



HAL
open science

**ETUDE THERMODYNAMIQUE ET
EXPERIMENTALE DU DEPÔT ALD (ATOMIC
LAYER DEPOSITION) DE TaN ET DE SON
PRECURSEUR ORGANOMETALLIQUE PDMAT,
Ta[N(CH₃)₂]₅, UTILISE EN MICROELECTRONIQUE**

Perrine Violet

► **To cite this version:**

Perrine Violet. ETUDE THERMODYNAMIQUE ET EXPERIMENTALE DU DEPÔT ALD (ATOMIC LAYER DEPOSITION) DE TaN ET DE SON PRECURSEUR ORGANOMETALLIQUE PDMAT, Ta[N(CH₃)₂]₅, UTILISE EN MICROELECTRONIQUE. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. NNT: . tel-00354095

HAL Id: tel-00354095

<https://theses.hal.science/tel-00354095>

Submitted on 18 Jan 2009

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.

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble

Spécialité : « Science et Génie des Matériaux »

préparée au laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés
dans le cadre de l'Ecole Doctorale « **Matériaux et Génie des Procédés** »

présentée et soutenue publiquement

par

Perrine VIOLET

le 29 Septembre 2008

**ETUDE THERMODYNAMIQUE ET EXPERIMENTALE DU DEPÔT ALD
(ATOMIC LAYER DEPOSITION) DE TaN ET DE SON PRECURSEUR ORGANOMETALLIQUE
PDMAT, Ta[N(CH₃)₂]₅, UTILISE EN MICROELECTRONIQUE**

Directeur de thèse :
Elisabeth BLANQUET

JURY

M. Pascal DOPPELT	Président
M. Jacques ROGEZ	Rapporteur
M. Francis MAURY	Rapporteur
Mme. Elisabeth BLANQUET	Directeur de thèse
Mme. Ioana NUTA	Examineur
M. ChristianCHATILLON	Examineur
M. Alexis FARCY	Invité

Table des matières

Chapitre I : Rappels bibliographiques sur les dépôts de films de TaN et le précurseur organométallique PDMAT.....

1 Dépôts et propriétés des films de nitrure de tantale utilisés comme barrière à la diffusion du cuivre dans les interconnexions en microélectronique.....	11
1.1 Les interconnexions en microélectronique.....	11
1.1.1 Constitution d'un circuit intégré.....	11
1.1.2 Avantages et contraintes liés à l'utilisation du cuivre.....	12
1.1.3 Critères requis pour les barrières de diffusion.....	12
1.1.4 Les différentes techniques d'élaboration en couches minces.....	13
1.2 Les différents composés Ta_xN_y et procédés d'élaboration des films de nitrure de tantale.....	20
1.2.1 Les différents composés Ta_xN_y	20
1.2.2 Les films de Ta_xN_y déposés par PVD.....	23
1.2.3 Les dépôts par CVD de Ta_xN_y	23
1.2.4 Les dépôts de Ta_xN_y par ALD.....	28
1.2.5 Propriétés des barrières de diffusion des films de Ta_xN_y	32
2 Propriétés de l'organométallique utilisé.....	35
2.1 Structure du PDMAT.....	36
2.1.1 Structure solide du PDMAT.....	36
2.1.2 Structure de la molécule gazeuse PDMAT.....	37
2.1.3 Réactivité chimique.....	38
2.1.4 Fréquences de vibration du PDMAT sous forme gazeuse.....	39
2.2 Synthèse du PDMAT.....	45
2.3 Mesure de propriétés thermodynamiques.....	46
2.3.1 Calorimétrie.....	46
2.3.2 ATG/ATD et décomposition thermique.....	48
2.3.3 Pressions de vapeur.....	50
2.3.4 Composition de la phase vapeur du PDMAT.....	53

Chapitre 2 : Etude théorique des propriétés thermodynamiques du PDMAT

3 Rappels sur la méthode des calculs ab-initio.....	55
--	-----------

4 Etude du PDMAT gazeux par calcul ab-initio.....	57
4.1 Etude de la structure moléculaire gazeuse à 0 Kelvin et coordonnées cartésiennes des atomes.....	57
4.2 Résultats de la relaxation à partir des deux modèles de structure	60
4.3 Enthalpie de formation du PDMAT gazeux.....	63
4.4 Etude de la géométrie relaxée à 0 K.....	65
5 Détermination théorique de la fonction énergie libre du PDMAT gazeux et de ses composés dérivés.....	68
5.1 Les méthodes Benson.....	69
5.2 Les méthodes statistiques	69
5.2.1 Présentation des méthodes.....	69
5.2.2 Application de la méthode au PDMAT et à ses composés.....	72
5.3 Le modèle dimensionnel.....	76
5.4 Résumé des données thermodynamiques	80
 Chapitre 3 : Techniques expérimentales	
6 La spectrométrie de masse sur cellule d'effusion et cellules tandem.....	83
6.1 Principe de la méthode	85
6.2 La cellule d'effusion.....	87
6.3 Conditions de prélèvement du faisceau moléculaire	90
6.4 Description du spectromètre de masse	96
6.4.1 La source d'ions.	97
6.4.2 L'analyseur de masse	98
6.4.3 La détection	100
6.5 Principe de la mesure spectrométrique.....	101
6.6 Le réacteur organométallique.....	103
6.6.1 La cellule d'effusion.....	103
6.6.2 Le système de régulation de température	108
6.7 Détermination de la sensibilité/ calibration de l'expérience	111
6.8 Exploitation des résultats : 2 ^{nde} et 3 ^{ième} loi de la thermodynamique.....	112
6.9 Test du réacteur organométallique avec le mercure et l'Y(tmhd) ₃	114
6.9.1 Test d'étanchéité de la cellule d'effusion.....	114
6.9.2 Rôle de l'obturateur et fond spectral	115

6.9.3 Validation du réacteur organométallique monté en cellule d'effusion simple : pression de vapeur du mercure	116
6.9.4 Exemple d'étude d'un organométallique bien connu dans la littérature .	119
6.10 Le réacteur organométallique monté en cellules tandem	123
6.10.1 Description des cellules tandem	123
6.10.2 Calculs théoriques de la pression de vapeur dans le craqueur.....	125
6.10.3 Validation du réacteur monté en cellules tandem.....	129

7 Le procédé de dépôt par couche atomique ou ALD (Atomic Layer Deposition)

132

7.1 Les réacteurs à murs chauds et à murs froids	132
7.2 Description du réacteur ALD utilisé	133
7.2.1 Les différents moyens d'injection des précurseurs	134
7.2.2 Le four	135
7.2.3 La vanne virtuelle	136

Chapitre 4 : Résultats expérimentaux

8 Spectrométrie de masse avec cellule d'effusion

8.1 Rappel sur la méthode d'identification des molécules de la phase gazeuse à partir des ions détectés	141
8.2 Préparation des expériences spectrométriques : liste des ions à observer.....	142
8.3 Vaporisation du PDMAT	143
8.3.1 Gamme de température étudiée	143
8.3.2 Analyse de la composition de vapeur saturante du PDMAT Ions observés et analyse des processus d'ionisation	144
8.4 Décomposition thermique du PDMAT	150
8.4.1 Influence du phénomène de craquage sur l'identification des molécules de la phase gazeuse à partir des ions détectés.....	150
8.4.2 Analyse de la composition de la phase vapeur du PDMAT lors du craquage thermique	151
8.5 Thermodynamique du comportement du PDMAT.....	158
8.5.1 Détermination de l'enthalpie de sublimation du PDMAT	158
8.5.2 Thermodynamique du craquage du PDMAT	159
8.5.3 Comparaison des résultats spectrométriques avec les simulations thermodynamiques	164

9	Elaboration ALD et caractérisation de films minces	166
9.1	Influence des écoulements dans le réacteur.....	167
9.2	Dépôt avec le précurseur de tantale seul	169
9.2.1	Conditions de dépôt.....	169
9.2.2	Morphologie et composition chimique des films minces déposés	169
9.2.3	Densité et précision de la mesure d'épaisseur.....	175
9.2.4	Influence des paramètres de dépôt sur la vitesse de croissance	176
9.2.5	Etude de la cristallinité	178
9.3	Dépôt avec le PDMAT et NH ₃	179
9.3.1	Influence des paramètres de dépôt sur la vitesse de croissance	179
9.3.2	Morphologie et composition chimique des films minces.....	183

Remerciements

Je tiens à remercier humblement tous ceux et toutes celles qui de près ou de loin, m'ont permis de mener à bien cette étude. Je suis intimement persuadée qu'ils se reconnaîtront sans qu'il soit nécessaire de se livrer au traditionnel exercice de style que sont « les remerciements » ...

Introduction

De nos jours, les circuits intégrés sont omniprésents aussi bien dans le domaine des télécommunications que dans l'électroménager. Ces puces électroniques sont composées de transistors reliés par des lignes de cuivre, appelées les interconnexions.

Depuis l'invention du premier circuit intégré dans les années 1960, le monde de la microélectronique a observé une incessante miniaturisation des composants, confrontant les scientifiques à résoudre des nœuds technologiques, comme le passage de la technologie utilisant de l'aluminium à celle du cuivre. En effet, cet essor suivait jusqu'à présent une loi empirique : « la loi de Moore », stipulant que la densité de transistors par circuit de même taille devait doubler tous les 18 mois (Figure 1). Ainsi, en 30 ans, le nombre de transistors dans un circuit de type mémoire est passé de quelques milliers (1970) à plus de un milliard de nos jours. Cette loi met en évidence l'évolution très rapide des technologies en microélectronique mais ne doit pas être prise comme une loi en tant que telle puisque la taille du circuit fluctue aussi chaque année.

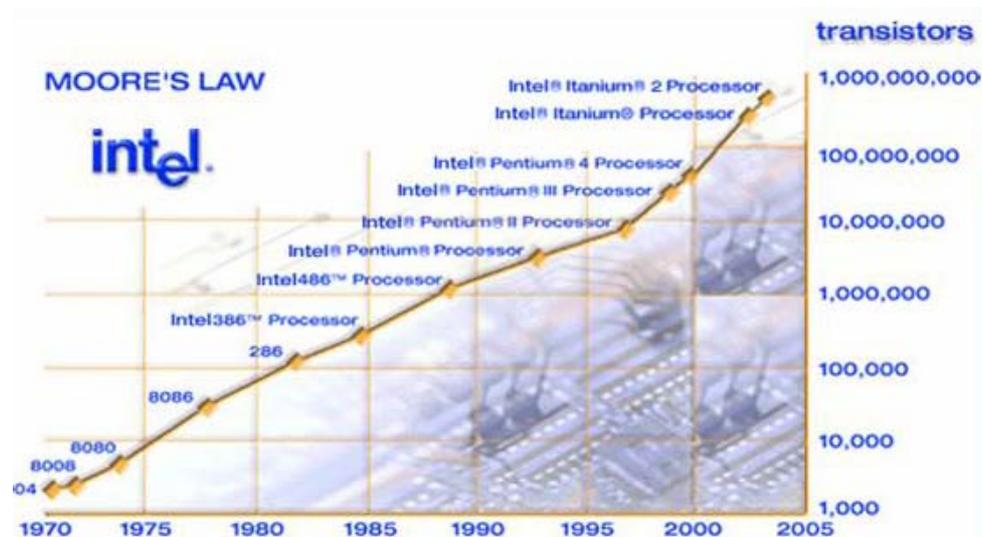


Figure 1 : Représentation de la loi de Moore empirique, suivie pour l'instant par l'industrie de la microélectronique.

Cependant, cette loi est depuis quelques années mise à mal essentiellement à cause de problèmes liés aux matériaux et aux procédés de mise en oeuvre. En effet, plusieurs obstacles ralentissent la réduction des tailles au-delà des technologies supérieures à 45 nm. En particulier, l'intégration du cuivre dans les interconnexions présente de nombreux challenges dans ces futures technologies. L'un des inconvénients majeurs du cuivre est sa diffusion

rapide dans le silicium et sa mobilité dans SiO_2 . Actuellement, des composés Ta_xN_y sont déposés en tant que barrière de diffusion entre le cuivre et les oxydes environnants par des procédés de pulvérisation, type PVD (Physical Vapor Deposition). Ce procédé fonctionne jusqu'aux technologies 45 nm mais pose des problèmes de conformité (homogénéité d'épaisseur de couche) pour les technologies plus fines. Un changement de procédé est donc nécessaire pour répondre au critère de conformité. Les procédés de dépôt par voie chimique type CVD (Chemical Vapor Deposition) permettent de résoudre les problèmes de conformités. Cependant, il impose généralement des températures de dépôt trop élevées, typiquement supérieures à 250 °C, qui entraînent de graves dégradations des nouveaux matériaux diélectriques possédant une très faible permittivité à base de polymères. Un nouveau type de procédé, fonctionnant à basses températures, autour de 250°C, nommé ALD pour Atomic Layer Deposition, est un procédé dérivé de la CVD et devient incontournable pour répondre aux critères en termes de conformité, de contrôle de l'épaisseur et de faible température de dépôt.

Jusqu'à aujourd'hui, les travaux sur les procédés ALD ont essentiellement porté sur les dépôts d'oxydes et plus particulièrement sur les dépôts de matériaux diélectriques à haute permittivité. En ce qui concerne les matériaux pour des applications comme barrière de diffusion, comme le nitrure de tantale, la littérature n'est guère abondante. Il apparaît de l'étude de la littérature que l'emploi des précurseurs halogénés n'est guère souhaitable à cause de l'incorporation inévitable d'impuretés de chlore dans les dépôts. L'utilisation des précurseurs organométalliques à base de tantale pour le dépôt de TaN permet d'éviter ce problème.

Beaucoup de composés organométalliques possèdent une volatilité relativement forte à basses températures. Les propriétés souhaitées dans les procédés ALD pour les précurseurs organométalliques sont :

- la stabilité thermique à la température de vaporisation, dans les sources de précurseurs et dans les lignes d'introduction,
- une capacité suffisante de se décomposer thermiquement pour former les éléments constitutifs de la fabrication des films à des températures de dépôts modérés.

Les propriétés de vaporisation et de décomposition thermique de tels précurseurs doivent être connues pour établir des conditions optimales de dépôt car ces propriétés ont un impact significatif sur la reproductibilité et la qualité des films.

Dans le cadre d'une collaboration avec STMicronics Crolles, l'objectif de ce travail a été d'essayer de comprendre la croissance des films de nitrure de tantale par ALD à partir du précurseur organométallique PDMAT, pour penta diméthylamine de tantale (+V), $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ et de l'ammoniac. Comprendre les procédés de dépôts nécessite la connaissance des espèces gazeuses qui sont transportées à travers les lignes et aussi celles qui atteignent le substrat. La nature des espèces gazeuses doit donc être connue sur une large gamme de température. En conséquence, nous avons choisi d'étudier le comportement de ce précurseur en phase gazeuse en fonction de la température par spectrométrie de masse avec l'idée de pouvoir proposer ensuite des schémas de réaction se produisant lors du dépôt de TaN dans un réacteur ALD. Ces études visent également à déterminer les propriétés structurales et thermodynamiques des molécules identifiées. Ces données seront utilisées dans les différentes approches de modélisations – thermodynamiques, cinétiques, transferts simultanés – des procédés de croissance à partir d'une phase gazeuse.

Le premier chapitre de ce manuscrit s'attachera à présenter quelques rappels bibliographiques sur les dépôts de films de TaN et sur les propriétés de l'organométallique sélectionné à savoir le PDMAT. Il sera l'occasion de positionner notre problème vis-à-vis des travaux indépendants existant dans la littérature. Le second chapitre présente une étude théorique sur les propriétés thermodynamiques du PDMAT. Ensuite, dans un troisième chapitre, nous décrivons les techniques expérimentales utilisées. En particulier, nous expliquerons la conception et la validation du réacteur, spécifique à l'étude par spectrométrie de masse des molécules organométalliques très réactives au contact de l'air. Enfin nous donnerons dans le dernier chapitre les résultats expérimentaux, obtenus sur l'étude de la vaporisation du PDMAT par spectrométrie de masse ainsi que des premiers résultats de dépôts ALD à partir de PDMAT et NH_3 réalisés sur un réacteur ALD prototype en cours d'optimisation.

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques sur les dépôts de films de TaN et le précurseur organométallique PDMAT

1 Dépôts et propriétés des films de nitrure de tantale utilisés comme barrière à la diffusion du cuivre dans les interconnexions en microélectronique

1.1 Les interconnexions en microélectronique

1.1.1 Constitution d'un circuit intégré

La majorité des circuits intégrés est fabriquée à partir d'un substrat monocristallin de silicium, sur lequel sont déposées différentes structures, ayant des propriétés électroniques spécifiques, reliées entre elles par des lignes d'interconnexions conductrices selon un schéma électronique défini. Ces lignes, empilées les unes sur les autres constituant ainsi des niveaux, sont isolées entre elles par un diélectrique. Or la réduction drastique des dimensions des composants, comme le transistor MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur), s'accompagne d'une densité d'intégration de ces composants de plus en plus grande. Ceci conduit à l'utilisation de plusieurs niveaux d'interconnexions et en conséquence de longueurs d'interconnexions de plus en plus importantes (Tableau 1).

Tableau 1 : Préviation des exigences technologiques en microélectronique [ITRS2007].

Année	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Nombre de niveaux d'interconnexion	11	12	12	12	12	12
Longueur des interconnexions (m/cm ²)	1439	1712	2000	2222	2500	2857
Epaisseur de la barrière de diffusion (nm)	5	4.3	3.7	3.3	2.9	2.6

La métallisation se retrouve aux différents niveaux d'intégration d'un circuit intégré (Figure 2) :

- Le niveau « métal 1 » prend directement contact sur les zones source, drain et grille des composants et permet les interconnexions locales. Ces interconnexions relient ainsi les transistors entre eux et permettent de réaliser les fonctions logiques désirées.
- Les autres niveaux établissent des liaisons avec les lignes supérieures par des trous de contact (vias) et servent ainsi d'interconnexions à longue distance, de la puce avec l'extérieur par exemple.

L'évolution de l'architecture des circuits intégrés, et des matériaux qui les constituent, est rassemblée et réactualisée chaque année dans la « feuille de route » ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) [ITRS2007].

