tridimensionnelle d'un cristal de manière complète. Le cliché de diffraction obtenu permet de remonter à la structure cristallographique en volume de l'échantillon analysé (structure et paramètre de maille). De plus, dans un MET, un grain ou une particule de cristal peut être choisie pour l'expérience de diffraction. Cela signifie que ces expériences peuvent être menées sur des cristaux de taille nanométrique alors que d'autres techniques de diffraction se limitent à l'étude d'un échantillon multi-cristallin ou d'un échantillon en poudre.

Enfin, la diffraction électronique en MET peut être combinée avec une imagerie directe de l'échantillon, comprenant une image à haute résolution du réseau cristallin (HRTEM pour High Resolution Transmission Electron Microscopy). Cette technique permet donc d'atteindre des résolutions atomiques autorisant la visualisation de certains types de défauts suite à la déformation des plans cristallographiques, la détection de phase ou encore la détermination de la taille des grains de l'échantillon analysé. Elle est particulièrement adaptée pour l'étude des caractéristiques structurales de nos films.
Enfin, d'autres modes d'utilisation de cette technique conduisent à un large ensemble de techniques supplémentaires. Parmi celles-ci, on peut citer l'analyse chimique de la composition de l'échantillon par analyse dispersive en énergie et l'étude de la structure électronique et des liaisons par spectroscopie par perte d'énergie de l'électron (EELS), particulièrement utile dans l'analyse des caractéristiques physico-chimiques de nos revêtements ultra-minces.

III. Bancs de mesures électriques

Un banc de mesure a été mis en place pour déterminer la valeur des résistances et suivre leur évolution au cours du temps pour définir le niveau de stabilité [70,71]. De plus, la température étant un paramètre important pour caractériser les résistances, la détermination des coefficients de température est indispensable. Pour cela, une enceinte thermo-régulée a été utilisée pour garantir un niveau de stabilité élevé.

III.1. Mesure de la résistance

1.1. Définition

Il existe différentes techniques pour mesurer précisément une résistance. Généralement, on injecte un courant I et on mesure la tension V aux bornes du conducteur par l'intermédiaire d'un voltmètre. Il est bien entendu possible de procéder de façon réciproque, c'est-à-dire d'appliquer une tension V et de mesurer le courant I.
Les techniques de mesures diffèrent en fonction de la précision souhaitée. La plus simple est la mesure « 2 fils ». La figure 42 donne un aperçu simplifié du dispositif de mesure de la résistance pour cette technique.

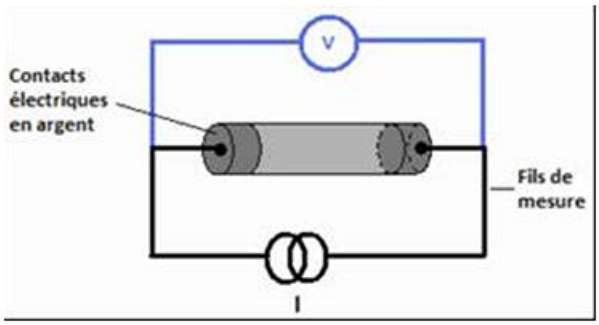


Fig.42 : Représentation schématique d'une mesure 2 fils de la résistance d'un échantillon

Dans ce cas de figure, la tension mesurée est alors :

$$V = \left(R + r_{contacts} + r_{fils}\right).I \qquad (17)$$

R correspond à la résistance à mesurer, $r_{contacts}$ est la résistance des contacts électriques entre l'échantillon et les fils de mesure et r_{fils} la résistance des fils de mesure.

On voit donc que les mesures de résistances en 2 fils sont entachées d'erreurs liées à la résistance des fils de mesures. La technique « 2 fils » est adaptée uniquement pour les fortes résistances puisque la résistance des fils est beaucoup plus faible que celle de l'échantillon à mesurer (soit lorsque $R >> r_{fils}$).

Pour s'affranchir des résistances des fils, on utilise une mesure dite 4 fils (Fig. 43) :

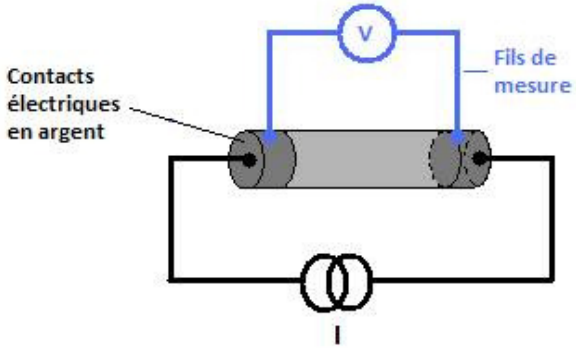


Fig.43 : Représentation schématique d'une mesure 4 fils de la résistance d'un échantillon

En raison de la forte impédance du voltmètre, le courant dans les branches de tension est nul et les résistances des fils n'interviennent plus dans la mesure de la chute de tension aux bornes de la résistance à mesurer.

En plus du choix de la technique de mesure, il est indispensable de réaliser des contacts électriques propres, mécaniquement solides et exempts d'oxydation. De mauvais contacts peuvent être le siège de FEM parasites ou d'autres effets thermoélectriques conduisant à des erreurs sur les valeurs de résistances mesurées. Ainsi, pour réaliser nos contacts, notre choix s'est orienté sur l'utilisation de la laque d'argent pour l'obtention de contacts électriques de faibles résistances et stables.

1.2. Influence de la température

La valeur assignée à une résistance n'a de signification que si l'on précise la température correspondante [45-47]. Généralement, comme la température au moment de l'emploi de la résistance diffère de celle de l'étalonnage, il est nécessaire de connaître la loi de variation pour les métaux afin d'effectuer la correction nécessaire. En première approximation, la loi de variation de la résistance avec la température est parabolique, c'est-à-dire de la forme :

$$R_T = R_{T_0}\left[1 + \alpha_{T_0}(T - T_0) + \beta(T - T_0)^2\right] \qquad (18)$$

avec R_T résistance à la température T,

R_{T_0} résistance à la température T_0,

α_{T_0} et β, coefficients de température du premier et second ordre (relatif à la température T_0 pour α_{T_0}).

Ces coefficients thermiques doivent être les plus faibles possible pour des résistances étalons. Ils peuvent être positifs ou négatifs et non linéaires (phénomène quadratique d'après l'expression (18)) et être ajustés par l'application de traitements thermiques spécifiques.

III.2. Banc de mesure

La mesure des résistances est effectuée avec un multimètre de très haute précision. Ceux employés au cours de cette étude sont les multimètres de type HP 3458A et Flucke 8508A (Fig. 44).

Fig.44 : Face avant du multimètre Flucke 8508A

L'avantage de ce type de multimètre réside dans la précision et la résolution offertes avec un affichage numérique à 8 digits, soit une précision sur les mesures de résistances de l'ordre de quelques 10^{-7}. Ces multimètres présentent en face avant quatre bornes permettant la connexion de nos résistances (intensité et potentiel haut et bas) une fois montées dans leur support de mesure. Un aperçu du premier dispositif conçu et utilisé au LNE pour permettre la mesure des résistances à couches minces est présenté sur la figure 45.

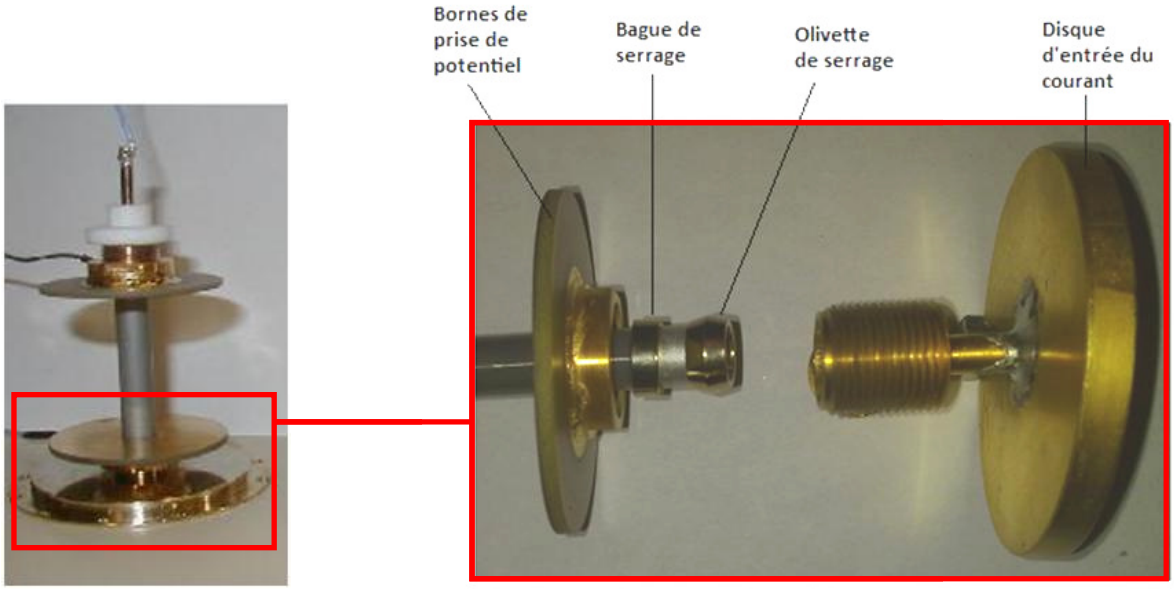


Fig.45 : Premier dispositif coaxial pour la mesure des résistances

La fixation des bâtonnets est assurée grâce à un système d'olive pour serrer les bâtonnets aux prises de potentiel. Mais la pression localisée au niveau de la bague est trop importante. Des

contraintes sont ainsi induites sur le dépôt résistif et varient selon la pression de serrage (les résistances sont montées manuellement), générant des variations de la résistance. Pour y remédier, un nouveau dispositif a été élaboré et est représenté sur la figure 46.

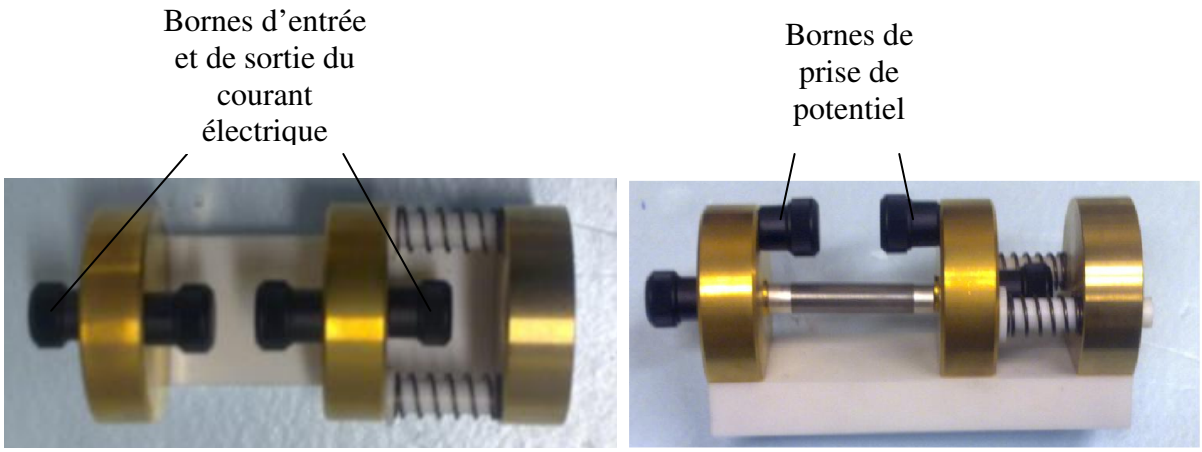


Fig.46 : Nouveau montage 4 bornes pour la mesure des résistances

Le principe de coaxialité est conservé mais à la différence du précédent montage, les résistances sont simplement maintenues entre les bornes de mesure par deux ressorts. Ce montage ne supprime pas entièrement les contraintes au niveau des contacts électriques mais a l'avantage d'appliquer une pression équivalente à chaque mesure.

Une fois la résistance montée dans son boîtier de mesure, elle est ensuite connectée aux quatre bornes du multimètre par l'intermédiaire de fils électriques torsadés et on accède de cette façon à la mesure de la résistance.

Ensuite, pour analyser le comportement des résistances au cours du temps, des conditions expérimentales stables sont requises. Les laboratoires du bâtiment « Maxwell » au sein desquels ont été effectuées les mesures ont l'avantage de présenter d'excellentes caractéristiques environnementales. En termes de perturbations électromagnétiques, les salles d'expérimentation sont parfaitement protégées car construites sur le modèle de la cage de Faraday avec une atténuation de 60 dB pour des fréquences de perturbation comprises entre 1 MHz et 1 GHz. Elles possèdent aussi des protections contre les vibrations mécaniques propagées par le sol, en provenance de l'extérieur ou de l'intérieur du bâtiment. Enfin, l'atmosphère est contrôlée et ajustée pour garantir une propreté de l'air et les salles sont climatisées à 20 °C ou 23 °C selon l'activité, avec une stabilité de +/- 0,1 °C. Mais cette variation de température peut tout de même avoir une répercussion sur la stabilité des résistances. C'est pourquoi une enceinte spécifique régulée en température a été mise en place dans notre salle d'expérimentation (Fig. 47).

Fig.47 : Enceinte MI thermo-régulée

En plus de l'afficheur numérique commandé par un potentiomètre calibré pour ajuster la température dans l'enceinte, une sonde à très haute résolution a été intégrée pour un suivi précis de la température de consigne.

III.3. Automatisation du banc de mesure

Pour permettre le suivi quotidien de l'évolution des valeurs des résistances au cours du temps, une automatisation du banc de mesure a été réalisée. Les principaux éléments qui composent le banc de mesure sont représentés sur la figure 48.

Fig.48 : Banc automatique de mesure de résistances

La mesure des résistances dans l'enceinte thermo-régulée est obtenue par l'intermédiaire des multimètres avec une précision de l'ordre de 10^{-7}. La température à l'intérieur de l'enceinte est contrôlée par une sonde de température en platine de haute précision. Cette sonde est

reliée au thermomètre « Hart » qui permet de mesurer la température avec une précision de 10^{-5} °C. De plus, ce thermomètre comporte quatre voies. Nous avons donc pu intégrer trois sondes à l'intérieur de l'enceinte pour évaluer l'homogénéité de la température et une à l'extérieur pour mesurer la température environnante dans la salle d'expérimentation.
Etant donné le nombre important d'échantillons élaborés, il a fallu adapter un dispositif permettant de mesurer simultanément plusieurs résistances et dans des conditions rigoureusement identiques. Pour cela, un commutateur, muni d'une carte d'acquisition comportant au total 128 entrées a été utilisé pour un relevé en série des valeurs des résistances. Du fait de l'encombrement limité dans l'enceinte, seules 16 résistances sont mesurées à chaque manipulation (Fig. 49).

Fig.49 : Enceinte thermo-régulée contenant 16 dispositifs de mesures 4 fils

L'ensemble du banc de mesure est piloté par un programme réalisé sous le logiciel Labview. Le thermomètre « Hart », les multimètres et le commutateur sont tous reliés à un ordinateur par l'intermédiaire d'un bus GPIB. Le programme Labview permet ensuite de piloter à distance les différents systèmes de mesure.

Fig.50 : Face avant du programme Labview pour le paramétrage des dispositifs de mesure

Dans un premier temps, chaque dispositif de mesure est paramétré (Fig. 50). Pour chacun d'entre eux, une adresse IP est associée pour permettre le transfert des données vers le PC. Pour l'interface du multimètre Flucke, l'applet « Fonction » permet de choisir la technique de mesure de la résistance (deux ou quatre fils) et le « range » permet le choix du calibre. Enfin, concernant le multimètre et la sonde de température, il est possible de préciser la résolution de la valeur à enregistrer suivant la précision de la mesure à laquelle on souhaite aboutir. La figure 51 est une autre partie de la face avant du programme et montre dix des seize voies de mesure.

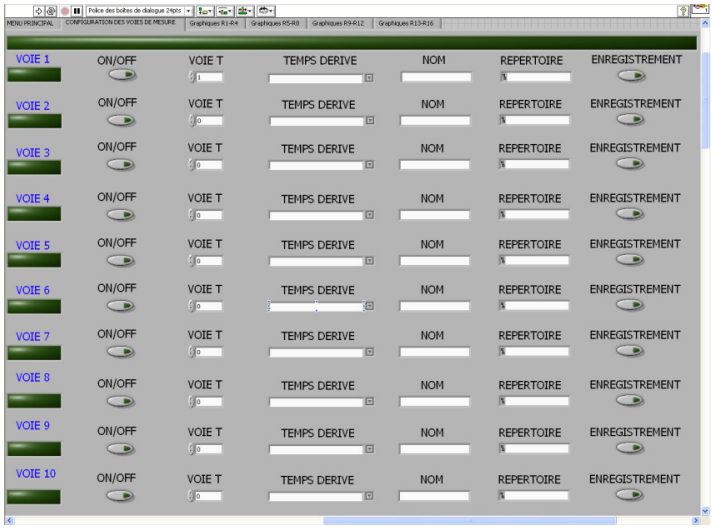


Fig.51 : Face avant du programme Labview pour le pilotage des voies de mesure

Pour chacune des voies, il est possible de démarrer ou d'arrêter une mesure, de spécifier le temps d'acquisition et enfin d'enregistrer le fichier sous une dénomination et un répertoire.
La dernière partie du programme concerne la visualisation des données acquises en cours de manipulation (Fig. 52).

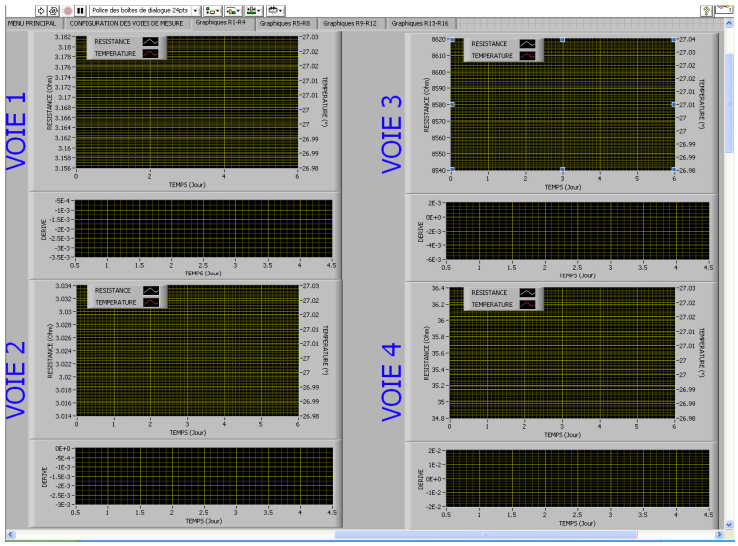


Fig.52 : Face avant du programme Labview pour la visualisation graphique des données acquises

Pour chaque voie, il y a deux graphiques. Le premier représente la courbe d'évolution de la résistance et de la température en fonction du temps. Le second permet de visualiser en temps réel la dérive relative des valeurs des résistances en fonction du temps.

L'automatisation du banc de mesure a permis de mesurer les résistances et les dérives relatives de l'ensemble de nos échantillons. Cette automatisation des mesures a permis d'avoir très rapidement des informations utilisées pour modifier certains paramètres pour les conditions de dépôts et de réaliser d'autres revêtements.

Chapitre 3 : Elaboration et caractérisation structurale des films minces

Ce chapitre est dédié aux caractérisations structurales et physico-chimiques des échantillons élaborés par pulvérisation cathodique durant ce travail de thèse. On s'intéresse plus particulièrement à l'état de surface, la structure cristallographique et la composition des films minces en fonction des paramètres physiques caractéristiques de nos échantillons : nature et épaisseur des couches, nature des substrats et effet d'une couche protectrice du matériau résistif.

Une étude préliminaire est présentée dans la première partie de ce chapitre et concerne les analyses complètes réalisées sur les échantillons Géka. Cette étude a permis d'identifier le matériau constitutif des films et surtout de comprendre les limitations en termes de valeur de résistance obtenues avec ces couches.

I. Caractérisations des bâtonnets résistifs « Géka »

En 1995, la société Géka a réalisé pour le LNE les premières résistances calculables sous forme de couches minces à base d'alliage NiCr déposées sur un substrat en céramique aux dimensions identiques à celles de nos bâtonnets. Le dépôt métallique résistif était synthétisé par épitaxie par jets moléculaires (MBE). Un aperçu de ces échantillons est donné sur la figure 53.

Fig.53 : Résistances Géka avec et sans contacts en or

Les extrémités des bâtonnets une fois revêtus sont recouvertes d'une fine couche d'or (2 µm d'épaisseur) pour assurer des contacts stables lors des mesures des résistances. Cette opération a été réalisée par pulvérisation cathodique. Néanmoins, les informations relatives aux conditions et aux propriétés des dépôts résistifs sont insuffisantes, compliquant les interprétations quant aux valeurs de résistance obtenues (10 kΩ au maximum) et aux dérives associées (1.10^{-7}/jour dans le meilleur des cas). Une caractérisation complète d'un lot échantillons (17 résistances de 130 Ω et 5 kΩ) a donc été initiée pour déterminer les propriétés principales des films minces et notamment la composition chimique du matériau déposé, la répartition des éléments chimiques, la qualité de l'état de surface, les épaisseurs synthétisées et leur homogénéité.

I.1. Morphologie et état de surface

1.1. Bâtonnets céramiques revêtus

Par l'intermédiaire du MEB, des micrographies en électrons secondaires (indications sur la topographie de surface) et/ou en électrons rétrodiffusés (informations complémentaires concernant la composition chimique des phases en présence) ont été effectuées. Chaque cliché a été pris dans des conditions opératoires identiques (tension d'accélération : 15 kV ; distance de travail : 10 mm), après un balayage complet de la surface des résistances, dans un souci de

représentativité de l'état de surface général des échantillons. Les bâtonnets ont des valeurs nominales résistives différentes dépendant directement de l'épaisseur du revêtement. Grâce aux analyses effectuées par MEB, nous avons observé de façon qualitative l'évolution de l'état de surface des dépôts en fonction de l'épaisseur relative (l'épaisseur n'étant pas déterminée de façon absolue mais simplement corrélée aux valeurs nominales des résistances mesurées). Les figures 54 à 57 montrent les micrographies obtenues sur les surfaces de quelques-uns des bâtonnets analysés, afin d'apprécier la morphologie générale des couches sur leur substrat et d'avoir un premier aperçu du taux de recouvrement des films de NiCr.

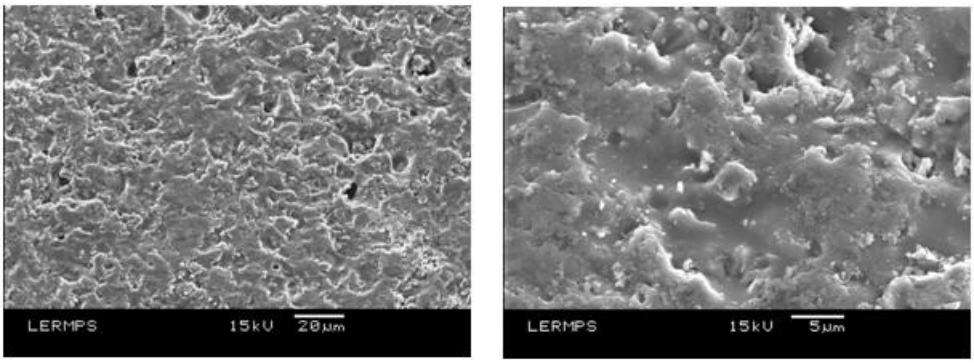


Fig.54 : Micrographies MEB de la surface d'une résistance de 290 Ω à différents grandissements

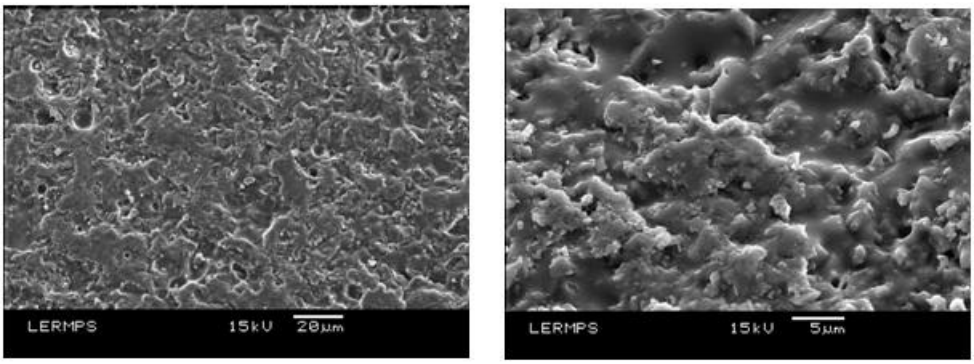


Fig.55 : Micrographies MEB de la surface d'une résistance de 1090 Ω à différents grandissements

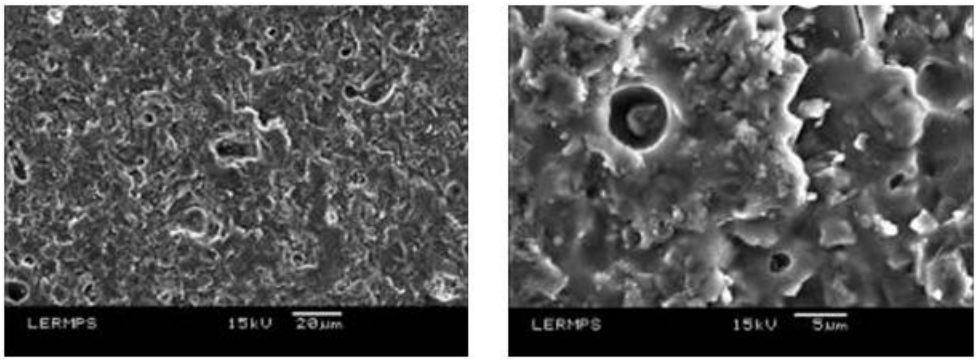


Fig.56 : Micrographies MEB de la surface d'une résistance de 1914 Ω à différents grandissements

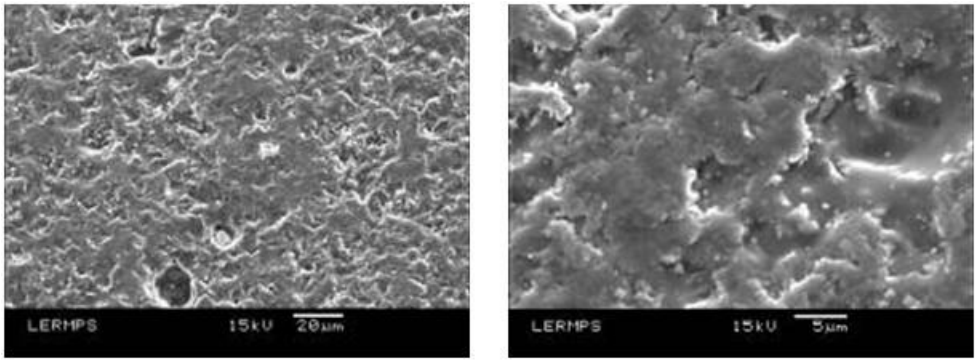


Fig.57 : Micrographies MEB de la surface d'une résistance de 5070 Ω à différents grandissements

L'ensemble de ces micrographies montre que les substrats revêtus présentent tous de nombreuses hétérogénéités morphologiques. Et même s'il est difficile de se prononcer avec ce type d'examens, il semble que ces films ne sont pas couvrants et contiennent des porosités qui peuvent provenir d'effets de masquage lors de la synthèse des films et/ou du procédé d'élaboration lui-même (type de procédé, pressions, etc.). Cependant, le taux de recouvrement et la qualité des dépôts semblent s'améliorer pour des échantillons dont la résistance est faible, c'est-à-dire pour des épaisseurs de dépôts plus élevées. Dans l'ensemble, l'aspect des surfaces suggère que l'épaisseur des films n'est pas homogène. Nous n'avons sélectionné ici qu'une partie des clichés MEB réalisées, mais il faut préciser que cette morphologie de surface est conservée sur toute la longueur de la génératrice des cylindres. La topographie originelle du substrat vierge peut être l'une des causes des hétérogénéités constatées.

1.2. Le substrat céramique

Le substrat conditionne en partie la croissance des revêtements et la couche mince reproduit généralement reproduit assez fidèlement l'état de surface de celui-ci. De nouveaux clichés MEB ont donc été réalisés, après une métallisation de l'échantillon au carbone, pour caractériser la qualité de l'état de surface des bâtonnets céramiques vierges (Fig.58).

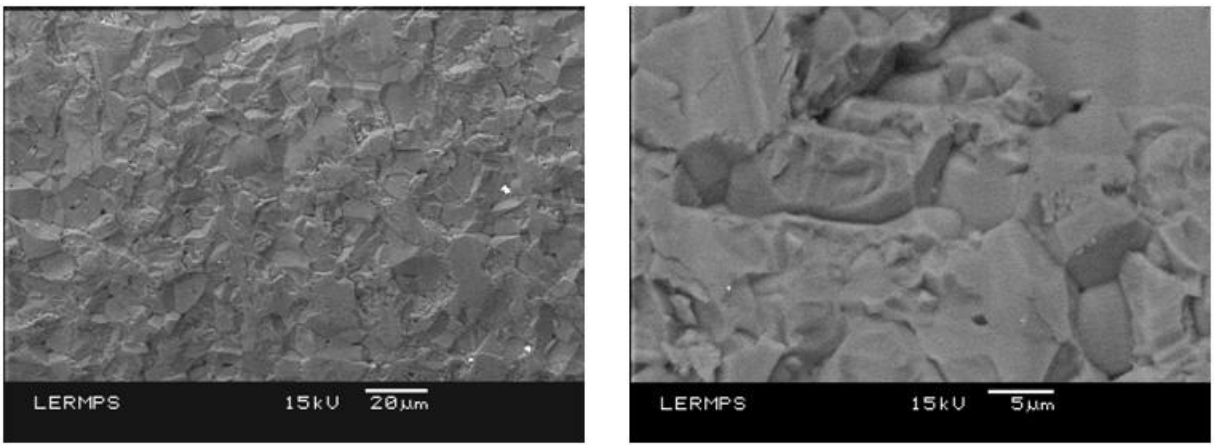


Fig.58 : Micrographies MEB de la surface d'un bâtonnet céramique vierge à différents grandissements

Il apparaît clairement sur la micrographie de la figure 58 que la topographie des cylindres en céramique est tout de même discontinue et relativement accidentée. Ainsi la présence des hétérogénéités constatées précédemment sur les dépôts résistifs peut en partie être interprétée par la topographie originelle des substrats.

I.2. Composition et répartition des éléments chimiques

Pour la composition chimique, nous avons réalisé des analyses élémentaires semi-quantitatives en différentes zones du revêtement NiCr (pour une meilleure statistique) par EDS. Toutes les analyses ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales (tension d'accélération : 15 kV ; distance de travail : 10 mm; plage énergétique étudiée : 0–10 keV (0-20 keV au niveau des contacts en or) ; analyse réalisée sur une surface carrée d'environ 4 μm^2 sur une profondeur avoisinant 1 µm (poire d'interaction du faisceau); temps d'acquisition : 120 s ; taux de comptage : environ 3000 $cps.s^{-1}$).

2.1. Le substrat céramique

L'un des échantillons a été tronçonné, enrobé, poli miroir puis métallisé au carbone, afin de déterminer qualitativement la composition chimique du substrat céramique. La figure 59 présente une micrographie MEB représentative de son aspect général à cœur. Elle montre que la céramique est constituée de différentes particules noires (1) et grises (2) inclues dans une « matrice » plus claire (3).

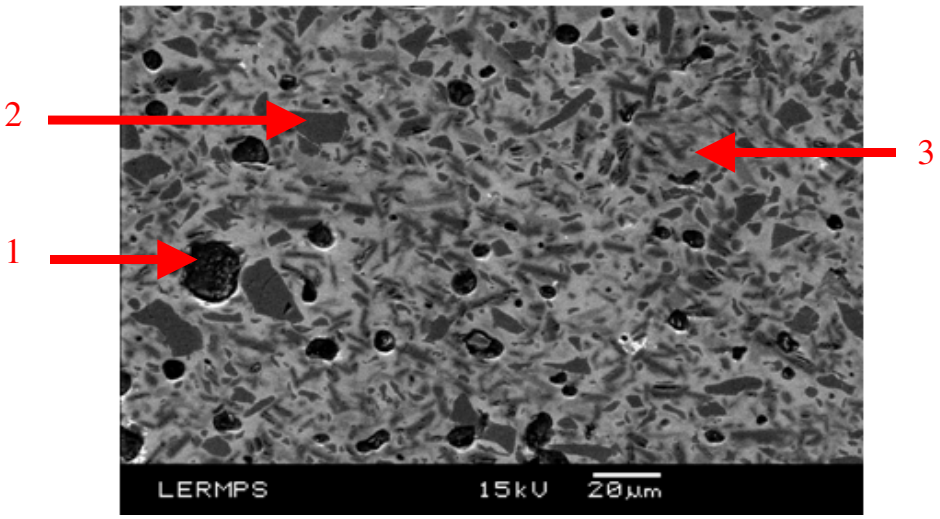


Fig.59 : Micrographie MEB au cœur de la céramique

Tableau 7 : Pourcentages atomiques des éléments détectés dans les différentes phases de la céramique

Phases	Pourcentages atomiques											
	Al	Si	O	Na	Mg	Fe	S	Ba	Cr	Ni	K	Ca
Noire (1)	42,61	3,46	51,12	0,05	0,11	0,78	1,07	0,12	0,20	0,26	-	0,23
Grise (2)	0,26	32,77	66,93	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-
« Matrice » (3)	13,66	21,69	62,37	-	0,14	0,15	-	1,61	-	-	0,39	-

Comme l'attestent les analyses élémentaires réalisées par l'intermédiaire de la sonde EDS couplée au MEB (tableau 7), la zone noire est constituée majoritairement d'aluminium et d'oxygène ; il s'agit de particules d'alumine (Al_2O_3). Dans les zones grises, ce sont le silicium et l'oxygène que l'on retrouve essentiellement. D'après les pourcentages atomiques, il semblerait que cela soit de la silice de formule chimique SiO_2. Enfin, l'ensemble baigne dans une matrice constituée surtout d'alumine et de silice mais aussi de nombreux éléments chimiques de différentes natures en très faibles quantités (baryum, fer, potassium, magnésium). Finalement, on retrouve bien les espèces chimiques caractéristiques d'une céramique dite « technique », mais il est difficile d'en quantifier la pureté.