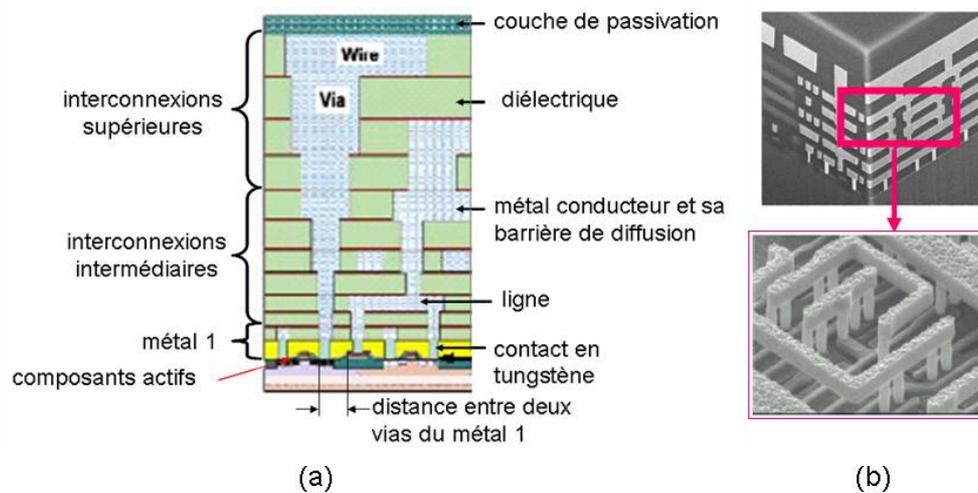


Figure 2 : (a) Section d'un circuit intégré (vue des niveaux hiérarchiques) [ITRS2007] et (b) photographies MEB des niveaux d'interconnexions d'un circuit intégré, réalisées par STMicroelectronics.

1.1.2 Avantages et contraintes liés à l'utilisation du cuivre

Au moins jusqu'en 2019 [ITRS2007], le cuivre, introduit en 1998, sera employé comme matériau d'interconnexion. Toutefois, son utilisation reste conditionnée à l'introduction de générations successives d'un matériau barrière efficace, bloquant sa diffusion dans les matériaux environnants. En effet, la diffusion du cuivre, rapide dans les matériaux diélectriques, entraîne des effets catastrophiques sur les caractéristiques électroniques des composants. Sans la barrière, Cu et Si forment un siliciure, généralement Cu_3Si , à une température de 200-240 °C [Rossnagel2003]. Le but de la barrière est de retarder cette diffusion à de plus hautes températures lors des étapes ultérieures de fabrication du circuit intégré.

1.1.3 Critères requis pour les barrières de diffusion

Les barrières de diffusion doivent respecter des critères sévères. La diffusion du métal et du silicium à travers la barrière doit être empêchée efficacement jusqu'à des températures élevées, de l'ordre de au moins de 500 °C. La barrière ne doit pas réagir avec le métal et le diélectrique. L'adhésion avec les matériaux adjacents doit être bonne. Comme la diffusion s'effectue principalement le long des joints de grains, les films avec une microstructure amorphe ou nanocristalline sont à privilégier.

Dans le cas de barrières de diffusion de 4 nm d'épaisseur, ces barrières doivent également présenter une résistivité raisonnable, inférieure à 1000 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, afin de préserver l'avantage de la faible résistivité du cuivre [Cho1999, Tsai1995(1)]. Il est même préconisé des critères de résistivité plus stricts, c'est-à-dire une résistivité inférieure à 500 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [Lehn2004]. Cependant ce critère sur la résistivité de la barrière n'est pas exigé dès lors que l'épaisseur de la barrière est de 1 nm. La température de dépôt des couches barrières ne doit pas excéder 250 °C afin de ne pas endommager les matériaux diélectriques existants, constitués de matériaux polymères thermiquement très sensibles [Chen1999, Jppo2000].

Des films possédant une densité assez élevée, de l'ordre de 8 g/cm³ sont préférée pour les couches barrières de diffusion afin d'empêcher la diffusion. La contamination au chlore ou au brome pose des problèmes en termes de propriétés de fiabilité [Kim2005]. En effet, les impuretés halogénées peuvent provoquer la corrosion des lignes de cuivre. Actuellement, le matériau retenu en microélectronique pour les applications de barrières de diffusion au cuivre est le nitrure de tantale. Pour améliorer l'adhésion entre le cuivre et ce matériau, une couche supplémentaire d'accroche de Ta est déposée sur le nitrure de tantale.

Par définition, en microélectronique, la conformité d'un dépôt est définie comme le rapport de l'épaisseur la plus faible sur le point latéral à l'épaisseur la plus élevée (en règle générale il s'agit du point en haut de la marche (valeur idéale =1)). La réduction drastique des dimensions, alliée à un nombre toujours croissant d'empilements des interconnexions impose que les couches barrières présentent une excellente conformité à la structure de la surface de leur substrat, notamment au niveau des vias. La réalisation de telles structures et notamment celle de la couche barrière nécessite des techniques d'élaboration particulières en couches minces, voire ultra-minces (1 nm d'épaisseur).

1.1.4 Les différentes techniques d'élaboration en couches minces

Deux grandes familles de dépôt en couches minces existent :

- les dépôts physiques, nommés PVD (Physical Vapor Deposition) comme l'évaporation sous vide, la pulvérisation cathodique... Les procédés PVD sont couramment utilisés pour déposer des barrières de diffusion dans les technologies d'interconnexion.
- les dépôts chimiques à partir d'une phase vapeur, appelés CVD (Chemical Vapor Deposition). De nombreuses variantes existent : citons la LPCVD (CVD à basse pression), l'OMCVD (CVD à partir de précurseurs organométalliques), l'ALD (Atomic Layer Deposition) etc...

Principe du dépôt basé sur un processus physique : le procédé PVD

Les techniques physiques de dépôt mettent en œuvre l'évaporation ou la pulvérisation d'une cible métallique solide, associée éventuellement à des dispositifs destinés à augmenter la réactivité de la phase gazeuse engendrée. Dans la majorité des cas, le dépôt de nitrures s'effectue dans une atmosphère réactive constituée d'un plasma Ar/N₂ avec une pression partielle d'azote suffisamment importante pour obtenir la formation des nitrures [Anderbouhr1999]. Ces techniques sont très largement utilisées dans l'industrie microélectronique du fait d'un coût plus faible mais présentent les limites des méthodes directionnelles (Figure 3).

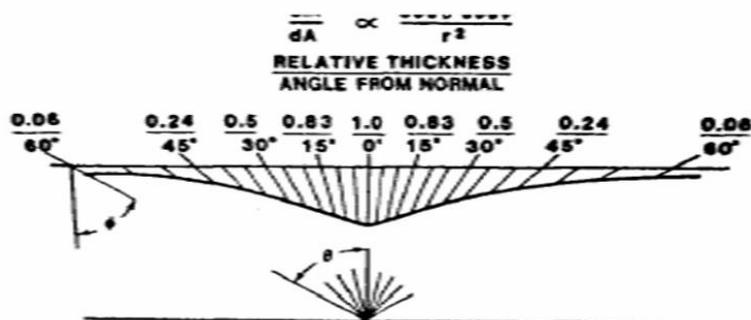


Figure 3 : Schéma de principe d'un procédé PVD classique. L'inhomogénéité en épaisseur est ici soulignée dans le cas où une seule source est utilisée.

Principe de la technique CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur est une technique qui consiste à faire réagir un mélange gazeux, contenant tout ou une partie des éléments constitutifs du matériau à déposer sur la surface chauffée du substrat à revêtir. Le principe de base de la CVD est de fournir l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction chimique entre les différents précurseurs gazeux conduisant à la formation du revêtement. Cette énergie peut être délivrée soit de manière thermique (système le plus classique), soit par une assistance de type plasma (PACVD) ou par faisceau laser (LACVD). La croissance des films en CVD est régie par deux phénomènes physico-chimiques (Figure 4) :

- les phénomènes de transport de matière en phase gazeuse : convections libre et forcée des précurseurs gazeux, diffusion des espèces gazeuses vers le substrat, évacuation des produits volatils de la réaction.
- les processus réactionnels en phase homogène (réaction des espèces en phase gazeuse) et hétérogène (adsorption des réactifs à la surface du substrat, réactions chimiques hétérogènes catalysées par la surface chaude du substrat, germination, croissance du film et désorption).

La technique CVD est donc basée sur le transport des précurseurs gazeux, dilués dans un gaz porteur, vers une zone chaude, entraînant leur décomposition thermique en atomes et ou intermédiaires moléculaires, qui vont, après adsorption être diffusés sur le substrat et induire la croissance du film [Anderbouhr1999].

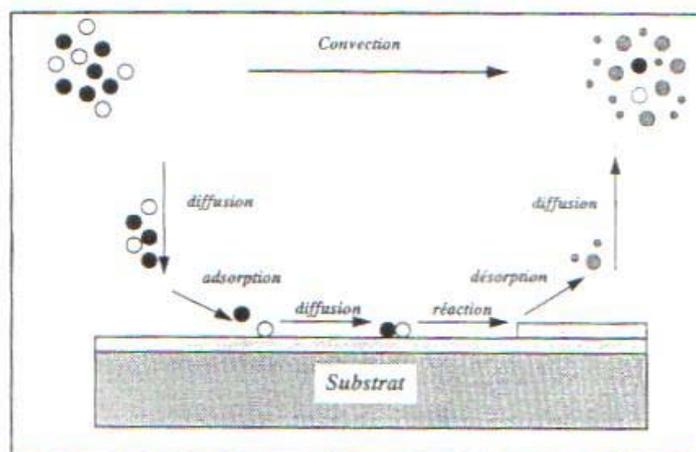


Figure 4 : Schéma de principe d'un procédé CVD classique.

Principe de la réaction d'un gaz avec une surface

Une surface possède des sites d'adsorption (chimisorption) énergétiquement forts – plusieurs types de sites de différentes énergies peuvent coexister – et d'autres plus faibles (physisorption). En refroidissant toute molécule ou atome gazeux « se colle » à la surface et finit par remplir tous les sites atomiques du cristal (principe de la méthode BET - ces initiales reprennent le nom des inventeurs de cette méthode : BRUNAUER, EMMETT et TELLER - pour dénombrer tous les sites de surface). Quand la température augmente, la monocouche physisorbée (après départ des autres couches moins stables) perd des atomes (ou molécules) et il reste en dernier les atomes (ou groupes) chimisorbés sur des sites plus énergétiques (atomes, impuretés de surface, marches, angles de marche, trous, dislocations, etc.). Désorber ces sites peut s'effectuer par augmentation de température et dans certains cas, il arrive que l'atome adsorbé s'en aille avec un atome de substrat (cas de O, O₂ sur graphite qui donne CO et CO₂ comme produits de désorption) jusqu'à 1000 °C et plus (exemple dans l'étape 2 de la Figure 6).

Un gaz au contact d'une surface passe toujours par une première étape d'adsorption (chimisorption) et d'absorption (physisorption). L'absorption sur un site quelconque est peu énergétique avec $\Delta H_{\text{ads}} = 20\text{-}80$ kJ/mol. C'est le cas d'une surface parfaite par exemple. Une adsorption sur un site énergétique de l'ordre de 300-400 kJ/mol peut s'accompagner d'une

cassure de la molécule si elle est trop fragile (faible énergie de liaison) ou encombrante (gène stérique élevée). Un gaz sur une surface possède aussi une mobilité par diffusion des sites les moins énergétiques vers les plus énergétiques.

Principe du procédé ALD

Le procédé ALD, développé dans le début des années 70, est une technique particulière du dépôt en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition). Dans les procédés CVD les précurseurs gazeux des éléments à déposer sont mélangés, transportés ensemble et de façon constante pendant le dépôt d'une couche mince. Au contraire dans les procédés ALD, ils sont introduits chacun à leur tour pendant le temps t_1 ou t_3 au contact de la surface du substrat. Entre chaque pulse, soit les temps t_2 et t_4 le réacteur est purgé avec un gaz inerte. La croissance est assurée par la succession de pulses de chaque constituant t_1 , t_2 , t_3 et t_4 constituant un cycle (Figure 5).

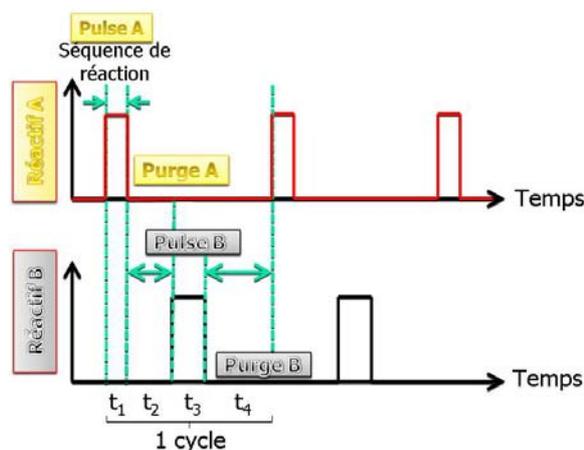


Figure 5 : Introduction séquentielle des précurseurs A et B, définition des 4 temps t_1 , t_2 , t_3 et t_4 constituant un cycle [Suntola1994].

Dans le cas d'une croissance ALD d'un composé binaire AB, typiquement deux précurseurs sont utilisés. Un cycle de dépôt consiste alors à effectuer deux réactions de surface séquentielles réalisées jusqu'à leur saturation, et présente ainsi quatre étapes (Figure 6) :

- Injection du premier précurseur gazeux $AX_n(g)$ sur la surface du substrat avec la formation d'une couche monocouche constituée d'espèces adsorbées (chimisorbées) et d'autres adsorbées (physisorbées) : temps t_1 .
- Purge du réacteur par un gaz inerte (typiquement Ar ou N_2) pour éliminer toutes les espèces qui n'ont pas réagi, qui sont physisorbées ainsi que les sous produits éventuels de réaction de chimisorption (temps t_2).

- Injection du second précurseur gazeux $BY_n(g)$ sur la surface, réaction avec $AX_n(ads)$ et la formation d'une couche $AB(ads)$ et d'autres espèces adsorbées éventuellement (temps t_3).
- Purge du réacteur (temps t_4).

L'utilisation d'une étape de purge par un gaz inerte assure l'élimination complète des sous produits de réaction d'adsorption avant l'injection du prochain précurseur. Cette approche évite les réactions incontrôlées en phase gazeuse, « vidange » le réservoir de molécules physisorbées en nettoyant les sites de surface peu énergétiques et assure la reproductibilité de l'adsorption de chacun des précurseurs [Straten2004]. L'ensemble du processus sera ainsi contrôlé par les sites « actifs » qui peuvent être alors soit des sites à énergie suffisante, soit ceux occupés par le précurseur précédent et dont l'énergie est suffisante par rapport au « potentiel » des molécules du gaz introduit.

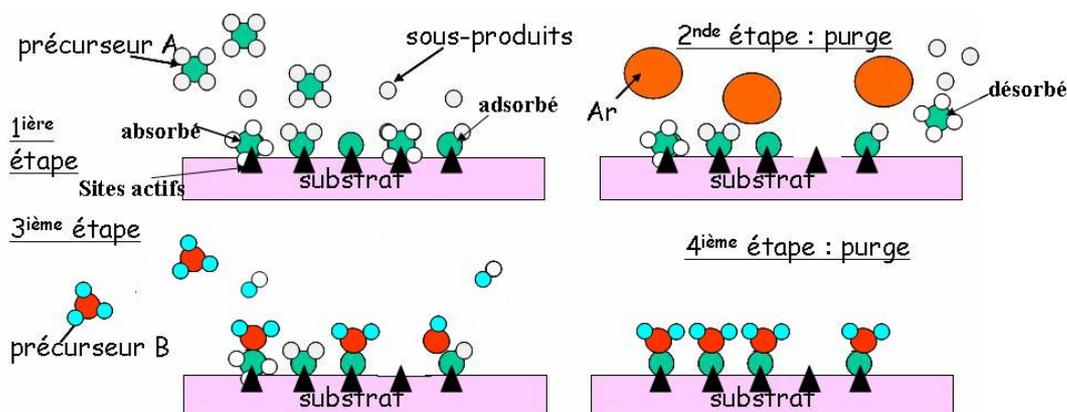


Figure 6 : Mécanisme de base d'un procédé ALD de dépôt d'un composé binaire AB.

Le cycle, réalisé généralement en moins de 1 min sous 1 mbar de pression totale dans le réacteur, est répété autant de fois que nécessaire pour produire l'épaisseur désirée de la couche. La condition de saturation de la surface, avec l'injection alternée des précurseurs constituent donc les caractéristiques majeures du procédé ALD. Ainsi les caractéristiques énergétiques d'une surface en incluant ses défauts puis les atomes adsorbés et celles des différents précurseurs et produits de décomposition partielle ou totale vont définir une « fenêtre » température/ pression /vitesse de réaction où les réactions sont autolimitées du fait des mécanismes de saturation. Il faut noter que cette fenêtre peut ne pas exister suivant les caractéristiques des surfaces et des précurseurs choisis. Lorsqu'il est difficile de localiser la fenêtre ALD, il est nécessaire d'analyser ces caractéristiques énergétiques.

Les techniques PVD, essentiellement les pulvérisations ioniques et collimatées, ont été utilisées avec succès pour déposer des interconnexions en cuivre pour des tailles caractéristiques au dessus de 70 nm [Straten2004]. Pour des tailles inférieures, la conformité et le contrôle de l'épaisseur ne sont plus assez satisfaisants par PVD.

Les méthodes de CVD peuvent offrir d'autres alternatives, car elles présentent plusieurs points forts par rapport à la PVD :

- une meilleure conformité des films due à la participation active de la surface du substrat dans le procédé de dépôt,
- un meilleur contrôle de la composition,
- les dépôts peuvent être sélectifs dans certaines conditions,
- les recuits ne sont pas toujours nécessaires,
- la capacité de traitement importante qui permet de baisser les coûts de production.

Ainsi, les techniques CVD sont plus adaptées que les procédés PVD pour déposer des couches minces exigeant une excellente conformité, en raison du recouvrement peu uniforme que le procédé PVD provoque au niveau des trous de contact (Figure 7).

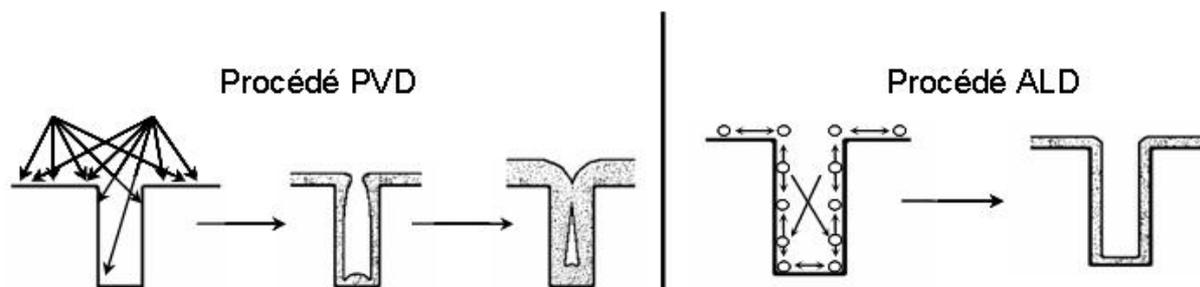


Figure 7 : Différence de conformité de dépôt entre les méthodes par voie physique (PVD) et par voie chimique (CVD ou ALD).

Le Tableau 2 rassemble les principales caractéristiques, avantages et inconvénients, des procédés CVD et ALD. La saturation des réactions de surface et les étapes de purge permettent une croissance autolimitée. Ceci offre de nombreux avantages, comme la formation de films minces d'excellentes conformités et uniformité sur une large plage de dépôt avec un contrôle précis et facile de l'épaisseur en calculant simplement le nombre de cycles de croissance. La faible température de dépôt, généralement utilisée, constitue également un autre avantage par rapport aux procédés CVD classiques.

La très bonne uniformité des épaisseurs (excellente conformité), l'élimination des dépôts incontrôlés et des réactions parasites en phase gazeuse sont les avantages de l'ALD par rapport à la CVD.

Tableau 2 : Différences des caractéristiques des procédés CVD et ALD.

CVD	ALD
Les précurseurs réagissent en même temps sur le substrat	Les précurseurs réagissent séparément sur le substrat (élimination des réactions en phase gazeuse)
Précurseurs moins réactifs préférés	Précurseurs hautement réactifs préférés
L'uniformité exige l'uniformité du flux du réactant et le contrôle de la température	Uniformité assurée par le mécanisme de saturation (croissance auto limitée)
Épaisseur contrôlée par le temps	Épaisseur contrôlée par le nombre de cycles de réaction
Vitesse de croissance contrôlée	Vitesse de croissance faible. Ex : 2.4 Å/cycle

Le défaut le plus important de l'ALD, à savoir la faible vitesse de dépôt, est de moins en moins critique, puisque l'épaisseur requise pour les films barrières ne fait que diminuer jusqu'à un ordre de grandeur de quelques nanomètres [ITRS2007].

Quelques courbes typiques des procédés ALD

La première courbe typique des procédés ALD est celle représentant la fenêtre ALD : c'est-à-dire la courbe donnant la vitesse de croissance par cycle en fonction de la température (Figure 8). À basse température la ligne L1 montre la diminution de la croissance avec l'augmentation de la température due à la condensation d'un réactif et L2 au contraire l'augmentation de la vitesse de croissance avec la température, la vitesse est alors dite de type Arrhenius

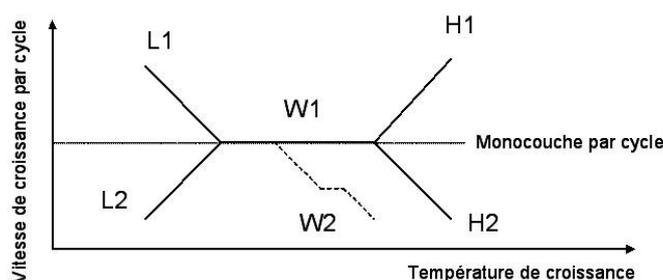


Figure 8 : Effet de la température et détermination des régimes de croissance [Suntola1994].

A haute température, la ligne H1 montre l'augmentation de la vitesse de croissance avec la température, qui est relative à la formation de composés non volatils dans la chambre de réaction-décomposition du précurseur. Pour la ligne H2, la vitesse diminue lorsque la température augmente. Ceci est dû à la désorption des intermédiaires réactionnels nécessaires à la formation de la monocouche ou sublimation de la couche déposée.

Aux températures intermédiaires, la ligne W1 représente la fenêtre ALD, c'est-à-dire le domaine de température où la vitesse de croissance reste constante en fonction de la température. La vitesse de croissance est égale alors à une monocouche par cycle. La croissance s'effectue par saturation complète de la surface. L'épaisseur déposée est homogène sur l'ensemble du substrat. La ligne W2 est également une fenêtre ALD où la vitesse de croissance est inférieure à une monocouche par cycle due à l'encombrement stérique des précurseurs. La fenêtre ALD peut être élargie si la durée des pulses des précurseurs est élargie. De plus la vitesse de croissance peut être supérieure à 1 monocouche par cycle suivant la nature du film et la réactivité des précurseurs entre eux.

Une courbe typique de l'ALD est également la linéarité de la croissance ALD. Ainsi l'épaisseur de la couche mince déposée est proportionnelle au nombre de cycles (Figure 9).

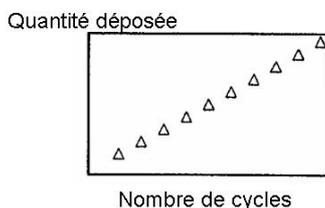


Figure 9 : Linéarité de la croissance ALD : la vitesse de croissance par cycle est constante quelque soit le nombre de cycle. Ainsi l'épaisseur de la couche mince déposée est proportionnelle au nombre de cycles [Puruunen2004].

1.2 Les différents composés Ta_xN_y et procédés d'élaboration des films de nitrure de tantale

1.2.1 Les différents composés Ta_xN_y

Il est étonnant que le diagramme de phase classique de Ta-N disponible dans la littérature ne présente pas les phases riches en azote contenant pour le tantale un degré d'oxydation +5 (Figure 10).

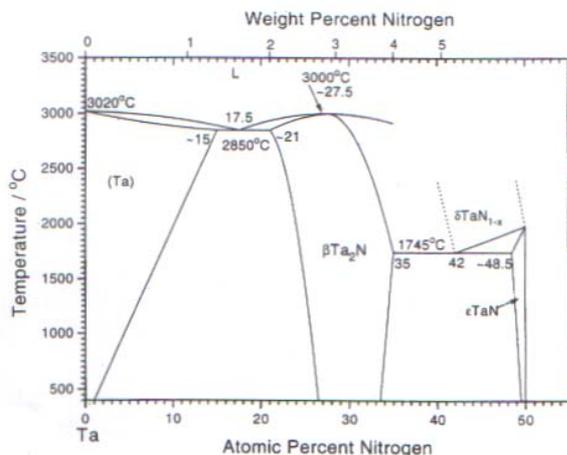


Figure 10 : Diagramme de phase binaire Ta-N [Gatterer75].

Le tantale forme avec l'azote des composés ou alliages de différents degrés d'oxydation de zéro à +V [Tereo1971]. Le Tableau 3 résume les phases condensées Ta_xN_y issues de la base de données ICDD. La conductivité de chaque composé de nitrure de tantale varie et augmente avec la quantité d'azote contenu dans le composé [Rosnagel2003]. Au degré d'oxydation le plus élevé +V, le tantale forme une phase Ta_3N_5 isolante [Fix1993]. Comme une conductivité élevée est exigée pour l'application du nitrure de tantale comme barrière de diffusion dans le cas où son épaisseur est ≥ 4 nm, la phase cubique TaN, qui est la plus conductrice, est donc la mieux adaptée [Rosnagel2003]. Cependant, une des difficultés pour déposer cette phase vient du fait que le dépôt de films de TaN nécessite la réduction du degré d'oxydation (+V) du précurseur de tantale à un degré (+III) qui possède un potentiel d'ionisation très négatif [Lide1996].

Tableau 3 : Structures cristallographiques du système Ta-N et leurs fiches ICDD associées. DO (degré d'oxydation).

Composé	Structure	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	N° fiche ICDD	N/Ta	DO
$TaN_{0.1}$	cubique	#	a=3.369	25-1278	0.1	+ 0.3
Ta_6N	hexagonal	$P\bar{3}1m$	a=5.285, c=4.919	31-1370	0.167	+ 0.5
Ta_4N	orthorombique	#	a=5.16, b=3.11, c=4.94	32-1281	0.25	+ 0.75
$Ta_6N_{2.57}$	hexagonal	$P\bar{3}1m$	a=5.285, c=4.919	31-1370	0.43	+ 1.285
Ta_2N	hexagonal	$P6_3/mmc$	a=3.0445, c=4.9141	26-0985	0.5	+ 1.5
$TaN_{0.8}$	hexagonal	$P6/mmm$	a=2.931, c=2.879	25-1279	0.8	+ 2.4
TaN	cubique	Fm3m	a=4.3399	32-1283	1	+ 3
TaN	hexagonal	$P6/mmm$	a=5.1918, c=2.9081	39-1485	1	+ 3
$TaN_{1.13}$	cubique	Fm3m	a=4.3161	49-1284	1.13	+ 3.39
Ta_5N_6	hexagonal	$P6_3/mcm$	a=5.16, c=10.27	89-5201	1.2	+ 3.6
Ta_4N_5	tétragonal	I4/m	a=6.838, c=4.266	50-1176	1.25	+ 3.75
Ta_3N_5	orthorombique	Cmcm	a=3.893, b=c=10.264	19-1291	1.67	+ 5

Lebacqz et al ont mené une étude par calcul ab-initio afin de clarifier la thermodynamique des composés solides stoechiométriques et non-stoechiométriques Ta_xN_y observés expérimentalement et d'évaluer leur stabilité relative [Lebacqz2006]. Une représentation des enthalpies de formation calculées à 0 K en fonction de la fraction atomique d'azote est donnée dans la Figure 11.

Avec -149.2 kJ/atg et -145 kJ/atg, les phases Ta_5N_6 et Ta_4N_5 présentent les enthalpies de formation les plus élevées en valeur absolue. Bien que l'enthalpie de formation de Ta_3N_5 soit plus faible en valeur absolue que les deux précédentes, ce composé est stable pour les fortes activités en azote. Les différences en valeur absolue sont toutefois relativement faibles. Nos calculs montrent que les composés TaN sous les formes cubique et hexagonale sont deux

phases métastables d'un point de vue de la thermodynamique car ils possèdent une enthalpie de formation élevée. Ces composés sont donc à priori plus difficiles à former.

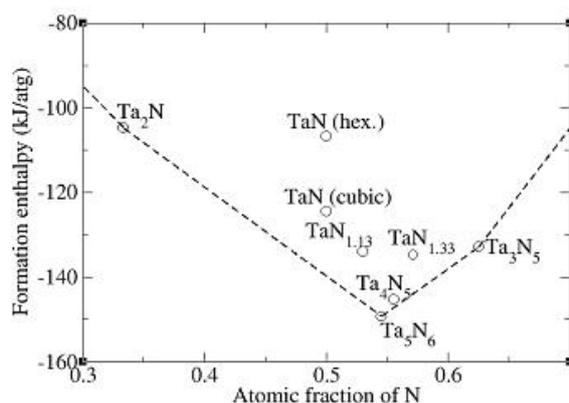


Figure 11 : Enthalpies de formation à 0 K de différents composés Ta_xN_y déterminées par calcul *ab-initio* [Lebacq2006].

En examinant plus attentivement la cristallographie des structures les plus stables (Figure 12), nous avons pu expliquer que le nombre de coordination des atomes d'azote était le facteur déterminant dans la stabilité des phases du système Ta-N. En l'occurrence, pour les deux structures les plus stables correspondant à Ta_5N_6 et Ta_4N_5 , on observe une coordination de 5 autour des atomes d'azote, alors que les structures les moins stables présentent une coordination de 4 (Ta_3N_5) et 6 (cubique) [Lebacq2006].

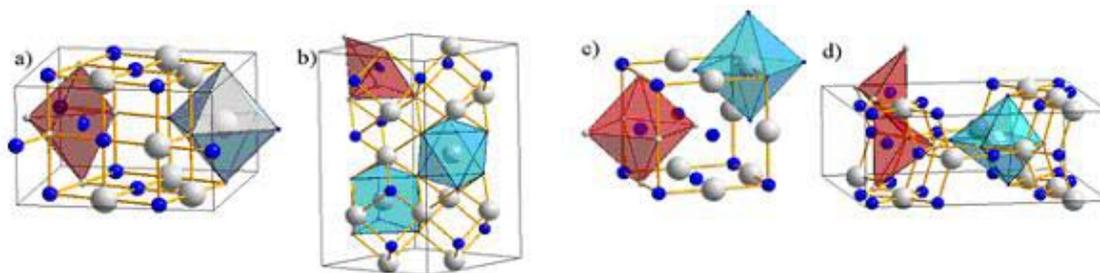


Figure 12 : structure cristallographique de (a) Ta_4N_5 , (b) Ta_5N_6 , (c) TaN cubique et (d) Ta_3N_5 . Dans les 4 structures, tous les atomes de Ta (atome blanc) sont entourés de 6 atomes d'azote (atome bleu) (polyèdre bleu). L'azote a un nombre de coordination de 5 (polyèdre rouge) dans les structures possédant la plus basse enthalpie de formation (a) et (b), alors que ce nombre passe à 6 et 4 dans les structures (c) et (d).

Ces études montrent la richesse du système Ta-N et les faibles différences d'enthalpie de formation entre les différents composés explicitent en partie la variété des dépôts obtenus expérimentalement, comme nous allons le voir ci-dessous.

1.2.2 Les films de Ta_xN_y déposés par PVD

Les méthodes de dépôts par phase vapeur (PVD) ont été largement utilisées pour déposer des films de nitrure de tantale en microélectronique [Tsai1996, Rossnagel2003]. Ces films contiennent peu d'impuretés C < 1 at-% et O < 4 at-%, possèdent une résistivité faible pour la phase TaN, inférieure à 400 μΩ.cm et ont de très bonnes propriétés de barrières de diffusion (Tableau 4) [Tsai1996, Rossnagel2003]. En effet, pour T < 650 °C et des films de 5 nm d'épaisseur, la formation de Cu₃Si n'apparaît pas.

Les impuretés d'oxygène, observées principalement sur le dessus du film de nitrure de tantale, sont dues à l'instabilité du film de Ta_xN_y pendant une exposition sous air, en particulier pour les couches très fines [Rossnagel2003].

En jouant sur la proportion du mélange Ar/N₂, les phases TaN, Ta₂N, Ta₅N₆, Ta₄N₅ et Ta₃N₅ peuvent être obtenues à basses températures [Rossnagel2003]. Ainsi, quand la pression d'azote p_{N2} augmente, le rapport N/Ta augmente et la résistivité des films augmente régulièrement.

Comme nous l'avons précédemment dit, les films déposés par PVD ont un recouvrement de marche ou de fond de vias très médiocre, qui limite et proscrit leur utilisation dans les technologies microélectroniques de dépôt des couches barrières qui requièrent une épaisseur inférieure à 7 nm. Des films présentant une meilleure conformité, peuvent être obtenus par les techniques CVD.

Tableau 4 : Conditions de dépôt et propriétés des films de Ta_xN_y déposés par PVD.
DRX = diffraction des Rayons X.

Précurseurs	Substrat	T(°C) /pression	Structure du film DRX	Propriétés	Références
Cible de Ta +Ar:N2=3:1	Si (100)	25-80 °C 8.10 ⁻³ torr	TaNcubique a= 4.331Å	380 μΩ.cm C<1at-%, O<4at-% N/Ta=1.05-1.1	Tsai1996
Cible de Ta + Mélange Ar/N2	Si	10 ⁻⁸ torr	Ta ₂ N, Ta ₅ N ₆ , Ta ₄ N ₅ Ta ₃ N ₅ TaN	10 ⁵ μΩ.cm 200 μΩ.cm	Rossnagel2003

1.2.3 Les dépôts par CVD de Ta_xN_y.

Dans les techniques CVD conventionnelles à base de précurseurs halogénés, comme TaCl₅ et TaBr₅, plusieurs difficultés surviennent. En effet, ces précurseurs nécessitent, dans ces types de dépôt, des températures de dépôts très élevées. Par exemple, il faut une température supérieure à 700 °C pour obtenir un film de TaN très peu résistif (ρ ≈ 300 μΩ.cm) avec du pentachlorure de tantale [Hieber1974, Ritala1999, Lehn2004].

Des tentatives, pour diminuer la température de dépôt, ont été menées en utilisant du pentabromure de tantale, $TaBr_5$, comme alternative au $TaCl_5$. En effet, l'énergie de liaison de Ta-Br est de 346 kJ/mol alors qu'elle est de 431 kJ/mol pour Ta-Cl [Adedeji1979]. Ceci suggère que $TaBr_5$ pourrait potentiellement se décomposer à des températures significativement plus faibles que $TaCl_5$. Ainsi, Chen et al ont déposé des films de TaN_x à de faibles températures de dépôt, variant de 350 à 500 °C à partir de $TaBr_5$ et d'ammoniac [Chen1999(1)]. Cependant, la plus faible résistivité, 5000 $\mu\Omega.cm$, obtenue à 500 °C, est bien au dessus du critère sur la résistivité requise pour les barrières de diffusion. Une autre étude, utilisant les mêmes précurseurs, n'a conduit qu'à des dépôts de Ta_3N_5 (Tableau 5) [Kaloyeros1999].

De plus, l'incorporation d'impuretés halogénées, issues des précurseurs $TaCl_5$ ou $TaBr_5$, s'effectue facilement et il est difficile de réduire le tantale d'un degré d'oxydation +V à +III pour obtenir la phase de nitrure de tantale désirée [Alen2001].

Ces problèmes peuvent en partie être résolus en utilisant des méthodes comme la CVD utilisant des précurseurs organométalliques, MOCVD, ou la CVD activée par plasma (PACVD). En effet, l'utilisation du plasma doit permettre d'augmenter la probabilité de rupture des liaisons du précurseur de tantale afin de déposer à des températures plus faibles des films de TaN conducteur et non de Ta_3N_5 très résistif. Ainsi, la méthode CVD assistée par plasma, permet d'obtenir à 450 °C des films TaN cubique de faible résistivité, 150 $\mu\Omega.cm$, à partir de $TaBr_5$ et d'un plasma formé d'azote et d'hydrogène [Chen1999(2)]. Cependant, une quantité non négligeable de brome, $Br < 3 \text{ at-}\%$, est contenue dans ces films. Ce type de dépôt ne répond donc pas aux critères requis pour les barrières de diffusion.

Tableau 5 : Conditions de dépôt et propriétés des films de Ta_xN_y , déposés par CVD à partir de précurseurs halogénés.