2.2. Le revêtement métallique

Les analyses ont été réalisées sur toute la longueur de la génératrice des bâtonnets revêtus mais du fait de la géométrie des échantillons, elles n'ont pu être exploitées que de manière qualitative. La poire d'interaction ayant une profondeur voisine de 1 µm, les éléments détectés ont été ceux de la couche mince métallique mais aussi de la céramique. Aussi, par EDS, la teneur en carbone n'a pu être quantifiée et l'oxygène dosé précisément. Les pourcentages atomiques des éléments O et C mentionnés dans le tableau 8 et déterminés à deux endroits distincts de la surface du substrat sont donc à considérer avec précaution :

Tableau 8 : Pourcentages atomiques normalisés des éléments détectés par EDS sur deux zones distinctes de la génératrice d'un bâtonnet revêtu

Ni	Cr	Al	O	Fe	Ba	Si	Mg	Mo	Cl	K	S	Cu	C	Total
24,95	31,23	3,02	13,75	4,81	1,37	5,35	0,20	0,06	0,16	0,14	0,03	0,98	13,85	100.00
1,29	1,56	8,82	60,51	0,27	1,00	19,09	0,20	-	-	0,22	-	-	7,02	100.00

L'oxygène, élément réellement présent dans les bâtonnets, est très certainement surdosé. Quant à l'origine du carbone, elle est plus difficile à préciser. Il peut s'agir d'un élément réellement présent dans l'échantillon mais une part non déterminée provient également d'une pollution inhérente au fonctionnement de l'appareil (résidus d'huile de pompage qui s'accumulent dans la chambre d'analyse) ou encore à une accumulation de résidus de toute sorte lors du stockage des bâtonnets. L'observation des résultats semble indiquer que la couverture du revêtement métallique est très hétérogène en fonction de la zone analysée puisque la quantité des éléments varie significativement d'une analyse à l'autre mais il faut rester prudent. En effet, la seconde analyse a peut-être été réalisée dans un trou sans que l'on puisse affirmer ou non la présence de dépôt à cet endroit, la technique d'analyse restant approximative dans ce type de situation.

Une autre analyse d'une aire particulière d'un des bâtonnets confirme ces interprétations. La figure 60 met clairement en évidence des phases distinctes matérialisées par différents niveaux de gris.

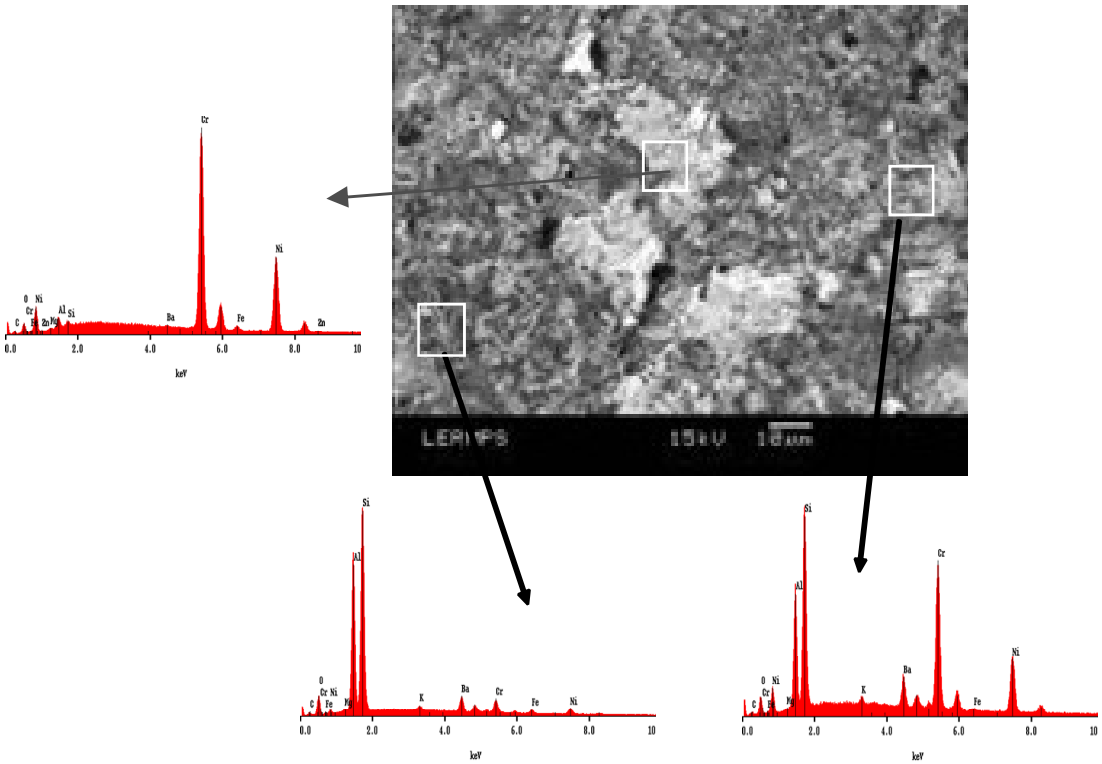


Fig.60 : Micrographies MEB et spectres EDS correspondants d'un bâtonnet revêtu

Les pics de Ni et Cr des spectres EDS ont des intensités très variables. Une fois de plus, les observations laissent à penser que le taux de couverture du revêtement ne semble pas optimal et la couche métallique discontinue ou peut-être que les éléments chimiques ne sont pas répartis uniformément. Pour s'en convaincre, des cartographies ont été réalisées sur différents échantillons afin d'avoir une représentation qualitative de la distribution des éléments dans les revêtements. Les observations étant identiques sur les différentes cartographies effectuées sur les bâtonnets Géka, nous ne présenterons ici (figure 61) que l'une de ces analyses, suffisamment représentative de l'ensemble.

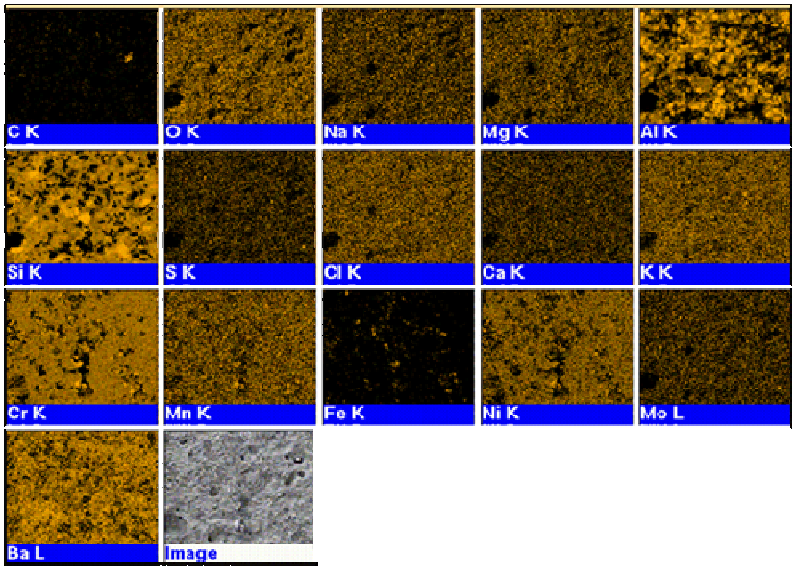


Fig.61 : Cartographie des éléments présents (en jaune) dans la zone étudiée (cf. image MEB associée) de la surface d'un revêtement

La présence des éléments Cr et Ni est clairement mise en évidence. Ces deux éléments ont une distribution identique, ce qui suggère qu'ils sont étroitement liés. En outre, l'image correspondant à la zone étudiée montre la présence de pores et/ou de parties non revêtues, où Cr et Ni ne sont pas présents. Ceci semble confirmer l'hypothèse d'hétérogénéités chimiques et morphologiques sur ces résistances ou encore une fois de trous d'où les électrons du faisceau incident ne peuvent être correctement collectés ensuite.
Ensuite, même si l'évaluation de la composition des films n'est que qualitative, nous avons tout de même obtenu une première information quant à l'évolution de la résistivité des films en fonction du rapport du pourcentage atomique des éléments principaux constitutifs des films (Ni et Cr) sur celui des éléments constitutifs de la céramique (comme Si et Al). La figure 62 donne un aperçu de l'évolution de la moyenne des rapports Ni/Al et Cr/Al en fonction de la résistance des bâtonnets.

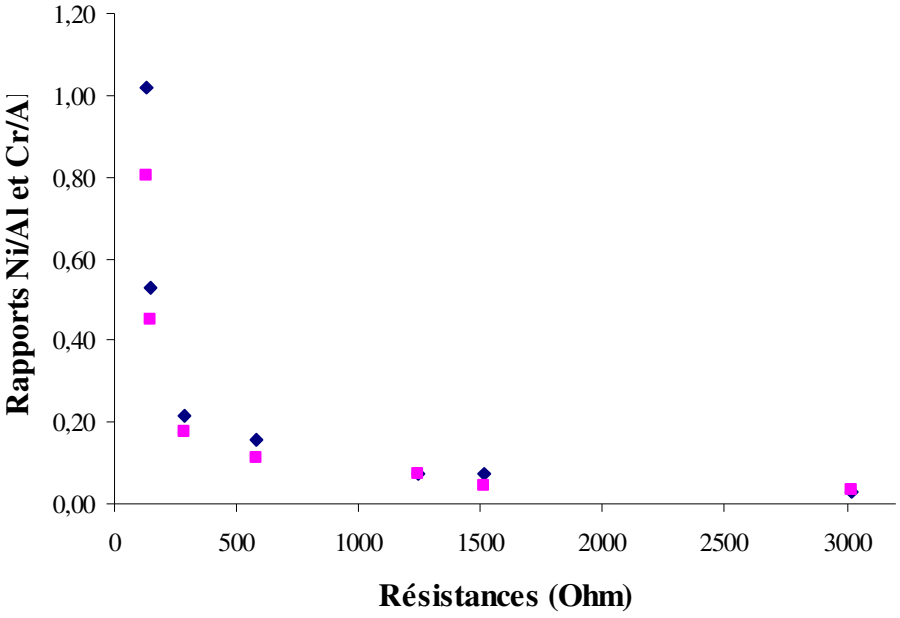


Fig.62 : Evolution de la moyenne des rapports des pourcentages atomiques des éléments Ni/Al (carrés clairs) et Cr/Al (losanges foncés) en fonction de la résistance des bâtonnets

L'ensemble des mesures effectuées laissent à penser que la composition chimique des films est de 45% de nickel et de 55% de chrome, mais l'analyse reste approximative. Les courbes semblent toutefois cohérentes dans la mesure où une diminution de la quantité de chrome et de nickel se traduit par une augmentation de la résistance. L'influence de l'épaisseur sur la valeur de la résistance est donc bien réelle voire prépondérante.

I.3. L'épaisseur des films minces

L'épaisseur des films reste très difficile à mesurer sur ces échantillons. En effet, les bâtonnets céramiques sont déjà revêtus et l'absence d'échantillons témoins ne permet aucune mesure profilométrique. Le seul moyen d'évaluer l'épaisseur des couches était d'effectuer une analyse micrographique par MEB. La résolution de l'appareil n'étant pas très élevée, nous avons choisi d'effectuer notre analyse sur le bâtonnet comportant le revêtement le plus épais (290 Ω). L'échantillon a été préparé à partir d'une découpe transversale suivie d'un enrobage par imprégnation à froid, d'un polissage mécanique et d'un flash de carbone (pour améliorer la conduction au MEB). L'image MEB obtenue du revêtement est montrée sur la figure 63.

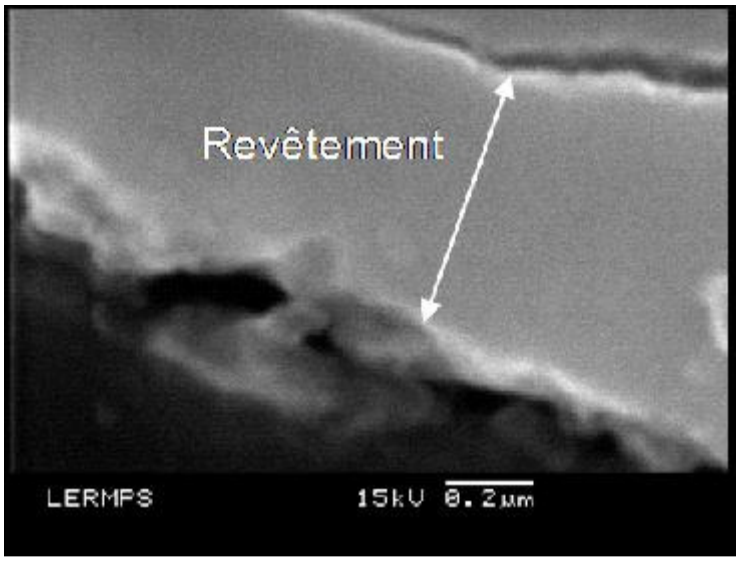


Fig.63 : Micrographie MEB d'une coupe transverse du revêtement métallique d'une résistance Géka (290 Ω)

La faible épaisseur des films, associée à une conductivité très faible des échantillons, rend l'observation transversale extrêmement délicate à cause des effets de charges, et ce, malgré une préparation adéquate de la pièce. De plus, les cartographies élémentaires décrites dans le paragraphe précédent ont montré le faible pouvoir couvrant des revêtements même s'il se peut que cela provienne simplement de défauts d'analyse, mais néanmoins cela limite considérablement les zones exploitables. Toutefois, dans le cas de cet échantillon, la portion de film observée indique que le dépôt aurait une épaisseur de 0,5 µm à 0,6 µm. Mais la mesure est délicate et la dispersion des valeurs trop importante suivant la zone prise en considération. L'analyse ne permet finalement d'obtenir qu'une valeur approximative de l'épaisseur, largement insuffisante pour se prononcer de manière absolue sur l'épaisseur réellement déposée.

I.4. Bilan

L'ensemble des analyses se sont avérées très délicates, que ce soit au niveau de l'acquisition comme de l'interprétation des résultats. La géométrie et la nature isolante des substrats couplée à des dépôts relativement fins n'ont pas facilité les mesures et leur exploitation, d'autant que la résolution des appareils reste faible et inappropriée pour ce type de dépôts. Certaines mesures de composition chimique ou d'épaisseur se sont même révélées impossibles à réaliser tant les caractéristiques des échantillons étaient inadaptées, notamment pour les mesures d'épaisseurs où des effets de charges apparaissent et limitent le grandissement nécessaire aux examens MEB notamment.
Toutefois, quelques observations pertinentes restent permises. De manière générale, la morphologie de la surface des bâtonnets résistifs étudiés est très perturbée. Les données MEB ont permis de recenser la qualité des couches qui présentent de nombreuses porosités et un taux de recouvrement inadéquat pour l'application, la couche mince semblant très discontinue. Cette hétérogénéité de l'état de surface peut être la conséquence de la topographie originelle du substrat particulièrement accidentée, mais la technique d'élaboration du revêtement et les conditions de dépôt peuvent également être mises en cause.
Ensuite, la composition chimique et la répartition des éléments sont elles-aussi très approximatives. Il s'agirait d'un alliage de nickel et de chrome dont les proportions atomiques

seraient respectivement de 45% at. et 55% at. Cependant, les composés typiques habituellement utilisés pour la réalisation de résistances de très haute stabilité sont des alliages de type $Ni_{80}Cr_{20}$ (% atomique). C'est le choix qui a été fait pour élaborer nos échantillons.
Enfin, d'après les observations de surface et les cartographies associées, les films semblent se présenter sous forme d'« îlots ». Ce type de croissance expliquerait en partie les limitations observées dans les valeurs de résistances. En effet, la coalescence de ces îlots conduit à la formation d'une couche mince continue dont l'épaisseur minimale est d'ores et déjà équivalente à plusieurs monocouches. Les conditions de dépôt n'ont donc pas permis de synthétiser des films ultra-minces avec une croissance de type « couche par couche » et donc d'obtenir des résistances de valeurs plus élevées. C'est l'objectif fixé pour ce travail de thèse par l'utilisation de la pulvérisation cathodique magnétron.

II. Elaboration des films par pulvérisation cathodique

II.1. Préparation des échantillons

Quel que soit le type de substrat utilisé, les conditions de préparation sont identiques et se résument à un dégraissage à l'alcool, indispensable pour garantir l'adhérence ultérieure des films. Cette étape est effectuée à l'aide d'un papier non pelucheux imbibé d'éthanol ; les échantillons sont ensuite séchés à l'air chaud puis positionnés directement dans le réacteur. Régulièrement, l'état de surface des substrats est observé au microscope optique afin de vérifier l'absence de poussières diverses. Il est à noter que certains substrats présentent des imperfections de surface dues à des défauts de polissage ou d'usinage.
Les parois doivent être régulièrement assainies. Il est aussi recommandé de nettoyer à l'éthanol les parois du réacteur en contact avec le couvercle et de vérifier l'étanchéité des joints.

II.2. Couches fabriquées

La couche mince résistive et le substrat céramique sont les deux éléments constitutifs du conducteur central. Le revêtement se constitue, par dépôt sur le bâtonnet en céramique, selon un processus au cours duquel se combine une migration des espèces en surface et des points de germination initiaux liés généralement à la qualité de l'état de surface du substrat, sa température et l'énergie des espèces incidentes. C'est donc en grande partie l'interaction entre ces deux principaux éléments qui va conditionner les caractéristiques des résistances.
Par principe, une couche mince d'un matériau donné est une portion de ce matériau dont l'une des dimensions, l'épaisseur, a été fortement réduite. Cette faible épaisseur entraîne un changement de la majorité des propriétés physiques par comparaison à celles du matériau à l'état massif [41,44,72]. Cette différence est liée au fait que dans l'état massif, on néglige généralement le rôle des surfaces dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces qui sont prépondérants [59,60,62]. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus les surfaces auront une importance dans les propriétés de la couche mince, et inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. Néanmoins, la notion de faible épaisseur peut être très ambiguë lorsqu'une couche est si mince qu'elle n'est plus continue.
D'autre part, la microstructure est un autre paramètre responsable de l'évolution de la résistivité des films. Plus la taille de grains sera élevée et plus la résistivité diminuera vu que la concentration de joints de grains sera plus faible. Les défauts microstructuraux ont de ce fait une influence importante sur les propriétés résistives des couches minces. En outre, il

existe une relation étroite entre l'épaisseur des dépôts et la taille des grains. En effet, plus le dépôt est épais et plus la taille des grains croît au fur et à mesure que l'on s'approche de l'extrême surface du dépôt. Néanmoins, en dessous d'une certaine épaisseur (100 nm), la taille des grains sera sensiblement équivalente d'un dépôt à un autre. La microstructure ne devrait donc pas conduire à d'importantes dispersions des propriétés résistives pour les couches ultra-minces.
Enfin, le substrat sera aussi une caractéristique essentielle influençant très fortement les propriétés structurales et électriques de la couche qui y est déposée. La morphologie de surface peut avoir un grand effet sur celle des films autant que les propriétés physiques et mécaniques sur l'adhérence de la couche et la qualité de l'interface. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

2.1. Nature des cibles

Pour répondre aux critères de stabilité et de haute résistivité des films minces constitutifs de l'âme de la résistance, différents matériaux métalliques alliés ont retenu notre attention. Nous avons opté pour deux types d'alliages à base de nickel et de chrome pour synthétiser nos revêtements. Le premier, l'evanohm, est un alliage quaternaire dont la composition chimique est la suivante : $Ni_{75}Cr_{20}Al_{2,5}Cu_{2,5}$ (% atomique) [61,73]. Le second est un alliage binaire de nickel et de chrome dont les proportions atomiques des éléments chimiques sont de 80% pour le nickel et 20% pour le chrome ($Ni_{80}Cr_{20}$). Pour compléter l'étude, nous avons aussi utilisé un alliage $Ni_{50}Cr_{50}$ (% atomique) pour ses similarités avec ces deux derniers et dont les propriétés sont intéressantes. Ils possèdent tous les deux (evanohm et $Ni_{80}Cr_{20}$) une importante résistivité électrique, respectivement de 134 µΩ.cm et 108 µΩ.cm à l'état massif. La plus forte résistivité de l'evanohm s'explique par la présence d'atomes d'aluminium et de cuivre dans la solution solide. Les rayons atomiques des éléments chrome et nickel sont sensiblement plus petits que ceux des éléments aluminium et cuivre (respectivement 0,127 nm et 0,124 nm pour les uns, contre 0,143 nm et 0,128 nm pour les autres). Cr, Al et Cu sont donc des éléments en position de substitution dans la solution solide à base de Ni et se répercute directement sur les paramètres de maille, engendrant des distorsions du réseau cristallin pouvant conduire à des modifications de la résistivité des films.
De plus, lorsqu'on étudie les propriétés des éléments constitutifs de l'alliage, on se rend compte de leur intérêt pour notre application. Le chrome est un élément chimique ayant de bonnes propriétés de résistance à la chaleur et à la corrosion, de même que le nickel permettant ainsi d'éviter en partie la dégradation des films au contact de l'environnement ambiant et par la même occasion de limiter les dérives des valeurs de résistance [74]. Mais le nickel est aussi intéressant pour ses propriétés ductiles pouvant être utile vis-à-vis de l'apparition de contraintes internes au sein du film. D'autre part, ces deux éléments sont très proches l'un de l'autre dans la classification de Mendeleïev. De ce fait, la proximité de leurs masses molaires (52 $g.mol^{-1}$ pour le Cr et 59 $g.mol^{-1}$ pour le Ni) supposent une distribution spatiale des éléments relativement semblables. Ils devraient ainsi être déposés de façon uniforme, octroyant à la couche mince une excellente homogénéité chimique. De plus, les résistances sont très sensibles au changement de température [45-47]. La variation de la valeur nominale d'une résistance en fonction de la température est caractérisée par un coefficient propre au matériau et qu'on appelle coefficient de température de résistance (ou TCR). Or dans le cas de nos alliages métalliques, ce TCR devra être très faible (< 10 ppm/°C), pour limiter l'influence de la température pendant les mesures. Ces coefficients peuvent alors être ajustés au moyen de traitements thermiques mais restent initialement très faibles. Aussi,

d'après le diagramme de phase (Fig. 64), la structure de ces alliages devrait être de type cubique à faces centrées [75]. Le domaine de température pour une proportion de nickel de l'ordre de 80% at., semble pouvoir s'étendre jusqu'à environ 1350 °C sans qu'il n'y ait de modification de la phase. Ceci offre ainsi une réelle liberté quant à l'application d'éventuels traitements thermiques sur les revêtements sans forcément induire de transformations de phases.

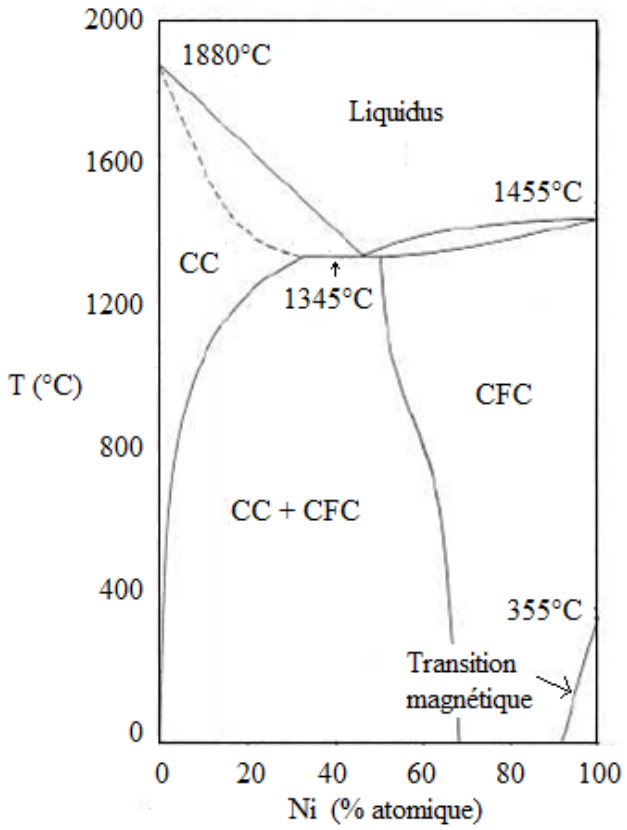


Fig.64 : Diagramme de phase de l'alliage NiCr

Enfin, ces alliages sont amagnétiques et possèdent une densité ainsi qu'une température de fusion élevées. Les principales caractéristiques de ces deux métaux alliés sont référencées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Principales caractéristiques des alliages utilisées

Composition chimique (% at.)	Résistivité électrique à 25 °C (µΩ.cm)	Densité ($g.cm^{-3}$)	TCR (K^{-1})	Point de fusion (°C)	Coefficient d'expansion thermique de 20 à 100 °C ($ppm.K^{-1}$)	Conductivité thermique à 25 °C ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
$Ni_{80}Cr_{20}$	108	8,31	0,00017	1400	12,5	11,3
$Ni_{75}Cr_{20}Al_{2,5}Cu_{2,5}$	134	8,1	0,00001	1340-1390	11,7	14,6

2.2. Nature du substrat

Le substrat est une céramique, matériau polycristallin présentant une structure complexe. Comme nombre de matériaux, les propriétés sont dictées par les types d'atomes présents au sein de la matrice, la façon dont sont organisés ces atomes les uns avec les autres et le type de liaisons existant entre les atomes.
Les jonctions des atomes dans des matériaux céramiques sont assurées par des liaisons chimiques. Les deux liaisons chimiques les plus communes pour des céramiques sont des liaisons de types covalentes et ioniques. Ces types de liaisons sont souvent très rigides (à la différence des liaisons métalliques), c'est pourquoi, en général, les métaux sont malléables et la céramique est fragile. Mais pour notre application, une céramique dite technique a été utilisée [80]. Les plus connues sont les céramiques d'oxydes (monoxydes, ferrites, polyoxydes divers), les carbures, les borures, les nitrures ou encore les fluorures, les siliciures et les sulfures. Pour les applications électroniques, les plus fréquemment utilisées sont les céramiques monoxydes dont la plus connue est incontestablement l'alumine (Al_2O_3) utilisée comme isolant électrique. C'est le matériau le plus largement employé pour la réalisation de substrats pour composants passifs en électronique et c'est celui que nous avons choisi [76-78]. Les barreaux d'alumine que nous avons utilisés ont une pureté de 99,8 % (% massique). La principale caractéristique intéressante pour notre application est sa haute conductivité thermique (32 $W.m^{-1}.K^{-1}$) facilitant la dissipation de chaleur dans le composant. Par ailleurs, une bonne tenue mécanique est nécessaire afin de supporter les différentes étapes d'élaboration des échantillons (synthèse de dépôt et traitements thermochimiques ou mécaniques appliqués consécutivement le cas échéant). Le faible coefficient de dilatation thermique de l'alumine ($7{,}1.10^{-6}$ K^{-1}) est également important pour éviter toute détérioration de la couche mince lors de l'élaboration de la résistance. Cependant, il faudra tenir compte de la qualité de l'état de surface du substrat [59,60]. En effet, des irrégularités favoriseraient la discontinuité des couches minces. Enfin, l'alumine possède un coefficient d'absorption d'eau non négligeable (< 0,2 %) qu'il faudra garder à l'esprit lors de l'étude de la stabilité des résistances.

2.3. Nature de la couverture

Température, humidité, pression atmosphérique ou encore phénomènes électromagnétiques sont autant de facteurs qui modifient les valeurs des résistances [55-57]. Cependant, les résistances peuvent dériver sans lien direct avec ces paramètres. Mais il est tout de même important de protéger les films résistifs pour limiter ces dérives. Deux types de protection ont été testés : couverture des films avec une résine isolante et dépôt de revêtements d'alumine synthétisée par pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive. Nous avons utilisé deux résines employées généralement dans l'industrie électronique pour protéger les composants des circuits imprimés. La première est une résine époxy silicone qui, une fois mélangée à un durcisseur, était appliquée par trempe ou au pinceau sur la surface des films minces. La deuxième résine est simplement de la colle Araldite. La synthèse d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3-α) sur les résistances élaborées au cours de la thèse et n'ayant subi aucun autre traitement a quant à elle été permise par l'intermédiaire de la pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive. Cette nouvelle voie d'exploration a tout d'abord nécessité une mise au point des conditions de dépôts pour l'obtention du régime stable de pulvérisation de composé en établissant la courbe de débit de gaz réactif en fonction de la pression partielle d'oxygène. Après avoir mis en évidence l'hystérésis caractéristique de l'instabilité du régime de pulvérisation (cf. chap 2, § I.2.3.), les conditions de dépôts ont pu être déterminées.

2.4. Protocole expérimental

Pour l'élaboration de nos dépôts, nous nous sommes tout d'abord servi de la machine Alcatel SCM 650 comme outil d'essai et de mise au point afin de comprendre et se familiariser avec les rudiments essentiels de synthèse des couches minces (l'établissement, le contrôle et le maintien du vide limite par les systèmes de pompage, les générateurs et la détermination des limites d'utilisation, la variation des vitesses de dépôt et des caractéristiques électriques des résistances en fonction de l'environnement plasmagène…).
Mais la majorité des résistances ont été élaborées dans l'enceinte de la machine Alcatel SCM 450 avec le porte-substrat rotatif réalisé et adapté spécialement au réacteur pour notre étude. L'étape préliminaire a consisté en la maîtrise des dépôts homogènes sur les six bâtonnets indépendamment de leur position sur le porte-substrat pour identifier d'éventuels effets d'ombrages ou autres sources d'hétérogénéités. La rotation et la géométrie cylindrique des échantillons peuvent en effet induire des angles d'incidences des espèces pulvérisés différents au niveau du substrat ; l'orientation des différents cristaux pourrait donc différer d'un dépôt à l'autre modifiant ainsi et les propriétés électriques.
Pour la seconde étape, nous nous sommes attachés à reproduire des dépôts sur les substrats cylindriques en alumine. Dans un premier temps, il s'agissait d'étalonner la vitesse de dépôt par l'intermédiaire de la balance à quartz. Pour chacun des matériaux ($Ni_{80}Cr_{20}$, $Ni_{50}Cr_{50}$ et evanohm), des dépôts « épais » (≈ 1 µm) ont été synthétisés puis mesurés par profilométrie. Connaissant le temps nécessaire à l'élaboration de ces couches ainsi que leurs épaisseurs, nous avons pu déterminer les vitesses de dépôts qui se sont avérées équivalentes pour chacun des alliages concernés. Deux vitesses de dépôts ont alors été définies, l'une lente (0,1 $nm.s^{-1}$), l'autre plus rapide (1 $nm.s^{-1}$) permettant d'évaluer, entre autre, leur influence sur les caractéristiques finales des films. Ensuite nous avons réalisé dix dépôts par matériaux pour chacune des deux vitesses en diminuant progressivement le temps à chaque manipulation, puis mesurée la valeur des résistances élaborées. Nous avons ainsi pu ajuster le temps de dépôt (pour une vitesse lente et rapide) pour obtenir la valeur de résistance souhaitée et ainsi cibler des échantillons ayant des épaisseurs de quelques micromètres à quelques nanomètres, correspondant à des résistances de quelques ohms à quelques dizaines de kilo-ohms.
Nous nous sommes ensuite consacrés à l'étude de la stabilité de ce premier lot de résistances par la mise au point de dispositifs permettant d'assurer une dérive faible des valeurs. Différents moyens ont été discutés et étudiés, notamment la couverture des dépôts par une couche isolante protectrice en alumine réalisée par pulvérisation en atmosphère réactive, ou par l'application de résines silicones. D'autres approches sous forme de traitements et/ou chocs thermiques afin de minimiser le coefficient de température des résistances ont aussi été entreprises pour stabiliser les résistances. Dès lors, nous disposions de résistances d'une gamme de valeurs étendues, synthétisées à partir des différents alliages, traitées ou non et dont nous avons mesuré la dérive relative.
Enfin, nous nous sommes dotés de substrats de différentes natures (saphir, silice fondue et macor) sur lesquels nous avons reproduit les étapes présentées ci-dessus pour observer l'effet du substrat sur la croissance des films, un éventuel effet de diffusion des atomes de la couche métallique dans le substrat et bien entendu l'évolution des caractéristiques résistives par rapport aux films déposés sur des substrats en alumine.
Enfin, nous avons fait varier la stœchiométrie de l'alliage de nichrome pour aboutir à des composés de type $Ni_{90}Cr_{10}$, $Ni_{70}Cr_{30}$, $Ni_{60}Cr_{40}$, $Ni_{40}Cr_{60}$ et $Ni_{30}Cr_{70}$ (% atomique) et ainsi tenter de mettre au point un nouvel alliage susceptible d'arborer des propriétés de résistivités et de stabilité encore meilleures.

III. Caractérisation des films élaborés par pulvérisation cathodique

Les comportements des résistances sous forme de couches minces supportées, à savoir les résistivités par carré et les dérives, ne peuvent être interprétées que par une parfaite connaissance des propriétés intrinsèques des couches minces appliquées au substrat d'alumine. La connaissance des conditions de dépôt et la caractérisation fine des nouvelles résistances synthétisées par pulvérisation cathodique magnétron apporteront des renseignements complémentaires.
Nous présentons ici l'ensemble des caractérisations réalisées sur nos échantillons. Nous dissocierons les analyses réalisées pour des films dits « épais » (> 100 nm), puis « intermédiaires » (30 nm à 100 nm) et enfin nous nous attacherons plus spécialement à la caractérisation des revêtements « ultra-minces » (< 30 nm) qui constituent la majorité de nos dépôts.

III.1. Substrats

Les bâtonnets céramiques, réalisés par la société BFI Optilas, sont constitués d'alumine dont la pureté est assurée à hauteur de 99,8 % en pourcentage massique. Leur état de surface présente une rugosité inférieure ou égale à R_a = 0,25 µm, ce qui peut être problématique pour la continuité des revêtements si l'épaisseur déposée est très faible. La figure 65 montre les micrographies MEB de l'état de surface des cylindres.

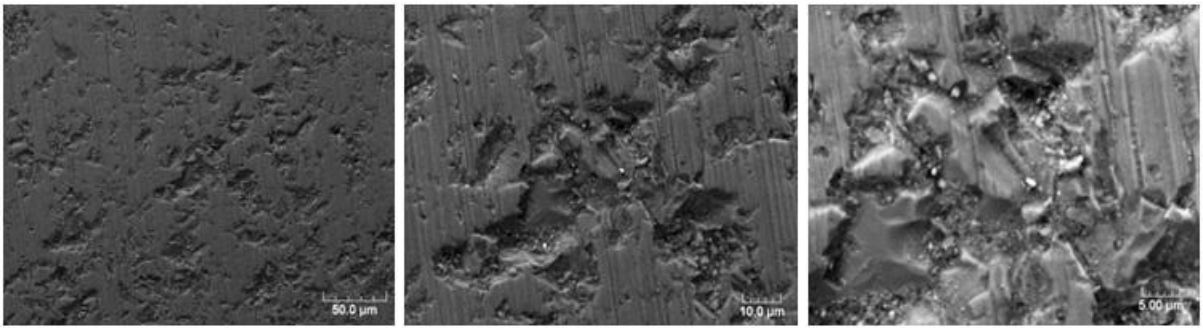


Fig.65 : Micrographies MEB de l'état de surface des bâtonnets vierges à différents grandissements

La topographie des substrats est très hétérogène avec de nombreux défauts apparents. On constate aussi la présence de stries longitudinales qui proviennent probablement de l'usinage des bâtonnets. Cet état de surface n'est évidemment pas idéal dans la perspective de synthèse de couches ultra-minces, régulières et continues.
Quant aux substrats plans (1 cm²), ils sont eux aussi constitués d'alumine dont la pureté est de 99,6 % (% massique). Mais leur état de surface est indéniablement meilleur avec une rugosité dix fois inférieure aux bâtonnets, soit R_a = 0,025 µm. On peut d'ailleurs facilement constater sur les images de la figure 66 acquises par microscopie optique, les différences existantes entre la topographie d'un substrat en alumine plan et d'un échantillon cylindrique.