Précurseurs	Substrat	T(°C) /Pression	Structure du film	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	Références
$TaCl_5+N_2+H_2$	SiO_2	900-1100 °C	$TaN_{cubique}$	175-300	Hieber1974
$TaCl_5+NH_3$		900 °C	Ta_3N_5	6	
$TaCl_5+N_2+H_2$	#	>700 °C	TaN	200-300	Ritala1999 et Lehn2004
$TaBr_5+NH_3$	Si	350-425 °C	$N/Ta=1.75-1.87$	5000	Chen1999(1)
$TaBr_5 (160^\circ C) +NH_3$	Si (100)	500 °C 0.4 torr 425 °C	$Ta_3N_5+TaN_{hex}$ Ta_3N_5	10^5 #	Kaloyeros1999
$TaBr_5 (150^\circ C)+$ plasma H_2 et N_2	#	350-450°C 0.9-1.6 torr	$TaN_{cubique}$ $Br<3at-\%$	150	Chen1999(2)

Les dépôts à base de pentadiméthylamine de tantale, $\text{Ta}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_5$, noté PDMAT, associé à l'ammoniac, ne conduisent qu'à des phases riches en azote et très résistives [Fix1993]. L'utilisation d'un plasma, afin de craquer le PDMAT, permet dans certains cas d'obtenir le film conducteur escompté. Un plasma d'ammoniac mène à une phase $\text{TaN}(\text{C})$ cubique, contenant un fort taux de carbone, $\text{C}/\text{Ta} = 0.51$, de grande résistivité, $6000 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ [Cho1998]. Un plasma de H_2 mène à un film riche en azote et de résistivité élevée, $2000 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ [Han1998]. Des films de Ta_xN_y contenant le moins d'impuretés de carbone ont été obtenus quand les films sont polycristallins.

L'incorporation de carbone peut conduire à des phases amorphes (Tableau 6) [Cho1998]. Par exemple, un dépôt par plasma à base de H_2 à $225 \text{ }^\circ\text{C}$ permet l'obtention d'un film de faible résistivité, $500 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, mais contenant un fort taux de carbone (17 at-%). L'ajout de méthane ne permet pas d'améliorer la résistivité des films et donne lieu à une augmentation du taux de carbone dans les films (Tableau 6) [Engbrecht2002]. Le dépôt à partir de PDMAT sous l'action d'un plasma a permis d'abaisser la température de dépôt et dans un cas seulement, d'obtenir une faible résistivité dans les gammes requises pour les barrières de diffusion d'épaisseur supérieures à 4 nm [Chen1999(2)].

Plusieurs études ont été menées sur le dépôt de TaN à partir du tert-butylimidetrisdiéthylamide de tantale, $(\text{CH}_3)_3\text{CN}=\text{Ta}(\text{N}(\text{Et}_2))_3$, noté TBTDET [Tsai1996] [Sun1995(2)]. La présence de la forte double liaison entre le tantale et l'azote dans le TBTDET laissait supposer qu'elle préserverait le fragment $\text{Ta}=\text{N}$ du précurseur durant le procédé de dépôt [Tsai1995(1)]. Ainsi, la phase TaN conductrice, $600 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, a été obtenue à 600 et $650 \text{ }^\circ\text{C}$ [Tsai1996, Sun1995(2)]. En effet, le dépôt à une température plus faible, $450 \text{ }^\circ\text{C}$, conduit à des couches de nitrure de tantale riche en azote et donc résistives à cause de la décomposition thermique incomplète du précurseur (Tableau 6) [Tsai1995(2)]. De plus, pour une température de dépôt de $450 \text{ }^\circ\text{C}$, un taux de recouvrement de presque 100 % est atteint alors que lorsque cette température atteint $650 \text{ }^\circ\text{C}$, le taux de recouvrement décroît de 25 %, à cause de la structure colonnaire du film [Tsai95(1)]. Cette température de dépôt, $600\text{-}650 \text{ }^\circ\text{C}$, est excessive par rapport aux critères des barrières de diffusion. Ce type de dépôt ne convient donc pas pour les barrières de diffusion.

En utilisant du $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Ta}=\text{NEt}$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$, des films de TaN cubique ont également été déposés (Tableau 7) [Chiu1992(1) et (2)]. Ces films possèdent un fort taux de carbone si le dépôt s'effectue à une température inférieure à $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette incorporation excessive de

carbone provient non seulement de l'insuffisance de l'élimination des ligands des précurseurs lors du dépôt, c'est-à-dire une pression partielle du ligand assez élevée, mais également d'un phénomène de craquage compétitif. En effet, pour que seul le carbone soit incorporé dans le film, il doit tout d'abord se détacher du ligand.

Tableau 6 : Conditions de dépôt et propriétés des films de Ta_xN_y déposés par CVD à partir de précurseurs organométalliques (PDMAT, TBTDET).

Précurseurs	Substrat	T(°C) /pression	Structure du film DRX	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	Références
PDMAT (105°C)+ NH ₃	Si et SiO ₂	200 °C	Ta ₃ N ₅ amorphe C<1 at-%, O=1-2 at-%, H/Ta = 0.9	>10 ⁶	Fix1993
		400 °C	Idem sauf H/Ta =0.35	#	
PDMAT (80°C)+ plasma H ₂	Si (100)	300 °C 1 torr	Amorphe N/Ta=1.4, C/Ta=0.6	2000	Han1998
PDMAT(80°C) +plasma NH ₃	Si (100)	300 °C	TaN _{cubique} orienté <111>, N/Ta=1.1, C/Ta=0.51	6000	Cho1998
PDMAT+plasma H ₂	SiO ₂ / Si	1 torr	Amorphe, N/Ta=1.4, C/Ta=1.7	5000	
TBTDET+H ₂ + Ar	Si(100)	650 °C	TaN _{cubique} a=4.293Å orienté <200>, C=10at-%, O=8at-%, N/Ta=1.05-1.1	950	Tsai1996
TBTDET (40- 50°C)	#	20 mtorr 600 °C	TaN _{cubique} C=10at-%, O=5at-%	600	Sun1995(2)
TBTDET (30- 50°C) H ₂ et Ar	Si (100)	450 °C	Amorphe, N/Ta=1.4, C/Ta=0.7 O/Ta=0.2	13000	Tsai1995 (1) et (2)
PDMAT+ plasma H ₂	SiO ₂ /Si (100)	650 °C 225 °C	TaN _{cubique} Ta=53.7 at-%, C=16.9 at-%, N=21.9 at-%, O=7.5 at-%	900 440	Engbrecht2002
PDMAT+ plasma H ₂ +CH ₄ (0.8m/s)			Ta=43.4 at-%, C=34 at-%, N=12.8 at-%, O=9.9 at-%	780	
PDMAT+ plasma H ₂ +CH ₄ (2.8m/s)			Ta=32.6 at-%, C=56.9 at-%, N=5.4 at-%, O=5.1 at-%	2360	

Le précurseur PDEAT, pentadiéthylamine de tantale, Ta(NEt₂)₅ a aussi été utilisé pour les dépôts de nitrure de tantale. Les films obtenus, à partir du PDEAT utilisé seul sont très résistifs, $\rho \geq 60000 \mu\Omega.cm$ alors que ceux déposés à partir de PDEAT et NH₃ sont moins résistifs $\rho = 7000 \mu\Omega.cm$ (Tableau 7) [Cho1999]. L'utilisation de NH₃ donne lieu à une baisse du taux de recouvrement, mais permet d'abaisser nettement le taux de carbone contenu dans le film et de diminuer la résistivité. Cette diminution de résistivité dans les dépôts avec NH₃ s'explique par la présence démontrée clairement par les analyses de diffraction des rayons X, de la phase TaN cubique, qui est plus conductrice que les autres phases présentes riches en azote. En outre, le taux de carbone diminue en présence de NH₃, car une réaction se produit entre les molécules du précurseur de tantale et l'ammoniac, qui permet de mieux

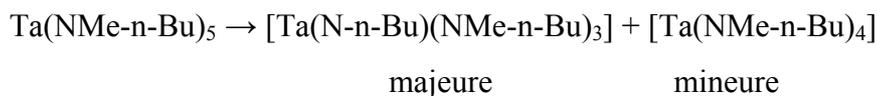
éliminer les ligands carbonés au cours du procédé, sans doute par libération simultanée de H ou H₂. Ces films présentent toutefois une densité beaucoup plus faible, 7.2 g/cm³, que le TaN massif, 16.3 g/cm³. Cependant, ce type de dépôt n'est pas adapté aux barrières de diffusion, puisque les films présentent une trop grande résistivité.

Tableau 7 : Conditions de dépôt et propriétés des films de Ta_xN_y déposés par CVD à partir de précurseurs organométalliques, autres que PDMAT et TBTDET.

Précurseurs	Substrat	T(°C) /pression	Structure du film DRX	Résistivité (μΩ.cm) #	Références
(Et ₂ N) ₃ Ta=NEt	Si(100)	600 °C <500 °C 1 torr	TaN _{cubique} fort taux de carbone, amorphe	#	Chiu1992 (1) et (2)
PDEAT (65°C)	Si(100)	300- 375°C 1 torr	Ta :N :C=1 :1.33 :1.87 N/Ta=1.33, C=30at-% amorphes	60000	Cho1999
PDEAT +NH ₃			TaN _{cubique} , N/Ta=1.75, C=1at-%	7000	
PDEAT	Si(100)	350 °C 1 torr	TaCN, N/Ta=0.50 C/Ta=0.91	6000 à 400 °C	Jun1996 et Jun1998
Ta(NEt ₂) ₂ (NCy ₂) ₂ + NH ₃	SiO ₂	340 °C	TaN _{1.5} H _{0.3-0.5} Cl _{0.038} C et O <2-3at-%	2.5x10 ⁵	Lehn2004
Ta(NEt ₂) ₄	SiO ₂	375- 500°C 10 mtorr	TaN(1 at-%)C(10 at-%) amorphe	4000	Ohshita2000
NH(SiMe ₃) ₂ +TaCl ₅	#	550 °C	TaN	550	Newport2004

L'utilisation du PDEAT seul permet de former des couches de Ta-C-N, riches en carbone et de haute résistivité de l'ordre de 6000 μΩ.cm [Jun1998, Jun1996]. Comme les résistivités des phases TaC et TaN (en massif) sont plus faibles que celles des films obtenus, la couche Ta-C-N est sûrement une solution solide, plutôt qu'un mélange de composés TaC et TaN.

Le tantale (+V) est le degré d'oxydation du tantale le plus stable, beaucoup plus stable que le Ta (+IV), contrairement au niobium, comme l'ont démontré les études de Bradley et al sur la décomposition thermique dans le vide des complexes M(NR₂)₅ [Bradley1962]. D'une façon générale, la décomposition des complexes Ta(NMe-n-Bu)₅ donne presque exclusivement du Ta (+V), [Ta(N-n-Bu)(NMe-n-Bu)₃], et une petite quantité de Ta (+IV) [Ta(NMe-n-Bu)₄] selon le processus suivant à 160 -180 °C :



Ainsi, on remarque que dans les précurseurs CVD les plus couramment utilisés, le tantale a un degré d'oxydation +V. Or, le tantale doit être réduit au degré d'oxydation +III,

afin d'obtenir la phase conductrice TaN. Ce problème peut être partiellement évité en utilisant des précurseurs de tantale de degré d'oxydation +IV, tel que $Ta(NEt_2)_2(NC_{y_2})_2$.

Des films amorphes de composition approximative $TaN_{1.5}H_{0.3}Cl_{0.04}$, de densité 6.6-7 g/cm^3 et de degré d'oxydation du tantale +IV ont été déposés à 340 °C, de haute résistivité, $2.5 \times 10^5 \mu\Omega.cm$ à partir d'ammoniac et du complexe dialkylamide de tantale $Ta(NEt_2)_2(NC_{y_2})_2$, avec le groupement cyclohexyle C_6H_{11} noté Cy (Tableau 7) [Lehn2004]. L'utilisation d'un précurseur de degré d'oxydation +IV n'a donc pas permis de former la couche de degré d'oxydation +III escomptée. De même, à partir du précurseur tétraéthylamide de tantale, $Ta(NEt_2)_4$, des films Ta(89%)N(1%)C(10%) de haute résistivité, 4000 $\mu\Omega.cm$, ont été déposés à 400 °C (Tableau 7) [Ohshita2000].

Le nitrure de tantale peut également être déposé à partir d'autres précurseurs azotés, autres que NH_3 , possédant des propriétés réductrices. Par exemple, des films cristallins de phase TaN ont été déposés à 550 °C, de résistivité faible, 550 $\mu\Omega.cm$ à partir de $TaCl_5$ et de 1,1,1,3,3,3-hexaméthylsilazane, $NH(SiMe_3)_2$, noté HMDS [Newport2004].

Finalement, aucun procédé CVD n'a permis d'obtenir un film de Ta_xN_y répondant à tous les critères requis pour les barrières de diffusion. Pour satisfaire le critère de conformité, des dépôts par couches atomiques (Atomic Layer Deposition) ont été étudiés.

1.2.4 Les dépôts de Ta_xN_y par ALD

Comme pour les procédés CVD, les études sur les dépôts par ALD de nitrure de tantale réfèrent à un petit nombre de précurseurs de tantale : les précurseurs halogénés et les organométalliques. De nombreux essais dans le passé ont été tentés pour essayer d'obtenir la phase conductrice TaN. A l'heure actuelle, étant donné que les procédés ALD permettent de fabriquer des films de 1 nm d'épaisseur, ce critère de résistivité de la barrière de diffusion n'est plus exigé pour les films élaborés à partir des procédés ALD.

Dans la première étude sur le dépôt par ALD de nitrure de tantale, les précurseurs $TaCl_5$ et NH_3 ont été utilisés à 500 °C [Hiltunen1988]. Les films obtenus contenaient à la fois TaN et Ta_3N_5 . Plus tard, à de plus faibles températures, avec $TaCl_5$ et NH_3 , seuls des films de Ta_3N_5 très résistifs ont été déposés [Ritala1999, Alen2001] comme majoritairement observés dans les procédés CVD.

La phase TaN conductrice a pu être obtenue, en utilisant du zinc comme agent réducteur additionnel [Ritala1999, Alen2001]. Bien qu'à 500 °C, aucune trace de contamination de zinc n'est détectée dans la couche de dépôt, à 400 °C les films contiennent 0.5 % d'hydrogène et de zinc (Tableau 8).

Tableau 8 : Conditions de dépôt et propriétés des films de Ta_xN_y déposés par ALD à partir de précurseurs halogénés.

Précurseurs	Substrat	T(°C) /pression	Structure du film DRX	Propriétés	Références
TaCl ₅ +NH ₃	SiO ₂	500°C	Mélange TaN _{cubique} (56%N) et Ta ₃ N ₅ (63%N)		Hiltunen1988
TaCl ₅ +NH ₃	SiO ₂	300-400°C	Ta ₃ N ₅	T>400°C :0.5 Ω.cm, Cl<0.16 at-% T<400°C :200Ω.cm, Cl>5 at-%	Ritala1999
TaCl ₅ +NH ₃ + Zn (380°C)	SiO ₂	400-500°C 10mbar	TaN _{cubique}	O=3-5at%, 900μΩ.cm, 0.2Å/cycle 400°C: Cl=4at-%, Zn et H=0.5-at% 500°C: Cl=0.1at-%	
TaCl ₅ + (CH ₃) ₂ NNH ₂	Verre optique	300- 400°C, 10mbar	Ta ₃ N ₅ amorphe	300°C :Cl=14at%, 0.31 Å /cycle 400°C :Cl<0.5at-%, 0.13 Å/cycle	Juppo2000
TaCl ₅ +TMA+NH ₃	SiO ₂	250-350°C	Ta(Al)N(C) _{cubique} , Al = 12 at-%, C = 26 at-%, Cl=5 at-%	1300 μΩ.cm, 0.9Å/cycle	Alen2001
TaBr ₅ +NH ₃	SiO ₂	400-500°C	Ta ₃ N ₅	41000 μΩ.cm, 0.12Å/cycle	
TaBr ₅ +NH ₃ +Zn	SiO ₂	400-500 °C	TaN, 500°C: Br = 1at-% 400°C: Br = 4at-%	900-1100 μΩ.cm	
TaCl ₅ +NH ₃ +Zn	SiO ₂	400-500 °C	TaN _{cubique}	900 μΩ.cm	
TaBr ₅ +TMA+NH ₃	SiO ₂	250 °C 400 °C	Br=11at-% TaN _{cubique} Al = 30 at-%, Br = 4at-%	64000 μΩ.cm 6600 μΩ.cm	
TaCl ₅ + ^t BuNH ₂	#	350-500 °C	TaN _{cubique}	400°C:Cl=8at-%, 24000 μΩ.cm 500°C: Cl=3at-%, 1500 μΩ.cm	Alen2002
TaBr ₅ + ^t BuNH ₂		400-500 °C	TaN	400 °C :Br=6at-%, 78000 μΩ.cm 500°C :Br=2at-%, 1300 μΩ.cm	
TaCl ₅ + ^t BuNH ₂ + NH ₃		400-500 °C	TaN	Cl=1.5 à 2.2at-%, 1900-10700 μΩ.cm	
TaBr ₅ + ^t BuNH ₂ + NH ₃		400-500 °C	TaN _{cubique}	Br=1.1-1.3at-%, 2700-32000 μΩ.cm	
TaCl ₅ + allylNH ₂ +(NH ₃)		400 °C	TaN	18000-41000 μΩ.cm, C=10at-%, Cl=8- 10at-%	
TaCl ₅ + plasma H ₂ et N ₂	Si (001) SiO ₂	300°C	TaN _{cubique} , Cl<0.5 at-%	350 μΩ.cm, 0.24Å/cycle, N/Ta varie de 0.3 à 1.4	Kim2004

Cependant, l'industrie des semi-conducteurs n'accepte pas les procédés contenant du zinc, car les impuretés de zinc peuvent causer des problèmes sévères si elles diffusent dans le substrat de silicium. En effet, le zinc a tendance à se dissoudre dans le silicium, produisant des sites de défauts actifs électroniquement, qui affaiblissent énormément les propriétés des circuits [Juppo2000]. De plus, les critères sur les barrières de diffusion préconisent une température de dépôt de l'ordre de 250 °C. Ainsi, ce procédé utilisant le zinc ne convient pas du fait des impuretés et de la température de dépôt, mais souligne le faible pouvoir réducteur de NH_3 . D'autres essais ont été tentés, en utilisant un autre agent réducteur que NH_3 , le 1,1-méthylhydrazine, noté DMHy. Des films amorphes et diélectriques de Ta_3N_5 ont été obtenus [Juppo2000].