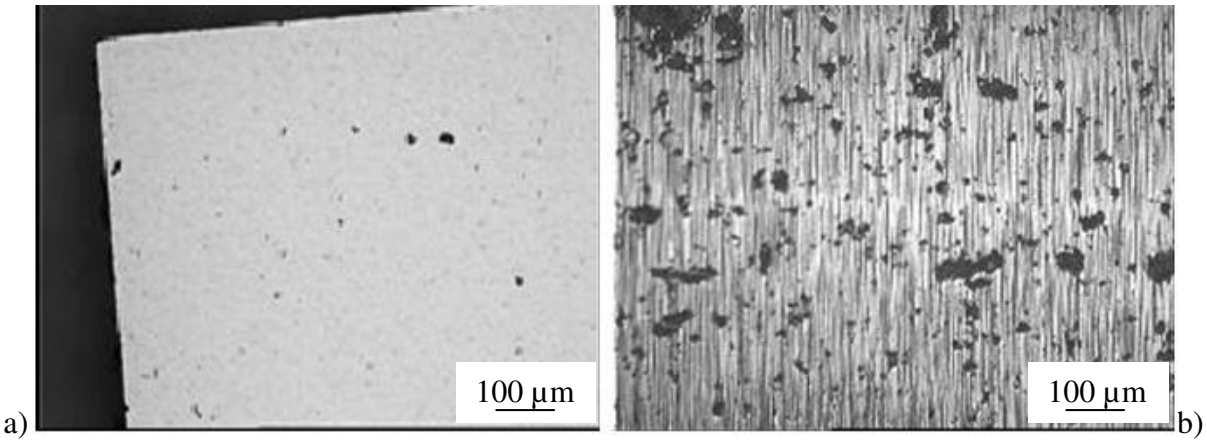


Fig.66 : Micrographies optiques de l'état de surface des substrats céramiques plans (a) et cylindriques (b)

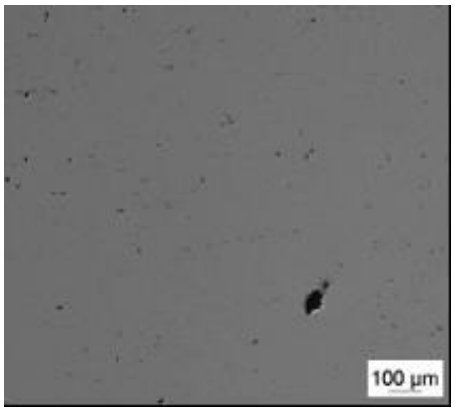
La concentration en défauts de surface du substrat plan est bien inférieure à celle des bâtonnets avec l'absence de stries d'usinage. La croissance des dépôts et la qualité finale de la couche mince peut donc différer d'un substrat à l'autre. Il sera alors difficile de comparer les résistivités des échantillons à épaisseur de dépôt identique connaissant l'influence des défauts structuraux sur les propriétés résistives. Les substrats plans serviront donc essentiellement à déterminer les épaisseurs, la composition et la structure cristallographique des dépôts.

Nous souhaitions évaluer l'influence de substrats de natures différentes et dont l'état de surface présente des caractéristiques au moins identiques à notre céramique. Nous avons opté pour la silice fondue et le saphir dont les propriétés physico-chimiques sont reportées dans le tableau 10 en comparaison avec celles de nos substrats en alumine.

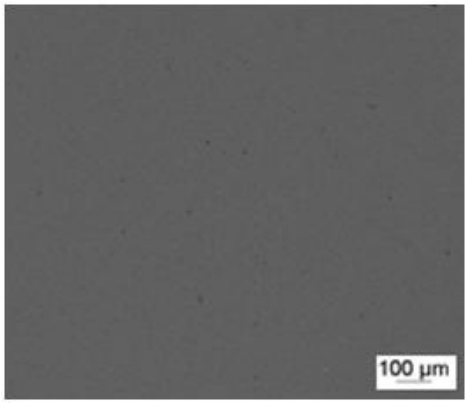
Tableau 10 : Caractéristiques physico-chimiques des différents substrats cylindriques utilisés

Nature du substrat	Composition / Pureté	Densité ($g.cm^{-3}$)	Constante diélectrique	Facteur de dissipation	Coefficient de dilatation thermique ($ppm.°C^{-1}$)	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Résistivité à 20 °C (Ω.cm)
Alumine	Al_2O_3 / 99,8 %	3,7	9,9	0,0001	7,2	32	$> 10^{14}$
Saphir	Al_2O_3 / 99,8 %	3,97	9,3 – 11,5	< 0,0001	4,5 – 5,3	41,9	$> 10^{14}$
Silice fondue	SiO_2 / 99,8 %	2,2	4,34	$1,5\ 10^{-5}$	0,55	1	$> 10^{8}$

Le saphir est extrêmement proche de notre céramique. Toutefois, sa conductivité thermique est meilleure et son coefficient de dilatation thermique plus faible. Ces propriétés permettraient de mieux réduire les coefficients de puissance. Quant à la silice fondue, son coefficient de dilatation thermique est très faible, tout comme sa conductivité thermique. La dissipation de la chaleur entre le substrat et la couche mince sera donc diminuée. Elle est aussi moins dense et donc susceptible d'être à l'origine de diffusion métallique. Mais la différence principale réside dans la qualité de l'état de surface. Le saphir et la silice fondue ont tous deux des rugosités bien inférieures à celles de nos bâtonnets céramiques avec un R_a égal à 0,2 nm. La figure 67 présente un aspect visuel de la topographie de ces substrats obtenue par microscopie optique.



a)



b)

Fig.67 : Micrographies optiques de l'état de surface d'un bâtonnet en silice fondue (a) et en saphir (b)

Les micrographies optiques attestent bien d'un état de surface beaucoup moins « accidenté » et comportant peu de défauts. Par la suite, ces substrats seront couverts de dépôts métalliques résistifs ultra-minces et épais pour évaluer leur éventuelle influence sur les propriétés finales des résistances.

III.2. Films épais

La première étude a concerné des dépôts réalisés dans la machine Alcatel SCM 650. Pour rappel, les bâtonnets sont maintenus au sein du réacteur par un mandrin constitué de trois mors disposés à 120° les uns des autres, et mis en rotation sans altérer l'étanchéité de l'enceinte à l'aide d'un moteur relié à l'arrière du dispositif (cf. Fig.27, chap.2, § I.2.2.2). Dans chacune des manipulations, nous disposons dans le bâti de plusieurs substrats cylindriques à recouvrir. Sur l'un d'entre eux sont fixés des substrats plans qui étaient en rotation pendant le dépôt et enfin des substrats plans fixes qui recevront la même quantité de matière que la balance à quartz (cf. Fig.33, chap.2, § I.3.1.1). Cette méthodologie à été répétée pour toutes les manipulations.

2.1. Epaisseur des films déposés

Des dépôts « épais » ont été synthétisés à partir de la cible de $Ni_{80}Cr_{20}$. Le tableau 11 donne les conditions de dépôt d'une telle manipulation où la vitesse de rotation des bâtonnets est de 30 $tr.min^{-1}$. Dans ce cas, l'épaisseur déposée sur la balance à quartz est de 2,9 µm.

Tableau 11 : Conditions de dépôt pour la synthèse d'un film dit « épais »

Intensité (A)	Débit d'Ar ($cm^3.min^{-1}$)	Tension (V)	Pression de travail (Pa)	Temps de dépôt (min)	Vitesse moyenne affichée par la balance à quartz ($nm.s^{-1}$)	Epaisseur finale affichée par la balance à quartz (nm)
1	20	485	0,17	80	0,6	2933

Les profils des figures 68 et 69 obtenus par profilométrie ont été réalisés sur deux des échantillons témoins plans en alumine disposés respectivement aux extrémités gauche et droite du bâtonnet en rotation.

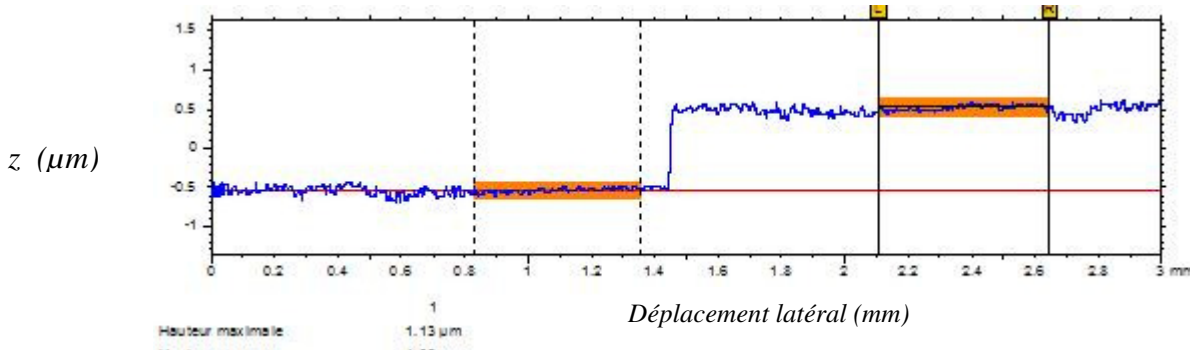


Fig.68 : Profil d'épaisseur obtenu par profilométrie sur un substrat plan en alumine (extrémité droite du barreau en acier)

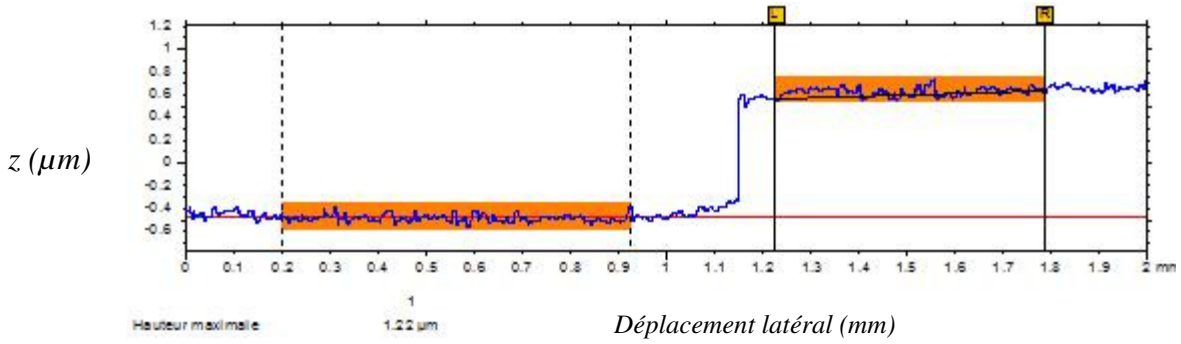


Fig.69 : Profil d'épaisseur obtenu par profilométrie sur un substrat plan en alumine (extrémité gauche du barreau en acier)

La hauteur de marche mesurée est approximativement de 1,1 µm pour chacun des échantillons. Il y a donc un rapport 3 environ entre les épaisseurs affichées par la balance à quartz (soit pour un substrat plan statique) et les épaisseurs réelles déposées sur un bâtonnet en rotation. Des manipulations similaires ont été reproduites à plusieurs reprises et confirment ce résultat. D'autre part, les épaisseurs relevées diffèrent d'environ 60 nm d'une extrémité à l'autre, soit une variation d'environ 5%. L'épaisseur la plus faible a été identifiée sur le substrat disposé à l'extrémité maintenue par le mandrin (extrémité droite), en retrait par rapport à la zone de plus forte érosion de la cible. La position des substrats vis-à-vis de la cible est importante pour l'obtention d'un film homogène en épaisseur sur la totalité de la surface des bâtonnets.

2.2. Etat de surface et topographie des bâtonnets revêtus

Après couverture des bâtonnets, l'aspect du revêtement en surface a été observé par MEB. L'état de surface de ces échantillons apparaît sur la figure 70.

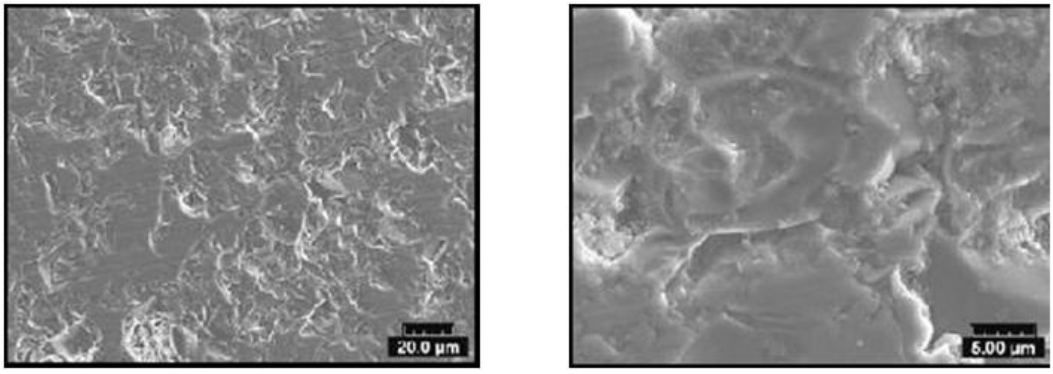


Fig.70 : Micrographies MEB de la surface d'un bâtonnet en alumine couvert d'un film d'environ 1,1 µm d'épaisseur

En comparaison avec les substrats vierges, les stries d'usinage sont tout de mêmes moins marquées et la couche semble attester d'un taux de couverture relativement correct. Mais la topographie reste irrégulière, ce qui suggère que le revêtement présente des hétérogénéités d'épaisseur.

2.3. Composition chimique

Des analyses EDS ont été réalisées sur les deux couches résistives déposées sur les deux substrats plans en alumine mis en rotation utilisés lors de la précédente manipulation (cf. tableau 11, chap.3, § II.2.1). Les résultats sont donnés dans le tableau 12 :

Tableau 12 : Composition chimique du dépôt synthétisé sur un des substrats plan en alumine (extrémité droite et gauche du barreau en acier)

Elément chimique	% atomique à l'extrémité droite du barreau en acier	% atomique à l'extrémité gauche du barreau en acier
Ni	78,79	78,19
Cr	21,21	21,81
Total	100,00	100,00

Les compositions chimiques des échantillons sont identiques d'une extrémité à l'autre ($Ni_{80}Cr_{20}$ at.%). L'émissivité du flux de vapeur métallique pulvérisée semble homogène puisque la composition chimique initiale de la cible est parfaitement dupliquée malgré la position excentrée d'un des substrats en alumine par rapport à la cible.

2.4. Analyse structurale

D'un point de vue structural, l'identification des phases en présence a été permise grâce à l'utilisation de la technique de diffraction des rayons X. Pour notre étude, l'analyse a été effectuée sur le même bâtonnet d'alumine recouvert du dépôt de 1,1 µm d'épaisseur. Les conditions d'analyse sont les suivantes : la gamme d'analyse en 2Théta est de 15 degrés à 85 degrés, la tension d'accélération et l'intensité du tube (anticathode Co) sont respectivement de 25 kV et 30 mA et le pas est de 0,1 degrés avec un temps par pas de 35 s. Le spectre ainsi obtenu est représenté sur la figure 71. Pour le spectre représentatif du bâtonnet en alumine vierge, les conditions d'analyse sont similaires avec simplement un temps par pas inférieur (10 s) d'où une intensité des raies plus faibles.

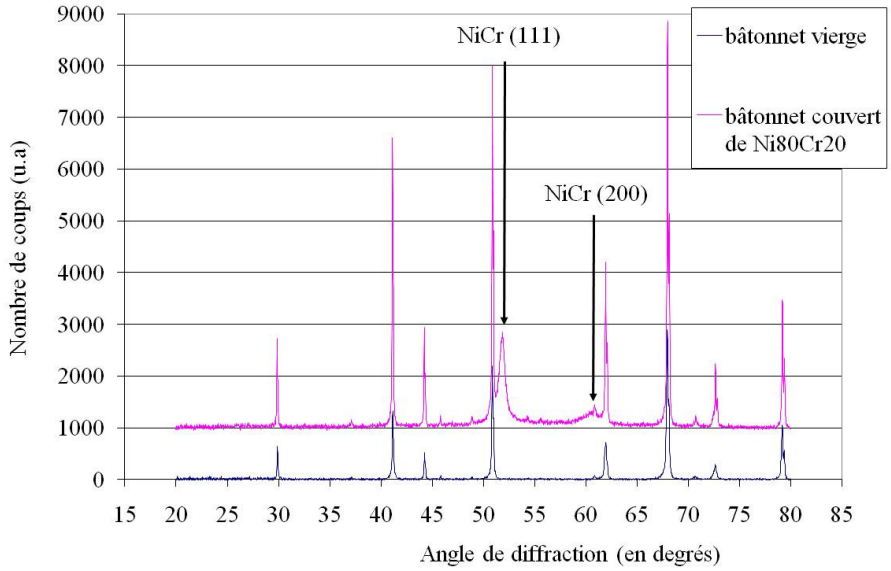


Fig.71 : Spectres DRX obtenus sur un bâtonnet d'alumine vierge (en bleu), et ensuite revêtu d'un dépôt de $Ni_{80}Cr_{20}$ de 1,1 µm d'épaisseur (en violet)

Le spectre de diffraction de rayons X (DRX) indique la présence d'une phase cristalline $Ni_{2,88}Cr_{1,12}$ (soit $Ni_{72}Cr_{28}$) de type cubique à faces centrées. Quant aux autres pics présents sur le spectre, ils représentent le substrat d'alumine (corindon).

III.3. Films avec des épaisseurs intermédiaires

3.1. Epaisseur des films déposés

Pour un contrôle plus précis de la croissance des films, les manipulations ont été effectuées via l'utilisation du générateur basse puissance MDX 500. La limite basse permettant l'amorçage du plasma étant de 0,04 A, nous avons décidé d'appliquer à la cible une intensité de 0,1 A pour assurer une décharge plus stable. Les conditions de dépôt sont données dans le tableau 13, correspondant à l'élaboration d'un revêtement dit « intermédiaire » avec les profils AFM (Fig. 71 et 72) obtenus sur un substrat en alumine et un wafer de silicium disposés à chaque extrémité d'un même bâtonnet mis en rotation (le wafer de silicium étant positionné à l'extrémité maintenue par le mandrin). Notons que l'épaisseur déposée indiquée par la balance à quartz est de 214 nm.

Tableau 13 : Conditions de dépôt pour la synthèse d'un film d'épaisseur « intermédiaire »

Intensité (A)	Débit d'Ar ($cm^3.min^{-1}$)	Tension (V)	Pression de travail (Pa)	Temps de dépôt (min)	Vitesse moyenne affichée par la balance à quartz ($nm.s^{-1}$)	Epaisseur finale affichée par la balance à quartz (nm)
0,1	20	360	0,16	80	0,05	214

L'intensité appliquée à la cible est 10 fois plus faible que pour un dépôt dit « épais », ce qui se traduit par une vitesse de dépôt plus faible (0,05 $nm.s^{-1}$ contre 0,6 $nm.s^{-1}$ pour 1 A) affichée par la balance à quartz. Les profils AFM des figures 72 et 73, donnent des épaisseurs mesurées quasiment trois fois inférieures sur les substrats plans mis en rotation par rapport à la mesure de la balance à quartz.

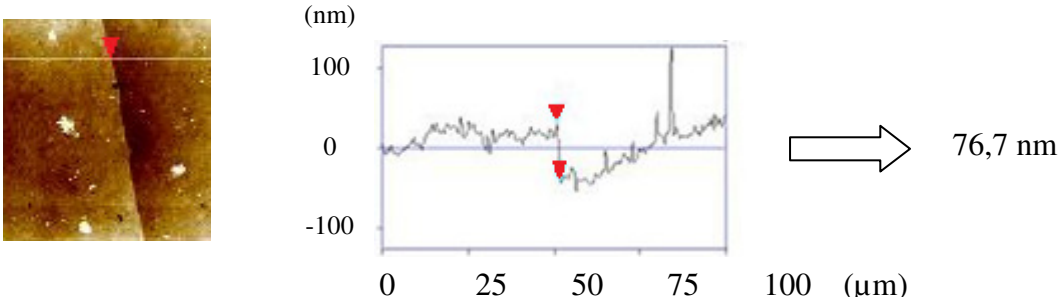


Fig.72 : Cartographie et profil AFM obtenus sur le substrat plan en alumine pour un dépôt de $Ni_{80}Cr_{20}$ d'épaisseur « intermédiaire »

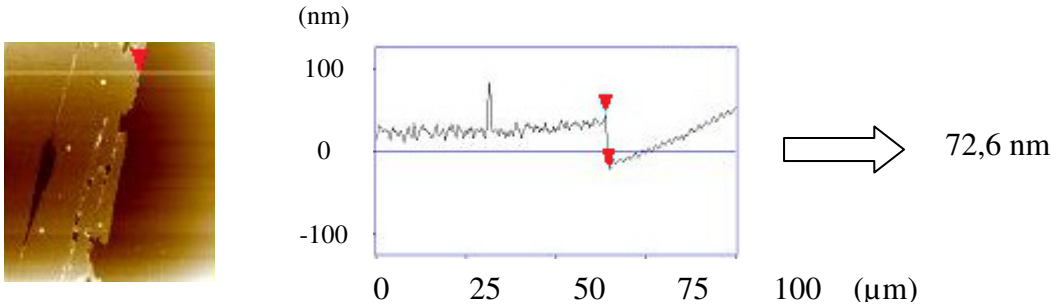


Fig.73 : Cartographie et profil AFM obtenus sur le wafer de silicium pour un dépôt de $Ni_{80}Cr_{20}$ d'épaisseur « intermédiaire »

L'utilisation d'un wafer de silicium comme substrat, dont l'état de surface est bien meilleur que celui de l'alumine, limite le bruit et améliore la qualité de la mesure. Néanmoins une légère différence (environ 5 nm) apparaît au niveau des épaisseurs mesurées, correspondant à une variation de 6% environ en accord avec les résultats précédents.

3.2. Etat de surface et topographie des bâtonnets revêtus

Au niveau de l'état de surface, les micrographies MEB de la figure 74 réalisés directement sur le bâtonnet résistif montrent de légères traces des stries d'usinage du substrat d'alumine.

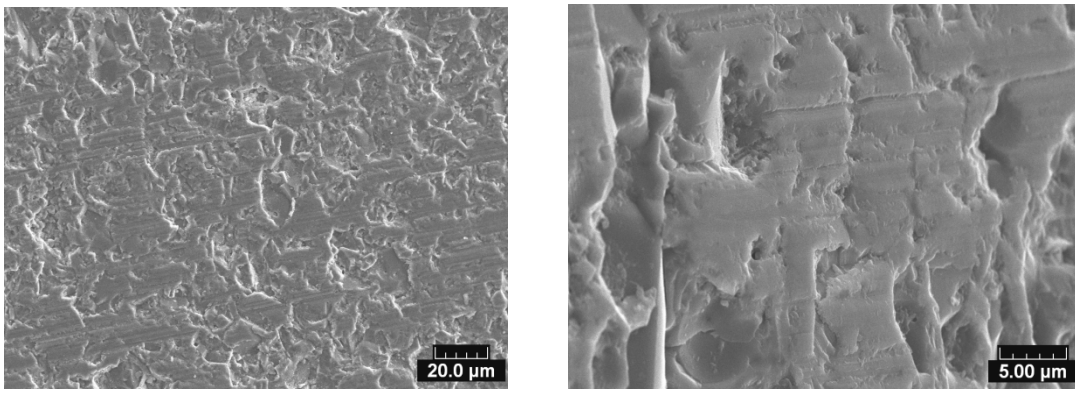


Fig.74 : Micrographies MEB à différent grossissement de la surface d'un bâtonnet couvert d'un film d'evanohm d'environ 70 nm d'épaisseur

La question est de savoir si cela est simplement une reproduction du relief originel du substrat lors de la croissance de la couche mince ou si le taux de couverture est insuffisant pour combler les défauts. Cette seconde hypothèse serait la plus probable si l'on se réfère à la cartographie AFM représentée sur la figure 75.

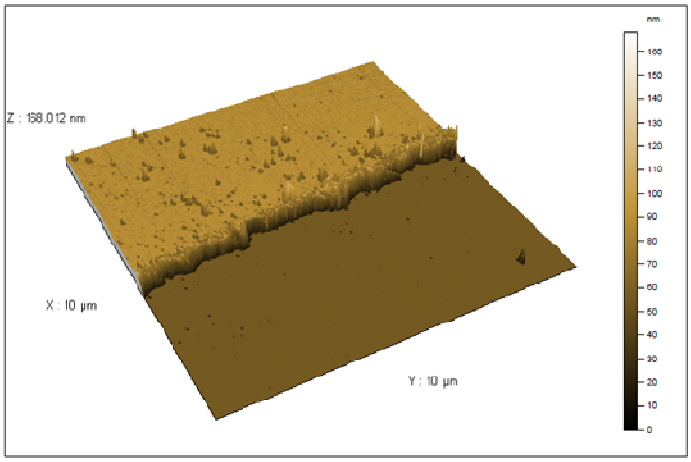


Fig.75 : Cartographie AFM de l'état de surface d'un revêtement métallique de $Ni_{80}Cr_{20}$ d'épaisseur dite « intermédiaire » au niveau de la marche sur un wafer de silicium

L'extrême surface laisse entrevoir l'apparition de pics issus vraisemblablement des défauts du substrat sur lesquels se seraient agglomérés des clusters métalliques. Mais dans l'ensemble, l'état de surface du dépôt est relativement uniforme.

3.3. Composition chimique

En termes de composition chimique, les résultats des analyses EDS réalisées sur les substrats plans disposés sur la génératrice d'un bâtonnet mis en rotation sont reportés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Composition chimique d'un dépôt de $Ni_{80}Cr_{20}$ synthétisé sur un substrat plan en alumine et sur un wafer de silicium

Elément chimique	% atomique sur un substrat plan en alumine (extrémité droite du barreau en acier)	% atomique sur un wafer de silicium (extrémité gauche du barreau en acier)
Ni	25,29	78,41
Cr	13,62	21,59
O	18,13	0
Al	42,97	0
	100,00	100,00

Alors que la composition de la couche déposée sur le silicium correspond bien à celle attendue, elle est tout à fait différente sur le substrat d'alumine. Ceci reflète simplement la difficulté de disposer de données parfaitement quantifiables quand les épaisseurs deviennent comparables à la rugosité du substrat d'alumine.

3.4. Analyse structurale

Enfin, comme montré sur le spectre DRX de la figure 76, aucun pic (autre que ceux représentatifs du substrat) n'a été décelé. Aucune conclusion quant au type de phase et au niveau de cristallisation des couches ne peut être avancée, malgré l'utilisation de l'outil aussi bien en mode θ/2θ qu'en incidence rasante.

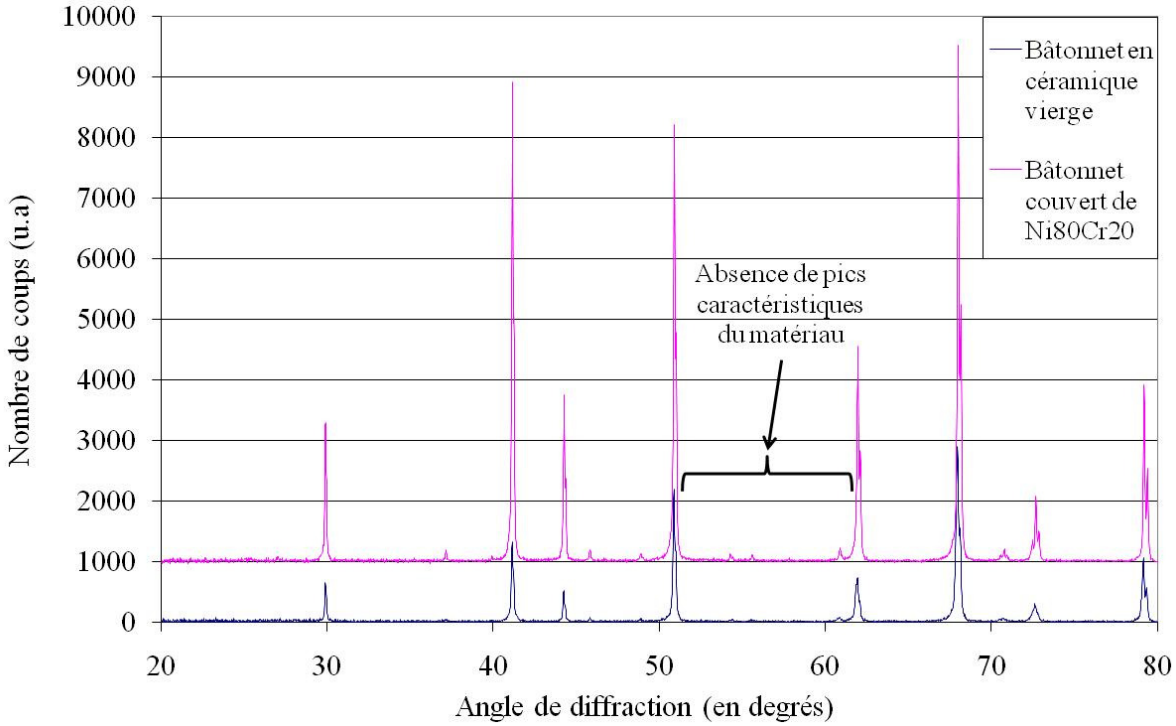


Fig.76 : Spectres DRX obtenus sur un bâtonnet d'alumine recouvert d'un dépôt de $Ni_{80}Cr_{20}$ de 70 nm d'épaisseur (en violet) et sur un bâtonnet en alumine vierge (en bleu)

III.4. Films ultraminces

Dans cette partie, nous nous sommes plus spécialement intéressés à la caractérisation des revêtements ultra-minces. Pour ce faire, en plus de l'AFM et du MEB, des outils de caractérisations complémentaires ont été utilisés, notamment la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) associée à d'autres éléments (sonde EDS) permettant des analyses fines aussi bien chimiques que physiques (épaisseur, composition chimique, microstructure). Les échantillons ont été élaborés avec la machine Alcatel SCM 450 et à partir de la cible d'evanohm.

4.1. Etat de surface

L'état de surface à tout d'abord été analysé sur un dépôt d'evanohm d'environ 9 nm d'épaisseur réelle, synthétisé sur un substrat plan en alumine. Les conditions de dépôt sont mentionnées dans le tableau 15 et la topographie du film mince est représentée sur la cartographie AFM de la figure 77.

Tableau 15 : Conditions de dépôt pour la synthèse d'un film métallique ultra-mince

Intensité (A)	Débit d'Ar ($cm^3.min^{-1}$)	Tension (V)	Pression de travail (Pa)	Temps de dépôt (min)	Vitesse moyenne affichée par la balance à quartz ($nm.s^{-1}$)	Epaisseur finale affichée par la balance à quartz (nm)
0,13	20	352	0,41	5	0,1	30

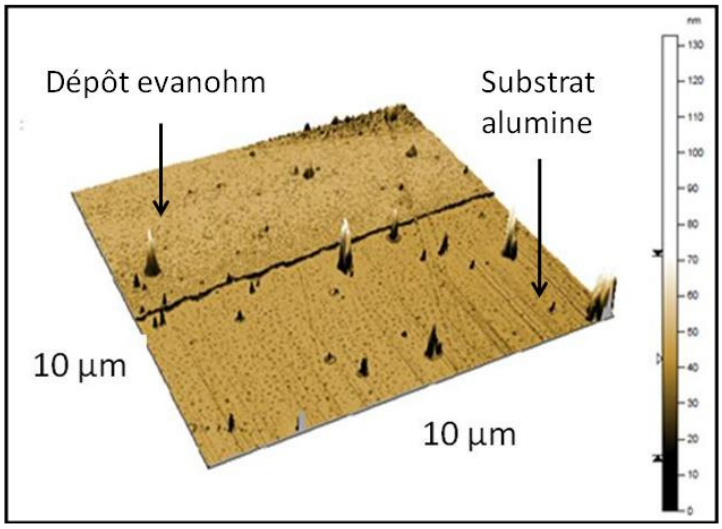


Fig.77 : Cartographie AFM de l'état de surface d'un revêtement d'evanohm ultra-mince de 9 nm d'épaisseur au niveau de la marche sur un substrat plan en alumine

Des défauts pouvant atteindre jusqu'à 100 nm de hauteur environ peuvent être observés. C'est la traduction de la rugosité du substrat d'alumine. La densité de ces défauts reste néanmoins faible, ce qui permet d'assurer une continuité physique de la couche mince et donc la possibilité d'avoir des résistances de fortes valeurs. Les mêmes observations ont été effectuées avec la technique HRTEM sur ce même échantillon ultra-mince après un dépôt d'une couche d'alumine de protection de 30 nm d'épaisseur. On peut se rendre compte de la qualité de la surface pour un dépôt ultra-mince synthétisé directement sur un bâtonnet céramique. Les micrographies électroniques de l'état de surface sont présentées sur la figure 78 où on peut voir l'emplacement de la tranche de matériaux qui a été prélevée pour des analyses par microscopie électronique en transmission (MET).

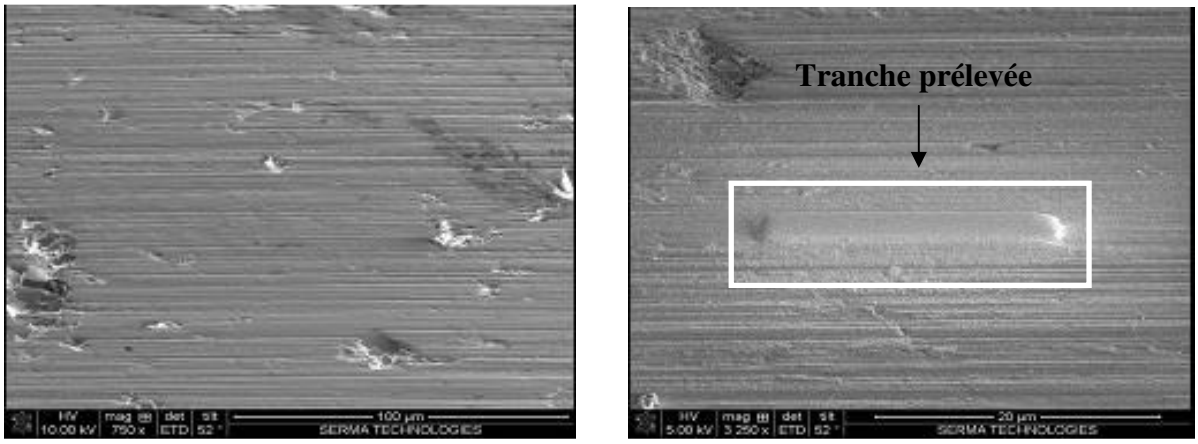


Fig.78 : Micrographie MET de l'état de surface d'un bâtonnet revêtu

Malgré la couche d'alumine supplémentaire, on retrouve bien l'état de surface quelque peu accidenté identifié sur les substrats cylindriques en alumine vierges. De plus, des images MET prises à la surface du revêtement (Fig.79) révèlent la présence de cavités dans le substrat de céramique.

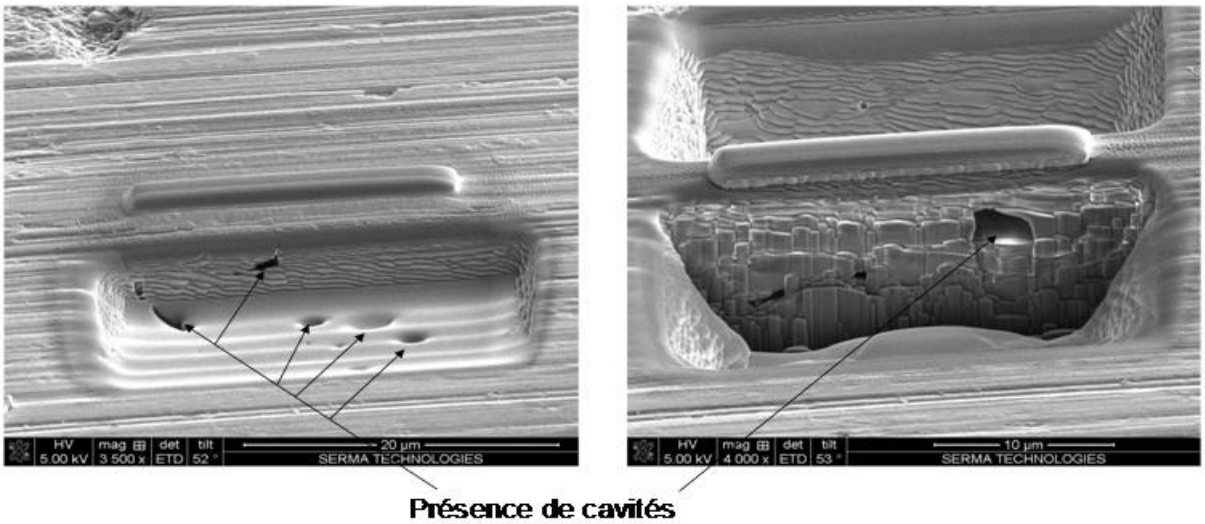


Fig.79 : Imageries MET de l'extrême surface du substrat de céramique

4.2. Epaisseur et homogénéité

Après extraction et collage de la lame mince sur un support MET, il a été possible d'avoir accès à une coupe transversale, représentée sur la figure 80, pour apprécier l'homogénéité en épaisseur et la continuité du revêtement.

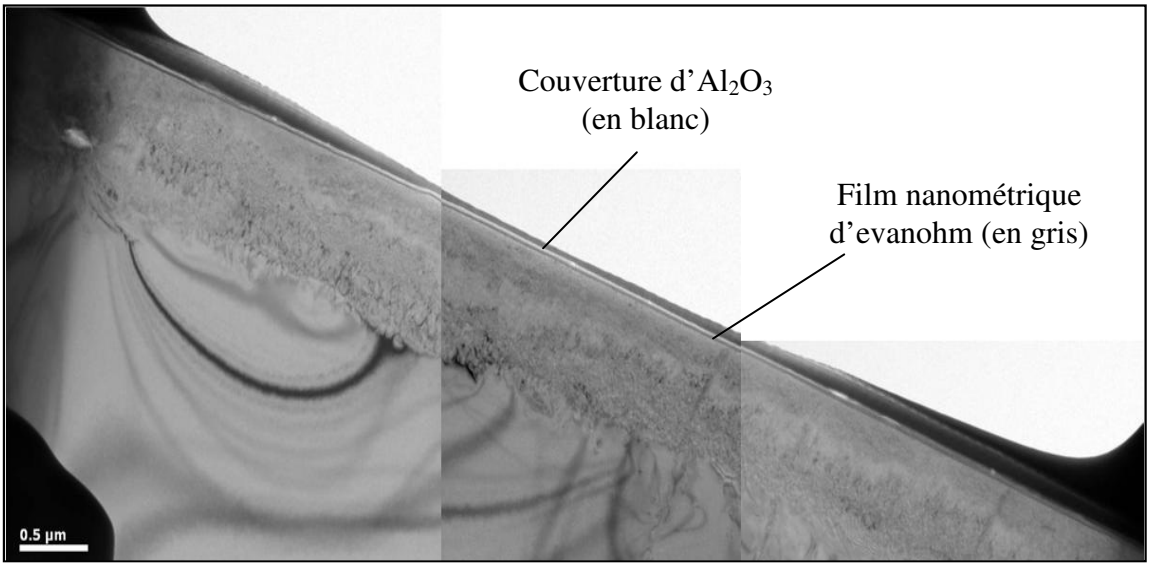


Fig.80 : Photographie MET de la coupe transversale d'un revêtement ultra-mince sur un bâtonnet d'alumine et recouvert par une couche de protection en Al_2O_3

Compte tenu des dimensions latérales de cette coupe (15 µm), il est difficile de généraliser les observations sur l'homogénéité du film mince pour toute la longueur du bâtonnet. Néanmoins, le revêtement est bien identifié et est relativement uniforme. Pour le confirmer, nous avons à nouveau procédé à des analyses AFM (Fig.81) sur des wafers de silicium « témoins » repérés par 1, 2 et 3 et disposés sur toute la longueur et la circonférence du barreau en acier (cf. Fig.38, chap.2, § II.1), et revêtu dans les mêmes conditions que le dépôt ultra-mince.

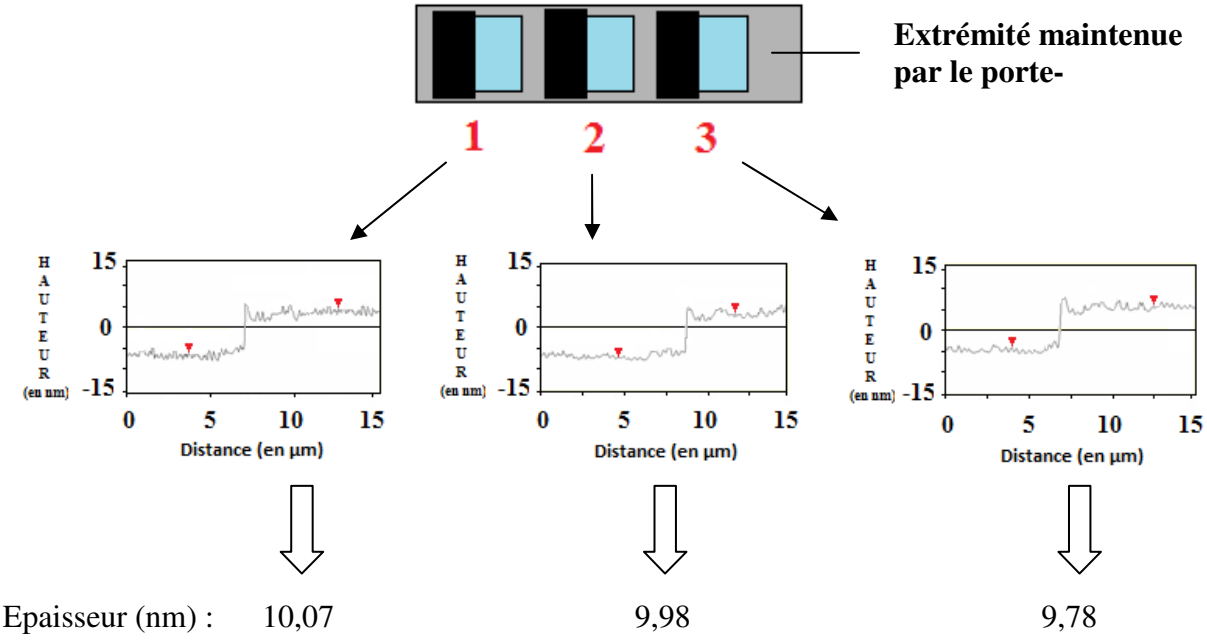


Fig. 81 : Profils AFM d'un revêtement d'evanohm ultra-mince synthétisé sur wafers de silicium et disposés sur le barreau en acier mis en rotation

Les profils AFM de la figure 81 montrent clairement une bonne homogénéité de l'épaisseur sur toute la génératrice puisque les écarts sont inférieurs au nanomètre, l'épaisseur moyenne étant de 9,94 nm. Cette caractéristique devrait être conservée lors de la synthèse du dépôt directement sur les bâtonnets. Le film ultra-mince couvert de la couche d'alumine de protection a alors été analysé pour déterminer ses caractéristiques (couche d'alliage, couche protectrice d'Al_2O_3 et substrat). La qualité des interfaces métal/oxyde et métal/substrat et d'éventuels phénomènes de diffusion ont également été recherchés. La figure 82 montre une image MET à différents grandissements de la coupe transversale de l'échantillon. On peut y distinguer les différents éléments de l'empilement. Une couche de protection des dépôts à base de platine et de tungstène est visible et a été réalisée spécialement pour l'analyse dans le but de protéger les dépôts réalisés.

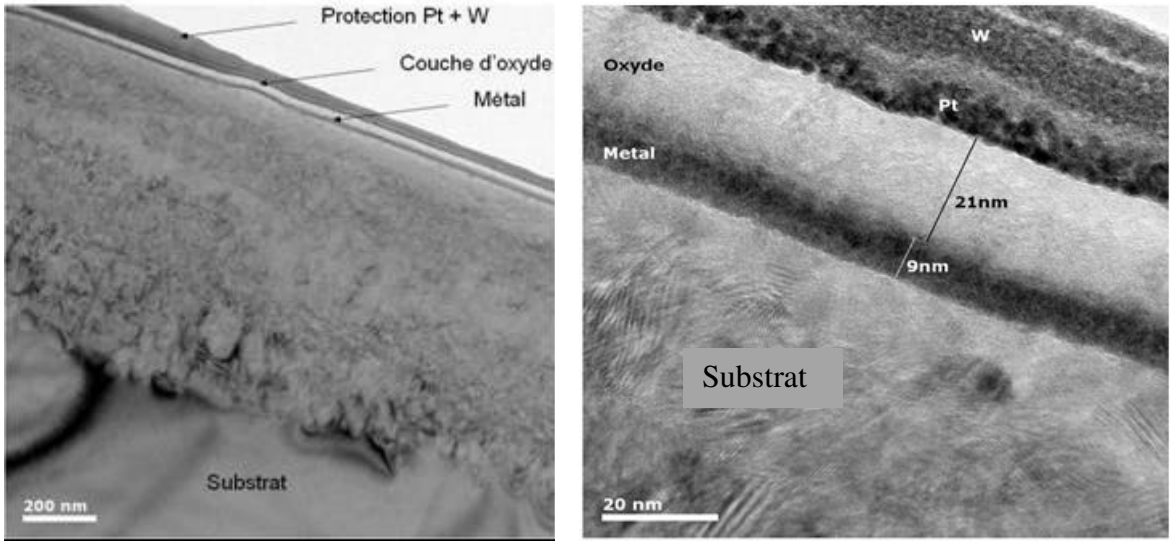


Fig.82 : Images MET d'une coupe transversale d'une couche ultra-mince d'evanohm recouverte d'une couche protectrice d'Al_2O_3 à différents grandissements

Le film mince métallique ainsi que la couche protectrice d'alumine semblent uniformes. La mesure de l'épaisseur révèle un dépôt de nichrome de 9 nm, tout à fait cohérente avec nos mesures AFM. On constate la présence de zones cristallines au sein de la couche d'oxyde et on remarque que les interfaces oxyde/métal et métal/substrat sont particulièrement bien définies avec une absence de diffusion métallique au sein du substrat céramique. Cette absence de diffusion de la couche métallique au sein du substrat en alumine ou au niveau de la couche d'oxyde est d'ailleurs confirmée par des profils EDS (Fig.83) effectuées de la surface vers le cœur de l'échantillon.

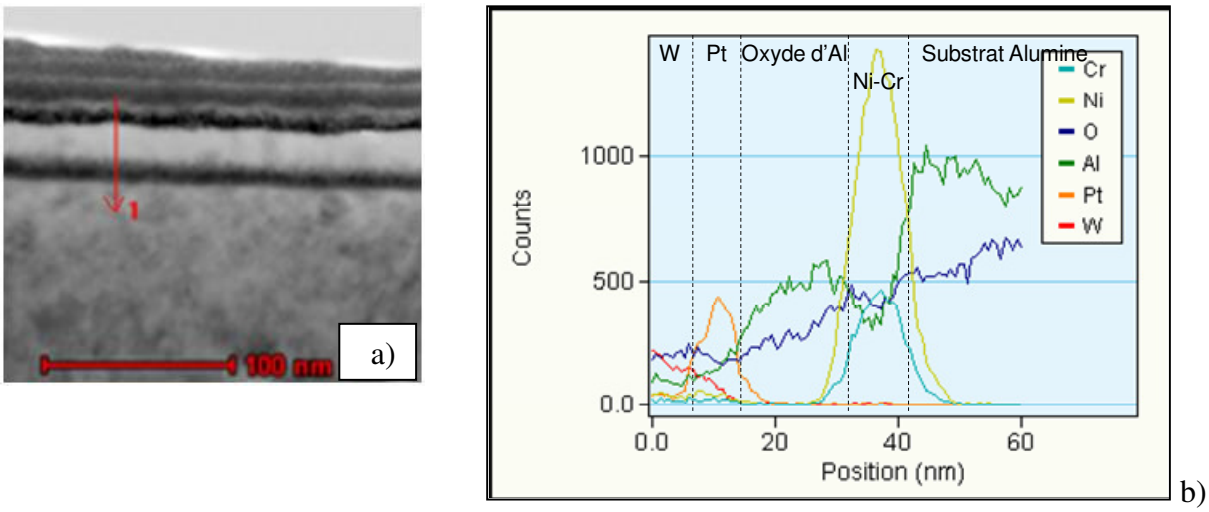
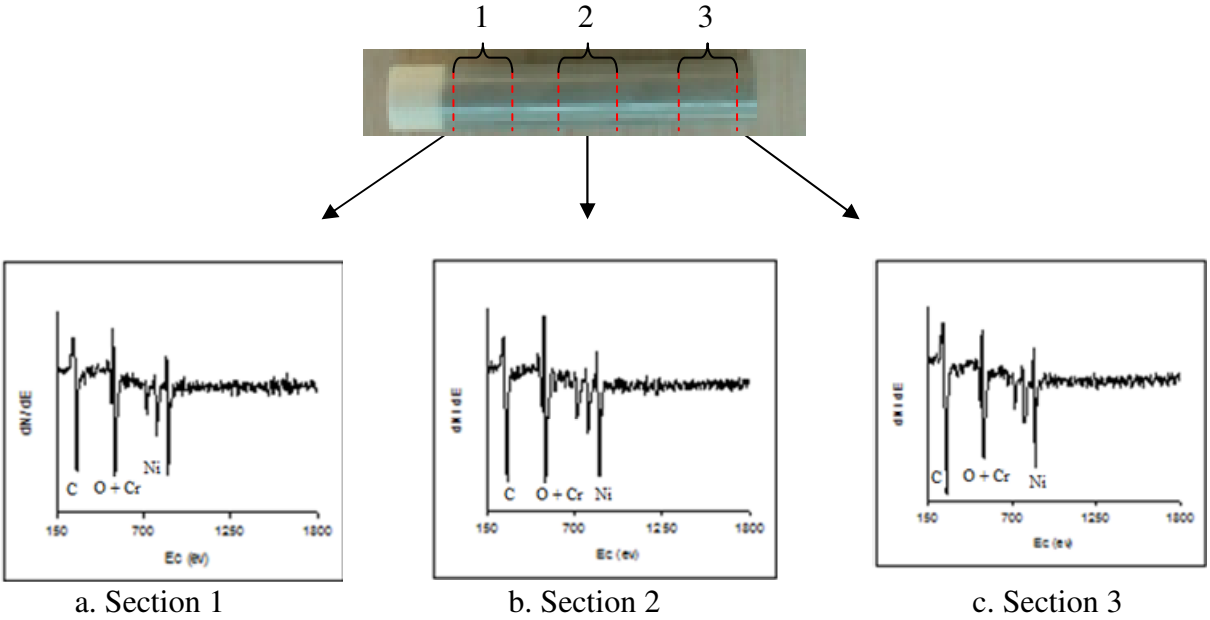


Fig.83 : Profil EDS (a) et spectres associés (b) des éléments chimiques en présence

Les différentes couches (métallique, oxyde et substrat) sont effectivement distinguées. Et au vu du profil EDS de la figure 83, on s'aperçoit que les limites entre les différents composés caractéristiques de l'empilement sont nettes.

4.3. Composition chimique

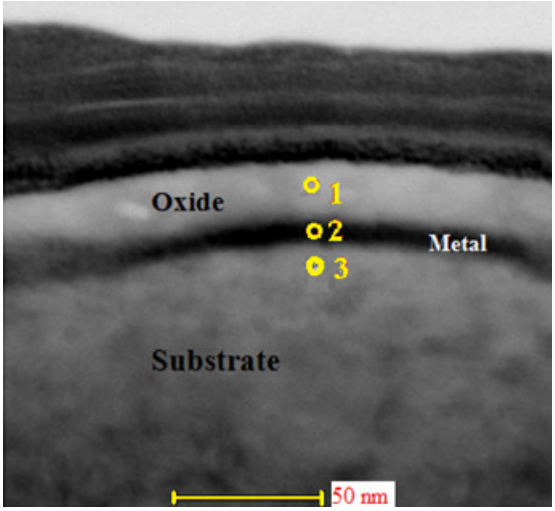
La sonde EDS du MEB ne permettant pas une détermination exacte de la proportion des éléments chimiques, nous avons procédé à une première analyse qualitative par spectroscopie d'émission des électrons Auger (AES). Un bâtonnet couvert d'un revêtement identique au précédent (tableau 15) a été découpé à l'aide d'une micro-tronçonneuse à fil diamanté. Les échantillons ont été observés par microscopie électronique et ont été analysés avant et après abrasion. Les compositions superficielles ont été mesurées sur des surfaces de dépôt d'environ 150 μm^2. Dans la chambre d'analyse, la pression était de 10^{-7} Pa. L'énergie des électrons a été fixée à 10 keV et le courant d'échantillon à 20 nA. L'abrasion ionique a été utilisée pour éliminer les polluants adsorbés sur la surface de l'échantillon et pour réaliser des profils de concentration en profondeur des éléments composant le dépôt. L'introduction d'argon dans le canon à ion a porté la pression dans la chambre d'analyse à environ 2.10^{-5} Pa. L'énergie des ions a été fixée à 3 keV et l'intensité d'émission à 2,5 mA. Le courant d'échantillon mesuré était d'environ 500 nA.
Pour évaluer l'homogénéité de répartition des éléments, nous avons choisi de tronçonner le bâtonnet en trois parties et d'en analyser les spectres correspondants (Fig. 84).



a. Section 1 b. Section 2 c. Section 3

Fig. 84 : Spectres AES obtenus sur différentes zones (a, b, c) d'un bâtonnet résistif avec un film ultra-mince avant abrasion

Les compositions mesurées sont relatives car les facteurs de sensibilité utilisés ont été définis sur des corps purs. De plus, les pics Auger des atomes d'oxygène et de chrome se superposent et il est difficile de différencier la contribution de chaque élément. Leurs concentrations sont donc données à titre indicatif. Mais de façon générale, la proportion des divers éléments chimiques avant abrasion est relativement homogène d'un bout à l'autre du bâtonnet. Les éléments nickel et chrome sont donc uniformément répartis, et la composition chimique homogène. Afin d'appuyer ces premières observations, des pointés EDS ont été effectuées au sein du dépôt pour déterminer la composition exacte de ce revêtement ultra-mince (Fig.85).



1

Element	Atomic %	Uncert. %
O(K)	76.63	2.68
Al(K)	23.36	1.34

2

Element	Atomic %	Uncert. %
Cr(K)	20.57	0.65
Ni(K)	79.42	1.37

3

Element	Atomic %	Uncert. %
O(K)	66.49	1.52
Al(K)	32.93	1.01
Cr(K)	0.00	100.00
Ni(K)	0.56	0.27

Fig.85 : Micrographies MET et pointés EDS associés pour l'analyse de la composition chimique

Au niveau de la couche ultra mince métallique de 9 nm d'épaisseur, on retrouve bien la composition chimique initiale de la cible, c'est à dire un composé $Ni_{80}Cr_{20}$ (% atomique). Les éléments Al et Cu composant la cible d'evanohm en très faible quantité (2,5%), sont complètement noyés dans le bruit de fond de la mesure. La pulvérisation cathodique magnétron est de ce fait particulièrement bien adaptée pour reproduire de façon quasi identique la composition initiale des cibles au niveau des films.

4.4. Analyse microstructurale

Des caractérisations structurales ont également été effectuées. Dans un premier temps, des imageries MET haute résolution (Fig.86) attestent de la présence de colonnes atomiques dans la structure de la couche ultra mince métallique. La couche a donc à cette échelle nanométrique une structure cristalline.

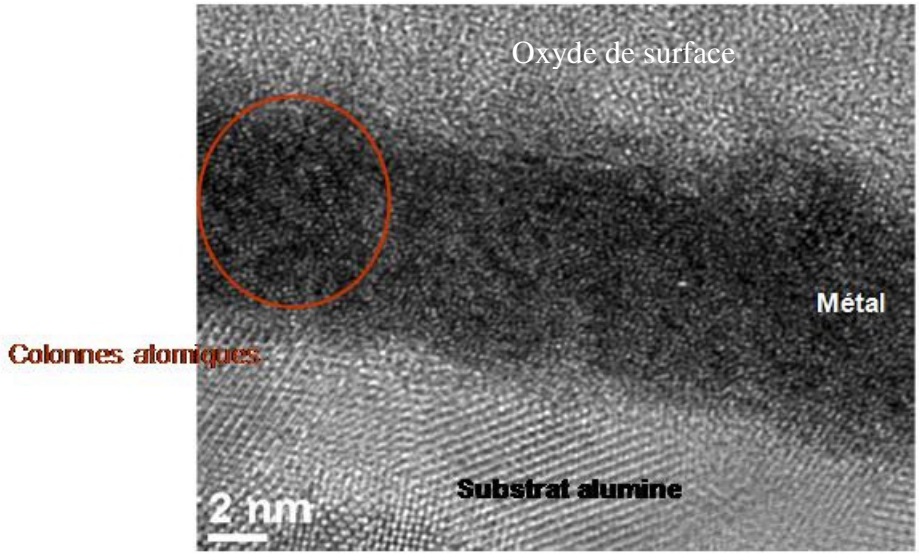


Fig. 86 : Imageries MET de la couche métallique d'evanohm ultra-mince sur substrat d'alumine et couverte d'une couche de protection d'Al_2O_3

Des mesures de diffraction CBED (de l'anglais Convergent Beam Electron Diffraction signifiant diffraction électronique en faisceau convergent) ont été réalisées pour déterminer l'état cristallographique de nos revêtements. Les conditions de diffraction se font en faisceau très focalisé (taille du spot de l'ordre de 1nm) et permettent d'obtenir des informations sur la cristallinité locale analysée par le faisceau. C'est bien évidemment l'épaisseur de la couche de métal qui a justifié la mise en œuvre de cette technique. Les clichés CBED réalisés à divers endroits de la couche mince métallique sont représentés sur la figure 87.

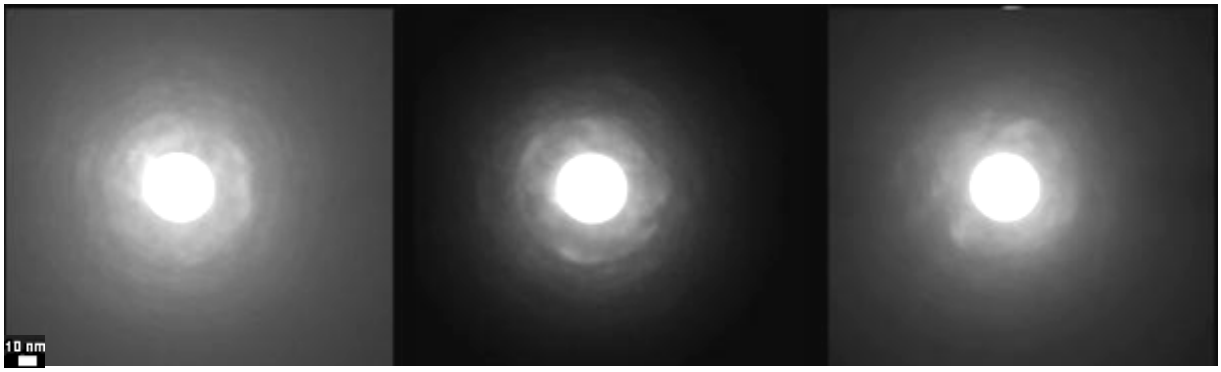


Fig.87 : Clichés de diffraction CBED de la couche ultra-mince métallique

Les tâches de diffraction indiquent la présence d'un matériau cristallin. En effet, ces tâches sont organisées en cercles concentriques typiques d'un matériau polycristallin.

III.5. Bilan des caractérisations

De manière générale, la caractérisation des échantillons n'a pas toujours été aisée du fait de la singularité géométrique de nos substrats ainsi que des épaisseurs nanométriques des couches métalliques déposées. Néanmoins, les différentes investigations ont permis d'apporter de nombreuses informations quant aux propriétés structurales de nos dépôts.

Tout d'abord, en plus de leur importante rugosité, la topographie des substrats céramiques cylindriques est très hétérogène et comporte des défauts (stries d'usinage). Une observation MEB à cœur révèle aussi la présence de cavités. Cependant, la densité de ces défauts reste faible, ce qui permet d'assurer une continuité physique uniforme de la couche mince. Mais cette uniformité dépend aussi d'autres paramètres tels que la pression du gaz de décharge. Le libre parcours des atomes variant lorsque la pression change, la vitesse de condensation ne sera pas la même. On constate aussi des variations du flux de vapeur incident si la pression n'est pas la même partout. Or il y a toujours de faibles gradients de pressions dans les enceintes. Si la cible est de grande dimension, le flux de vapeur incident d'un point peut être très différent de celui d'un autre point car, la pression n'étant pas la même, la densité ionique différera elle aussi et par suite l'érosion ionique sera différente. Les conditions de dépôts ont finalement autant d'importance que la configuration interne des enceintes.
D'autre part, les conditions de dépôt établies au cours de nos travaux semblent assurer une croissance de type « couche par couche » des dépôts métalliques. Cette supposition s'appuie sur les limitations des valeurs de résistances (< à 10 kΩ) obtenues par MBE sur les échantillons « Géka ». Nous verrons au cours du chapitre 4 que des valeurs de résistance aussi élevées que 200 kΩ sont atteintes grâce à l'utilisation de la pulvérisation cathodique

magnéton. Par conséquent, l'obtention d'une première couche continue par MBE serait équivalente, en termes d'épaisseur, à plusieurs monocouches à la suite d'une croissance « îlots par îlots », contrairement à la pulvérisation cathodique qui autoriserait une croissance « couche par couche » permettant d'envisager l'élaboration de couches résistives continues plus fines et par conséquent, de résistances de fortes valeurs (> à 10 kΩ).
Après couverture des substrats, l'absence ou tout au moins l'atténuation de la présence des stries d'usinage atteste d'un taux de couverture relativement élevé. Mais l'état de surface reste irrégulier, ce qui suggère que le revêtement présente des hétérogénéités d'épaisseur. Des profils AFM attestent effectivement d'une variation d'épaisseur d'environ 6% d'un bout à l'autre des bâtonnets. Ceci peut s'expliquer par la position des substrats vis-à-vis de la cible et/ou les conditions de dépôt faisant varier localement la distribution spatiale du flux de vapeur métallique au niveau du substrat. Mais, en comparaison avec les résistances Géka, la topographie de surface des films est grandement améliorée.
Ensuite, la composition initiale des cibles est presque parfaitement reproduite au sein de la couche mince même si l'analyse est parfois délicate pour des couches ultra-minces du fait de la difficulté de disposer de données parfaitement quantifiables quand les épaisseurs deviennent comparables à la rugosité du substrat d'alumine. Des analyses complémentaires par AES démontrent que la proportion des divers éléments chimiques est relativement régulière sur toute la circonférence du bâtonnet. Les éléments nickel et chrome sont uniformément répartis et la composition chimique homogène. Des pointés EDS confirment ces observations. D'autre part, par l'intermédiaire de profils EDS, nous constatons que les interfaces oxyde/métal et métal/substrat sont particulièrement bien définies avec des absences de diffusion métallique au sein du substrat céramique et d'oxygène au sein de la couche mince d'evanohm.
Enfin, d'un point de vue microstructural, des imageries MET haute résolution attestent de la présence de colonnes atomiques dans la structure de la couche ultra mince métallique. Le revêtement a donc à cette échelle nanométrique une structure cristalline et à l'aide de la diffraction des rayons X, il a pu être identifié comme étant de type cubique à faces centrées. Des clichés CBED réalisés à divers endroits de la couche mince rendent compte de tâches de diffraction indiquant la présence de cette phase polycristalline.

Finalement, les résultats confirment le bien-fondé de la technique de dépôt employée pour la réalisation de nos revêtements métalliques. Indéniablement, la pulvérisation cathodique magnétron est d'un apport considérable dans l'élaboration de couches minces aux propriétés physiques, chimiques et structurales uniformes et reproductibles quelle que soit l'épaisseur de dépôt synthétisée (contrôlée par la microbalance à quartz). Mais malgré les progrès apportés dans la synthèse des dépôts, nous verrons que les caractéristiques électriques des résistances ne sont pas toujours reproduites fidèlement. Nous essaierons de déterminer précisément l'origine de ces variations avant d'étudier différents procédés de stabilisation des résistances.

Chapitre 4 : Mesures et caractérisations électriques

Dans ce dernier chapitre, nous présentons les résultats des caractérisations électriques des résistances en couche mince en termes de valeurs résistives obtenues et de stabilité dans le temps. Une étude complète de la dérive des valeurs des résistances au cours du temps est donnée ainsi que l'évaluation des effets des traitements correctifs appliqués, susceptibles d'accroître la stabilité des films minces. Enfin, les propriétés finales des résistances élaborées permettent d'envisager leur utilisation comme étalons d'impédance aux fréquences intermédiaires (100 kHz – 100 MHz). Nous détaillerons ici le principe, les objectifs et les résultats obtenus.

I. Résistances et résistivités des films élaborés

Par l'intermédiaire du banc de mesure automatisé mis en œuvre pour la caractérisation des propriétés électriques des résistances, nous avons étudié le comportement de près de 400 échantillons ayant subi ou non des traitements particuliers. Dans cette première partie, nous présentons les résultats obtenus en ce qui concerne les valeurs de résistances de nos échantillons élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. Les résistivités des couches minces et leurs évolutions seront ensuite discutées en fonction des propriétés intrinsèques du film mince synthétisé, du substrat et des conditions de dépôt.

I.1. Résistances des films minces

L'épaisseur des films minces résistifs synthétisés est le facteur principal qui conditionne les valeurs des résistances. En effet, les dimensions des substrats étant définies au préalable, la valeur de la résistance électrique d'un échantillon est obtenue en fixant l'épaisseur de la couche mince. Nous distinguerons par la suite les échantillons dits « ultraminces » et « épais » qui définissent des propriétés et caractéristiques électriques sensiblement différentes.

1.1. Tendance générale

Les conditions de dépôts de nos couches minces ont été adaptées en fonction des épaisseurs ciblées et donc des valeurs de résistances à obtenir. Pour l'élaboration des films ultra-minces et intermédiaires (< 100 nm), une intensité minimum de 0,1 A est nécessaire afin d'obtenir un environnement plasmagène stable et une vitesse de dépôt faible pour le contrôle de la croissance des couches. La tension recueillie qui varie en cours de manipulation, est dans ce cas, comprise entre 320 V et 380 V avec une pression de travail qui évolue de 0,16 Pa à 0,17 Pa suivant le vide limite établi au préalable (de 5.10^{-5} mbar à 5.10^{-6} mbar). Pour fixer une vitesse de croissance pour un dépôt donné, le procédé de pulvérisation est contrôlé en puissance. Une puissance de 46,5 W appliquée aux cibles garantissait l'obtention d'une vitesse de dépôt de 0,1 $nm.s^{-1}$. Les temps de dépôts sont ensuite ajustés de 2 minutes (temps minimum pour assurer une continuité physique du dépôt) à 60 minutes afin de cibler les épaisseurs requises et ainsi obtenir des résistances de différentes valeurs. Pour évaluer l'influence de la vitesse de dépôt sur ce type de film mais aussi dans le but de réaliser des dépôts « épais » (> 100 nm), une puissance dix fois plus importante (465 W) a été appliquée conduisant à une vitesse de dépôt de 1 $nm.s^{-1}$. Les temps de dépôts pour ces échantillons sont compris entre 10 secondes et 60 minutes. Notons que le débit d'argon a été toujours le même quelles que soit les autres conditions de dépôt et est égal à 20 $cm^3.min^{-1}$.

Une fois la synthèse des couches minces résistives effectuée, les valeurs des résistances élaborées ont été mesurées juste en sortie du réacteur. L'ensemble des résultats est présenté sur la figure 88 en fonction de l'épaisseur des films sans distinction de la nature du matériau déposé ou des conditions de dépôt.

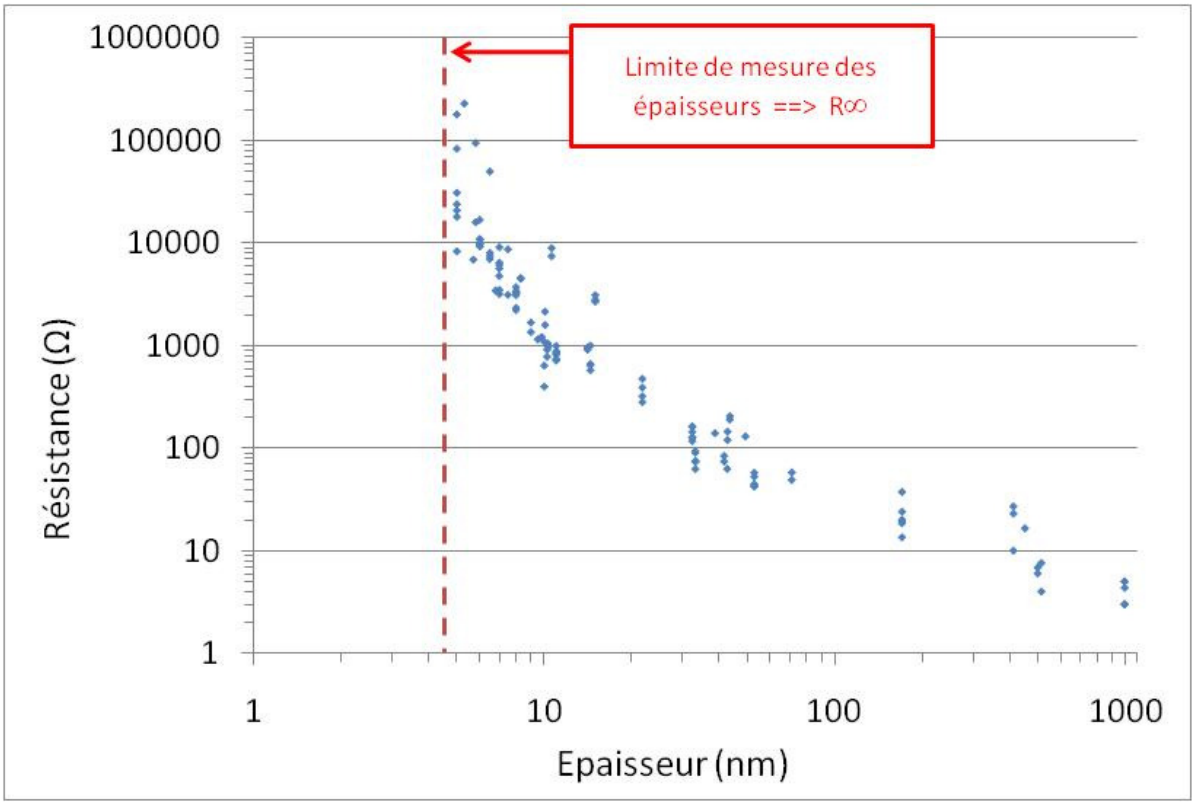


Fig.88 : Evolution de la valeur des résistances en fonction de l'épaisseur du film mince sur un substrat en alumine

On constate qu'il est possible d'obtenir des valeurs de résistances comprises entre quelques ohms et plusieurs centaines de kiloohms, dépendant de l'épaisseur des revêtements. Pour les films les plus épais (> 100 nm), les valeurs sont relativement proches pour une même épaisseur, ce qui indique une bonne reproductibilité des dépôts. En revanche, la dispersion est très importante pour les dépôts ultra-minces (< à 20 nm), ce qui montre la forte dépendance des propriétés électriques, non seulement à l'épaisseur mais également aux conditions de dépôts (vide limite, vitesse de dépôt, etc.) Dans cette gamme d'épaisseur, nous pouvons avoir par exemple des variations de résistances de 1 kΩ à 250 kΩ pour différents dépôts. Ainsi, sans un contrôle fin de la croissance des films et une détermination au nanomètre près des épaisseurs, il peut apparaître des différences et des dispersions importantes dans les valeurs des résistances mesurées. Enfin, pour des épaisseurs inférieures à 5 nm environ, le dépôt est quasiment invisible à l'œil nu et le multimètre affiche une résistance infinie correspondant à une coalescence incomplète de la couche mince mais il pourrait aussi s'agir d'une oxydation complète du film une fois sorti du réacteur et après quelque temps de latence.