De même, des dépôts à partir de TaCl_5 ou TaBr_5 , NH_3 et de trimethylaluminium, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, ou de tert-butylamine ($^t\text{BuNH}_2$) comme agents réducteurs supplémentaires, n'ont pas permis de former la couche TaN conductrice, puisque la plus faible résistivité obtenue est de 1300 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (Tableau 8) [Alen2001, Alen2002]. Cette haute résistivité est aussi due à la présence de Cl résiduel qui est toujours non négligeable dans tous ces dépôts.

Finalement, les études sur les agents réducteurs supplémentaires, menées jusqu'à maintenant, ne sont guère concluantes et ne permettent pas de diminuer la résistivité. Ceci n'est actuellement plus un critère pour les barrières de diffusion. Par contre la présence d'impuretés halogénées dans les films est toujours à proscrire.

Pour remédier au pouvoir réducteur insuffisant de NH_3 , d'autres dépôts ont été réalisés en utilisant la méthode assistée par plasma, pour obtenir des espèces très réductrices comme $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{NH}_2$, etc. Avec du TaCl_5 et un plasma d'hydrogène et d'azote à 300 °C, des couches de TaN conducteur, 350 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, contenant moins de 1 % d'impuretés de Cl ont été réalisées [Kim2002, Kim2004]. Ces films présentent de bonnes propriétés de barrière de diffusion, puisqu'ils présentent une stabilité thermique jusqu'à 1000°C [Kim2004]. La technique plasma permet de faire varier le rapport N/Ta entre 0.3 et 1.4, juste en modifiant le rapport de pression $p(\text{N}_2)/p(\text{H}_2)$ de 0.001 à 1. Cependant, le dépôt par ALD avec des précurseurs halogénés pose des problèmes de contamination au chlore non négligeable [Kim2004]. En conséquence, la méthode utilisant des précurseurs organométalliques devraient permettre de résoudre ce problème. Très récemment, ces précurseurs ont montré des propriétés intéressantes de barrière de diffusion ultra minces, inférieures à 10 nm d'épaisseur. Par exemple, des films de 5 nm sont stables thermiquement jusqu'à 750 °C, aucun changement n'ayant été observé jusqu'à cette température [Wu2004]. A partir de PDMAT et d'ammoniac

à 275 °C, des films très riches en azote ont été déposés, avec un rapport N/Ta est égal à 2 [Wu2004]. Un dépôt de TaN à partir du PDMAT et de NH₃ a été réalisé à 275 °C et présente un rapport N/Ta = 0.9, proche en composition de la phase désirée TaN conductrice. Ces films contiennent beaucoup de carbone et d'oxygène, respectivement 21 et 60 at-% et la résistivité n'a pas été mesurée (Tableau 9) [Furuya2005]. A 250 °C, des dépôts de films de TaN_x avec N/Ta = 0.75-0.8, avec une contamination au carbone et à l'oxygène élevée, de résistivité 350 μΩ.cm, ont été réalisés avec du PDMAT et un plasma de H₂ et de N₂. Le taux de dépôt est de 0.31 Å/cycle [Kim2005].

La continuité et la conformité des couches de nitrure de tantale à partir de ces précurseurs ont également été étudiées. La première méthode consiste à effectuer une gravure HF du film déposé et d'observer ensuite l'échantillon en coupe au MEB. Ce test a montré que même des films de 2 nm d'épaisseur étaient continus et ne présentaient pas de trous sur un substrat de SiO₂ [Besling2004(1)]. D'autres méthodes ont été utilisées pour tester la continuité du film : la diffusion des ions de faibles énergies (LEIS : low energy ion scattering) et la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy) sur des substrats de SiOC avec un prétraitement du substrat par un plasma RF d'argon [Besling2004(2)].

Des dépôts de nitrure de tantale à partir du TBTDET, tert-butylimidotris(diéthylamide) de tantale, comme précurseur organométallique par ALD traditionnelle et ALD assistée par plasma ont été réalisés [Choi2003].

En ALD traditionnel, l'ammoniac est utilisé comme agent réducteur. Les films déposés par cette méthode sont amorphes et présentent une haute résistivité, 1.4 x 10⁶ μΩ.cm, qui de plus augmente très rapidement après une exposition sous air, de 1.4 x 10⁶ à 1.38 x 10⁸ μΩ.cm pour une exposition de 1 min à 80h (Tableau 9) [Park2002].

Des films amorphes ont également été formés mais présentent un rapport N/Ta = 1 et contiennent des impuretés de carbone et d'oxygène de 5 à 8 at-% [Choi2003, Straten2004]. Ils présentent une résistivité raisonnable de 500 à 1000 μΩ.cm pour 30 nm d'épaisseur, alors que le taux de dépôt est relativement faible, 0.4 Å/cycle [Straten2004]. Plus récemment, des films de nitrure de tantale ont été déposés avec une vitesse de dépôt de 2.5 Å/cycle à 300 °C [Kim2006].

A l'aide d'un plasma formé de radicaux hydrogène, à 260 °C, des films polycristallins de TaN cubique et de TaC de faible résistivité, 400 μΩ.cm, qui ne se dégradent pas après exposition sous air, ont été déposés. La présence d'un montant important de carbone

n'augmente pas la résistivité, puisque le carbone est sous forme de carbure de tantale. En effet, ce dernier possède une résistivité inférieure à celle de la phase TaN [Park2002].

Tableau 9 : Conditions de dépôt et propriétés des films de Ta_xN_y déposés par ALD à partir de précurseurs organométalliques.

Précurseurs	Substrat	T(°C) /pression	Structure du film DRX	Propriétés	Références
PDMAT + NH ₃	SiO ₂ (20Å) natif sur Si	275°C	TaN avec N/Ta =2, C=2at-%	#	Wu2004
PDMAT (70°C) + NH ₃	SiO ₂ (100nm) sur Si	275°C	Ta=10at-%, N=9at-% C=21at-%, O=60at-%	#	Furuya2005
PDMAT + plasma H ₂ et N ₂	#	250 °C	TaN _x , N/Ta=0.75-0.8 C et O=14at-%	350 μΩ.cm, 0.31Å/cycle	Kim2005
TBTDET+ plasma H ₂	SiO ₂ (100nm) sur Si	260 °C 1 torr	Mélange de TaN _{cubique} et TaC polycristallin	400 μΩ.cm, 7.9g/cm ³	Park2002
TBTDET+ NH ₃	#	250 °C	Amorphe, N/Ta=1, C et O=5-8at-%	500-1000μΩ.cm, 0.4 Å/ cycle	Straten2004
TBTDET+ NH ₃	#	200- 250°C	Amorphe, N/Ta=0.73, C=5at-%, O=17 at-%	0.4 Å/ cycle 1.4x10 ⁶ μΩ.cm	Choi2003 et Park2002

Ainsi, les précurseurs organométalliques sont des précurseurs prometteurs pour les dépôts de nitrure de tantale par ALD en tant que barrières de diffusion. Malgré une incorporation de carbone élevée et une faible densité des films, 7-8 g/cm³, les précurseurs organométalliques permettent d'obtenir des films de nitrure de tantale à basses températures, dont certains répondent à tous les critères requis pour les barrières de diffusion [Kim2005].

1.2.5 Propriétés des barrières de diffusion des films de Ta_xN_y .

Généralement, pour l'étude des propriétés de barrière de diffusion, une couche barrière est déposée sur un substrat de silicium et recouverte par une couche de cuivre. L'échantillon est ensuite recuit. Plusieurs méthodes peuvent être employées pour déterminer la température de rupture de la barrière. La première consiste à observer par diffraction X la formation de la phase de Cu₃Si, qui se produit quand le cuivre réagit avec le silicium. Une augmentation de la résistance de la couche indique également la rupture de la couche barrière. Quand la barrière est rompue, des changements significatifs se produisent et sont facilement observables. La résistivité électrique augmente brusquement, la réflectivité optique change significativement à cause de la rugosité et le pic de diffraction des rayons X, relatif au cuivre pur, disparaît rapidement (Figure 13).

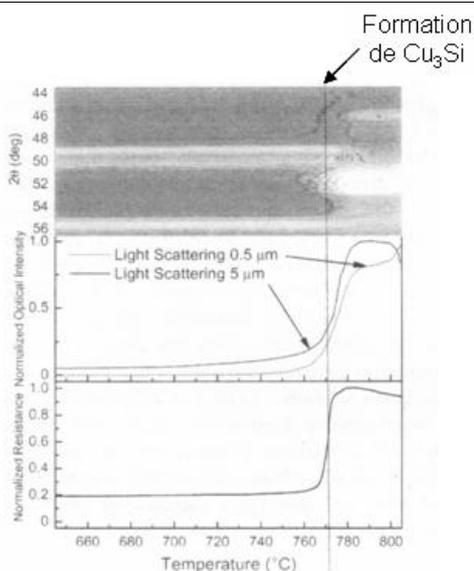


Figure 13 : Principe des méthodes pour la détermination de la température de rupture [Rossnagel2003].

Les composés de nitrure de tantale sont connus pour être thermodynamiquement stables avec le cuivre. Le cuivre et le tantale ne forment pas de composés intermédiaires et ne se mélangent pas en dessous de 1400 °C (Figure 14) [Garg1996]. Donc la diffusion par le réseau de cuivre à travers la barrière est quasiment improbable. La diffusion de cuivre se fait alors le long des joints de grains ou des défauts [Tsai1996]. Ainsi, quand la barrière a une microstructure polycristalline, les joints de grains servent de chemins de diffusion rapides [Kim2004(2)]. Pour retarder la diffusion du cuivre, on peut volontairement contaminer la barrière avec des impuretés d'oxygène ou d'azote dans les joints de grains [Tsai1996, Sun1995(1)]. Un des facteurs les plus importants pour les propriétés de barrière de diffusion devient alors le type de microstructure du film déposé.

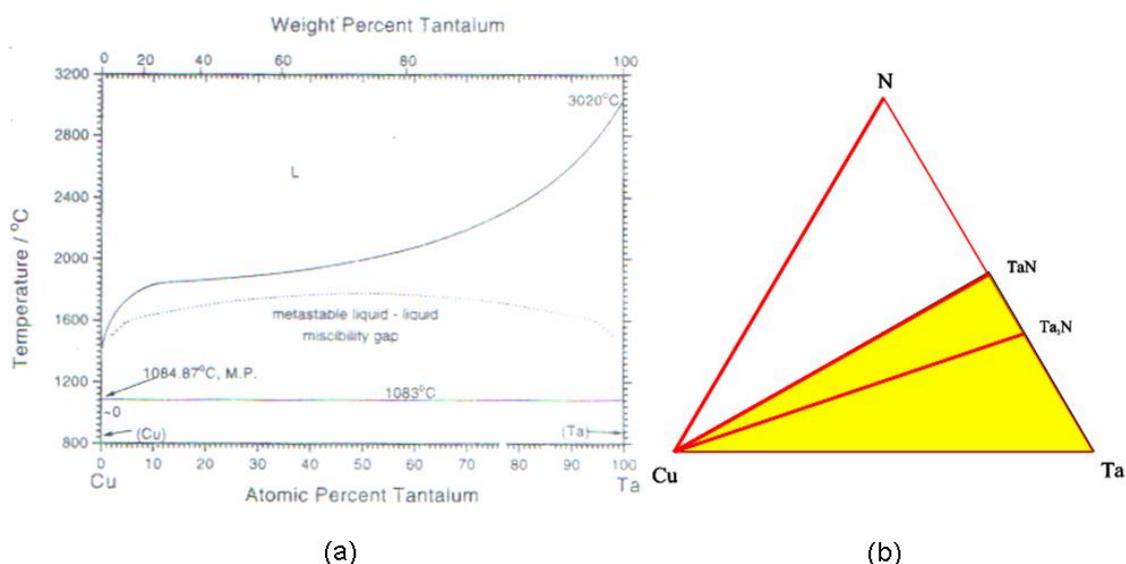


Figure 14 : Diagramme de phase Cu-Ta [Garg1996] et diagramme ternaire Ta-Cu-N calculé à 625 °C et 1 atm [Blanquet2003].

La température de rupture pour des films de TaN conducteur, déposés par PVD, est de 650 °C. La température de rupture dépend de manière importante de la concentration en azote des films. Par exemple, pour de fortes concentrations d'azote, l'équivalent de la phase Ta₃N₅, la température de rupture dépasse 900 °C [Rossnagel2003].

La comparaison des températures de rupture de barrière de diffusion, nécessite des informations détaillées sur l'épaisseur, le temps de recuit et la composition.

De même, des films de Ta(C,N) déposés par MOCVD d'épaisseur 300 Å, recuits pendant 1h, ont une température de rupture de 500 °C [Jun1996].

Pour les couches de TaN_x riches en azote, déposées par CVD, soit avec des précurseurs halogénés ou organométalliques, une température de rupture plus faible, 550 °C, a été obtenue comparée à celle, 650°C, des films de TaN_x déposés par PVD [Kaloyeros1999, Cho1999]. Les films de TaN déposés par CVD sont moins denses et ont des joints de grains plus larges que ceux obtenus par PVD [Tsai1996]. Les faibles performances des films de CVD peuvent donc être expliqués par la différence de densité des films [Kaloyeros1999, Tsai1996]. Ainsi, trois facteurs améliorent les propriétés de barrières de diffusion :

- une structure amorphe,
- la présence d'impuretés
- et une densité du film barrière élevée [Cho1999].

Les films obtenus par PEALD (procédé ALD activé par plasma) et PVD d'épaisseur 500 Å, ont une température de rupture de l'ordre de 700°C [Kim2004]. Les films de TaN, obtenus par ALD, d'épaisseur beaucoup plus faibles 38 Å, empêche la diffusion du cuivre dans une structure Cu/ TaN/ Si recuite à 500 °C pendant 30 minutes [Kim2006].

Pour des films cubiques de Ta(Al)N(C) déposés par ALD, à partir de TaCl₅, NH₃ et TMA (tri méthyle d'aluminium), la température de rupture, déterminée par diffraction des rayons X, est d'environ 600 °C pour 15 min de recuit [Ritala1999].

Les films de TaN_{1.4} déposés par PEALD à partir de PDMAT ont montrés d'excellentes qualités de barrière de diffusion de 700 °C pour une épaisseur de 6 Å [Kim2005]. De plus, de meilleures propriétés de barrière de diffusion sont obtenues pour des films contenant un fort taux d'azote mais alors la résistivité augmente nettement. Cependant, pour des technologies sub 50 nm, le critère sur la résistivité des barrières de diffusion est moins critique et la résistance thermique des séries de vias devient plus prépondérante. En effet, la plus grande résistivité des films riches en azote est un peu moins critique car la robustesse de la barrière peut permettre une réduction considérable de l'épaisseur de la barrière pour des performances similaires ou même meilleures [Kim2005].

Un des problèmes usuel associé à l'ALD de TaN à partir de précurseurs organométalliques est l'incorporation de carbone et d'oxygène, conduisant le plus souvent à une résistivité des films élevée ($>300\mu\Omega/\text{cm}$).

Ainsi, l'étude des propriétés des précurseurs, notamment la volatilité pour assurer le transport en phase gazeuse et la stabilité thermique, qui peut être à l'origine de l'incorporation de carbone ou d'autres éléments dans le film, est essentielle.

De plus, la connaissance des données chimiques thermodynamiques peut fournir une base pour la prédiction de tous les équilibres dans lequel participe une espèce donnée. Pour la construction d'une table thermodynamique, il faut établir les propriétés suivantes :

1. la capacité calorifique sur une gamme de température
2. l'entropie absolue des espèces à une certaine température, préférentiellement 298,15 K
3. l'énergie de formation des espèces à partir des éléments dans leurs états standard à une certaine température ou la fonction énergie libre (free energy fonction) notée *fe*.

L'approche thermodynamique basée sur la minimisation de l'énergie de Gibbs totale du système est considérée comme la première étape de la modélisation des transferts de matière dans les procédés de croissance à partir d'une phase gazeuse [Bernard1976]. Pour l'étude des dépôts de TaN, nous avons choisi de mettre en œuvre les 3 actions couplées « modélisation-caractérisation-élaboration » avec des études théoriques et expérimentales par spectrométrie de masse sur le comportement thermodynamique du PDMAT associé à une étude expérimentale de dépôt ALD de TaN, l'objectif étant de corréler les informations issues de chaque action.

2 Propriétés de l'organométallique utilisé

L'organométallique étudié est le PDMAT, penta diméthylamino de tantale, $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$. A partir des résultats prometteurs de la littérature, nous avons sélectionné ce précurseur dans le cadre de la collaboration avec STMicroelectronics, qui développe un procédé industriel ALD à partir de PDMAT et NH_3 . Le produit commercial se présente sous la forme d'un solide jaune orangé à température ambiante. Nous nous sommes intéressés à ses propriétés en phases solide et gazeuse, aux méthodes utilisées pour le synthétiser et aux données thermodynamiques (énergie de formation, pressions de vapeur) déjà disponibles dans la littérature.

2.1 Structure du PDMAT

2.1.1 Structure solide du PDMAT

La structure solide du PDMAT a été déterminée par Batsanov et al. Sans autre précision, nous supposons que cette étude a été réalisée à température ambiante. Le PDMAT solide possède le groupe d'espace $Cmcm$ et un réseau orthorhombique centré C. La maille possède 4 molécules de PDMAT et ses paramètres de maille sont : $a = 13.845 \text{ \AA}$, $b = 7.900 \text{ \AA}$ et $c = 14.544 \text{ \AA}$ [Batsanov1999]. Tous les atomes, sauf Ta et N_1 sont partagés entre deux positions, symétriquement reliés par des miroirs plans (Figure 15).

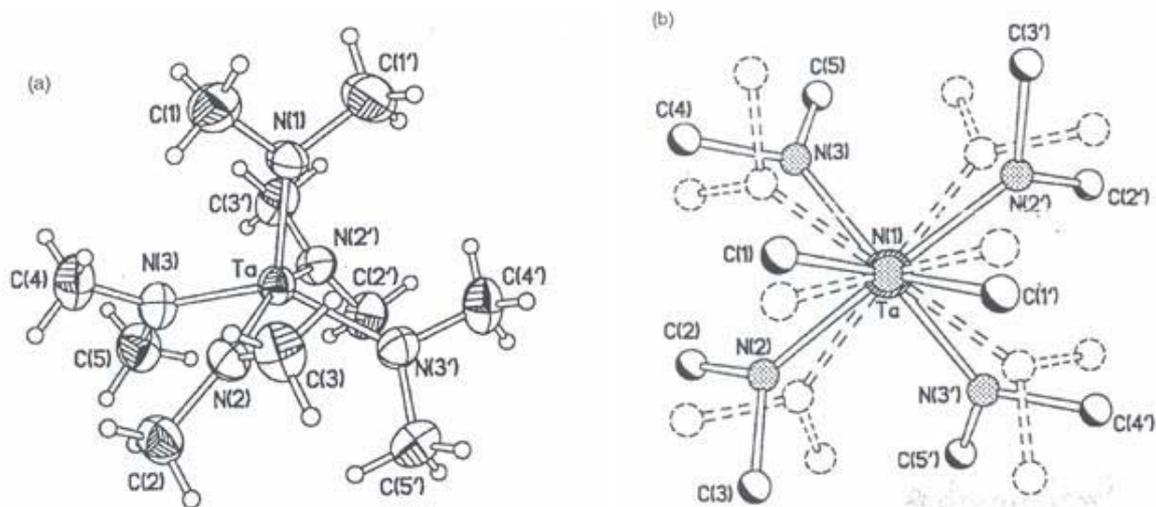


Figure 15: Structure moléculaire du PDMAT en phase solide, montrant (a) le déplacement de ces atomes (ellipsoïdes), et (b) le chevauchement de deux énantiomères [Batsanov1999].

La coordination de l'atome de Ta présente des degrés de distorsion de l'ordre de 11.2 et 10.4 % respectivement par rapport aux symétries C_{2v} et D_{3h} . L'ensemble des 2 positions des atomes possibles correspond au chevauchement de deux conformations de molécules partageant le même site cristallographique. Cependant, la géométrie C_{2v} s'accorde mieux avec l'observation expérimentale d'une distance Ta- N_1 beaucoup plus courte que les autres. Cette remarque va dans le même sens que celle faite par Hagen et al à savoir que la géométrie C_{2v} est un peu plus adaptée pour représenter la structure du PDMAT [Hagen1992].

De plus, il y a peu de différence entre les distances et les angles relatifs aux phases gazeuse et solide (Tableau 10). Ceci suggère que le PDMAT est un solide de type moléculaire.

Tableau 10: Distances de liaisons (Å) et angles (°) du PDMAT en phase solide [Batsanov1999] et gazeuse [Hagen1992].

Distance [Å] et angles [°]	Solide	Gaz
M-N(1)	1.968(5)	1.937(25)
M-N(2)	2.023(9)	2.040(6)
M-N(3)	2.038(8)	2.040(6)
N(1)-M-N(2)	101.1(3)	116.2(12)
N(1)-M-N(3)	109.1(3)	116.2(12)
N(2)-M-N(3)	85.9(3)	87.8(36)
N(2)-M-N(3')	86.9(5)	69.4(31)
N(2)-M-N(2')	157.8(5)	127.6(24)
N(3)-M-N(3')	141.8(5)	127.6(24)
N(1)-M-N(2)-C(2)	142(1)	169(27)
N(1)-M-N(3)-C(5)	139(1)	169(27)
C(1)-N(1)-M-N(2)	-49(1)	

2.1.2 Structure de la molécule gazeuse PDMAT

La structure de la molécule gazeuse PDMAT a été étudiée par diffraction électronique en phase gazeuse [Hagen1992]. Dans cette étude, le gaz est injecté à travers une buse à 150 °C. Comme il s'agit probablement d'un phénomène de détente, le gaz est à une température inférieure à 150 °C. Les auteurs notent de plus qu'aucun produit de décomposition n'a été observé. Dans cette publication, deux modèles de groupes de symétrie ont été proposés par ajustement aux données expérimentales, tout deux contenant des groupes C_2 -N-Ta coplanaires. Dans le modèle 1, le noyau TaN_5 a une géométrie pyramidale à base carrée de symétrie C_{2v} , tandis que le modèle 2 possède une structure bipyramidale trigonale, c'est-à-dire une symétrie D_{3h} (Figure 16). Cependant, la présence des groupes méthyles liés aux atomes d'azote, réduisent la symétrie générale, même si la présence des hydrogènes est ignorée. En effet, les groupes méthyles sont supposés posséder une symétrie C_{3v} avec l'axe C_3 suivant la liaison C-N et ces groupements possédant une forte cohésion sont par hypothèse supposés vibrer indépendamment du reste de la molécule. Bien que les molécules du type Ta-X, avec X appartenant à la famille des halogènes, possèdent une symétrie D_{3h} , il semble que la symétrie C_{2v} soit la plus correcte pour le PDMAT [Hagen1992].

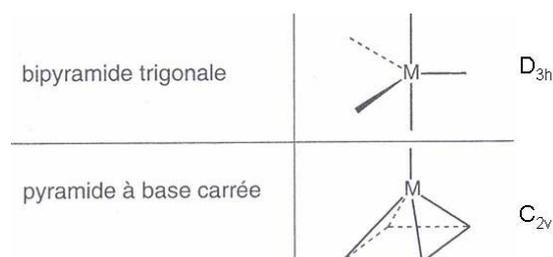


Figure 16 : Les deux types de géométrie possible observées pour le noyau TaN_5 .

En effet, une distance Ta-N plus courte que les 4 autres Ta-N a été observée. Cette distance plus courte s'explique par la donation d'une paire d'électrons de l'atome d'azote (donneur π) aux orbitales disponibles du Ta. Bien que le meilleur ajustement a été obtenu avec le modèle 1, les différences obtenues entre les résultats des deux modèles ne sont pas vraiment statistiquement significatives.

2.1.3 Réactivité chimique

Pour définir les complexes PDMAT et $Ta[N(CH_3)_2]_4$, observés dans l'étude spectrométrique (chapitre 4) et évaluer la réactivité chimique de ces deux complexes, nous avons calculé les 4 principales caractéristiques du métal de transition dans un complexe permettant de bien définir formellement ce complexe [Astruc2000]:

* le nombre d'électrons de valence (NEV)

Le NEV se définit comme la couche de valence du métal de transition. Il comprend à la fois les électrons initialement présents dans la couche de valence du métal et ceux apportés par les ligands : $NEV = n_M + 2n_L + n_X - q$ où n_L = nombre de ligands X (un ligand X apporte un nombre impair d'électrons au métal), n_X = nombre de ligands L (un ligand L apporte un nombre pair d'électrons au métal), q = charge du complexe, n_M = nombre d'électrons initialement présents dans la couche de valence du métal.

* le nombre d'électrons non liants (NENL)

Le NENL est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands : $NENL = n_M - n_X - q$

* le degré d'oxydation (DO) : $DO = n_X + q$

* la coordinence (C) : $C = n_L + n_X$ (sauf pour les ligands X_2 ou X_3).

Le ligand NMe_2 est ambivalent, il peut être aussi souvent ligand à 1 électron, du type X, qu'à 3 électrons type LX, suivant le besoin du métal. Cependant, dans le cas du PDMAT, il possède une géométrie bipyramide trigonale ou pyramide à base carrée pour son noyau TaN_5 , ce qui correspond dans les deux cas à une coordinence de 5. Ainsi, le ligand NMe_2 est de type X dans le PDMAT pour obtenir cette coordinence. Ces caractéristiques ont été déterminées pour le PDMAT et son fragment de craquage $Ta[N(CH_3)_2]_4$ (Tableau 11).

Tableau 11 : Caractéristiques du métal de transition dans les complexes organométalliques PDMAT et $Ta[N(CH_3)_2]_4$.

molécules	n_M	n_X	n_L	q	NEV	NENL	DO	C
PDMAT	5	5	0	0	10	0	5	5
$Ta[N(CH_3)_2]_4$	5	4	0	0	9	1	4	4

Ainsi, on peut en déduire que $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ est plus réactif que le PDMAT (NENL plus élevé). De plus, le $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$, ayant une coordinence de 4, possède soit une géométrie plan carrée soit tétraédrique. Le NEV de ces deux composés est particulièrement faible et s'écarte considérablement de $\text{NEV}=18$ électrons, correspondant au remplissage des 9 orbitales moléculaires. Ceci s'explique par des raisons d'encombrement stérique des ligands. Cependant, dans ces complexes, le métal cherchera aussi par tous les moyens à s'enrichir électroniquement en se liant par des liaisons non comptabilisées dans nos conventions. Ainsi, le ligand NMe_2 donne au métal Ta une densité d'électron p de façon latérale : ce sont les donneurs π à condition que Ta ne soit pas complètement saturé, c'est-à-dire possédant un degré d'oxydation inférieur à +5, comme dans le composé $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$. En effet, l'azote possède une orbitale p perpendiculaire à celle qui est engagée coaxialement vers le Ta de symétrie σ et le tantale possède des orbitales d vacantes.

2.1.4 Fréquences de vibration du PDMAT sous forme gazeuse

La connaissance des fréquences de vibration d'une molécule gazeuse est particulièrement intéressante, car elle permet d'en déduire une bonne partie des propriétés thermodynamiques, comme l'entropie ou la fonction d'énergie libre. Nous nous sommes attachés dans ce paragraphe non seulement à répertorier les fréquences connues dans la littérature, mais aussi à les estimer quand elles ne l'étaient pas.

Détermination du nombre de fréquences de vibration

Les atomes individuels dans une molécule polyatomique ne sont pas stationnaires et vibrent autour de leur position moyenne. Une molécule dans l'espace possède donc 3 degrés de liberté pour chacun de ces atomes : ses coordonnées dans l'espace. Cependant, toutes les molécules, sans tenir compte de leur taille ou de leur forme, possèdent 5 ou 6 degrés de libertés correspondants aux mouvements de la molécule en entier, mouvements de translation ou rotation, d'une molécule linéaire ou non linéaire respectivement. Ainsi, le nombre de vibrations d'une molécule non linéaire peut être calculé en soustrayant les degrés de translation et de rotation de l'ensemble de la molécule et est égal à $3N-6$ avec N le nombre d'atomes constituant la molécule. Le PDMAT, de formule $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$, possède donc 132 fréquences de vibration à déterminer. Les vibrations moléculaires peuvent être de deux sortes : celles dites de valence, dans l'axe joignant deux atomes, et celles de déformation. La

représentation schématique des différents types de vibrations qu'on rencontre dans une molécule est donnée par la Figure 17.

Les fréquences de vibration peuvent quelquefois être déterminées expérimentalement par spectrométrie Raman ou/et infrarouge. Pour savoir si c'est possible, quelques notions sur les groupes de symétries et les tables de caractères sont nécessaires.

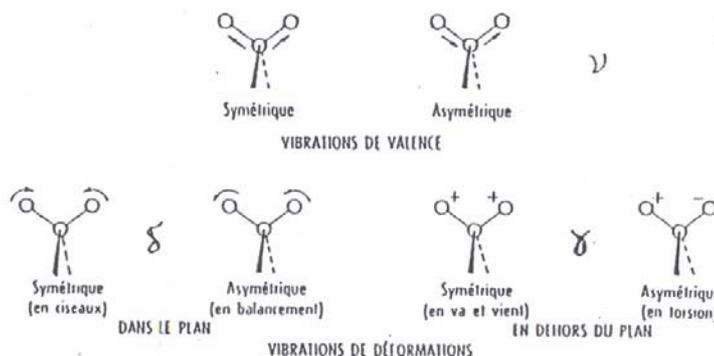


Figure 17 : Vibration d'un groupe d'atomes. + et - signifient perpendiculaire au plan de la figure.

Quelques notions sur les opérations, groupes de symétries et tables de caractère

Il existe 5 types d'opérations de symétrie dans une molécule :

1. l'opération identité, notée E,
2. les rotations de $2\pi/n$ autour d'un axe, noté C_n ,
3. l'inversion autour d'un point, notée i,
4. les réflexions sur un plan notées σ
5. les réflexions-rotations qui combinent une rotation de $2\pi/n$ suivie d'une réflexion sur un plan perpendiculaire à l'axe de rotation notées S_n .

Par convention, l'axe z est pris comme axe de rotation d'ordre le plus élevé.

La détermination du groupe de symétrie à partir de la géométrie de la molécule de PDMAT obtenue après relaxation par calculs ab-initio (présentés dans le chapitre 2) peut se faire au moyen de la systématique représentée sur la Figure 18. Ainsi, les réponses à l'arbre de décision seront pour la molécule relaxée obtenue à partir du modèle 2 (D_{3h}) : non, oui, C_2 , non, non, non, oui et le résultat C_{2v} . De même, la molécule relaxée issue du modèle 1 (C_{2v}), possède une symétrie C_1 . Rappelons que ces groupes de symétrie sont obtenus sans tenir compte des atomes d'hydrogène.

Pour chaque groupe de symétrie, il existe un nombre fini de représentations irréductibles. Ces représentations irréductibles et leurs caractères sont donnés dans les tables

de caractère. Les tables de caractères indiquent dans la première ligne le nom du groupe de symétrie, puis les opérations de symétrie du groupe (Tableau 12). Les opérations de symétrie sont regroupées en classes pour lesquelles les caractères (trace de la matrice) sont toujours les mêmes. Les représentations irréductibles sont d'ordre 1, 2 ou 3, et portent respectivement un nom commençant par A ou B, E et T ou F. L'ordre de la représentation irréductible est donné par le nombre se situant dans la colonne E. Dans le calcul des caractères d'une représentation, seuls les atomes qui ne sont pas déplacés par l'opération de symétrie considérée sont à prendre en compte et sont dits invariants par cette opération.

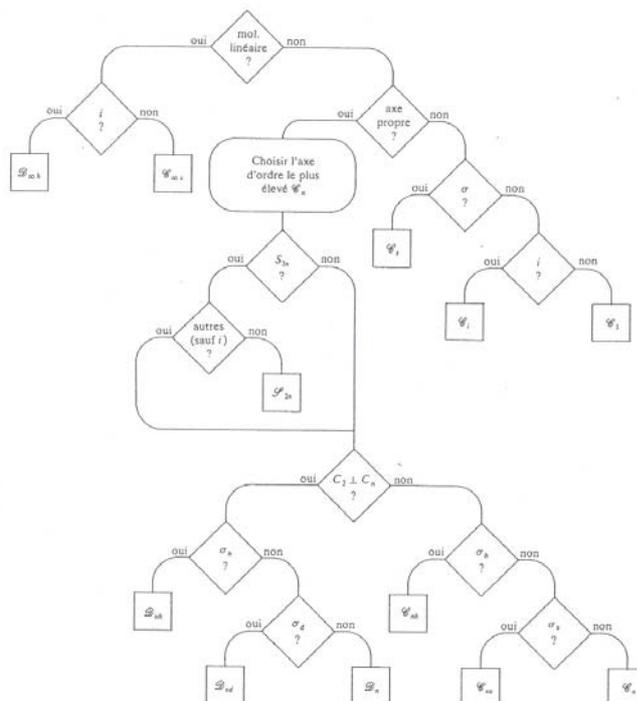


Figure 18 : Recherche systématique du groupe de symétrie moléculaire pour les groupes les plus courants à l'exception de O_h et de F_d évidents [Rivail1989].

De plus, les deux dernières colonnes permettent de connaître si les vibrations des atomes de type du nom de la représentation irréductible sont observables en Infrarouge ou en Raman. Ainsi, un polynôme du 2nd degré, indique une activité Raman alors que l'activité infrarouge est relative aux translations (T).

Tableau 12 : Table de caractère du groupe de symétrie C_{2v} . [Rivail1989].

\mathcal{C}_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	T_z	$x^2; y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	$T_x; R_y$	xz
B_2	1	-1	-1	1	$T_y; R_x$	yz

Le groupe de symétrie C_1 se réduit juste à l'opération E et ses fréquences de vibration peuvent donc être déterminées en Infrarouge et en Raman. Il serait donc possible à priori de

déterminer expérimentalement toutes les fréquences de vibration pour la molécule de PDMAT.

Fréquences de vibration infrarouge

La méthode utilisée classiquement pour estimer les fréquences de vibration est le traitement par le champ de force de valence, comme décrit par Hertzberg [Margrave1967]. Cependant, ce traitement est limité aux molécules possédant un nombre d'atomes inférieur ou égal à 5 et ne peut être utilisé dans notre cas. Seules des données sur la caractéristique Infrarouge du PDMAT sont disponibles dans la littérature (Tableau 13) [Bradley1969].

Tableau 13 : Caractéristique IR du PDMAT (cm^{-1}) [Bradley1969].

Ta-N étirement	Etirement symétrique NC ₂	CH ₃ flexion ou asymétrique NC ₂	CH ₃ déformation
528m	943vs	1040m 1155m	1236m

Des estimations des intensités relatives, des formes des bandes et des caractéristiques de polarisation sont également données. Les abréviations traditionnellement utilisées, avec leurs significations sont les suivantes : *vs* très forte, *s* forte, *m* moyenne, *w* faible, *vw* très faible, *ia* inactive, *b* large, *vb* très large, *sh* en forme d'épaule, *p* polarisé, et *dp* dépolarisé.

La fréquence relative à la liaison Ta-N de 528 cm^{-1} est très proche des valeurs des fréquences des tétra-diméthylamines de zirconium et de hafnium. Ceci suggère que l'augmentation attendue de la constante de force (charge effective du noyau plus élevée sur l'atome central) pour un composé de valence 5 par rapport à un composé équivalent à valence 4, est compensée par une diminution de la constante de force due à une plus forte gêne stérique intramoléculaire [Bradley1968]. Ceci est en accord avec le fait que les composés de penta dialkylamino avec des ligands alkyles plus lourds ne sont pas stables et forment $\text{RN}=\text{Ta}(\text{NR}_2)_3$ et $\text{Nb}(\text{NR}_2)_4$ à la place. Ce comportement est en effet attribué à la très forte gêne stérique impliquée.

De plus, le PDMAT a aussi les bandes suivantes : 2960-2800s, 2808-2760vs, 1429-1413m et 1131-1117m cm^{-1} , relatives à tous les composés du type métal diméthylamines.

Ceci pourrait suffire à déterminer les fréquences de vibration si la symétrie du PDMAT est bien C_1 , comme l'a prédit le calcul effectué à partir de la symétrie C_{2v} . Cependant, une seule vibration d'étirement a été observée relative à la liaison Ta-N, bien que plusieurs bandes soient attendues pour le groupement TaN_5 : 2 bandes (A_2'' , E') pour la symétrie D_{3h} et 3 bandes ($2A_1$, E) pour la symétrie C_{4v} . Nous considérerons donc que les fréquences de vibration sont trop proches pour être distinguées.

Dans un modèle très simple, nous pouvons assimiler la vibration d'une molécule polyatomique ($N > 2$) à un oscillateur harmonique de deux masses M_1 et M_2 reliées par un ressort dont la constante de force est égale à k . Ainsi, la fréquence propre de la liaison est

donnée par l'équation : la formule $\nu(\text{cm}^{-1}) = \sqrt{\frac{\lambda}{4\pi^2 c^2 N_1}} = \sqrt{\frac{k}{5.8894 \cdot 10^{-2} (\text{cgs}) \mu}}$ avec la

masse réduite $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$, M_1 et M_2 étant les masses molaires (en g/mol), c étant la vitesse

de la lumière et N_1 étant égale à l'inverse du nombre d'Avogadro soit 1.6600×10^{-24} g) [Herzberg1960].