1.2. Valeurs en fonction du matériau déposé

Sur le graphique de la figure 89, les valeurs des résistances ont été distinguées en fonction de la nature du matériau synthétisé, soit le $Ni_{80}Cr_{20}$ at.%, le $Ni_{50}Cr_{50}$ at.% et l'evanohm.

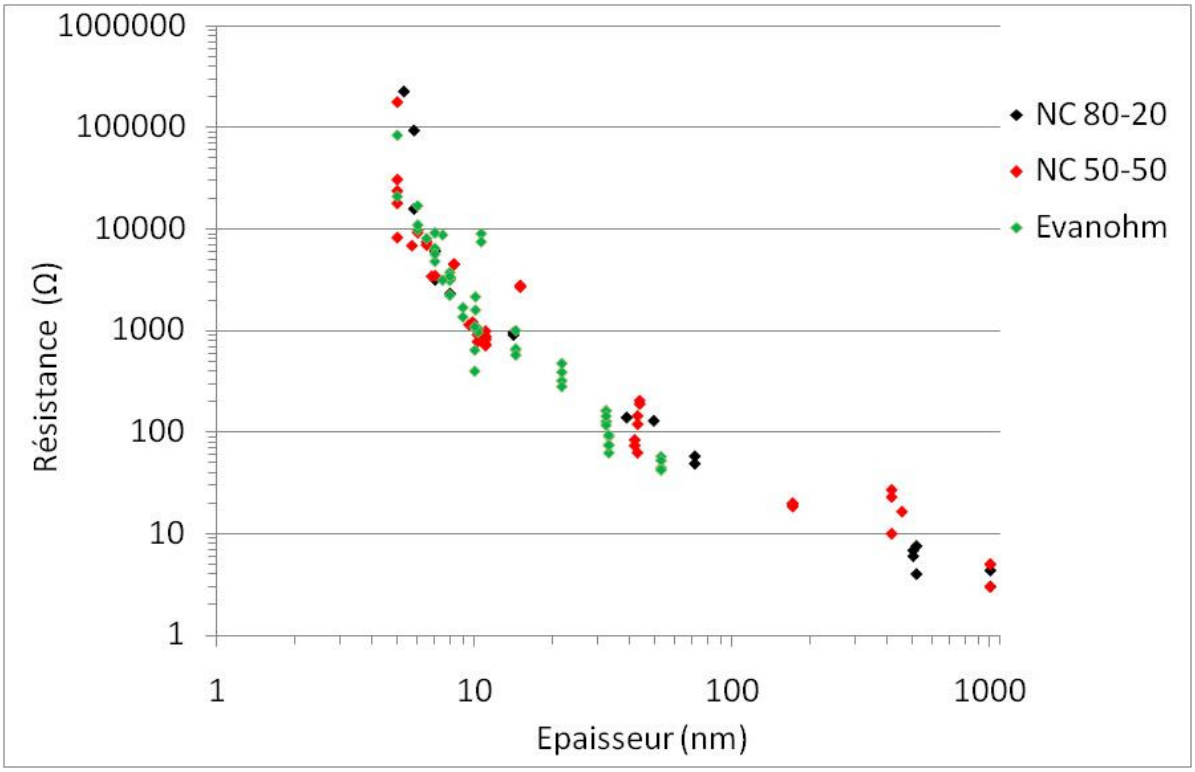


Fig.89 : Evolution de la valeur des résistances en fonction de l'épaisseur et de la nature du matériau synthétisé sur un substrat en alumine

Pour chaque domaine d'épaisseur (ultra-mince, intermédiaire ou épais), les valeurs des résistances sont grossièrement équivalentes quel que soit le matériau utilisé. Les dispersions constatées sont naturellement dues aux légères variations des résistivités de ces trois matériaux, mais plus encore par les conditions de dépôts elles-mêmes qui dominent dans le domaine des très faibles épaisseurs.

1.3. Valeurs en fonction de la composition chimique des dépôts et de la nature du substrat

Pour compléter l'étude sur l'influence de la nature du matériau déposé, nous nous sommes dotés d'une cible de chrome pur à 99,8% afin de faire varier la composition chimique des films. Ainsi, par l'intermédiaire de nos cibles de $Ni_{80}Cr_{20}$ et $Ni_{50}Cr_{50}$, la synthèse d'alliage de type $Ni_{20}Cr_{80}$, $Ni_{30}Cr_{60}$, $Ni_{40}Cr_{60}$, $Ni_{60}Cr_{40}$, ou encore $Ni_{70}Cr_{30}$ par copulvérisation a été effectuée. Pour chaque expérimentation, une valeur de résistance autour de 50 Ω était ciblée. De plus, ces dépôts ont été réalisés sur trois substrats cylindriques de différente nature (alumine, saphir et silice fondue) pour en évaluer l'effet sur les valeurs de résistance. Ces substrats se différencient essentiellement par leur état de surface dont la rugosité est largement supérieure pour les bâtonnets en alumine (Ra = 0,25 µm pour l'alumine contre 0,2 nm pour le saphir et la silice fondue). Le tableau 16 présente les différents films synthétisés ainsi que les

conditions de dépôt. Les valeurs des résistances obtenues en fonction de l'alliage synthétisé et de la nature du substrat sont reportées sur le graphique de la figure 90.

Tableau 16 : Conditions de dépôt pour l'obtention de dépôt résistif de 140 nm correspondant à des résistances de composition chimiques différentes d'environ 50 Ω

Référence échantillon	Composition chimique finale mesurée à l'EDS (at.%)	Temps de dépôt (min)	Vide limite (mbar)	Puissance appliquée aux différentes cibles (W)			Vitesse de dépôt ($nm.s^{-1}$)	Epaisseur du dépôt (nm)
				NiCr 80/20	NiCr 50/50	Cr 100		
NC 131	Ni 80/Cr 20	60	8,0E-6	47	-	-	0,05	140
NC 135	Ni 60/Cr 40	15	6,5E-6	141	-	47	0,2	
NC 139	Ni 70/Cr 30	12	6,0E-6	-	188	47	0,25	
NC 141	Ni 55/Cr 45	24	6,0E-6	-	70	47	0,125	
NC 143	Ni 40/Cr 60	24	6,0E-6	-	47	70	0,125	

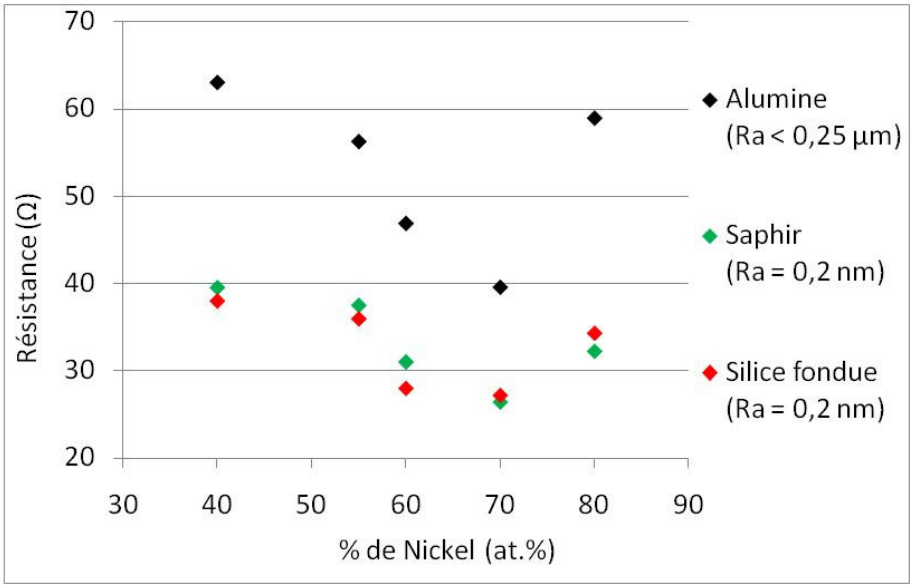


Fig.90 : Evolution de la valeur des résistances en fonction de la composition chimique du dépôt de nichrome et de la nature du substrat

La résistance des films diminue avec l'augmentation de la proportion de nickel de 40 % à 70 %, puis enregistre une augmentation pour le composé à 80 %. Ce comportement est observé quel que soit le substrat utilisé même s'il faut tout de même tempérer la mesure de l'échantillon $Ni_{80}Cr_{20}$, synthétisé avec une vitesse de dépôt très inférieure aux autres manipulations et à partir d'une seule cible. D'autre part, il est clairement établi sur le graphique qu'une diminution de la rugosité des substrats conduit à des valeurs de résistances plus faibles. Les défauts de surface ont donc une influence directe sur la résistance finale des films minces. A partir de ces résultats et pour obtenir des films avec la plus forte résistivité par carré, on pourrait faire le choix de s'intéresser uniquement à des dépôts sur alumine avec une composition chimique $Ni_{40}Cr_{60}$ qui donne les plus fortes valeurs. Cependant, ce choix ne peut être définitif puisque d'autres facteurs comme la stabilité dans le temps ou les coefficients thermiques sont également très importants pour nos applications.

1.4. Valeurs en fonction des conditions de dépôt

1.4.1. Vide limite

Après l'épaisseur, le vide limite joue aussi un rôle important sur les valeurs des résistances. Le graphique de la figure 91 montre les résultats de valeurs de résistances en fonction de l'épaisseur de films de $Ni_{50}Cr_{50}$ et d'evanohm, élaborés dans les mêmes conditions de dépôt mais pour un vide limite différent (5.10^{-5} mbar et 5.10^{-6} mbar).

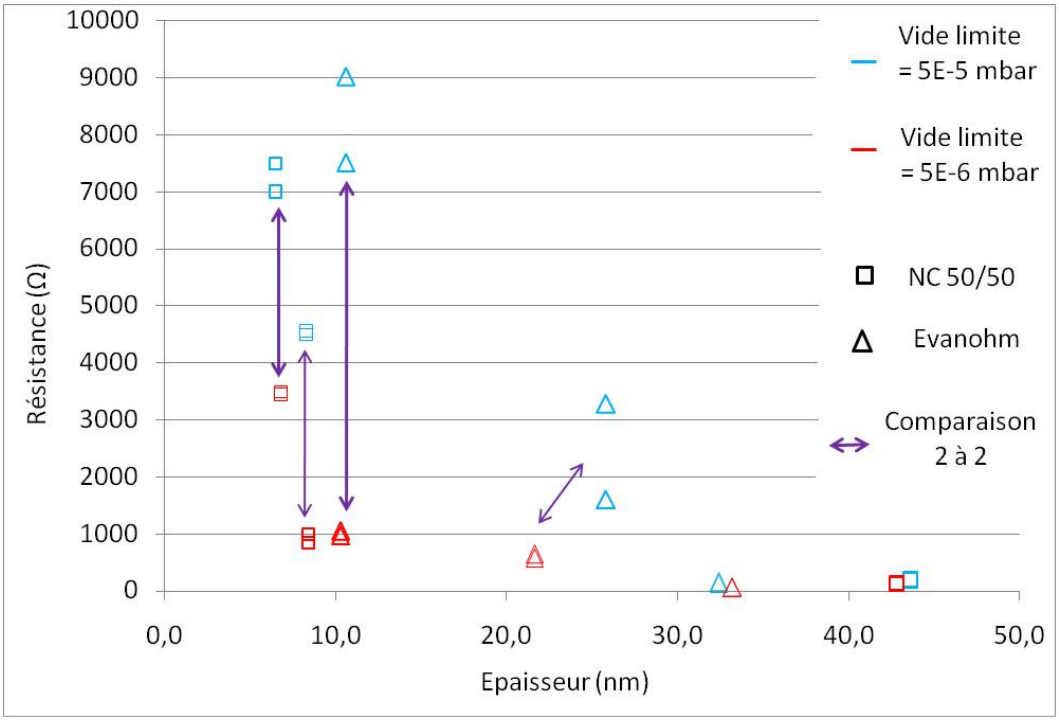


Fig.91 : Evolution de la valeur des résistances en fonction de l'épaisseur réelle des couches pour des vides limites différents

On peut d'abord remarquer que la résistance électrique des films élaborés sous un vide limite moins poussé est plus importante que dans le cas où la pression résiduelle est très faible, et ce quel que soit le matériau. Cette augmentation de la résistance est plus importante pour les films de très faible épaisseur et peut être d'un facteur 8, alors qu'elle reste relativement faible pour les dépôts au-delà de 30 nm d'épaisseur. On peut voir aussi que la dispersion des valeurs pour des dépôts identiques est également liée au vide limite. La reproductibilité des dépôts est ainsi meilleure quand le vide limite est plus poussé. Ce comportement est bien évidemment associé à l'adjonction dans les dépôts de contaminants, et ce d'autant plus que la pression résiduelle est importante. Il reste à identifier les mécanismes physiques relatifs à ce comportement, entre la nature des contaminants comme l'oxygène et les conséquences sur le réseau cristallin (joints de grain, dislocations, etc.) Finalement, un vide limite moins poussé pourrait être un paramètre sur lequel on pourrait jouer pour accroître artificiellement la résistivité de nos films et permettre d'étendre la gamme de valeurs de résistances. Cependant, nous avons choisi de privilégier une atmosphère de dépôt la plus propre possible afin de fixer nos facteurs d'influence et donc de mieux comprendre le comportement de nos films. Ajouter à cela, l'effet d'un vide limite moins poussé compliquerait l'obtention par la suite de valeurs de résistances ciblées et reproductibles surtout au-delà de 1 kΩ.

1.4.2. Vitesse de dépôt

La vitesse de croissance est un facteur important qui peut définir, dans certaines conditions, le type de croissance (couche par couche ou par îlots), la structure cristallographique (cristalline, polycristalline ou amorphe) ou la qualité des revêtements. Il était donc important dans notre application où les épaisseurs des couches d'intérêt sont inférieures ou égales à 10 nm (résistances entre 1 kΩ et 40 kΩ) de bien définir la vitesse de dépôt optimale pour la croissance de nos couches. La même problématique se pose également pour les couches d'épaisseur plus importante où des vitesses de dépôt plus lentes, correspondant à des temps de dépôt assez longs, peuvent être une limitation à la qualité des films si le vide limite n'est pas très bien contrôlé. Pour cela, nous avons réalisé différents tests de dépôt en mode de croissance lente et rapide. La figure 92 montre des essais de croissance de couches de $Ni_{50}Cr_{50}$ avec deux vitesses de dépôt : des dépôts à croissance lente à 0,1 $nm.s^{-1}$ et des dépôts avec une vitesse de croissance dix fois plus importante. Les couches sont à comparer deux à deux et sont indiquées dans le graphique par le même symbole. Pour les films dont l'épaisseur est autour de 10 nm, on peut d'abord remarquer que la reproductibilité de la valeur de résistance et donc de l'épaisseur est obtenue pour la vitesse de dépôt la plus faible, soit 0,1 $nm.s^{-1}$. Ce comportement est lié aux temps de dépôt qui varient selon la nature du substrat (plan ou cylindrique) entre 10 s et 30 s pour la vitesse rapide et 1 min 40 s et 4 min 20 s pour la vitesse la plus lente. Il est plus difficile de cibler des épaisseurs faibles reproductibles quand le temps total de dépôt avoisine les 10 s, la dispersion est alors plus importante. Pour des dépôts plus épais, on remarque que la résistance des films est plus importante quand la vitesse de croissance est lente. Il est fort probable que ce phénomène soit dû à l'incorporation dans la couche d'éléments de contamination en plus grande quantité. La même remarque peut être a priori avancée pour les films minces, mais cette hypothèse est moins pertinente compte tenu de la forte dispersion des valeurs de résistance uniquement due à une moins bonne maîtrise du temps de dépôt lorsque la vitesse de croissance est rapide.

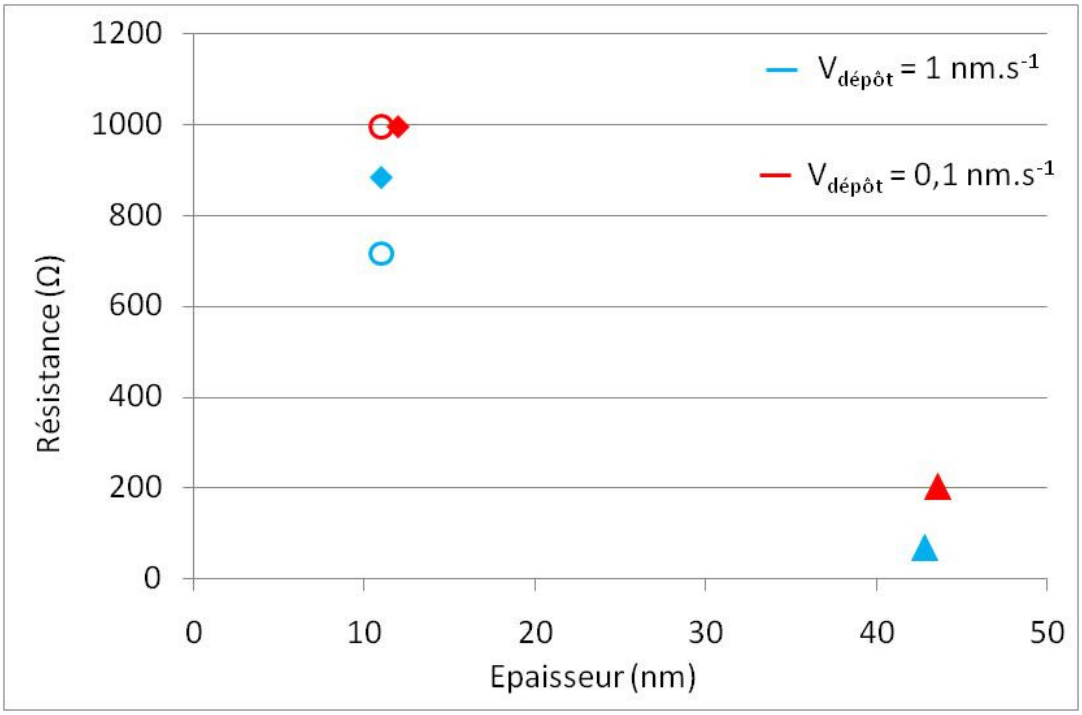


Fig.92 : Evolution de la valeur de résistances en $Ni_{50}Cr_{50}$ en fonction de l'épaisseur des couches pour deux vitesses de dépôt différentes et à vide limite identique

Par ailleurs, pour l'obtention de valeurs de résistances comprises entre 1 kΩ et 40 kΩ à une vitesse de croissance de 1 $nm.s^{-1}$, les temps de dépôts nécessaires sont compris entre 15 secondes et 30 secondes. Le contrôle de la croissance des films devient alors très délicat et le temps nécessaire à la stabilisation de l'environnement plasmagène est insuffisant pour garantir un régime permanent du flux métallique incident (obtenu après une minute ou deux) et éviter des hétérogénéités morphologiques des films ultra-minces même si a priori la dispersion sur un même échantillon sera constante. Nous avons donc choisi pour la suite de nos dépôts d'adapter la vitesse de croissance en fonction de l'épaisseur ciblée. Une vitesse de 0,1 $nm.s^{-1}$ pour les films ultraminces et 1 $nm.s^{-1}$ pour des épaisseurs supérieures à 30 nm.

I.2. Evolution de la résistivité

La résistivité est une propriété caractéristique du matériau déposé indépendante de la nature et des dimensions du substrat utilisé. Nous avons calculé la résistivité de nos échantillons à partir de la mesure de la résistance électrique et celle des dimensions des films, caractérisées par l'épaisseur déposée, la longueur brute des films sans les contacts aux extrémités et bien évidemment le diamètre dans le cas des substrats cylindriques. L'objectif premier était d'identifier parmi les matériaux choisis celui qui présentait la plus grande résistivité et d'évaluer le comportement de ce paramètre pour les très faibles épaisseurs des films.

2.1. Influence du matériau

Nous avons réalisé pour chacun des matériaux sélectionnés, le $Ni_{50}Cr_{50}$, le $Ni_{80}Cr_{20}$ et l'evanohm, une série de dépôts en faisant varier l'épaisseur des films de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. Le graphique de la figure 93 montre l'évolution de la résistivité des échantillons en fonction de l'épaisseur des films pour chacun des matériaux synthétisés.

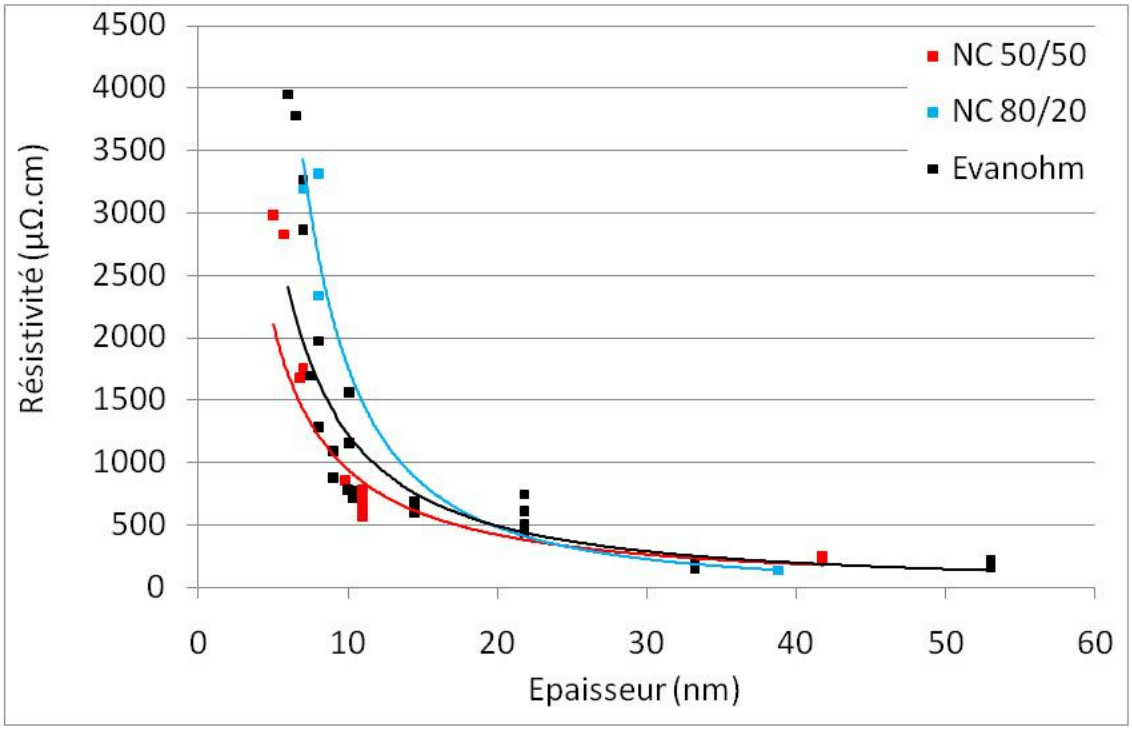


Fig.93 : Evolution de la résistivité des films ultra-minces en fonction de l'épaisseur des films et du matériau déposé à vide limite identique

Quel que soit le matériau, la variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur des couches est identique, caractérisée par une augmentation drastique quand les épaisseurs sont inférieures à 10 nm. Nous avons montré dans le chapitre précédent que même pour des épaisseurs aussi faibles de films résistifs, le matériau déposé et notamment l'evanohm, reste identique en termes de composition chimique et de structure cristallographique par rapport au matériau massif. Ce comportement de la résistivité aux faibles épaisseurs indique cependant que des modifications structurales se produisent dans le matériau, peut-être la densité d'état d'énergie où les états de surface vont très largement dominer pour de telles épaisseurs. Afin de retrouver les valeurs des résistivités à l'état massif de l'evanohm, du $Ni_{80}Cr_{20}$ et du $Ni_{50}Cr_{50}$ qui sont respectivement de 134 µΩ.cm, 108 µΩ.cm et 100 µΩ.cm, il faut des épaisseurs de plus de 1000 nm, comme le montre la figure 94 où l'on compare la variation de la résistivité de films épais pour les deux alliages $Ni_{80}Cr_{20}$ et du $Ni_{50}Cr_{50}$.

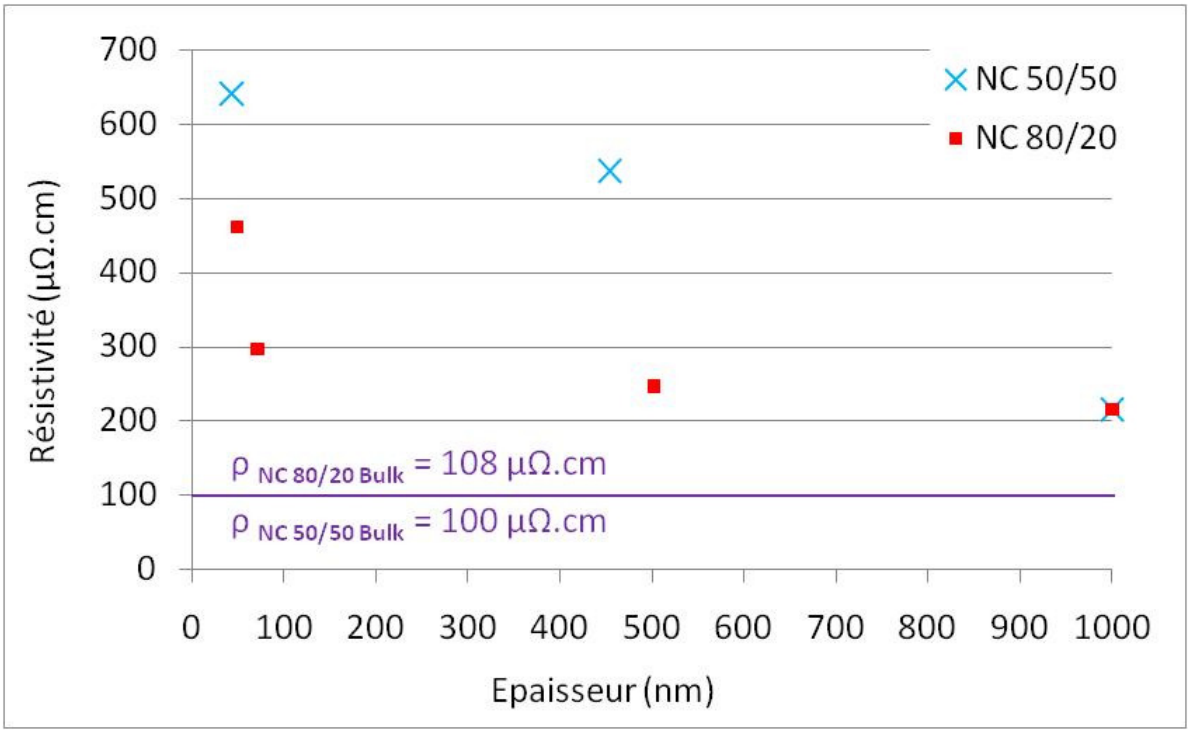


Fig.94 : Evolution de la résistivité des films épais pour les deux alliages $Ni_{80}Cr_{20}$ et $Ni_{50}Cr_{50}$ à vide limite identique

2.2. Influence du vide limite

Par ailleurs, d'après le graphique de la figure 95 sur lequel est représentée l'évolution de la résistivité de couches ultra-minces en evanohm et $Ni_{50}Cr_{50}$ en fonction des épaisseurs des films pour deux valeurs du vide limite (5.10^{-5} mbar et 6.10^{-6} mbar), on peut à nouveau noter que les résistivités dépendent fortement du vide limite dans l'enceinte de pulvérisation et sont évidemment plus importantes quand la pression résiduelle est voisine de 5.10^{-5} mbar. Dans ce dernier cas, il y a la contribution des contaminants qui s'ajoute aux effets intrinsèques dans le matériau aux très faibles épaisseurs.

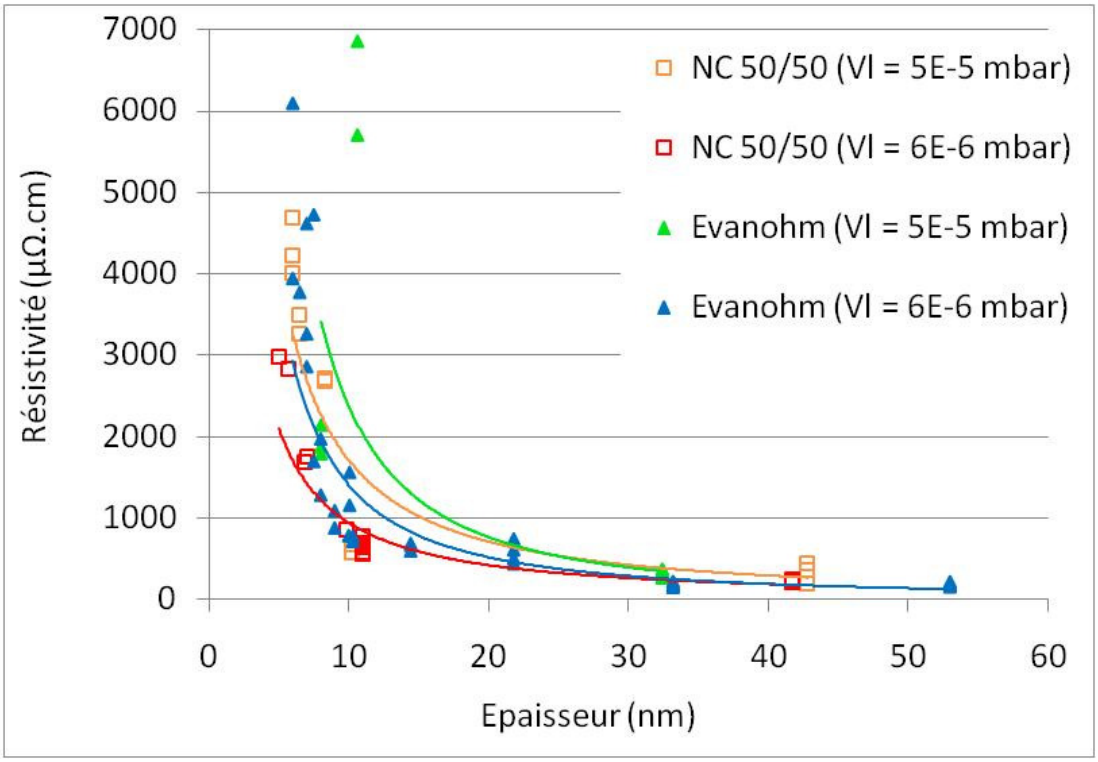


Fig.95 : Evolution de la résistivité de films ultra-minces de $Ni_{50}Cr_{50}$ et d'evanohm pour des vides limites différents

II. Etude de la stabilité de la résistance électrique des couches minces

Pour effectuer des mesures de résistance et évaluer leur stabilité dans le temps, des conditions expérimentales très stables étaient requises. Les laboratoires du bâtiment dénommé « Maxwell » au sein desquels ont été effectuées les mesures ont l'avantage de répondre à des exigences très sévères. De cette manière, nous avons pu mesurer les dérives de l'ensemble des résistances dans des conditions environnementales strictement identiques, sous air et à température constante régulée au mK près au moyen de l'enceinte thermo-régulée.

II.1. Détermination de la dérive relative et des coefficients thermiques

Pour les caractérisations électriques de nos échantillons, l'expérience consiste à mesurer en continu et simultanément la résistance d'un échantillon et la température à laquelle il est soumis. La figure 96 donne un aperçu d'une mesure typique réalisée sur une résistance à couche mince, d'un côté l'évolution de la valeur de la résistance en fonction du temps et de l'autre côté la température à l'intérieur de l'enceinte thermique. On peut déterminer ainsi, soit la dérive au cours du temps de la résistance, soit les coefficients thermiques en modifiant volontairement la température de régulation, ce qui correspond aux sauts de température et donc de résistance dans cette figure.

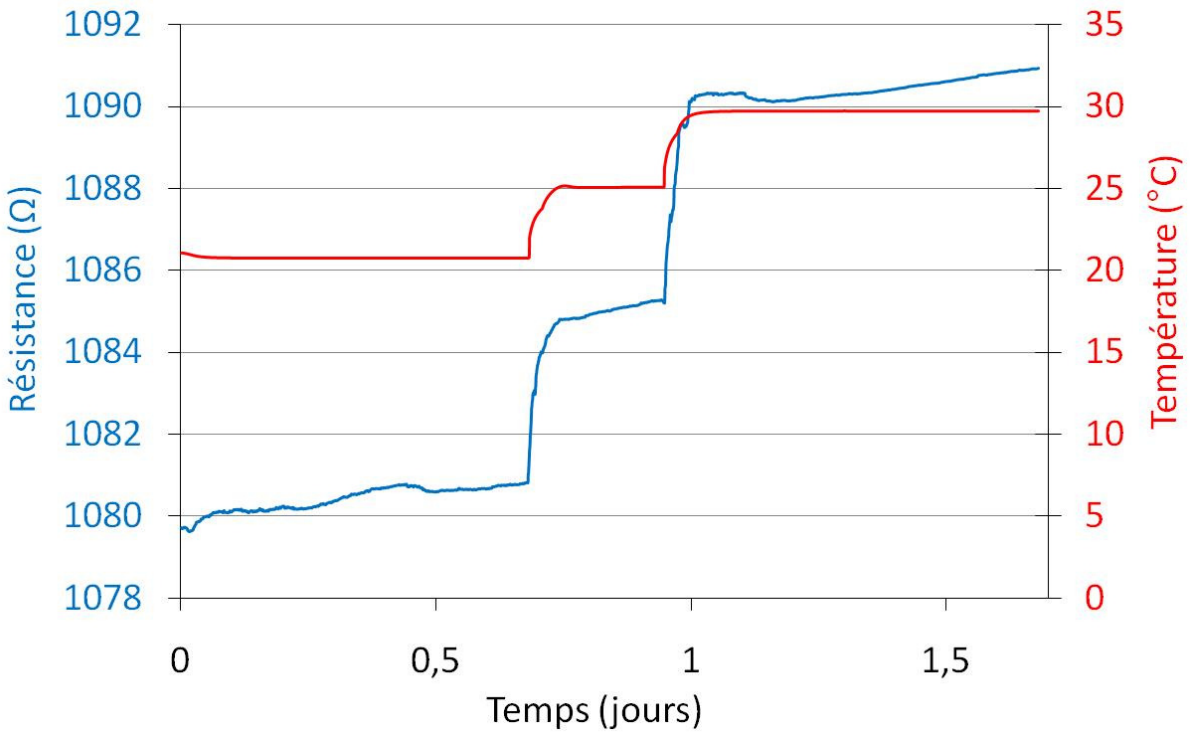


Fig.96 : Evolution de la valeur d'une résistance couverte d'un film mince en evanohm de 10 nm d'épaisseur au cours du temps et pour différentes températures de régulation

1.1. La dérive relative

Pour déterminer précisément la dérive des résistances électriques qui sera exprimée dans toute la suite de ce chapitre comme une variation relative de la résistance ramenée à une journée, il est important de considérer le temps de mesure et les conditions de la température ambiante. En effet, des mesures en continu sur plusieurs jours, voire plusieurs semaines, doivent être effectuées en s'assurant que les conditions de température et d'humidité restent constantes. L'objectif est de discriminer les différents effets agissant sur les variations de résistance et de les mesurer de façon très précise. Or, il est difficile de garantir une stabilité suffisante des conditions de la température ambiante sur du long terme, c'est la raison pour laquelle nous avons effectué dans la plupart des cas des mesures de stabilité des résistances sur des périodes de quelques jours. Pour certains échantillons, nous avons également réalisé des mesures de suivi périodique de l'évolution de la résistance s'étalant sur plus d'une année.
La dérive observée sur nos échantillons dépend de la température comme le montrent les figures 97, 98 et 99 pour un film d'evanohm repéré par EV20-2. Pour ces températures de régulation qui sont respectivement de 20,7 °C, 25 °C et 29,7 °C, la dérive de la résistance déterminée par un ajustement linéaire des courbes diminue lorsque la température augmente, comme indiqué dans le tableau 17. Ce comportement est corrélé avec l'humidité dans l'enceinte thermique qui diminue quand la température augmente. Nous verrons plus en détail cet effet de l'humidité (cf. chap.4, § II.5.2).

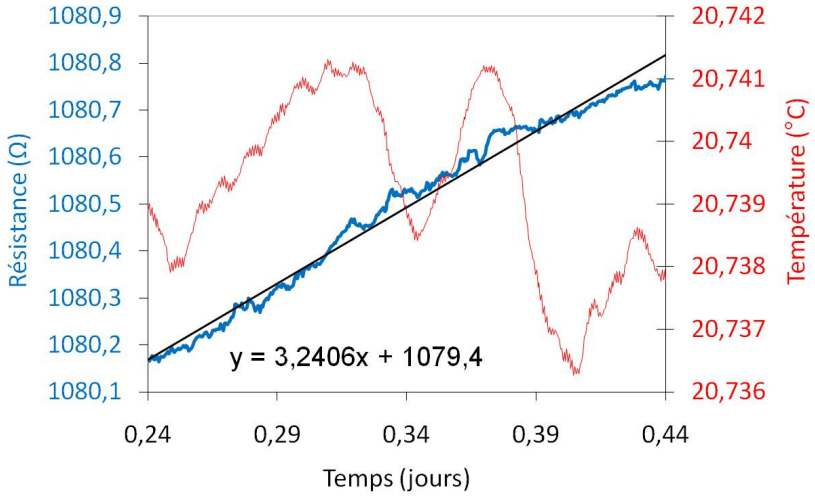


Fig.97 : Evolution de la valeur de la résistance EV 20-2 au cours du temps à 20 °C

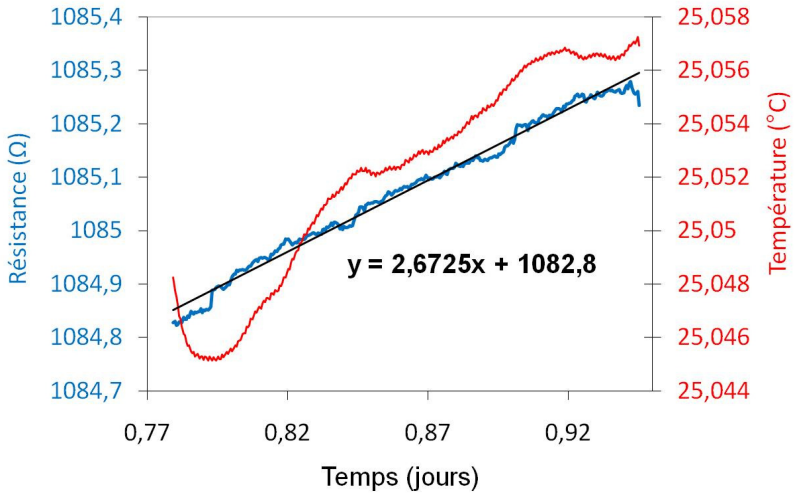


Fig.98 : Evolution de la valeur de la résistance EV 20-2 au cours du temps à 25 °C

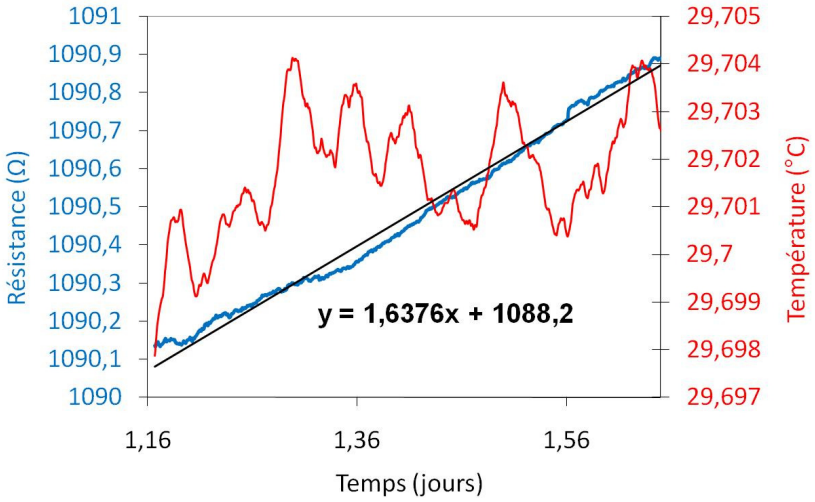


Fig.99 : Evolution de la valeur de la résistance EV 20-2 au cours du temps à 30 °C

Tableau 17 : Résistances mesurées et détermination des dérives de l'échantillon EV 20-2 en fonction de la température

Valeurs nominales moyennes de la résistance mesurée (Ω)			**Dérive (Ω / jour)**			**Dérive relative / jour**		
à 20 °C	à 25 °C	à 30 °C	à 20 °C	à 25 °C	à 30 °C	à 20 °C	à 25 °C	à 30 °C
1080,5	1085,0	1090,5	3,241	2,670	1,638	0,00299	0,00246	0,001502

1.2. Les coefficients de température

Grâce à l'acquisition des valeurs de résistances aux différentes températures, il est possible cette fois de déterminer le TCR (Temperature Coefficient of Resistance). D'après la loi de variation de la résistance avec la température, le TCR du premier ordre est donné par :

$$\alpha = \frac{\frac{R_T}{R_{T_0}} - 1}{(T - T_0)} = \frac{R_T - R_{T_0}}{R_{T_0}} * \frac{1}{(T - T_0)} = \frac{\Delta R}{R_{T_0} * (T - T_0)} \quad (19)$$

A titre d'exemple, les coefficients thermiques calculés à partir des mesures précédentes sur l'échantillon EV20-2, sont de 968 ppm/°C et 1078 ppm/°C correspondants respectivement aux températures de 22,85°C et 27,35°C. Pour cet échantillon, ces coefficients déterminés juste après le dépôt de la couche sont bien évidemment très importants et sont loin des meilleurs TCR pour des résistances étalons qui sont généralement inférieurs à 50 ppm/°C. Des coefficients TCR faibles sont obtenus en réalisant des traitements thermiques adéquats que nous détaillerons plus loin sur les couches déposées. Néanmoins, quand l'évaluation du TCR comme dans l'exemple précédent montre que le coefficient croît avec la température dans la plage d'intérêt, il est généralement difficile de régler le TCR avec un traitement thermique. En effet, ce dernier n'a tendance qu'à simplement décaler la courbe de la résistance en fonction de la température et donc la région de variation minimale recherchée vers les fortes températures. Le tableau 18 donne, à titre d'exemple, quelques TCR pour différents échantillons de couches minces de NiCr déterminés juste après dépôt et sans aucun traitement thermique. Ces valeurs assez classiques permettent d'envisager des traitements thermiques pour cibler des TCR inférieurs à 10 ppm/°C.

Tableau 18 : Coefficients de température de quelques résistances à couches minces

Référence de la résistance	Coefficient de température moyen (en ppm/°C)
NC 37-5	210
NC 33	190
NC 131-2	142
NC 60-3	169

II.2. Stabilité électrique intrinsèque des films élaborés

Nous avons effectué pour chacun des échantillons élaborés une évaluation de la stabilité de la résistance en respectant toujours le même protocole en terme de conditions de la température ambiante (température voisine de 27 °C et humidité relative à 50%) et des temps de mesure. Nous avons reporté sur la figure 100 l'ensemble des résultats obtenus sur nos échantillons élaborés à partir des trois matériaux, pour différentes valeurs de résistance (de quelques Ω à plus de 100 kΩ) et dans deux conditions de vide limite (5.10^{-5} mbar et 6.10^{-6} mbar).

L'analyse du graphique permet différents constats. Tout d'abord, la majorité des valeurs obtenues de la dérive après dépôt sont relativement importantes, variant de quelques 10^{-2} pour les moins bonnes à quelques 10^{-5} pour les meilleures. Par ailleurs, ce sont bien les dépôts les plus résistifs (couches ultra-minces) qui ont les dérives les plus importantes. Plus le dépôt est fin, plus sa valeur de résistance dérive au cours du temps, quelle que soit la nature du matériau pulvérisé. En revanche, la dérive n'est pas forcément la plus faible pour les films les plus épais (résistances comprises entre 1 Ω et 50 Ω). En règle générale, les résistances les plus stables sont à base d'evanohm. Dans ce cas, nous pouvons également constater qu'un vide limite moins poussé joue favorablement dans une gamme d'épaisseur correspondant à des résistances de quelques kΩ à 10 kΩ. A ces épaisseurs, l'incorporation d'atomes d'oxygène présent dans l'enceinte à vide peut constituer une première oxydation native de la couche limitant par la suite la dérive intrinsèque.

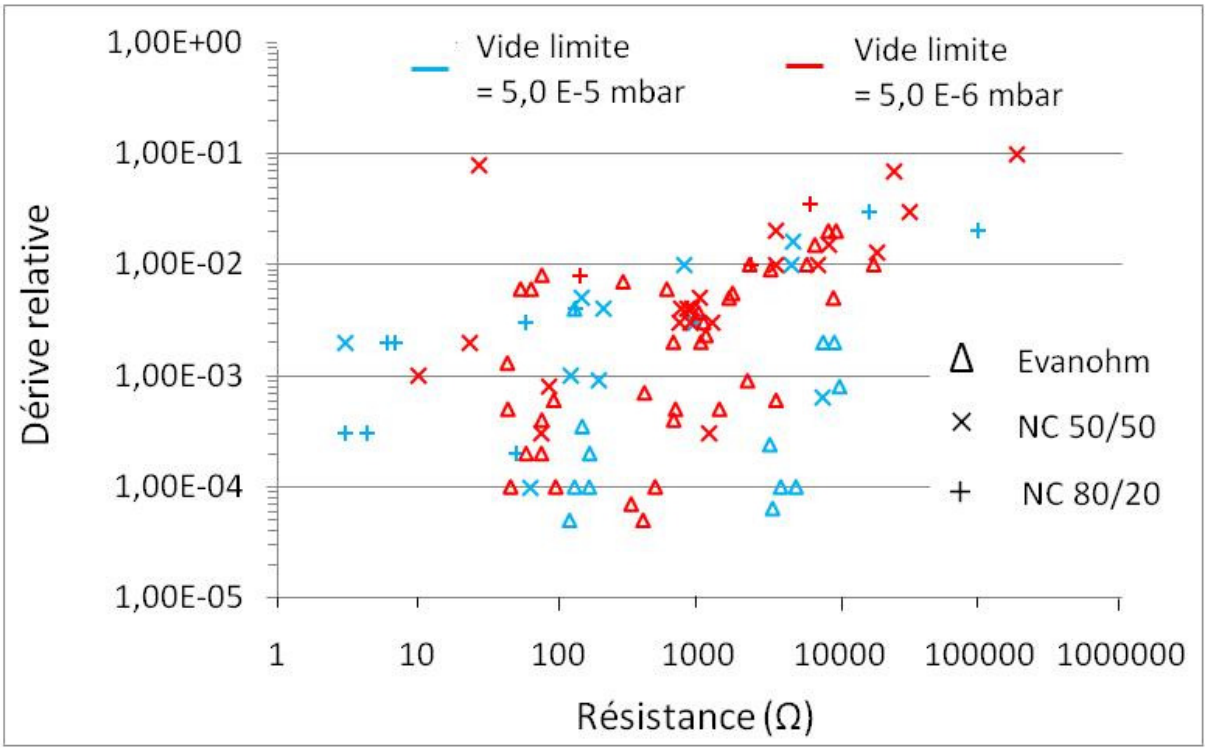


Fig.100 : Dérives relatives de l'ensemble des résistances en sortie de réacteur en fonction de la valeur de la résistance, de la nature du film et suivant le vide limite

II.3. Dérive en fonction de la composition chimique et du substrat

Devant ces premiers résultats où les trois cibles de matériaux à base de NiCr donnaient des valeurs de dérive nettement insuffisantes, nous avons cherché à identifier l'influence de la composition chimique et donc des proportions de Ni et de Cr. Pour cela, nous avons réalisé des dépôts successifs en faisant varier à chaque fois les proportions de ces deux éléments et avons renouvelé ce protocole en faisant également varier la nature du substrat cylindrique. En effet, des barreaux d'alumine, de saphir et de silice fondue ont été utilisés pour regarder l'influence du type de croissance induit par les états de surface et des rugosités très différentes. La figure 101 montre les dérives mesurées en fonction de la composition chimique du dépôt résistif et de la nature du substrat. Quelle que soit la nature du support, l'alliage $Ni_{80}Cr_{20}$ semble donner les dérives les plus reproductibles et parmi les plus faibles. Les autres variantes ne permettent pas d'améliorer la dérive des résistances précédemment constatée. L'utilisation de substrat avec des états de surface meilleurs semble apporter une légère amélioration mais ne constitue pas un élément déterminant.

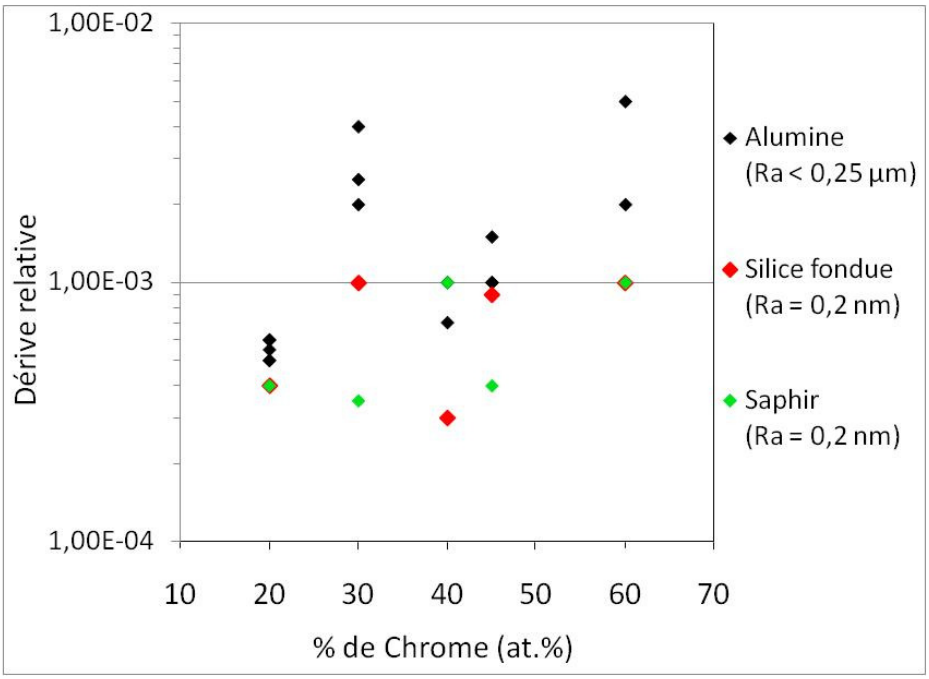


Fig.101 : Evolution de la dérive relative de résistances en nichrome de même épaisseur mais de différentes compositions chimiques et pour différents substrats

II.4. Suivi des valeurs de la dérive dans le temps

4.1. Mesures sur du court terme

L'ensemble des dérives présentées sur le graphique de la figure 102 ont été généralement évaluées sur une période de 2 jours. Or, si l'on augmente le temps de mesure, on peut observer le phénomène de stabilisation des résistances. L'évolution de la valeur d'une résistance en evanohm (EV 28-4) de 30 nm d'épaisseur ($V_{limite} = 10^{-3}$ Pa) a été mesurée sur une période de 2 jours puis pendant les 15 jours suivants. Le graphique de la figure 102 représente l'évolution de la valeur de la résistance sur les deux premiers et les deux derniers jours de mesure des 15 jours au total.

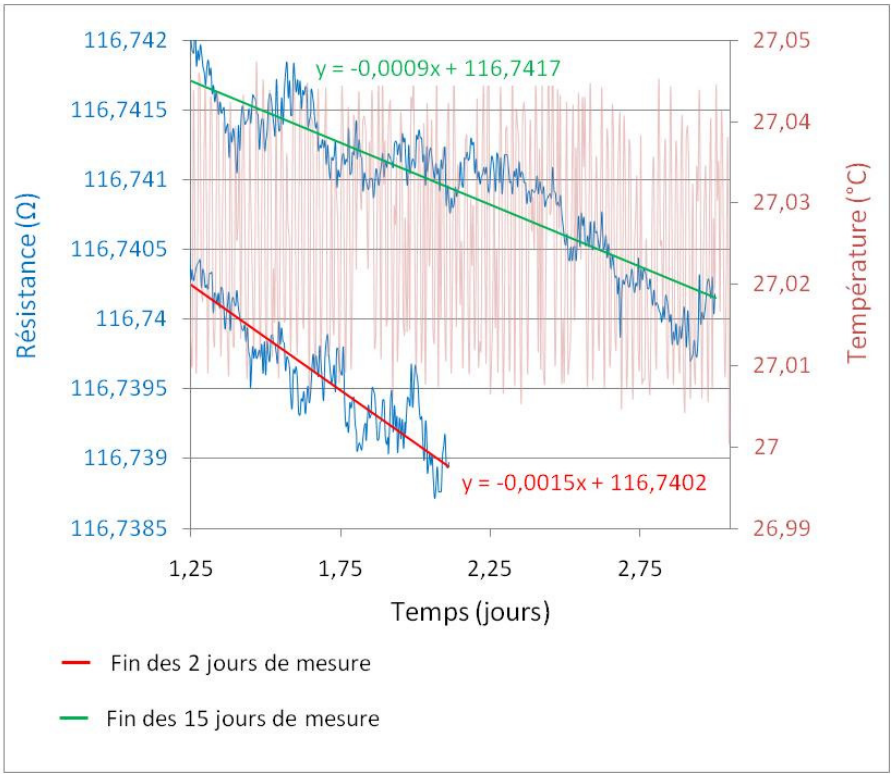


Fig.102 : Evolution de la valeur de la résistance EV 28-4 après 2 et 15 jours de mesures

Les valeurs calculées des dérives relatives sont reportées dans le tableau 19.

Tableau 19 : Résistances mesurées et détermination des dérives de l'échantillon EV 28-4 à la fin des 2 et 15 jours d'acquisitions

Valeurs moyennes de la résistance EV 28-4 (Ω)		**Dérives (Ω / jour)**		**Dérives relatives / jour**	
A la fin des 2 jours de mesure	A la fin des 15 jours de mesure	A la fin des 2 jours de mesure	A la fin des 15 jours de mesure	A la fin des 2 jours de mesure	A la fin des 15 jours de mesure
116,7408	116,7395	0,0015	0,0009	$1,28.10^{-5}$	$7,71.10^{-6}$

Il y a donc clairement une diminution de la dérive lorsque le temps de mesure et suffisamment conséquent pour permettre à la résistance de se stabiliser. Cet élément a été pris en compte pour une meilleure évaluation du comportement de nos échantillons.

4.2. Suivi et mesures sur du long terme

Les résistances ont tendances à se stabiliser naturellement au cours du temps, ce qui est communément identifié par le vieillissement. Nous avons suivi l'évolution de la valeur d'une résistance en evanohm (EV 24-4) de mai 2008 à janvier 2010, soit sur une période de presque deux ans. Le tableau 20 donne la dérive de cette résistance mesurée périodiquement en

respectant les mêmes conditions de mesures en termes de température et d'humidité. La diminution avoisine un facteur 20. Cependant, malgré cette forte diminution, la dérive reste très forte pour une application d'étalon de résistance.

Tableau 20 : Evolution de la dérive relative de la résistance EV 24-4 au cours du temps

Dérive relative au 15/05/08 (acquisition sur 2 jours)	**Dérive relative au 08/04/09 (acquisition sur 2 jours)**	**Dérive relative au 17/12/10 (mesure acquise sur 13 jours)**	**Dérive relative au 05/01/10 (acquisition sur 2 jours)**
3.10^{-4}	$6,5.10^{-5}$	2.10^{-5}	$1,7.10^{-5}$

En règle générale, pour les résistances à base d'evanohm (Fig.103) comme de $Ni_{50}Cr_{50}$ (Fig.104), le temps qui passe est clairement favorable pour l'atténuation de la dérive des résistances ; cette stabilisation naturelle s'expliquant par un enrichissement en oxygène de la couche dans toute sa profondeur et par un mécanisme de passivation. En effet, on parle de passivation lorsqu'une surface propre est exposée à un environnement pouvant fournir de l'oxygène, créant ainsi naturellement une couche d'oxyde. Des conditions naturelles comme le contact avec de l'air créent et maintiennent la résistance à la corrosion de la surface passive résistante. Ces résultats montrent néanmoins que le processus naturel de stabilisation est largement insuffisant pour atteindre les objectifs de dérive de moins de 10^{-7}/jour que nous nous étions fixés pour des valeurs de résistance supérieures à 1 kΩ.

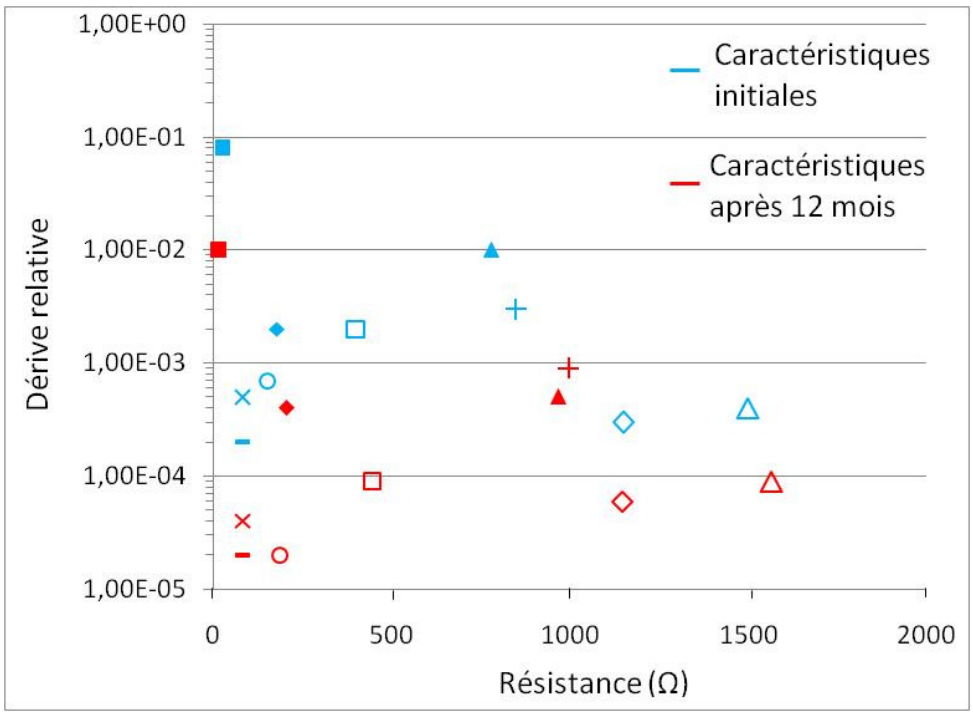


Fig.103 : Evolution de la dérive des résistances en evanohm sur 12 mois, chaque symbole correspondant à un échantillon différent issu de manipulation au vide limite identique

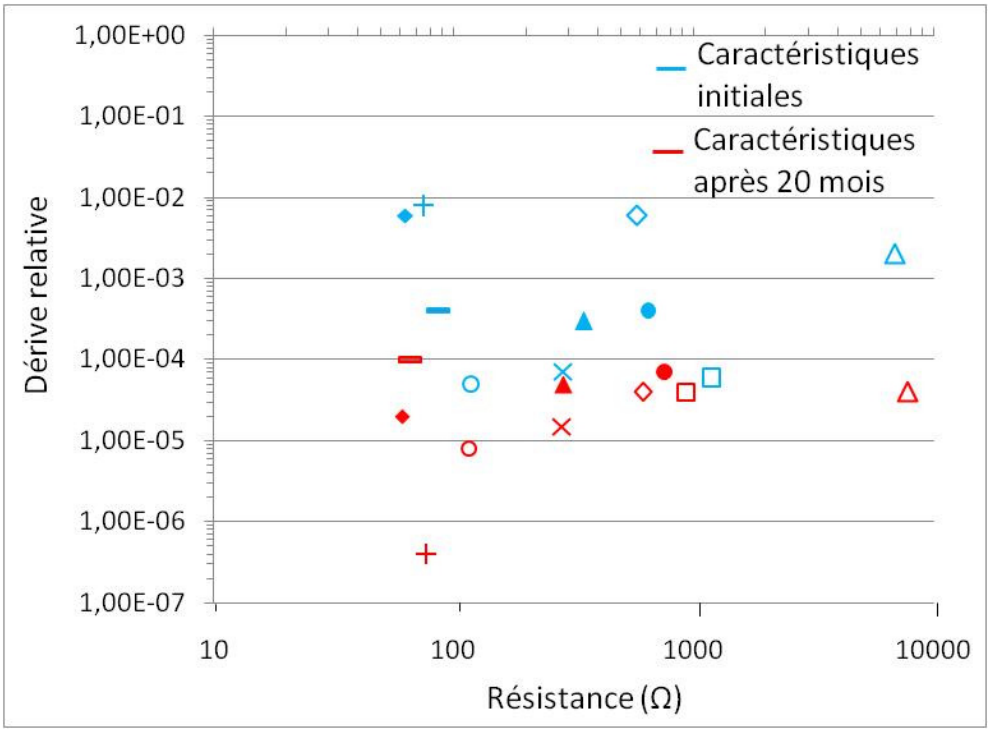


Fig.104 : Evolution de la dérive des résistances en $Ni_{50}Cr_{50}$ sur 20 mois, chaque symbole correspondant à un échantillon différent issu de manipulation au vide limite identique

II.5. Effets de traitements spécifiques sur la stabilité des résistances

5.1. Les traitements thermiques

En pratique, après fabrication d'une couche mince, un traitement thermique est préconisé afin de favoriser la coalescence des grains et réarranger les grains pour obtenir un état d'équilibre stable. Généralement, dans le cas d'épaisseurs de dépôt supérieures ou égales à 1 µm, ce phénomène s'accompagne d'une baisse de la résistivité souvent caractéristique de la température de traitement atteinte. Concernant des couches ultra-minces, l'incorporation d'oxygène va prévaloir sur l'effet de la coalescence avec par voie de conséquence, une augmentation de la résistivité [79].
L'objectif principal des traitements thermiques que nous avons conduits sur nos échantillons était d'accélérer le processus d'oxydation des films, voire peut-être d'améliorer significativement la dérive des résistances. Différents cycles de traitements thermiques ont été testés. Le premier consiste à placer nos échantillons dans un four qui suit un cycle de température de 250 °C pendant 30 min, puis 150 °C pendant 48 heures. La première phase de ce traitement est destinée classiquement à modifier les coefficients thermiques de la couche avec l'objectif d'atteindre 10 ppm/°C autour de la température de 25 °C. La deuxième phase agit ensuite pour accélérer le processus d'oxydation de la couche résistive. La figure 105 montre la dérive de résistances à base d'evanohm avant et après avoir subi ce traitement thermique. On peut voir d'abord que les valeurs de résistance sont fortement modifiées et notamment pour les fortes valeurs. Ceci est dû essentiellement à la première phase de ce traitement. La température de 250 °C semble être trop élevée pour pouvoir observer l'effet de la deuxième partie du traitement thermique sur la stabilité des résistances, même si cet effet peut être perceptible pour les faibles valeurs de résistance.

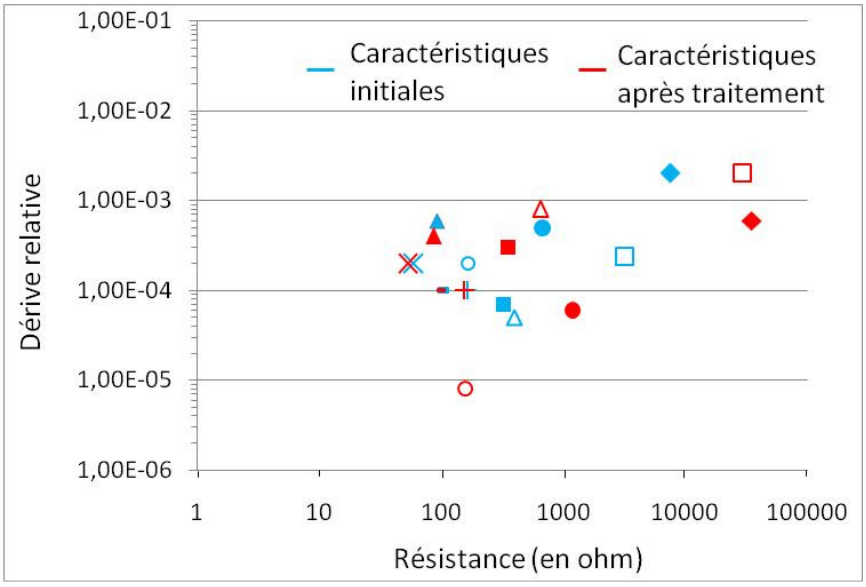


Fig.105 : Evolution de la dérive de résistances en evanohm (chaque symbole correspondant à un échantillon différent issu de manipulations au vide limite identique) après un traitement thermique sous air à 250 °C pendant 30 min puis à 150 °C pendant 48 h

Nous avons ensuite diminué la température de recuit de la première phase du traitement thermique de 250 °C à 200 °C, température maintenue pendant une heure. La stabilisation se fait alors sous une température plus basse de 120 °C sur une durée plus longue (5 jours). La figure 106 montre la dérive de résistances de $Ni_{50}Cr_{50}$ avant et après ce traitement. Il apparaît clairement une amélioration de la dérive pour les résistances de faibles valeurs où le gain est significatif, alors que pour les résistances au-delà de 1 kΩ, la perturbation au niveau du matériau liée à la température de 200 °C reste importante. Notons par ailleurs que la variation des valeurs des résistances avant et près ce traitement est très limitée.

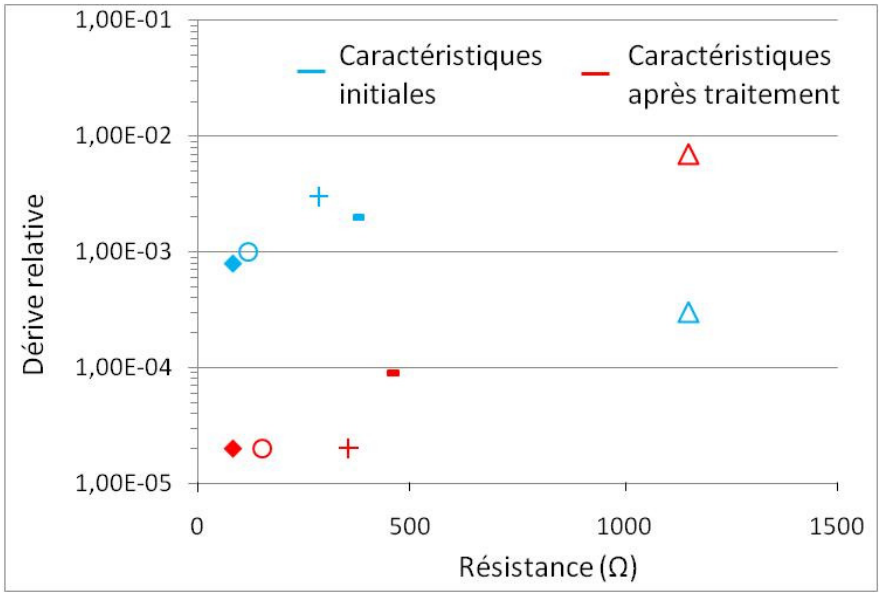


Fig.106 : Evolution de la dérive de résistances en $Ni_{50}Cr_{50}$ (chaque symbole correspondant à un échantillon différent issu de manipulations au vide limite identique) après un traitement thermique sous air à 200 °C pendant 1 h puis à 120 °C pendant 5 jours

Nous avons également testé un procédé de traitement thermique basé sur une seule phase de traitement avec un choix intermédiaire pour la température de recuit. Il s'agit de soumettre les résistances à une température d'environ 170 °C pendant 24 heures. Ceci permet de moins perturber les couches très minces et d'essayer d'activer efficacement le processus de stabilisation des films. La figure 107 donne la dérive de couches minces de $Ni_{50}Cr_{50}$ et d'evanohm (repérée par une croix dans le graphe) avant et après ce dernier traitement. On montre alors que le processus d'oxydation et de stabilisation se produit bien avec un gain significatif sur la dérive pour la plupart des résistances et on retrouve la diminution observée au bout de presque 2 ans sur les résistances n'ayant subi aucun traitement particulier.