Cette équation très simple peut être employée pour calculer la position approximative d'une bande fondamentale, lorsque l'on connaît la constante de force et les masses des deux atomes ou groupements d'atomes [Pavia1996]. Ne disposant pas d'équation plus affinée pour une molécule de géométrie XY_5 , nous utiliserons cette équation très simplifiée pour les fréquences d'étirement et de déformation où la constante de force est (k_δ/l^2).

Par analogie, nous avons étudié la molécule TaCl_5 . Les fréquences de vibration du TaCl_5 en phase gazeuse issues de la compilation de Janaf sont connues [Chase1998] (Tableau 14). Les vibrations relatives à l'étirement possèdent les plus fortes constantes de force et par conséquent les fréquences les plus élevées. La molécule TaCl_5 possédant une symétrie D_{3h} , deux bandes 458 et 406 cm^{-1} correspondent à l'étirement. Prenons la moyenne de ces deux fréquences, soit $f = 432 \text{ cm}^{-1}$, afin de la comparer à l'unique fréquence d'étirement mesurée pour Ta-N.

Tableau 14 : Fréquences de vibration et dégénérescence de TaCl_5 [Chase1998].

f (cm^{-1})	Dégénérescence	f (cm^{-1})	Dégénérescence
406	1	458	2
324	1	180.9	2
377.2	1	53.9	2
112.1	1	127	2

En examinant les tableaux de Herzberg et al, on s'aperçoit que le rapport des constantes de force (k_δ/l^2)/ k reste quasiment constant pour des molécules possédant la même géométrie et de poids moléculaire de même ordre de grandeur, l étant la distance entre Ta et N ou Ta et Cl dans notre cas. En prenant $M_1 = \text{Ta}(\text{NMe}_2)_4$, $M_2 = \text{NMe}_2$, nous pouvons donc estimer les autres fréquences de vibration du noyau TaN_5 à partir de celles de TaCl_5 (Tableau 15).

Tableau 15 : Fréquences de vibration et dégénérescence du noyau TaN_5 de la molécule PDMAT estimées par analogie avec celles de $TaCl_5$.

f (cm ⁻¹)	Dégénérescence	f (cm ⁻¹)	Dégénérescence
528	1	528	2
358	1	200	2
417	1	60	2
124	1	140.4	2

Par ailleurs, la molécule diméthylamine ($HN(CH_3)_2$) possédant une symétrie C_s , toutes ses vibrations sont théoriquement observables soit en Raman, soit en infrarouge. De nombreuses publications sur le spectre Raman ou Infrarouge de cette molécule existent [Gamer1973, Durig1977, Hamada1975, Stewart1959]. Les fréquences répertoriées dans ces publications diffèrent peu mais rares sont celles qui donnent une description complète du spectre observé. Nous avons retenu la publication [Gamer1973] pour sa description complète du spectre. Les fréquences de vibration de l'amine gazeuse $HN(CH_3)_2$ sont récapitulées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Spectre Raman observé et description de la diméthylamine [Gamer1973].

Fréquence (cm ⁻¹)	Description	Fréquence (cm ⁻¹)	Description
3374	Etirement NH	230	Torsion CH ₃
2982	Etirement as. CH ₃	2982	Etirement as. CH ₃
2962	Etirement as. CH ₃	2955	Etirement as. CH ₃
2791	Etirement sym. CH ₃	2791	Etirement sym. CH ₃
1483	Déformation CH ₃ as.	1485	Déformation NH
1467	Déformation CH ₃ as.	1463	Déformation CH ₃ as.
1445	Déformation CH ₃ sym.	1441	Déformation CH ₃ as.
1240	Balancement de CH ₃	1412	Déformation CH ₃ sym.
1145	Balancement de CH ₃	1158	Balancement de CH ₃
925	Etirement CH ₃	1079	Balancement de CH ₃
735	Déformation NH	1022	Etirement CN
384	Torsion CNC	257	Torsion CH ₃

Remarquons que nous retrouvons à quelques cm⁻¹ les fréquences données par Bradley et al qui concernent le groupement amine [Bradley1969]. Dans une première approximation, nous adoptons toutes les fréquences ci-dessus sauf celles relatives au groupement NH qui seront remplacées par celles correspondantes au Ta-N du PDMAT. Nous éliminons donc les fréquences 3374, 735 et 1485 cm⁻¹. Les fréquences 735 et 1485 étant relatives à la déformation du groupement NH, nous pouvons estimer les fréquences relatives à la déformation de Ta-N, soit 115 et 232 cm⁻¹ en appliquant la même méthode que celle précédemment utilisée pour estimer les fréquences du noyau TaN_5 . Il faut également rajouter la fréquence due à la torsion Ta-N-(CH₃)₂, qui doit être inférieure à toutes les autres fréquences. Nous l'estimerons donc à la moitié de la plus basse fréquence soit environ 50cm⁻¹.

Le PDMAT possédant 5 groupements amines, il aura les fréquences relatives aux groupements amines avec une dégénérescence 5.

Ainsi, on obtient toutes les fréquences du PDMAT, soit 132 vibrations qui sont rassemblées dans le Tableau 17.

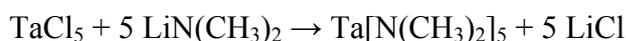
Tableau 17 : Fréquences de vibration et leur dégénérescence du PDMAT

Fréquence (cm ⁻¹)	Dégénérescence	Fréquence (cm ⁻¹)	Dégénérescence
2982	5	2982	5
2962	5	2955	5
2791	5	2791	5
1483	5	1463	5
1467	5	1441	5
1445	5	1412	5
1240	5	1158	5
1145	5	1079	5
925	5	1022	5
384	5	257	5
230	5	115	5
232	5	50	5
528	3	362.4	1
421.9	1	125.4	1
202.3	2	60.3	2
142	2		

2.2 Synthèse du PDMAT

En règle générale, les organométalliques possédant des ligands aminés sont extrêmement sensibles à l'humidité, ce qui est le cas en l'occurrence pour le PDMAT.

En 1959, dans une publication Bradley et al expliquent comment synthétiser le PDMAT à partir de réactions faisant intervenir des chlorures métalliques et des dialkylamides de lithium selon l'équation globale [Bradley1959] :



Le chlorure de tantale est ajouté à une solution d'éther de l'organolithien. Le mélange est chauffé pendant environ 2h à 60 °C pour évaporer le solvant. Il y a un risque de présence d'oxygène dans le PDMAT après préparation dû à l'utilisation du solvant éther ou à la présence d'oxygène dans le matériau utilisé [Bradley1959].

Une autre manière de le synthétiser, est de remplacer le solvant éther par du pentane [Bradley1962].

Plus tard, une nouvelle procédure de synthèse a été développée par Riley et al [Riley1999]. Une très faible quantité de TaCl₅ est ajouté à une solution de LiNMe₂ composé pour moitié de diéthyle éther et moitié d'hexane à 0°C. Puis, la température est légèrement

augmentée jusqu'à 25 °C, et l'ajout de TaCl₅ est poursuivi très lentement sur une période de 2h. Le solvant est ensuite évaporé sous vide et le matériau est extrait avec du benzène puis filtré. Le benzène est à son tour éliminé sous vide et le solide ainsi obtenu est sublimé à 90 °C (10⁻² mmHg) conduisant à une poudre orange pure de PDMAT.

2.3 Mesure de propriétés thermodynamiques

2.3.1 Calorimétrie

Adedeji et al ont mené une étude calorimétrique sur le PDMAT [Adedeji1979]. Ils ont synthétisé eux-mêmes le PDMAT selon la procédure décrite par Bradley et al et l'ont maintenu sous atmosphère inerte de N₂ [Bradley1959]. Les valeurs (en kJ/mol) des enthalpies standard de formation ΔH_f° à 298.15 K suivantes ont été utilisées dans leur cycles thermochimiques : (H₂O, l) = -(285.83±0.04) [Chase1998]; (Ta₂O₅, c) = -(2047.2±1.6) [Glushko1974] ; (HCl 550 H₂O, l) = -(166.60±0.10) [Wagman1968] ; (Me₂NH₂Cl 550 H₂O, l) = -(287.04±0.6) [Wagman1968]; (Ta, g) = (786.2±42) [Glushko1974]; (NMe₂, g) = (123.43±4.2) [Gurvich1974].

La mesure de l'enthalpie de formation du cristal PDMAT a été déterminée en réalisant une réaction d'hydrolyse acide du PDMAT à l'intérieur d'un calorimètre à solution sous vide à une température de 22 °C. Le calorimètre et son contenu sont calibrés à chaque expérience. L'enthalpie de réaction, $\Delta H = -(585\pm 5)$ kJ/mol, valeur moyenne sur 4 mesures, a été mesurée en cassant des ampoules minces contenant le PDMAT au dessus de la surface d'une solution d'acide chlorhydrique en excès. La réaction se déroulant ensuite rapidement par précipitation de Ta₂O₅ selon :



En supposant que l'enthalpie de réaction reste quasiment la même à 298.15 K, l'enthalpie de formation du cristal de PDMAT a été déterminée égale à $-(326\pm 11)$ kJ/mol.

Adedeji et al ont mesuré plusieurs enthalpies de sublimation sur différents composés organométalliques de la même famille, comme W(NMe₂)₆ ou Mo(NMe₂)₄ en utilisant la même technique calorimétrique de la goutte se sublimant sous vide. Il apparaît dans leur publication qu'ils n'ont pas pu faire de même pour le PDMAT. L'enthalpie de sublimation du PDMAT a donc été estimée à $+(89\pm 10)$ kJ/mol par analogie à partir de celle mesurée expérimentalement de W(NMe₂)₆ par les mêmes auteurs, c'est à dire $+(89.1\pm 7)$ kJ/mol. Adedeji et al donnent cette valeur estimée sans préciser par quel moyen [Adedeji1979].

L'enthalpie de sublimation de $W(NMe_2)_6$ a été déterminée avec un fluxmètre Calvet différentiel à haute température. La méthode mise en œuvre consiste à sublimer l'échantillon sous vide, la température du calorimètre étant régulée à une valeur proche du point de fusion de $W(NMe_2)_6$. L'échantillon dont la masse a été mesurée, est introduit dans un capillaire à température ambiante. Celui-ci est introduit par chute dans la cellule de mesure remplie d'argon. Simultanément, un capillaire identique vide, est projeté dans la cellule de référence. Le premier pic endothermique noté A_1 provenant du changement thermique $X(c, 298K) \rightarrow X(c, T)$ est enregistré jusqu'à ce que la ligne enregistrée retourne à la ligne de base. Les tubes de sortie des deux cellules sont ensuite connectés à un système de vide et les deux cellules sont alors mises sous vide simultanément. Le second pic endothermique A_2 est tracé, enregistrant le processus de sublimation $X(c, T) \rightarrow X(g, T)$. Un exemple d'endothermes enregistrés est donné sur la Figure 19. De l'ensemble du tracé de l'endotherme A_1+A_2 , la valeur ΔH pour la transformation : $X(c, 298 K) \rightarrow X(g, T)$ est connu où $\Delta H = \Delta H_{sub}(298.15) - (H_T^0 - H_{298.15}^0)(X, c) + (H_T^0 - H_{298.15}^0)(X, g)$.

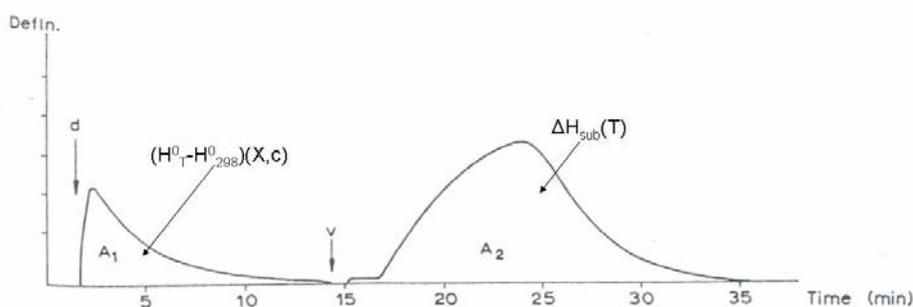


Figure 19 : Exemple d'un thermogramme de sublimation de l'anthracène, d = chute de l'échantillon, v = mise sous vide et $defln$ = déflexion du galvanomètre [Adedeji1975].

L'enthalpie de sublimation à 298.15 K peut donc être déterminée si les valeurs $H_T^0 - H_{298.15}^0(X, g)$ sont par ailleurs connues et normalement $A_1 = H_T^0 - H_{298.15}^0(X, c)$ est donné par l'aire du premier pic. Cependant, aucune donnée expérimentale sur ces valeurs n'est en règle générale disponible dans la littérature. Dans ces cas là, ces valeurs sont estimées à partir de l'approximation de la relation d'additivité suivante :

$H_T^0(MX_n) \approx H_T^0(M) + nH_T^0(X)$ où $M = W$ et $X = NMe_2$ dans notre cas et $H_T^0(NMe_2) \approx H_T^0(HNMe_2) - \frac{1}{3}H_T^0(NH_3)$. Les valeurs de $(H_T^0 - H_{298.15}^0)$ pour $HNMe_2(g)$ et NH_3 étant prise dans la compilation de Stull et al [Stull1969] et celle du métal Ta (g) dans celle de Hultgren et al [Hultgren1963]. A partir de la valeur de l'enthalpie de sublimation, l'enthalpie de formation du PDMAT gazeux a pu être estimée à (-237 ± 15) kJ/mol. L'enthalpie de dissociation $\Delta H_{dissociation}$ de la liaison métal ligand correspond au processus

suivant : $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5 (\text{g}) \rightarrow \text{Ta} (\text{g}) + 5 \text{NMe}_2 (\text{g})$. L'énergie moyenne de liaison entre le Ta et son ligand aminé NMe_2 est de $D(\text{Ta}-\text{NMe}_2) = \Delta H_{\text{dissociation}} / 5 = (328 \pm 5) \text{kJ/mol}$. La Figure 20 compare cette énergie moyenne de liaison avec les valeurs connues de celles d'autres composés TaX_5 avec $X = \text{F}, -\text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, -\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et $-\text{CH}_3$ [Adedeji1979].

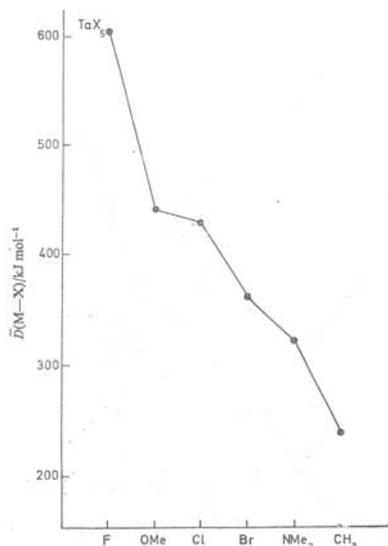


Figure 20 : Valeurs des enthalpies moyennes de liaison $D(\text{M}-\text{X})$ dans les composés MX_n gazeux avec $M=\text{Ta}$ pour $X=\text{F}, -\text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, -\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et $-\text{CH}_3$ [Adedeji1979].

Les énergies de liaisons Ta-Cl et Ta-Br sont donc plus élevées que celle de Ta-N dans la molécule de PDMAT. La liaison Ta-O dans le composé $\text{Ta}(\text{OMe})_5$ est encore beaucoup plus forte, ce qui montre la forte affinité du tantale avec l'oxygène.

2.3.2 ATG/ATD et décomposition thermique

Koyama et al ont réalisé des analyses thermogravimétriques (ATG) et des analyses thermiques différentielles (ATD) du PDMAT sous 760 et 0.6 torr d'argon [Koyama1994]. Ils ont également effectué les mêmes analyses sur du PDMAT préalablement chauffé à 150 °C pendant 6h sous atmosphère neutre de N_2 . Ainsi, des informations sur la température d'évaporation et la perte de masse peuvent être déduites de ces analyses et sont récapitulées dans le Tableau 18.

Koyama et al ont observé en ATD l'apparition de deux pics endothermiques à 50 et 60°C et un grand pic à 184 °C. Tabuchi et al ont également obtenu les deux petits pics aux environs de 50 °C, qu'ils attribuent à la désorption du solvant utilisé dans leur synthèse, et le pic à 184 °C due à deux phénomènes indépendants : la fusion et l'évaporation de l'échantillon [Tabuchi1991] (Figure 21). Ceci est en accord avec l'étude interne de la société Epichem, fournisseur de PDMAT, qui précise que la fusion débute aux alentours de 150 °C et est complète à 180 °C. Cependant, un troisième phénomène de décomposition thermique pourrait

également se produire. Des analyses isothermes complémentaires permettraient d'en savoir davantage.

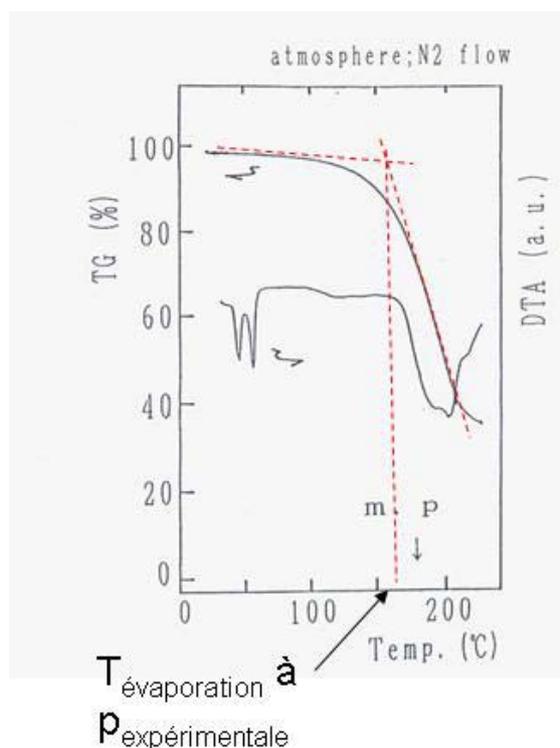


Figure 21 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) dans une atmosphère neutre N_2 de $Ta[N(CH_3)_2]_5$ (la rampe de température est de $10^\circ/\text{min}$) [Tabuchi1991].