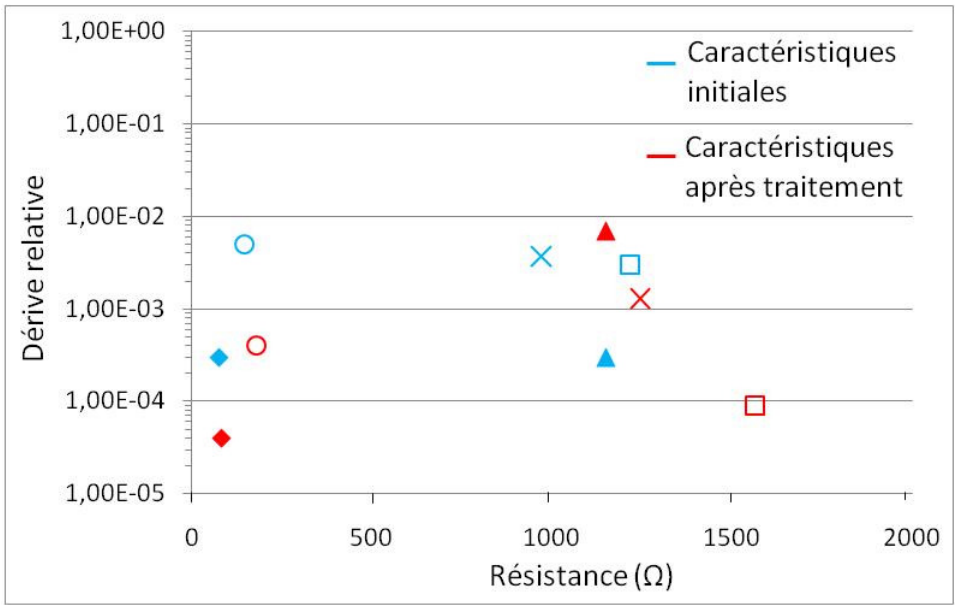


Fig.107 : Evolution de la dérive de résistances en $Ni_{50}Cr_{50}$ et en evanohm (chaque symbole correspondant à un échantillon issu de manipulations au vide limite identique) après un traitement thermique sous air à 170 °C pendant 24 h

Nous avons donc testé un certain nombre de traitements thermiques qui ont montré une certaine capacité à réduire les dérives intrinsèques des résistances des films minces. Cette diminution est au moins équivalente à celle obtenue par un processus de vieillissement naturel sur plusieurs dizaines de mois. Cependant, compte tenu du niveau de départ des valeurs des dérives, le gain apporté par les traitements thermiques reste largement insuffisant pour une utilisation immédiate de nos résistances dans des applications nécessitant une grande stabilité.

5.2. Effet de l'humidité

Le niveau de stabilité recherché est tel qu'il est clair que les conditions environnementales d'utilisation et/ou de conservation des résistances doivent être extrêmement stables. Or, outre l'influence de la température, l'humidité environnante peut s'avérer être un facteur non négligeable. Une enceinte hermétique en plexiglas (Fig. 108) a donc été utilisée pour effectuer des mesures de stabilité de nos résistances sous une atmosphère contrôlée en humidité. L'humidité relative est mesurée simultanément à la résistance au moyen d'une sonde hygrométrique étalonnée.

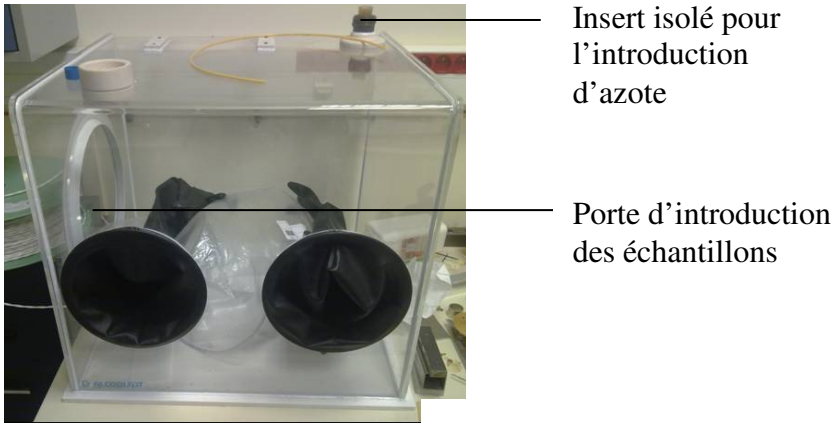


Fig.108 : Photographie de l'enceinte pour l'étude de l'effet de l'humidité relative sur les résistances

Deux moyens ont été utilisés pour abaisser l'humidité relative environnante. Des boîtes de silicagel sont introduites dans l'enceinte et permettent d'absorber l'humidité. De cette façon, un niveau d'humidité relative égal à 3 % (contre 15 % au départ) peut être obtenu. Ensuite, on peut diminuer encore le niveau de l'humidité en saturant le volume de l'enceinte avec de l'azote pur. L'effet combiné du silicagel et de l'azote permet d'atteindre une humidité relative inférieure à 2 %.

La figure 109 montre l'évolution de la dérive des résistances de $Ni_{50}Cr_{50}$ (losange) et d'evanohm (croix) mesurée sur une période de 6 jours. On montre clairement une diminution importante de la dérive avec des gains qui peuvent atteindre un facteur 100 pour certaines résistances. Ce résultat confirme l'hypothèse d'un mécanisme d'interaction des molécules d'eau avec les couches résistives de NiCr qui a pour résultat une augmentation de la résistance des films et donc de la dérive dans le temps. Il serait donc envisageable de concevoir des résistances exhibant des stabilités intéressantes à condition de rendre hermétiques les couches minces ou l'ensemble du dispositif « couche mince + boîtier ». Ceci n'est évidemment valable que si les dérives intrinsèques des résistances sont déjà très faibles.

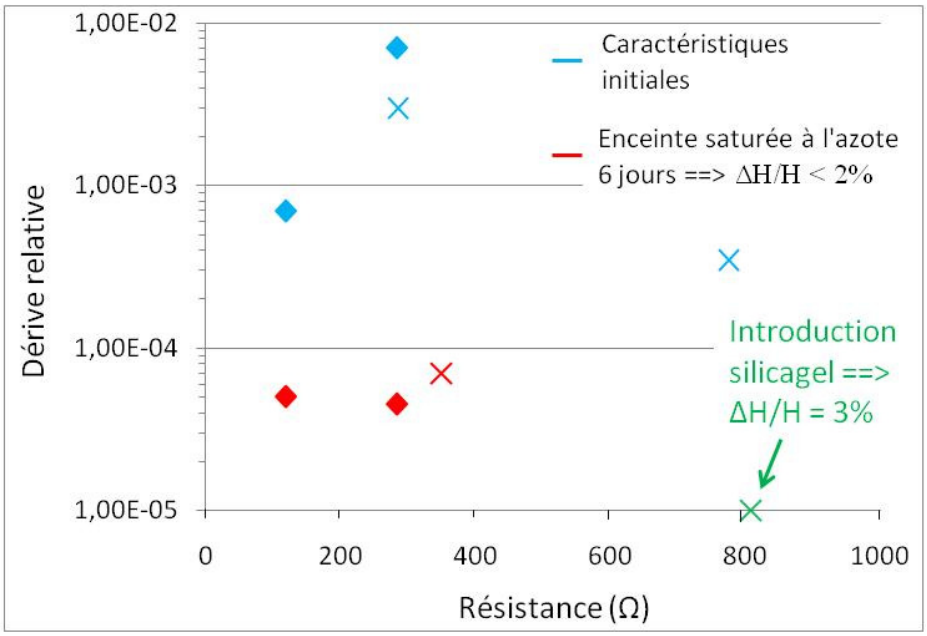


Fig.109 : Evolution de la dérive des films en fonction de l'humidité relative environnante

5.3. Couverture des films

Suite aux résultats sur l'évaluation de l'effet de l'humidité sur nos résistances, nous avons cherché à rendre hermétique nos couches minces pour éviter toute interaction des surfaces des films avec l'humidité de l'atmosphère. Nous voulions d'abord tester la capacité à réaliser une réelle protection des couches en évaluant deux types de couvertures : l'application d'une résine isolante sur la surface des films et une couverture des couches par un film d'alumine déposé par pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive. Dans le cas d'une validation de l'une des deux méthodes pour rendre hermétiques nos couches, le procédé serait appliqué après les traitements thermiques pour régler les TCR et l'ajustage des valeurs nominales.

5.3.1. Résine époxy

Nous nous sommes dotés de deux types de résines utilisés généralement dans l'industrie électronique pour protéger les composants de circuits imprimés. La première est une résine époxy silicone qui, une fois mélangée à un durcisseur, est appliquée par trempe ou au pinceau sur la surface des films minces. Il est évidemment nécessaire de protéger au préalable une partie des contacts en argent pour permettre ensuite de faire les mesures. La deuxième résine utilisée pour protéger les films est de la colle « Araldite ». Le graphique de la figure 110 présente les évolutions des dérives de résistances en $Ni_{50}Cr_{50}$ (matérialisées par les carrés pleins ou non) et en evanohm (matérialisées par des triangles pleins ou non).

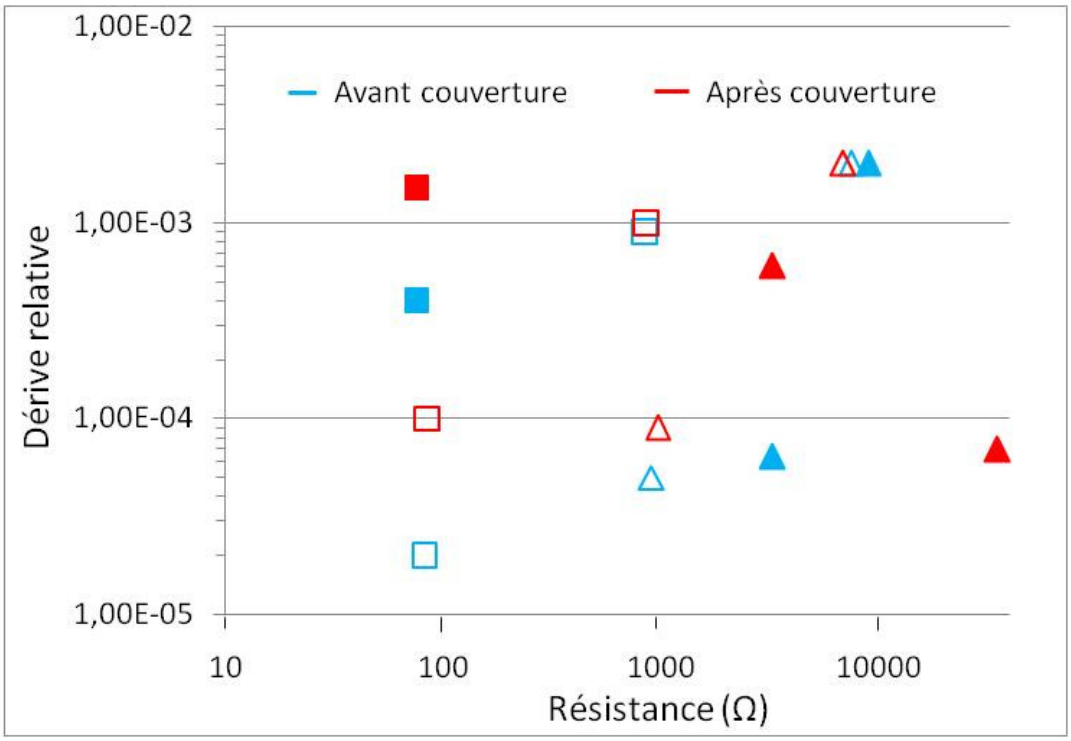


Fig.110 : Evolution des dérives des films avant et après application d'une couche de résine protectrice (chaque symbole correspondant à un échantillon différent issu de manipulation au vide limite identique ($V_{limite} = 10^{-3}$ Pa))

Malgré un certain nombre de tests et de méthodes différentes que nous avons mis en œuvre, les résultats montrent que ce type de protection est loin d'être probant, soit parce que les techniques utilisées pour appliquer les résines ne sont pas adaptées, soit parce que les résines une fois sèches demeurent perméables.

5.3.2. Couverture alumine

La pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive a été utilisée pour déposer une couche de protection en alumine sur des résistances en films minces déposés sur substrats cylindriques. Cette technique d'élaboration permet la synthèse d'oxydes, de nitrures, de carbures, etc., suivant le gaz réactif utilisé (oxygène, azote…) en complément du gaz neutre. Un générateur DC pulsé a ainsi permis la synthèse d'oxyde d'aluminium dont les propriétés anticorrosives et réfractaires peuvent être utiles pour notre application, dans un objectif de protection et de stabilité des films. Ainsi, la synthèse d'une couche hermétique protectrice empêchant notre couche mince métallique résistive d'être oxydée, devrait permettre d'atténuer la dérive de nos échantillons, sans pour autant modifier les caractéristiques initiales des résistances.

Après avoir mis en évidence l'hystérésis lors de l'établissement de la courbe de suivi de la pression partielle de gaz réactif en fonction de la quantité de gaz réactif introduit, nous avons pu définir les paramètres électriques adéquats pour la synthèse d'Al_2O_3 au sein du réacteur de la machine Alcatel SCM 450. Les conditions de dépôt pour l'alumine sont détaillées dans le tableau 21 sachant que l'élaboration de dépôts de cette nature n'exige pas un vide limite trop poussé, 5.10^{-5} mbar étant largement suffisant. Néanmoins, certaines manipulations ont été effectuées après établissement d'un vide limite de 6.10^{-6} mbar.

Tableau 21 : Conditions de dépôt pour la synthèse d'une couche d'Al_2O_3

Vide limite (mbar)	Débit d'argon ($cm^{-3}.min^{-1}$)	Débit d'O_2 ($cm^{-3}.min^{-1}$)	Intensité (A)	Tension (V)	Puissance (W)	Vitesse de dépôt ($nm.s^{-1}$)
5.10^{-5}	20	5	2 (DC pulsé : f = 50 kHz et t = 5 µs)*	185	370	0,03
5.10^{-6}				201	402	0,04

*caractéristiques des pulses du générateur DC pulsé : fréquence et temps

Nous avons testé différentes épaisseurs d'alumine. Pour un vide limite préétabli de 5.10^{-6} mbar, des temps de dépôt allant de 5 min à 235 min ont permis d'obtenir des épaisseurs comprises respectivement entre 12 nm et 564 nm.

La figure 111 représente l'évolution de la dérive de résistances en evanohm recouvertes d'une couche d'alumine de différentes épaisseurs. On observe d'abord un décalage des valeurs des résistances après le dépôt de la couche d'alumine. Ceci est simplement lié aux températures élevées que subissent les couches résistives lors du dépôt d'alumine. Ceci revient, comme nous l'avons vu précédemment, à effectuer un recuit ayant des conséquences plus importantes pour les faibles épaisseurs (fortes résistances). Dans tous les cas, la couverture d'alumine permet de réduire la dérive des résistances sans permettre cependant de passer un gap très important.

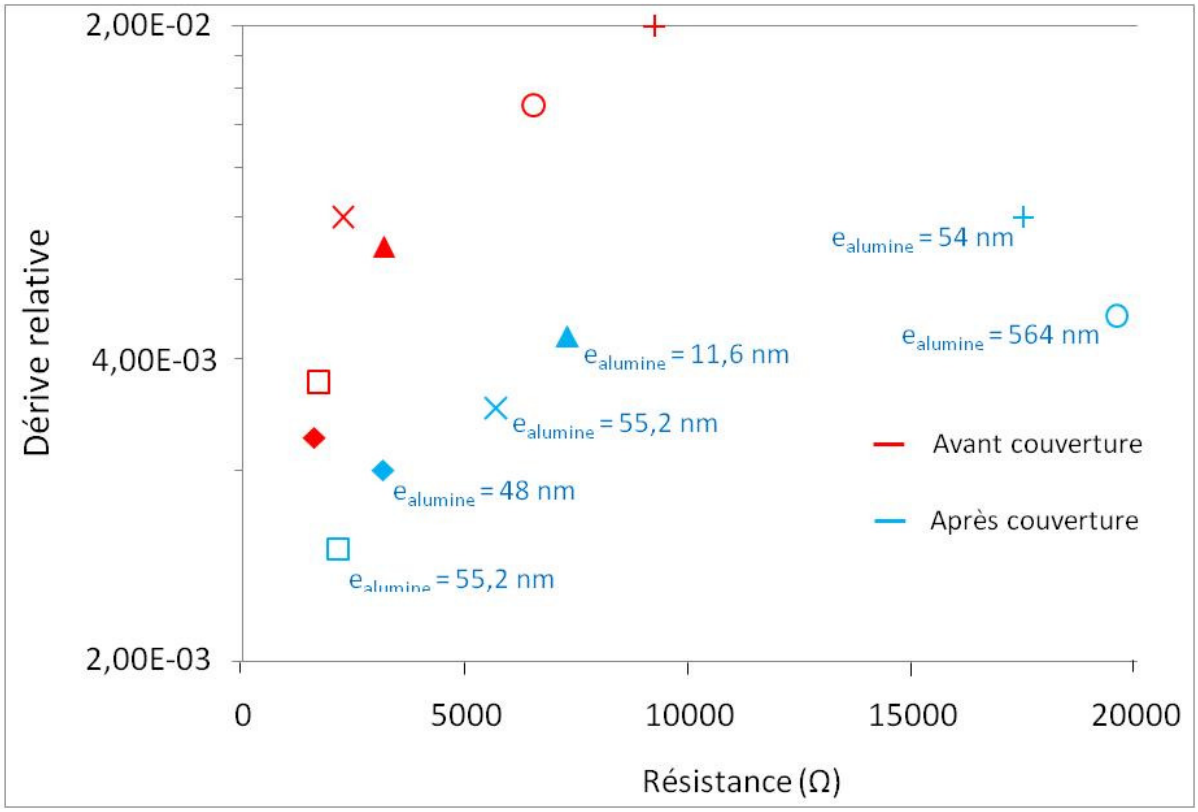


Fig.111 : Evolution de la dérive de films ultra-minces en evanohm après application d'une couverture d'Al_2O_3 (le V_{limite} est égal à 5.10^{-4} Pa lors de la phase de dépôt métallique)

5.4. Association de traitements

Tout au long de cette étude, nous avons suivi l'évolution de certaines résistances aux caractéristiques électriques intéressantes pour lesquelles différents traitements correctifs ont été appliqués. Les marquages de la figure 112 ne contenant aucun remplissage correspondent à des échantillons non traités et simplement conservés dans un dessiccateur. Lorsque le remplissage est coloré, un traitement a été appliqué au préalable et les dérives des résistances ont été mesurées immédiatement après.

La figure 112 représente l'évolution sur plusieurs mois des propriétés électriques de deux résistances (valeurs et dérives dans le temps) synthétisées avec de l'evanohm (EV 21-2 représentée par des ronds et EV 24-4 par des triangles). Les deux dépôts résistifs ont des épaisseurs très proches (respectivement de 8 nm et 15 nm) et sont réalisés à des vides limites différents (respectivement 10^{-3} Pa et 5.10^{-4} Pa).

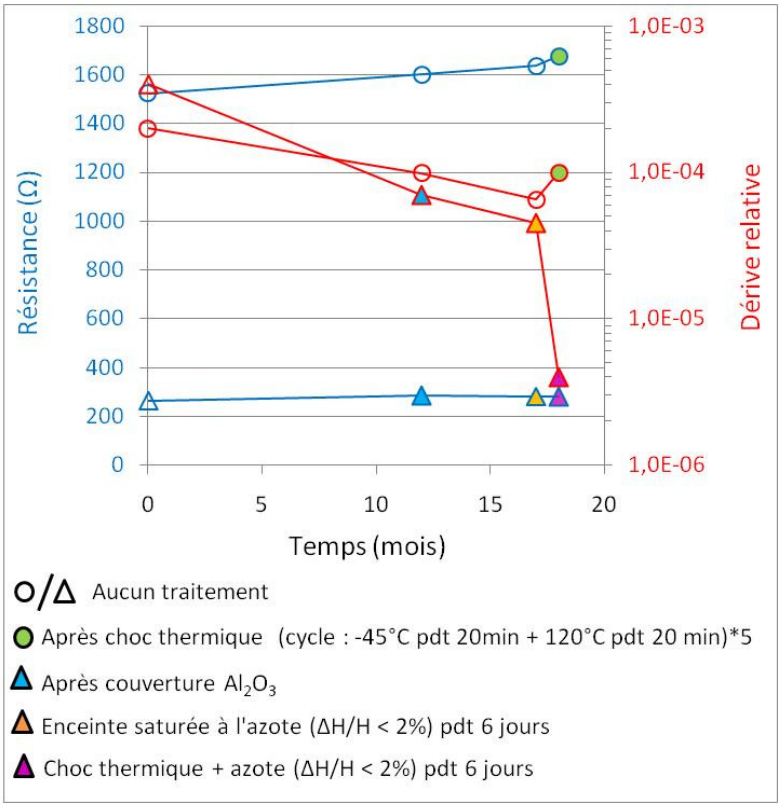


Fig.112 : Evolution des propriétés électriques de films minces en evanohm soumis à différents traitements

Pour l'échantillon EV 21-2, la dérive s'atténue en fonction du temps alors que la valeur de la résistance augmente légèrement. Après l'application d'un choc thermique correspondant à un cycle répété de température variant entre –45 °C et 120 °C, on constate que la dérive, ainsi que la valeur de la résistance augmentent. Les chocs thermiques sont classiquement utilisés pour libérer les contraintes dans les matériaux laminés.
Le film résistif de l'échantillon EV 24-4 est quant à lui plus un peu plus épais. L'association de l'effet de la couverture d'alumine, d'une diminution de l'humidité et de chocs thermiques ramène la dérive de la résistance de 3.10^{-4}/jour à près de 4.10^{-6}/jour. Malgré un gain très important en suivant cette procédure, nous restons encore loin des exigences de stabilité recherchées.

Le premier objectif que nous avons poursuivi dans ce travail de thèse est l'obtention de résistances étalons à partir de dépôts de films ultraminces d'un matériau résistif avec une gamme de valeurs de résistance de quelques Ω à quelques dizaines de kΩ et ayant une grande stabilité dans le temps, soit une dérive inférieure à 10^{-7}/jour. L'application principale était l'étalonnage en fréquence des résistances du pont de quadrature utilisé pour la détermination de la constante de von Klitzing R_K. Nous avons pu obtenir des résistances qui couvrent largement le domaine de valeurs recherché, ce qui constitue en soit une réalisation importante pour des applications en métrologie. Cependant, malgré le déploiement de différents moyens et techniques pour stabiliser nos résistances, les résultats sur la stabilité restent similaires à ceux obtenus sur les résistances Géka et demeurent insuffisants, d'une part pour l'étalonnage des résistances du pont de quadrature mais surtout pour constituer une base d'étalons qui peut être conservée dans le temps. Néanmoins, cette stabilité est largement suffisante pour l'application de nos résistances comme étalons d'impédance aux fréquences intermédiaires (100 kHz-100 MHz). C'est l'objet de la troisième partie de ce chapitre.

III. Application aux fréquences intermédiaires

En métrologie électrique, il existe un domaine de fréquence dites intermédiaires (100 kHz – 100 MHz) pour lequel subsiste un manque d'étalons d'impédances de référence. Or de plus en plus d'appareils de mesures utilisés dans les secteurs de l'industrie et de la recherche fonctionnent à ces fréquences dont les effets dans les résistances étalons deviennent très faibles lorsque ces systèmes sont de dimensions réduites et leur géométrie coaxiale. Ces deux critères fondamentaux font partie intégrante de notre système d'étalons en couches minces. Ainsi, de meilleures performances en fréquence jusqu'au domaine RF sont alors attendues et ces étalons sont également développés pour étendre les mesures d'impédance vers les hautes fréquences et établir un pont entre la métrologie des impédances dans les deux domaines BF et RF. Pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé une technique de mesure basée sur la méthode de Suzuki. Elle permet de déterminer l'impédance quatre paires de bornes Z_{4TP} d'un quadripôle quelconque à partir de la connaissance des paramètres *S* mesurés au moyen d'un analyseur de réseau vectoriel (VNA).

III.1. Présentation de la méthode de mesure

La définition quatre paires de bornes Z_{4TP} (Fig. 113), employée en métrologie électrique basse fréquence, est la définition d'impédance la plus précise. La tension V_H est mesurée au port 2 et le courant I_B est mesuré au port 4. L'impédance Z_{4TP} est définie par le rapport :

$$Z_{4TP} = -\frac{V_H}{I_B} \tag{20}$$

Avec $I_2, = 0, V_3 = 0, I_3 = 0$

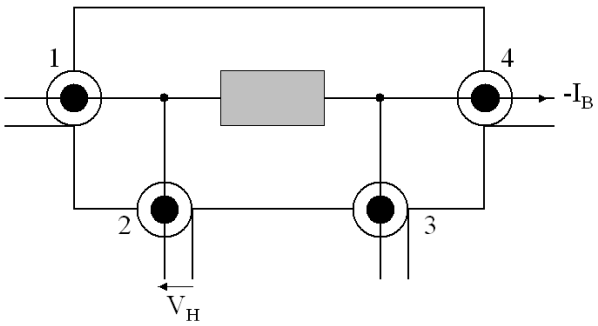


Fig.113 : Impédance définie en 4 paires de bornes

Il est possible de changer de définition en considérant l'impédance comme un réseau linéaire passif coaxial à 4 ports. Ce quadripôle est alors parfaitement défini par :

- Matrice Impédance Z, dont les éléments s'écrivent : $Z_{ij}=V_j/I_i$ pour $I_{k\neq i}=0$;3
- Matrice admittance Y, dont les éléments s'écrivent : $Y_{ij}=I_j/V_i$ pour $V_{k\neq i}=0$;
- Matrice de paramètres S référencée par rapport à une impédance connue Z_0, dont les éléments s'écrivent $S_{ij}=V_j^-/V_i^+$ pour $V^+_{k\neq i}=0$. Où V^+_k et V^-_k sont des ondes de tension incidentes et réfléchies.

L'impédance Z_{4TP} peut être exprimée en fonction des paramètres de la matrice impédance Z :

$$Z_{4TP} = \frac{Z_{34}Z_{21} - Z_{24}Z_{34}}{Z_{31}} \tag{21}$$

Suzuki et al. [80] se sont intéressés à l'étalonnage d'admittances définies en quatre paires de bornes Y_{4TP}, à partir de la mesure de ses paramètres Z_{ij}. Ne pouvant accéder directement aux éléments Z_{ij}, cette méthode se propose de les obtenir de façon indirecte en combinant les mesures Z_{ii}, Z_{jj} (impédances d'entrée des ports i et j, les autres ports étant ouverts) et Z_{iisj} (impédance d'entrée du port i avec un court-circuit au port j, les autres ports étant ouverts).

L'utilisation de l'analyseur de réseau en réflexion, avec des charges de type court-circuit ou circuit ouvert, n'est cependant pas la plus précise. Callegaro et al. [81] ont transposé l'expression (21) en utilisant la relation :

$$Z = Z_0(\mathrm{I} - S)^{-1}(\mathrm{I} + S) \tag{22}$$

L'impédance Z_{4TP} s'exprime alors en fonction des paramètres S_{ij}:

$$\begin{aligned} Z_{4TP} &= 2Z_0[S_{21}S_{34} - S_{31}S_{24}]\times \\ &[S_{31} + S_{21}S_{32} - S_{31}S_{44} - S_{31}S_{22} + S_{41}S_{34} \\ &- S_{21}S_{32}S_{44} + S_{21}S_{34}S_{42} + S_{31}S_{22}S_{44} \\ &- S_{31}S_{42}S_{24} - S_{41}S_{34}S_{22} + S_{41}S_{24}S_{32}]^{-1} \end{aligned} \tag{23}$$

Dans cette nouvelle expression de Z_{4TP}, les éléments prépondérants sont les paramètres S_{ij} ($i \neq j$). Ils correspondent à des mesures en transmission avec l'analyseur de réseau et sont donc moins sensibles aux discontinuités apportées par les connecteurs des ports de mesure. D'autre part, toutes les mesures s'effectuent avec des charges adaptées de 50 Ω, réduisant ainsi les erreurs de mesure provenant des charges en circuit ouvert ou en court-circuit.
La figure 114 illustre une configuration de mesure du paramètre S_{14} d'une impédance Z_{4TP} avec l'analyseur de réseau :

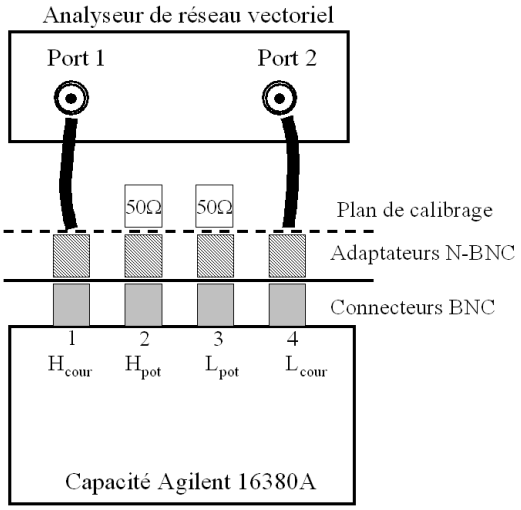


Fig.114 : Configuration de mesure à l'analyseur de réseau vectoriel (VNA)

Cette méthode a été implémentée au LNE d'abord sur des capacités étalons commerciales, puis appliquée pour la première fois dans le monde à nos résistances coaxiales à couches minces. Les mesures sont traitées avec les logiciels Matlab et Genesys afin d'extraire les valeurs du modèle électrique et les paramètres primaire et secondaire des impédances étudiées.

III.2. Capacités étalons commerciales

Les paramètres « s » des capacités Agilent 16380A ont été mesurés avec un analyseur de réseau vectoriel Agilent 4395A préalablement calibré dans le plan des câbles (Fig. 114) avec le kit de calibration 85054B en type N. Pour l'ensemble des mesures, le VNA a été configuré de la manière suivante : [0,150 MHz ; 150 MHz], 801 points de mesure, puissance de sortie du générateur 0 dB, 300 Hz de bande de fréquence intermédiaire, chaque acquisition est une moyenne de 4 mesures.
Le tableau 22 présente pour 1 MHz et 10 MHz la capacité $C_{4TP} = Re\{Y_{4TP}\}/\omega$ et le facteur de dissipation $D = Re\{Y_{4TP}\}/Im\{Y_{4TP}\}$ pour chaque étalon de capacité. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles relevées dans la littérature. Les variations de C_{4TP} et D observées en fonction de la fréquence s'expliquent par la présence d'inductances, de capacités et de résistances parasites intrinsèques à la construction de ces étalons. Les valeurs sont obtenues à partir d'une régression polynomiale. La précision est fonction du bruit de mesure mais également de la bande de fréquence choisie pour l'ajustement.

Tableau 22 : Paramètres primaire C_{4TP} et secondaire D pour l'ensemble des capacités 16380A

Capacité	C_{4TP} (1MHz)	C_{4TP} (10MHz)	D (1MHz)	D (10MHz)
1 pF	0.967	0.988	-5.10^{-2}	1.10^{-3}
10 pF	9.971	10.015	-7.10^{-3}	-2.10^{-4}
100 pF	99.92	100.7	-1.10^{-3}	1.10^{-3}
1000 pF	1000,1	1002,7	1.10^{-4}	5.10^{-3}

Afin de compléter la connaissance de ces étalons, nous avons extrait les valeurs de leur modèle électrique (Fig. 115). Ce modèle présenté par Yonekura et al. en 1990 [82] permet de tenir compte des résistances, inductances et capacités parasites dues à la connectique notamment pour chaque prise de courant et potentiel (L_{HC}, R_{HC}, L_{HP}, R_{HP}, L_{LP}, R_{LP}, L_{LC}, et R_{LC}) et il permet également de prendre en compte l'influence des différentes parties métalliques présentes dans l'étalon.

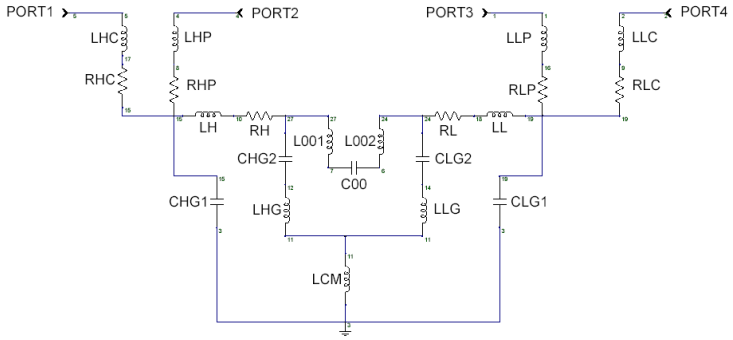


Fig. 115 : Modèle électrique des capacités Agilent 16380A

Connaissant les valeurs initiales du modèle électrique [82] une optimisation globale a été effectuée sur l'ensemble des paramètres en minimisant l'écart entre les parties réelles et imaginaires de l'admittance Y_{4TP} mesurées et calculées aux fréquences de résonance en série. Les deux spectres de la figure 116 comparent les valeurs de Re{Y4TP} et Im{Y4TP} calculées à partir du modèle électrique et mesurées pour la capacité 16384A (1000 pF).

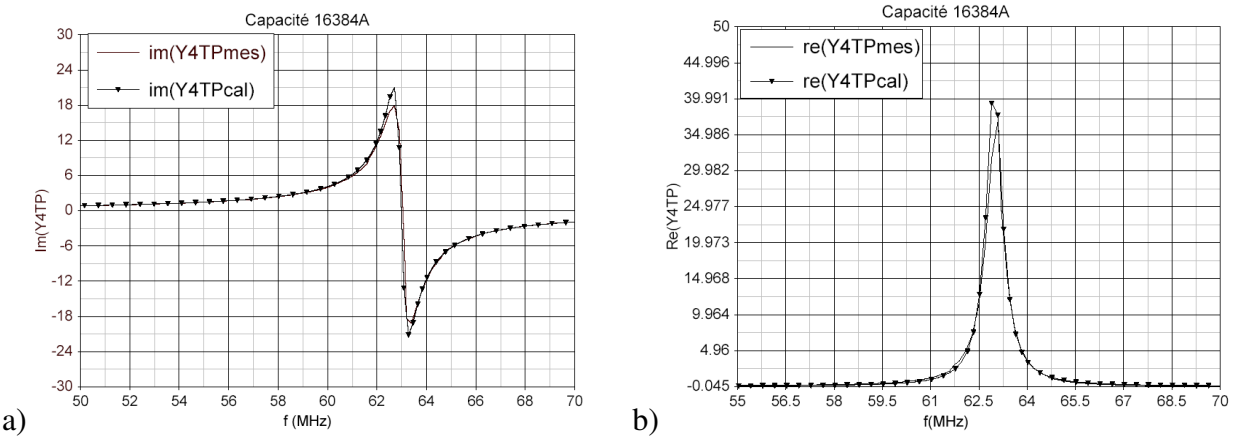


Fig.116 : Parties imaginaires (a) et réelles (b) calculées et mesurées

Les mesures des paramètres C_{4TP} et D obtenues au LNE sont en bon accord avec celles relevées dans la littérature. Cette première phase a ainsi permis de valider la méthode de Suzuki au sein du laboratoire. La variation en fréquence des capacités étalons Agilent sont néanmoins très importantes. Il est alors difficile, malgré l'utilisation d'un logiciel d'optimisation circuit performant, de parvenir à extrapoler aux basses fréquences les paramètres caractéristiques avec la précision souhaitée. Les résistances en couches minces constituent alors une très bonne alternative afin d'améliorer la variation en fréquence des impédances existantes.

III.3. Résistances couches minces

Les dérives des résistances en couches minces sont, après stabilisation, inférieures à quelques 10^{-4} par jour en valeurs relatives. Les mesures effectuées au VNA sont obtenues en 15 minutes. Ces dérives ne sont donc pas un facteur limitant pour l'application des impédances aux fréquences intermédiaires où l'incertitude de mesure sur le module de Z_{4TP} est de l'ordre de quelques 10^{-4} en relatif sur la gamme de fréquences [DC - 100 MHz]. Pour atteindre cet objectif, il est primordial d'obtenir des étalons dont la variation en fréquence est la plus faible possible. Pour calibrer certains impédance-mètres, plusieurs valeurs de résistance sont nécessaires par bande de fréquence. Les valeurs ciblées pour notre étude vont de quelques dizaines d'ohm à plusieurs kilos ohms. Trois résistances de 48 Ω, 119 Ω et 955 Ω ont été mesurées entre 100 kHz et 100 MHz.

Le boîtier réalisé pour la mesure aux fréquences intermédiaires des résistances en couches minces (Fig. 117) se compose de quatre connecteurs SMA définissant les accès de courant et tension haut et bas (I_H, V_H, I_B, V_B). Cette connectique est largement utilisée dans une partie du domaine des hautes fréquences [DC – 18 GHz]. Le boîtier métallique en aluminium limite l'interaction électromagnétique avec l'environnement extérieur, d'une part, et fixe le potentiel de masse pour les connecteurs d'autre part. La résistance est ainsi définie en quatre paires de bornes et l'impédance Z_{4TP} peut être mesurée à partir des paramètres S [83]. Afin de limiter

les effets de fréquence, les connecteurs SMA sont reliés à la résistance par des pistes d'or déposées sur un substrat alumine. Pour contrôler les contraintes mécaniques sur le matériau résistif, un ressort bloque la résistance entre les deux disques d'alumine.

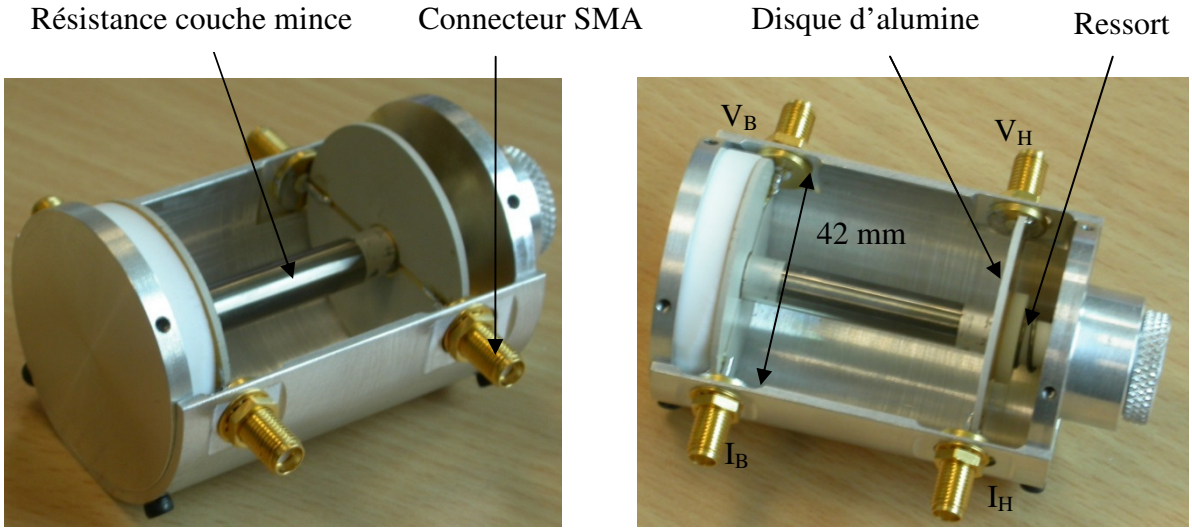


Fig.117 : Boîtier de mesure IFI des résistances couches minces

Pour caractériser nos impédances nous utiliserons l'écart relatif E du module de l'impédance Z_{4TP}:

$$E = \frac{|Z(f)| - |Z(f = 100kHz)|}{|Z(f = 100kHz)|} \tag{24}$$

Les figures 118, 119 et 120 présentent la variation du module de Z_{4TP} en fonction de la fréquence pour les trois valeurs de résistances retenues.

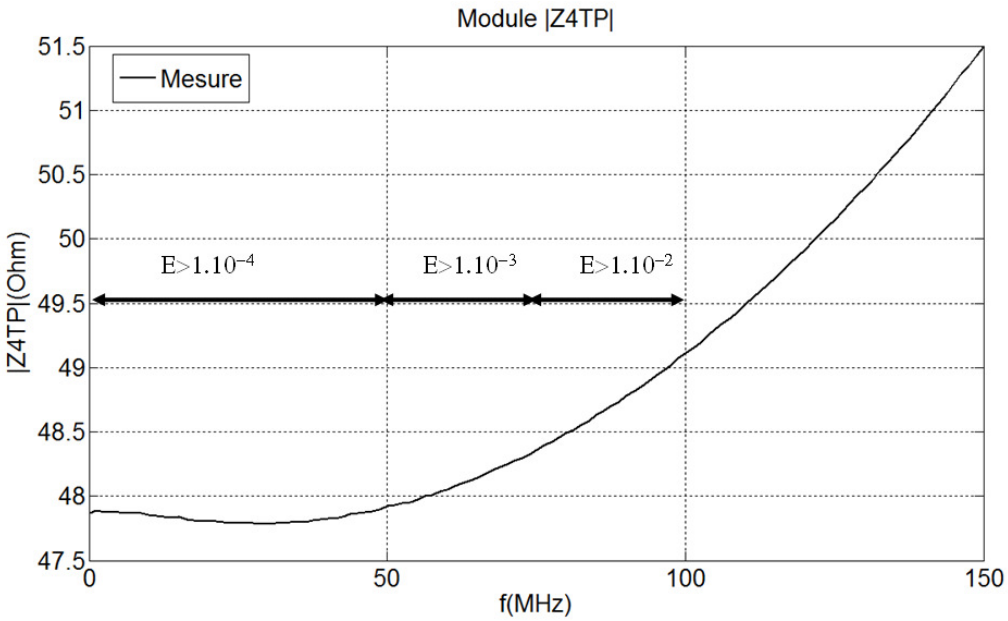


Fig.118 : Variation en fréquence de la résistance de 48 Ω

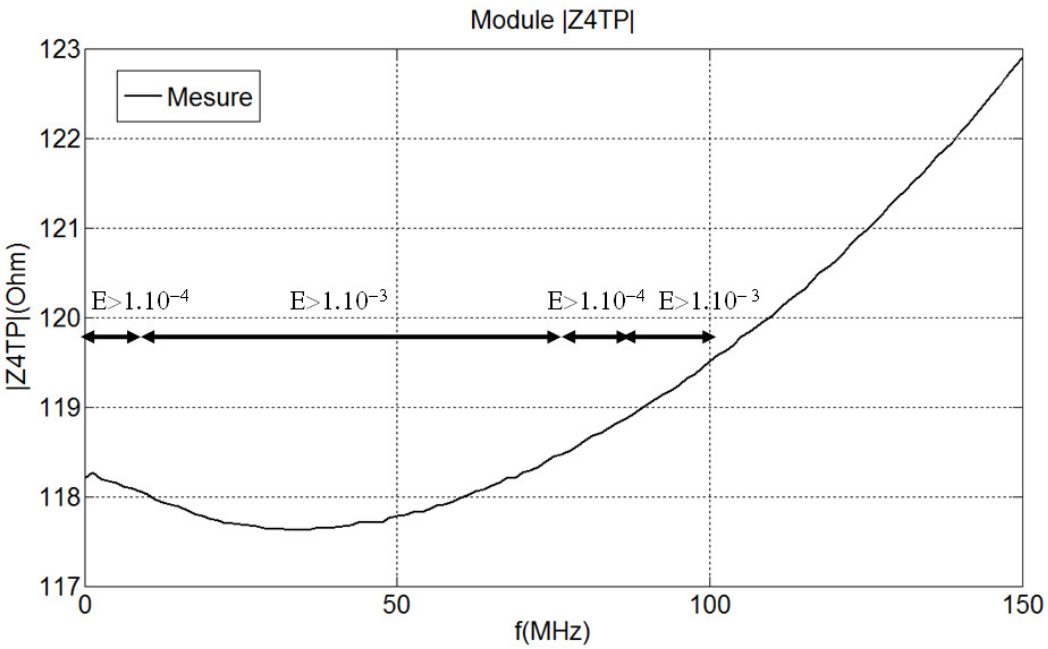


Fig.119 : Variation en fréquence de la résistance de 118 Ω

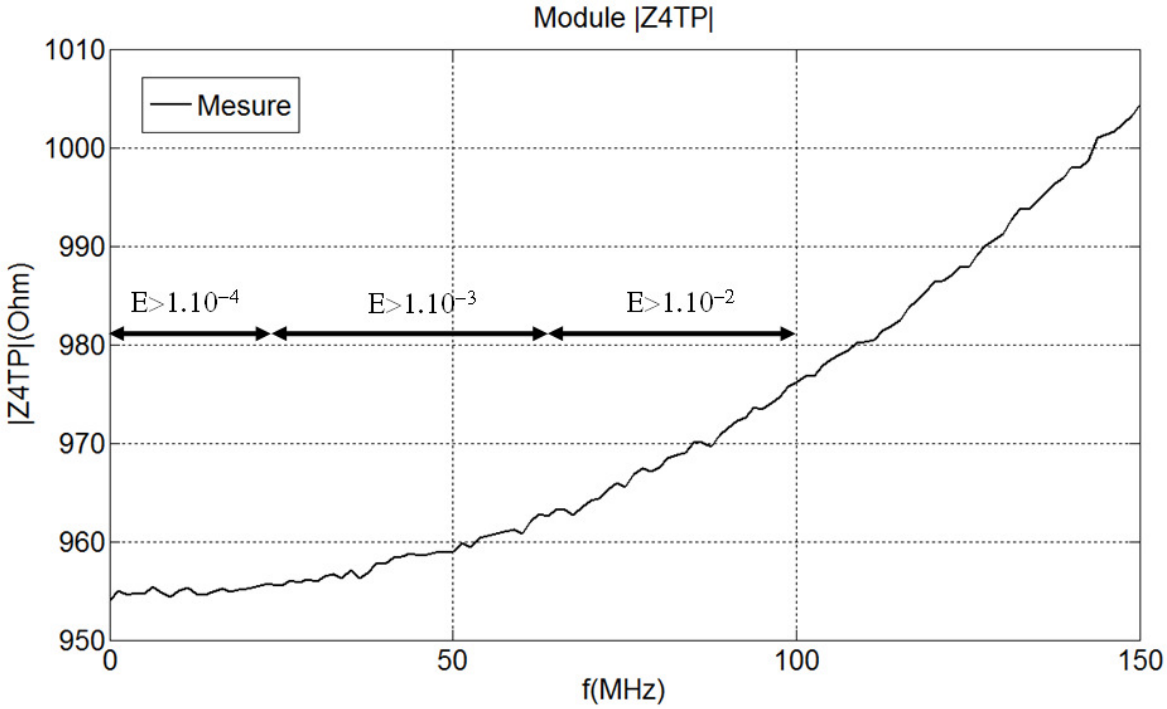


Fig.120 : Variation en fréquence de la résistance de 955 Ω

La variation en fréquence des trois impédances est en module de l'ordre de 10^{-4} jusqu'à 15 MHz, de 10^{-3} jusqu'à 60 MHz et de 10^{-2} jusqu'à 100 MHz. A partir de 100 MHz, la courbe devient quasiment linéaire indiquant une forte composante inductive. Pour les deux premières

résistances, on observe un minimum local autour de 40 MHz pouvant s'expliquer par une compensation des effets capacitifs et inductifs.

Comparativement à la variation relative d'une capacité étalon de 1000 pF (tableau 23), seule référence utilisée jusqu'à 30 MHz, la variation relative des impédances en couches minces est plus faible de deux ordres de grandeur. Ceci constitue une amélioration très importante dans la réalisation de nouveaux étalons d'impédance nécessaires à l'amélioration de la traçabilité des appareils de mesure dans la bande de fréquence [DC – 100 MHz].

Tableau 23 : Comparaison entre les variations en fréquence d'une résistance à couche mince de 48 Ω et la capacité commerciale de 1000 pF.

F (MHz)	**$R-R_{100\ kHz}/R_{100\ kHz}$**	**$C-C_{1kHz}/C_{1kHz}$**
1	-2.10^{-4}	10^{-4}
10	-2.10^{-4}	3.10^{-2}
20	-9.10^{-4}	1.10^{-1}
30	-7.10^{-4}	3.10^{-1}

Conclusion Générale

Ce travail de thèse a été initié suite au développement au LNE d'un nouveau concept d'étalon calculable de résistance en courant alternatif [84-88]. L'idée principale réside dans l'utilisation d'une couche ultramince métallique nanométrique déposée sur un substrat cylindrique en alumine comme élément central d'une structure coaxiale. Cette structure est extrêmement compacte avec des dimensions qui restent identiques quelle que soit la valeur de la résistance qui présente par ailleurs un large éventail de valeurs dépendant uniquement de l'épaisseur du film résistif. La conservation de la coaxialité du système permet également de simplifier le calcul du comportement de la résistance en fonction de la fréquence. La variation en fréquence est inférieure à 1.10^{-9}/kHz avec des constantes de temps inférieures à 1 ns. Toutes ces caractéristiques ont imposé ce modèle comme un excellent candidat, d'une part pour améliorer l'étalonnage des résistances du pont de quadrature et contribuer donc à l'amélioration de l'incertitude de la détermination de la constante de von Klitzing, et d'autre part pour constituer un étalon d'impédance dans le gap de fréquences 100 kHz-100 MHz.
Les premières résistances Géka réalisées pour valider cette démarche ont bien confirmé les caractéristiques fréquentielles de ce nouveau système. En revanche, bien que les coefficients thermiques obtenus soient en parfaite adéquation avec les applications en métrologie, deux facteurs limitaient leur utilisation en tant qu'étalons nationaux : ces résistances ont des valeurs limitées à 10 kΩ et présentent des dérives de quelques 10^{-7}/ jour. Ces caractéristiques étant directement liées aux propriétés du film ultramince résistif, il était donc nécessaire de lancer une étude pour comprendre l'origine de ce comportement et de procéder à de nouveaux dépôts pour concevoir de nouveau étalons de résistance ayant de fortes valeurs et des stabilités cohérentes avec nos applications.

Cette étude a été menée conjointement par le LNE et le LERMPS et a porté sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces déposées par pulvérisation cathodique magnétron sur substrat cylindrique. Trois types de matériaux ($Ni_{80}Cr_{20}$, $Ni_{50}Cr_{50}$ et $Ni_{75}Cr_{20}Al_{2.5}Cu_{2.5}$) ont ainsi été déposés sur différents substrats cylindriques (céramique, saphir et silice fondue). Il s'agissait donc d'optimiser le couple matériau-substrat pour obtenir d'une part des résistances aussi élevées que 40 kΩ et d'autre part des stabilités de la résistance inférieures à 1.10^{-7}/jour.
Pour atteindre ces objectifs, il a fallu d'abord adapter notre bâti de pulvérisation cathodique pour pouvoir réaliser des dépôts nanométriques sur des substrats cylindriques. Cette première tâche a nécessité le développement d'un porte-échantillon permettant le traitement simultané de six substrats dont le mouvement de rotation a été parfaitement étudié pour assurer la même homogénéité des films minces sur toute la longueur des substrats et sur chacun d'eux. Les valeurs des résistances à cibler ont été obtenues à partir des caractéristiques intrinsèques de chaque matériau et des dimensions des substrats et différents paramètres influents ont été évalués comme la vitesse de croissance ou le vide limite. Ainsi, nous avons obtenu des résistances de quelques Ω à plus de 200 kΩ, ce qui est en soi un très bon résultat qui montre le potentiel d'utilisation de ce système pour la métrologie électrique en couvrant un intervalle de valeurs aussi important. Les épaisseurs correspondantes varient de quelques micromètres à quelques nanomètres, ce qui montre la bonne maîtrise de nos dépôts comparés aux résistances Géka en contrôlant, a priori, la croissance des films couche par couche.

Pour caractériser les propriétés physico-chimiques des films minces, des dépôts supplémentaires ont été effectués sur des substrats plans réalisés dans les mêmes conditions de dépôt que sur les bâtonnets. Néanmoins, certaines caractérisations ont été directement réalisées sur les échantillons cylindriques. Nous avons d'abord caractérisé la morphologie des films résistifs par l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) et en

transmission à haute résolution (HRTEM). Ces analyses ont montré que les surfaces sont très homogènes sur toute la longueur du substrat de 45 mm avec très peu de défauts. En utilisant la microscopie à force atomique (AFM), nous avons pu montrer que ces surfaces sont caractérisées par des rugosités de quelques angströms seulement sur quelques µm² et une très grande homogénéité des épaisseurs sur différentes parties du substrat. En effet, des épaisseurs aussi faibles que 10 nm étaient parfaitement reproduites le long du substrat. Bien qu'en général la pulvérisation cathodique assure en grande partie le transfert de la composition chimique du matériau massif aux films déposés, les très faibles épaisseurs obtenues rendaient nécessaires une caractérisation de nos films. Ainsi, des caractérisations d'abord qualitatives par spectroscopie dispersive en énergie (EDS) et ensuite par spectroscopie d'émission d'électrons Auger (AES) ont été effectuées. Elles ont montré que les couches étaient très homogènes en composition et ceci quel que soit l'endroit d'analyse sur le substrat. Enfin, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX) pour étudier la structure des dépôts. Cependant, les très faibles épaisseurs et la géométrie des substrats (cylindrique) n'ont pas permis de préciser clairement la structure cristallographique des revêtements. C'est la raison pour laquelle des clichés de diffraction électronique en faisceau convergent (CBED) ont été réalisés et ont permis de garantir la nature cristalline des dépôts ultraminces dans le cas de l'evanohm.

Pour les caractérisations électriques, des dispositifs mécaniques spécifiques et des bancs de mesures de résistances automatisés ont été développés et ont permis d'analyser les propriétés électriques de nos films. Ainsi, nous avons pu effectuer des mesures de résistance en fonction du temps et des conditions environnementales (température, humidité, pression). Ces mesures ont montré que la stabilité de la résistance des couches juste après les dépôts et pour l'ensemble des matériaux varie entre 10^{-3}/jour à quelques 10^{-4}/jour, dépendant essentiellement du vide limite dans l'enceinte de pulvérisation ; différents traitements ont alors été utilisés pour réduire ces valeurs de dérive qui sont bien suffisantes par rapport à nos objectifs. Ces traitements consistaient d'une part, dans l'application de tests de stabilisation par recuit avec différents cycles de température et d'autre part, des encapsulations des films minces par différents matériaux de couverture et notamment des dépôts d'alumine. Ceci a ainsi permis de réduire les dérives en fonction du temps à 10^{-5}/jour voire même 10^{-6}/jour, ce qui correspond aux valeurs de la dérive typique des bâtonnets Géka sans traitement thermique mais après 15 ans de vieillissement. Même si ce résultat peut être considéré comme très encourageant, il reste néanmoins insuffisant dans la perspective d'étalonnage des résistances du pont de quadrature.

A partir des couches minces élaborées durant ce travail de thèse, nous avons monté un ensemble de résistances dans des boîtiers spécifiquement développés pour des mesures d'impédance quatre paires de bornes 4TP en utilisant un analyseur de réseau vectoriel. Ces mesures de paramètres « s » ont été effectuées pour la première fois au monde sur des résistances étalons calculables et ont montrées que les variations en fonction de la fréquence étaient aussi faible que quelques 10^{-4} jusqu'à 30 MHz. Ces performances confirment bien la validité de notre approche dans l'utilisation de nos résistances calculables à couches minces comme étalons d'impédance dans le domaine des fréquences intermédiaires.

Si les films minces résistifs présentent encore des propriétés de stabilité limitant leur utilisation comme étalons en basse fréquence, les premiers résultats obtenus aux fréquences intermédiaires démontrent de façon conséquente le potentiel de nos résistances dans ce domaine et le travail qui reste à effectuer. Il s'agira d'une part d'optimiser les boîtiers destinés aux mesures radiofréquence (RF) et d'autre part de continuer à développer les résistances

constituées de dépôts ultraminces sur des substrats cylindriques de très petites tailles. Par ailleurs, s'agissant de l'étalonnage des résistances du pont de quadrature, une nouvelle approche a été initiée au LNE utilisant des résistances microlithographiée sur des feuilles d'evanohm obtenues par laminage d'un lingot massif. Cette approche permettra de bénéficier des caractéristiques du matériau massif tout en ayant des épaisseurs suffisamment faibles pour limiter l'effet de peau et donc l'effet de fréquence.

Références bibliographiques

[1] *« Evolutions des besoins dans le domaine de la métrologie, pour le commerce, l'industrie et la société et le rôle du BIPM »* Rapport BIPM, 2003

[2] C. J. Bordé, *« Base units of the SI, fundamental constants and modern quantum physics »*, Phil. Trans. R. Soc. A 363, pp. 2177-2201, 2005

[3] B. N. Taylor, *"Guide for the Use of the International System of Units (SI)",* NIST Special Publication 811, 1995

[4] F. Piquemal, A. Bounouh, L. Devoille, N. Feltin, O. Thevenot, G. Trapon, *"Fundamental electrical standards and the quantum metrological triangle"*, Compte-Rendu de l'Académie des Sciences Physique 5, pp. 857-879, 2004

[5] R.L. Steiner, E.R. Williams, D.B. Newell, R. Liu, *"Towards an electronic kilogram: an improved measurement of the Planck constant and electron mass "*, Metrologia, 42 pp. 431-441, 2005

[6] G. Genevès & al., *"The BNM watt balance project "* , IEEE Trans. on Instr. and Meas., Vol.54, n°2, pp.850-853 April 2005

[7] *« Le système International d'unités »* Rapport BIPM, 2006

[8] C. J. Bordé, *« Métrologie fondamentale : unités de base et constantes fondamentales »*, Compte rendu Physique 5, pp. 813-820, 2004

[9] Article wikipédia *"Portail de l'électricité et de l'électronique"*, 2009

[10] G.Trapon, O.Thévenot, J.C Lacueille, W.Poirier, H.Fhima, G.Genevès, *« Progress in linking the farad and the R_K values to the SI units at BNM-LCIE"*, IEEE Trans. Instrum. Meas., vol.50, N°2, p.572, 2001

[11] G.W. Small et al, *"A new determination of the quantized Hall resistance in terms of the NML calculable cross capacitor"*, Metrologia, 34, pp. 241-243, 1997

[12] A.M Jeffery et al, *"Determination of the von Klitzing constant and the fine structure constant through a comparison of the quantized Hall resistance and the ohm derived from the NIST calculable capacitor"*, Metrologia, 35, pp. 83-96, 1998

[13] N. Elnékavé, *"An absolute determination of the ohm based on calculable capacitors"*, EUROMEAS 77, IEEE Trans. Instrum. Meas., N° 152, p. 53, 1977

[14] C. Conséjo et al, *"Toward a determination of R_K at LNE with a new Thompson-Lampard calculable capacitor",* Proceedings *CPEM 2008*

[15] G. Trapon, O.Thévenot, J.C Lacueille, G. Genevès, *« Realization of the farad at BNM-LCIE »* CPEM 98, Conference Digest, p.448, 1998

[16] A.M Thompson and D.G Lampard, *"A new theorem in electrostatics and its application to calculable standards capacitance"*, Nature, vol. 177, p.888, 1956

[17] K. v. Klitzing *"Physics and application of the Quantum Hall effect"* Physica B 204, pp. 111-116, 1995

[18] R.E. Prange, S.M. Girvin, *"The Quantum Hall Effect"* Springer, New York, 1987

[19] B. Jeckelmann, B. Jeanneret *"The Quantum Hall effect as an electrical resistance standard"* Rep. Prog. Phys. 64, pp. 1603–1655, 2001

[20] G. Trapon, et al., *"Determination of the von Klitzing constant R_K in terms of the BNM calculable capacitor - fifteen years of investigations"*, Metrologia 40, pp. 159–171, 2003

[21] B.P. Kibble, G.H. Rayner, *"Coaxial AC Bridges"*, Ed. A. E. Bailey, 1984

[22] A.M. Thompson, *"The precise measurement of small capacitances"*, IRE Trans. Instrum., Vol. I-7, pp. 245-253, 1958

[23] R.D. Cutkosky, *"Techniques for comparing Four-Terminal-Pair admittance standards"*, journal of research of the NBS, Vol. 74C, No 3 and 4, p.63, 1970

[24] R. Soucek, *"Four terminal pair AC-standard resistances"* Recueil CPEM Ottawa (Canada) 1990

[25] F. Piquemal, *"L'effet Hall Quantique en métrologie"*, Bulletin du BNM, N°116, p.5, 1999.

[26] F.Delahaye et al, *« Absolute determination of the Farad and the Ohm, and measurement of the Quantized Hall resistance $R_H(2)$ at LCIE"*, "IEEE Trans. Instrum. Meas., vol IM-36, N°2, p.205, June 1987.

[27] BNM Report N°1256, 1994.

[28] P.J. Mohr, B.N. Taylor, *"CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 1988"*, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 28, n°6, 1999.

[29] R.J. Haddad, *"A resistor calculable from DC to 105 rd/s"*, Thesis Master of sciences in electrical metrology, George Washington University, 1969

[30] A. Caizergues, R. Soucek, *« Caractérisations des résistances aux fréquences supérieures à 20kHz »* Rapport LCIE No 1149, 1990

[31] D.L.H. Gibbings, *"A design for resistors of calculable a.c./d.c. ratio"*, Proc. IEEE, vol.110, No 2, pp.335-347, 1963

[32] J. Bohacek, B.M. Wood, *"octofilar resistors with calculable frequency performance"*, Metrologia, vo.38, No 3, pp.241-247, 2001

[33] M. Bellon, G. Trapon, J.C. Lacueille, L. Pichon, « *Coaxial calculable AC resistor* », Recueil CPEM Washington, 450 (1998)

[34] A. Caizergues et al, Rapport LCIE No 1149 (1993)

[35] A. Bounouh, F. Lapostolle and S.Lamy, *"Coaxial a.c. resistance standards up to 10kΩ manufactured by LNE"* VIth SEMETRO, Bresil, 2005

[36] A. Bounouh, « *Numerical computations and measurements on calculable resistance standards based on NiCr thin film* », CPEM 04-Digest, pp. 370-371, London 2004

[37] A. Bounouh, S. Cadeau-Belliard, *"Calculations of ac resistance standard characteristics with Flux3D software"* VII AMCTM, Portugal 2005

[38] F. W. Grower, *"Inductance calculations working formulas and tables"*, Dover publications INC.NY

[39] A. Billard, F. Perry, *"Pulvérisation cathodique magnétron"*, Techniques de l'ingénieur, Réf. M-1654, 2005

[40] D. M. Mattox, *"Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing"*, Noyes Publications, 1998

[41] K. L. Chopra, *"Thin Film Phenomena"*, 1969

[42] K. Wasa et al., *"Thin film materials technology, Sputtering of Compound Materials"*, William Andrew Publishing, 2004

[43] W. D. Callister, *« Sciences et Génie des Matériaux »*, Modulo, 2001

[44] M. Fallou, *« Résistivité des métaux »* Techniques de l'ingénieur, Réf. K710, 2009

[45] M. I. Birjega, *"Temperature dependence of the electrical resistance of thin NiCr films between 100 and 300°K"*, Thin Solid Films vol.21, pp. 511-514, 1974

[46] W. Gawalek, *"Resistance, TCR and long-term stability of annealed thin Ni-Cr-Si films"*, Thin Solid Films vol.116, pp. 205-210, 1984

[47] G. Ventura et al., *"Low temperature thermal characteristics of thin film Ni-Cr surface mount resistors"*, Cryogenics, vol.38, pp. 453-454, 1998

[48] J. A. Thorton, *"The microstructure of sputter-deposited coatings"*, Journal of Science and Vacuum Technologies A 4, p. 3059, 1986

[49] C. Manasterski, *« La pulvérisation cathodique industrielle »*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005

[50] L. Pawlowski, *« Dépôts physiques »*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2003

[51] A. Belu-Marian et al., *« Electrical properties and structural defects on Ni-Cr thin films »*, Thin Solid Films, vol.139, n°1, pp 15-24, 1986

[52] W. R. Hardy, D. K. Murti, *"Electrical and structural properties of NiCr thin film resistors reactively sputtered in O_2"*, Thin Solid Films, vol. 20, pp. 345-362, 1974

[53] N. G. Nokhodkin and A. I. Shaldervan, Thin Solid films, vol. 10, p. 109, 1972

[54] G. F. Cerofolini *"Morphology and morphological changes in thin film"* Thin Solid Films, Vol.50, pp.69-71 (1978)

[55] H. Dintner, R. Mattheis, G. Vogler, *"The incorporation of oxygen during the reactive deposition of NiCr-O resistive films"*, Thin Solid Films vol.182, pp. 237-246, 1989

[56] I. E. Klein et al., *"Mechanism of oxidation of thin Ni-Cr films"*, Microelectronics Journal, vol.19, n°6, pp. 17-23, 1988

[57] A.D. Katnani, *"Effects of oxidation on the electrical resistance of cermet thin films"*, Journal of Materials Science Letters, vol.8, n°10, pp. 1177-1178, 1989

[58] D. Gupta, P. S. Ho, *"Diffusion phenomena in thin films and microelectronic materials"*, William Andrew Publishing, 1988

[59] H.-U. Finzel, E. Schmiedl, and P. Wißmann *"The Effect of Surface Roughness on the Resistivity Increase of Thin Metal Films"* Appl. Phys. A 42, pp.87-90 1987

[60] H. Marom, M. Ritterband, M. Eizenberg *"The contribution of grain boundary scattering versus surface scattering to the resistivity of thin polycrystalline films"*, Thin Solid Films 510 pp. 62 – 67, 2006

[61] B-J. Lee, D-C. Lee, C-S. Kim, *"Electrical properties of sputtered Ni-Cr-Al-Cu thin film resistors with Ni and Cr contents"*, Journal of the Korean Physical Society, vol.40, n°2, pp. 339-343, 2002

[62] H. Marom, M. Eizenberg, *"In-Situ Characterization of Interfaces - Induced Resistivity in Nanometric Dimensions"*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 914, 2006

[63] S. Vinayak et al., *"Microstructure and electrical characteristics of NiCr thin films"*, Thin Solid Films vol.515, pp. 7109-7116, 2007

[64] R. S. Nowicki, J. E. Turlo, *"Properties of DC magnetron sputtered Ni-Cr alloy thin films"*, Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, vol.3582, pp. 932-936, 1998

[65] I. H. Kasi et al., *"Characterization of sputtered nichrome (Ni-Cr 80/20 wt. %) films for strain gauge applications"*, Thin Solid Films, 2006

[66] G. Bachmann, W. Berthold, H. Oechsner, *"Work function spectroscopy as a tool for thin film analysis"*, Thin Solid Films, vol.174, n° 1-2, pp. 149-154, 1989

[67] A. R. Clarke, C. N. Eberhardt, *"Microscopy techniques for materials science"*, Woodhead Publishing Limited, 2002

[68] C. Frétigny, J.C Rivoal, *"Microscopie à force atomique"*, Techniques de l'ingénieur, Réf. R1394, 2005

[69] S. Hofmann, *"Correlation between electrical properties and AES concentration-depth profiles of NiCr thin films"*, Thin Solid Films vol.39, pp. 219-225, 1976

[70] Y. Saito et al., *"Lifetime of heat-resistive films prepared by Sputtering"*, Thin Solid Films vol.69, pp. 33-37, 1980

[71] A. Andziulis et al., *"High Stability nano-multilayer resistive films"*, Surface and Coatings Technology 200, pp. 6212-6217, 2006

[72] H.-D. Liu et al. *"Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (<40 nm) Cu films"*, Thin Solid Films vol. 384, pp. 151-156, 2001

[73] E. Schippel, *"Ternary alloy films of Ni-Cr-Al for thin film resistors"*, Thin Solid Films, vol.146, n°2, pp. 133-138, 1987

[74] P. Blanchard *"Alliages de nickel résistant à la corrosion humide"* Techniques de l'ingénieur, Réf. M 500, 2005

[75] W. Brückner, W. Pitschke, J. Thomas, *"Stress, resistance and phase transitions in NiCr (60 wt. %) thin films"*, Journal of Applied Physics, vol. 87, n°5, 2000

[76] F. J. M. Haussonne, *« Céramiques pour composants électroniques »* Techniques de l'ingénieur, Réf. E 1820, 1996

[77] P. Boch *"Matériaux et processus céramiques"*, Hermès Science Publications, 2001

[78] Y.M. Chiang, D. Birnie III, W.D. Kingery, Physical Ceramics, chap. 5, pp. 351-466, 1997

[79] Y. Kwon et al., *"Structural and surface properties of Ni-Cr thin films prepared by DC magnetron sputtering under variation of annealing conditions"*, Microelectronic Engineering, vol.82, pp. 314-320, 2005

[80] K. Suzuki, T. Aoki, K. Yokoi, *"A new universal calibration method for four –terminal-pair admittance standards"*, CPEM-90 Conf. Digest, pp. 18, 1990

[81] L. Callegaro, F. Durbiano, *"Four terminal-pair impedances and scattering parameters"*, Meas. Sci. technol., Vol. 14, pp. 523, 2003

[82] T. Yonekura, T. Wakasugi, *"Frequency characteristics of for four terminal-pair-air-dielectric capacitors"*, Proc. Nat. Conf. Std Labs Workshop ans Symp., pp. 469, 1990

[83] R.D. Cutkosky, *"Four-terminal-pair networks as precision admittance and impedance standards"*, Electron.Ccommun., Vol. 70, pp. 19-22, 1964

[84] A. Morilhat, F. Lapostolle, A. Billard, A. Bounouh, *« Synthesis by magnetron sputtering of ultra thin resistive layers on cylindrical ceramic sticks for the development of calculable AC resistance standards »*, ITFPC07, Nancy, 2007

[85] A. Bounouh, A. Satrapinski, F. Ziadé, A. Morilhat and D. Leprat, *"Direct comparisons of AC resistance standards of various technology design"*, CPEM (Conference on Precision Electromagnetic Measurements) 2008, Boulder, USA, 8-13 Juin 2008

[86] A. Morilhat, A. Bounouh, F. Lapostolle, A. Billard, F. Ziadé, and D. Leprat, *"Stabilization study of resistive thin films for AC resistance standards"*, CPEM 2008, Boulder, USA, 8-13 Juin 2008

[87] F. Ziadé, A. Morilhat, A. Bounouh, C. Serrano, M. Bourghes, *"Impedance measurement traceability in the LF-RF gap"*, Congrès International de Métrologie, Paris, 22-25 Juin 2009

[88] A. Morilhat, F. Lapostolle, A. Billard, A. Bounouh, *"Calculable AC resistance standards"*, CIP2009 - 17th International Colloquium on Plasma Processes, 2009