Concernant les deux petits pics, Koyama et al. les interprètent plutôt comme la fusion de résidus solides car leur température ne change pas quand la pression est abaissée (Tableau 18).

Tableau 18: Température d'évaporation déduite de la courbe ATD et perte de masse issue de la courbe TG [Koyama1994].

Etat	$T_{\text{évaporation}}$		Perte de masse (g ou %)	
	760 torr	0.6 torr	760 torr	0.6 torr
Vierge	50	49	75	76
	61	64		
	184	106		
Chauffé	48	43	60	54
	216	92		

La température d'évaporation du PDMAT chauffé pendant 6h à 150°C est plus élevée que celle du PDMAT n'ayant pas subi de traitement thermique préalable (vierge) quand la mesure est réalisée à 760 torr [Koyama1994]. On observe l'inverse pour la mesure à 0.6 torr. On ne peut donc rien conclure sur les températures d'évaporation. Par contre la perte de masse est très différente entre ces deux expériences. Au cours du traitement thermique, il peut se produire un changement :

- soit de structure cristalline
- soit de composition d'un mélange.

Ce genre de mesures ne permet pas de conclure exactement sur l'effet du traitement thermique.

2.3.3 Pressions de vapeur

Pressions de vapeur du PDMAT

Rushworth et al ont déterminé les pressions de vapeur totale du PDMAT par une mesure de pression statique par capacitance avec deux jauges Baratron™ sous vide ($p < 1$ torr) sur une gamme de température de 30 à 55 °C [Rushworth2005].

Les parties clés du système de mesure sont toutes placées dans une étuve pour éviter la condensation des vapeurs pendant la mesure.

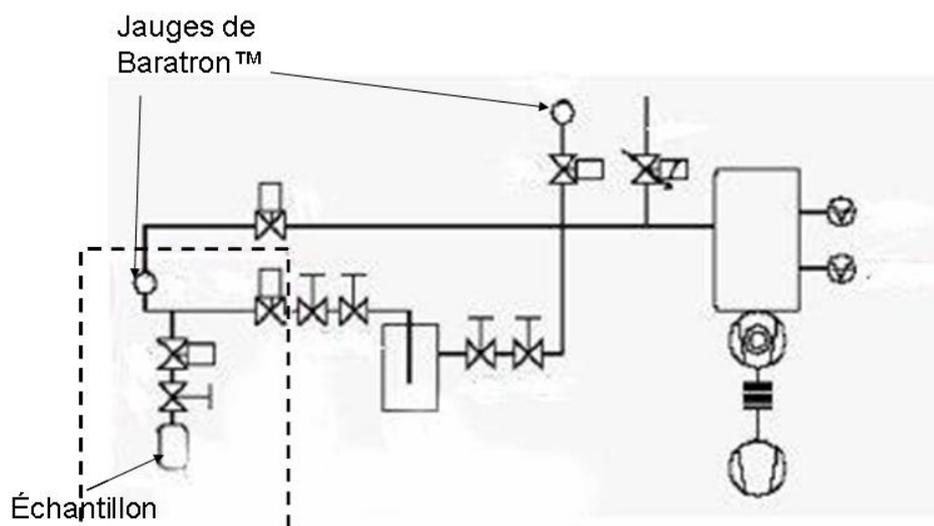


Figure 22 : Représentation schématique du système de mesure de pression de vapeur utilisé par Rushworth et al [Rushwoth2005]. Le carré pointillé définit l'enceinte de l'étuve.

La chambre où est placé l'échantillon est reliée à une première jauge Baratron™ de mesure de pression P1 et à une seconde P2 située à l'extérieur du four, le tout étant relié à un système de mise sous vide (Figure 22). Une fois l'échantillon placé dans la chambre, la mise sous vide est réalisée afin d'enlever les gaz inertes ou autres résidus de solvants. Il faut remarquer que dans ce type de technique un phénomène de dégazage peut être important et doit pouvoir être estimé. Pour évaluer un tel phénomène, un test de fuite est réalisé avant enregistrement de toute mesure, puis toutes les vannes sont fermées pour isoler le système. Ensuite, la première température souhaitée est établie, mais une période de mise en équilibre doit être respectée avant d'enregistrer les pressions de vapeur de l'échantillon afin d'obtenir

une valeur stable et précise. En effet, si le dégazage de l'échantillon n'est pas complètement terminé ou si l'équilibre thermique n'est pas atteint, des résultats totalement faux seront enregistrés. Le temps de mise en équilibre est mis en évidence sur la Figure 23, qui montre la variation de la pression de vapeur du naphthalène, système test, en fonction du temps pour une température constante de 54.3 °C. Ainsi, un temps de mise en équilibre de plus de 2h doit être respecté avant d'observer un plateau. Des graphes similaires doivent être obtenus pour chaque type d'échantillon analysé et à chacune des températures testées afin d'obtenir les vraies pressions de vapeur stables.

Quand l'état d'équilibre est atteint, la mesure peut être enregistrée comme une valeur fiable de pression de vapeur. Puis la température est augmentée et le temps de mise en équilibre à nouveau respecté pour enregistrer un second point et ainsi de suite jusqu'à ce que la température maximum soit atteinte. De plus, une fois la température maximum voulue atteinte, les séries de mesure sont alors réalisées en sens inverse afin de s'assurer qu'aucune dégradation thermique ou chimique de l'échantillon ne s'est produite et ainsi vérifier la validité des premiers résultats enregistrés.

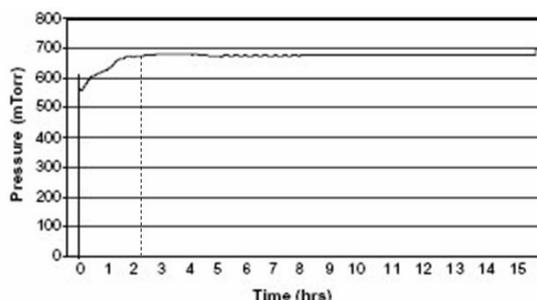


Figure 23 : Mise en évidence du temps de mise en équilibre nécessaire pour mesurer des pressions de vapeur de naphthalène correctes à 54.3 °C [Rushworth2005].

La validation du fonctionnement de l'appareillage a été effectuée en mesurant les pressions de vapeur du naphthalène sur une gamme de température de 40 à 55 °C. Cependant, les pressions de vapeur mesurées par Rushworth et al sont plus faibles de 20 à 36% d'écart par rapport aux valeurs de la littérature (Figure 24) [Camin1955, Lide1996 et Fowler1968]. De plus, la pente de l'équation donnée dans les pressions de vapeur issue des mesures de Rushworth ne correspond pas du tout à celle référencées de l'équilibre solide ↔ vapeur (Figure 24). Bien que Rushworth assure dans sa publication qu'il y a un bon accord entre ses valeurs et celles de la littérature, ceci nous paraît douteux au vu de ce test. Cependant, ceci ne remet pas nécessairement en cause son travail sur le PDMAT, chaque série de mesures de

pressions de vapeur est indépendante et ne dépend alors que de la qualité de la jauge de pression.

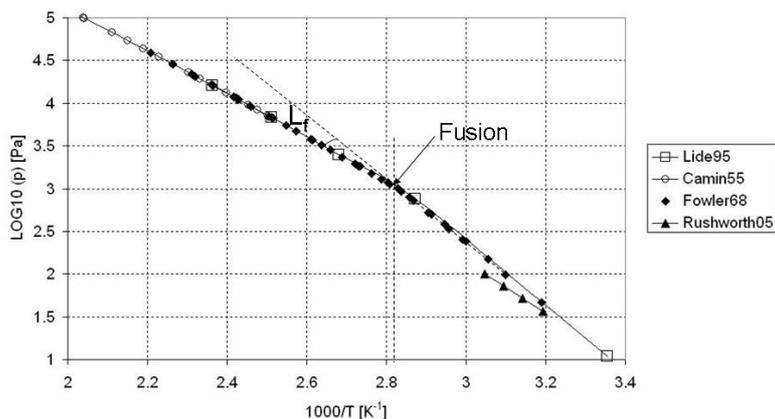


Figure 24 : Comparaison des valeurs de pressions de vapeur du naphthalène mesurées par Rushworth et al incluant les valeurs de la littérature citées en référence par l’auteur [Rushworth2005, Lide1996, Fowler1968, Camin1955].

L’équation de vapeur obtenue pour le PDMAT pour une petite gamme de température de 30 à 55 °C avec cette technique de mesure est $\log_{10}(p(\text{Pa})) = -4124.9/T(\text{K}) + 13.39$. L’auteur n’a représenté que les points de son équation et non les points expérimentaux. Il assure qu’en réalisant une rampe montante puis descendante de température, il a obtenu les mêmes résultats. Ceci montre que les produits gazeux ne se sont pas décomposés thermiquement. La méthode de mesure utilisant une enceinte fermée, on ne peut savoir si le mélange a évolué ou est pur. Ceci pourrait être déterminé en réalisant la même expérience avec différents rapports de la masse de l’échantillon sur le volume total de l’enceinte, mais n’a pas été réalisé. Sur la Figure 25, les pressions de vapeur déterminées par ATG sont comparées avec les mesures ci-dessus : elles sont en dehors de la droite relative aux pressions de vapeur obtenues avec la méthode de Rushworth et al pouvant être considérée comme la plus fiable car adaptée à la détermination des pressions de vapeur (Tableau 19).

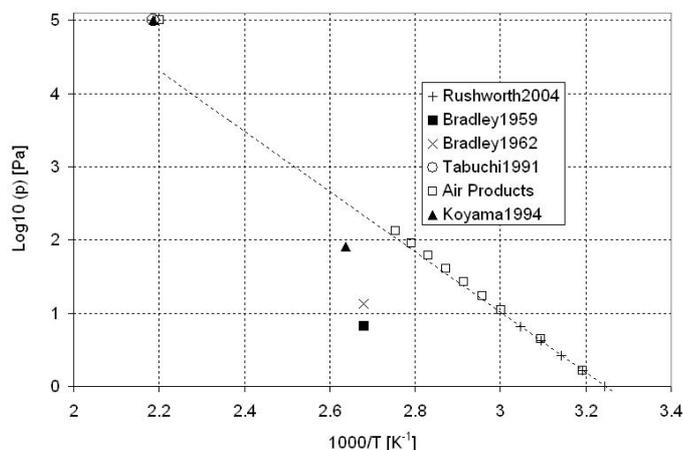


Figure 25 : Etat de l’art des pressions de vapeur de PDMAT disponibles dans la littérature

Les mesures par ATG ne permettent pas en fait de déterminer des pressions d'équilibre, des températures de décomposition thermique de manière précise et fiable, ni d'identifier les produits de décomposition. Ces méthodes permettent d'observer si lors de la vaporisation, le(s) produit(s) sont totalement ou partiellement vaporisés et d'estimer s'il y a eu un changement de structure moléculaire, ou une réaction de décomposition.

Tableau 19 : Les méthodes et gamme des mesures de pression de vapeur du PDMAT dans la littérature.

Références	Méthode expérimentale	Gamme de température ou pression	Observations
Rushworth2004	capacitance	30-55 °C	6 points
Bradley1959	Point d'ébullition	100 °C/0.1 mmHg	Un seul point
Bradley1962	Point d'ébullition	100 °C/0.1 mmHg	Un seul point
Tabuchi1991	Point d'ébullition	100 °C/ 760 torr	Un seul point
Air Products	littérature	35-140 °C	équation
Koyama1994	ATD/ATG	0.6 et 760 torr	2 points

2.3.4 Composition de la phase vapeur du PDMAT

Sloan et al ont analysé le PDMAT avec un spectromètre de masse quadripolaire de gamme 700 amu muni d'un capillaire chauffé à 425 K [Sloan1999]. Cette technique ne permet pas de mesurer les pressions de vapeur mais de réaliser une étude préliminaire du produit vaporisé et détendu dans le capillaire avant introduction dans la chambre spectrométrique. Ils ont obtenu un pic à la masse 401, correspondant à la molécule mère $Ta[N(CH_3)_2]_5$, et un très fort pic à 357 amu, correspondant d'après eux à un ion fragment $Ta(N(CH_3)_2)_4^+$ obtenu par ionisation dissociative. Aucun signal important n'est apparu en dessous de 300 amu.

sConclusion

De nombreux essais ont été réalisés pour tenter de parvenir à déposer un film de nitrure de tantale répondant au mieux à toutes les caractéristiques requises pour son utilisation en tant que barrière de diffusion dans les technologies d'interconnexion. Finalement, seuls quelques films déposés par la technique de PEALD et utilisant des précurseurs organométalliques remplissent ces critères. Cependant, il semble que la présence non négligeable de carbone et d'oxygène dans ces dépôts due à l'utilisation de précurseurs organométalliques influe sur les propriétés des films. Par ailleurs, les mécanismes de

croissance de films de TaN ne sont pas décrits. Pour maîtriser et optimiser les procédés, il est nécessaire de connaître les propriétés des molécules gazeuses qui donnent lieu au dépôt. Malgré de nombreuses études, peu de choses sont connues sur les précurseurs organométalliques, comme nous l'avons vu au travers de l'exemple du PDMAT, qui est l'un des plus étudiés. Notamment, plusieurs études identiques comme l'analyse par ATD/TG ont été menées et apportent finalement peu d'informations. Au contraire, il n'y a qu'une seule réelle mesure de pressions de vapeur et qu'une seule étude de calorimétrie. De plus, la première étude peut paraître douteuse étant donné que la validation du montage expérimental donne des résultats dont la fiabilité reste à prouver. La seconde donne une valeur estimée et non mesurée sans donner plus d'explications.

Face à ce manque d'informations de base, nous avons donc mené tout d'abord une étude théorique, puis réalisé des mesures de pressions de vapeur fiable par spectrométrie de masse, pour enfin pouvoir étudier le comportement thermodynamique du PDMAT. La connaissance du comportement de la molécule et à l'issue l'identification des molécules de la décomposition thermique du PDMAT permettra d'aider à la compréhension des phénomènes observés dans les réacteurs ALD ainsi que des mécanismes de croissance des films élaborés par ALD au cours de cette étude.

Chapitre 2 : Etude théorique des propriétés thermodynamiques du PDMAT

Dans cette partie, l'objectif est de déterminer des grandeurs thermodynamiques du composé gazeux PDMAT et de ses dérivés. Ces données peuvent être estimées soit par des modèles à l'échelle atomique (calculs ab-initio), soit par des lois globales, ou de simples modèles physiques comme le modèle dimensionnel. Nous étudierons tout d'abord, après de brefs rappels, la structure gazeuse du PDMAT et nous en déduisons son enthalpie de formation à 0 K par calculs ab-initio. Puis, nous essayerons de calculer ou d'estimer la fonction énergie libre du PDMAT et de ses composés dérivés par différents modèles physiques.

3 Rappels sur la méthode des calculs ab-initio

Les méthodes ab-initio cherchent à prédire le comportement énergétique des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans recourir à l'utilisation de paramètres empiriques ou ajustables. Elles sont fondées sur les Premiers Principes de la mécanique quantique. Elles ont pour but de calculer les propriétés des matériaux en partant uniquement de la donnée des propriétés électroniques des atomes et de la structure du matériau massif. Ces méthodes sont très efficaces et possèdent un fort pouvoir de prédiction. Elles présentent néanmoins l'inconvénient de la lourdeur dans leur mise en œuvre numérique (mémoire informatique très grande et temps de calcul très longs). Elles sont toutefois capables de traiter des cellules de simulation d'une centaine d'atomes dans des temps raisonnables. Elles sont désormais couramment utilisées pour le calcul des propriétés élémentaires (densités d'état électronique, énergies de formation, etc...), ainsi que l'étude des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, petit amas de défauts) des solides. Leur utilisation pour le calcul des propriétés thermodynamiques des gaz est récente.

Ces calculs reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité développée par Hohenberg et Kohn en 1964 [Springborg2000, Hohenberg1964]. Cette théorie postule qu'il existe une fonctionnelle unique de la densité et qu'il existe un principe variationnel exact qui permet de déterminer de manière simultanée l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental ρ_0 d'un système d'électrons en interaction. Les équations de Kohn-Sham (1965) ont donné un moyen pratique pour calculer les propriétés de l'état fondamental à partir de ρ_0 selon : E (totale) = E (interaction e-/noyau) + E (répulsion e-/e-) + E (répulsion entre noyaux) + E (échange et corrélation), soit :

$$E_{tot} = T[\rho] + \int \rho(\vec{r}_{\vec{R}}) V_{nucl}(\vec{r}_{\vec{R}}) d\vec{r}_{\vec{R}}^3 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_{\vec{R}})\rho(\vec{r}'_{\vec{R}})}{|\vec{r}_{\vec{R}} - \vec{r}'_{\vec{R}}|} d\vec{r}_{\vec{R}}^3 d\vec{r}'_{\vec{R}}^3 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \frac{Z_{\vec{R}} Z_{\vec{R}'}}{|\vec{R} - \vec{R}'|} + E_{xc}[\rho]$$

où ρ est la densité de charge, V_{nucl} le potentiel créé par les noyaux, T l'énergie cinétique, E_{xc} l'énergie d'échange et corrélation.

Plusieurs méthodes de résolution de l'équation de Kohn-Sham permettent d'accéder à $\rho(r)$. Dans tous nos calculs, nous avons utilisé le code de calcul VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) basé sur la méthode des pseudopotentiels PAW (Projector Augmented Wave) [Blochl1994, Kresse1993 et 1996]. Cette méthode présente une grande efficacité numérique, une bonne robustesse et est une des plus précises connues actuellement [Kresse2005].

Nous avons choisi la base des pseudopotentiels LDA (Approximation locale de la densité) [Vosko1980]. Cette approximation va consister à exploiter l'expression connue de l'énergie d'échange et corrélation du gaz homogène pour traiter le cas du système inhomogène. Pour cela, on néglige l'influence des variations de densité de charge sur le terme d'échange et corrélation dans un petit volume dr^3 autour de l'électron positionné en \mathbf{r} . L'énergie d'échange et corrélation E_{xc} du gaz d'électrons hétérogène autour de la position \mathbf{r} est alors approximée par celle d'un gaz d'électrons homogènes de même densité, et donc constante, sur un petit domaine autour de \mathbf{r} . L'énergie d'échange et corrélation pour la densité électronique inhomogène est finalement obtenue en sommant sur tous les volumes élémentaires : $E_{\text{xc}}[\rho(\cdot)] = \int \rho(\cdot) \varepsilon_{\text{xc}}(\rho_r) d^3$ où $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho_r)$ est la densité d'énergie d'échange et corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ_r constante autour de \mathbf{r} (Figure 26).

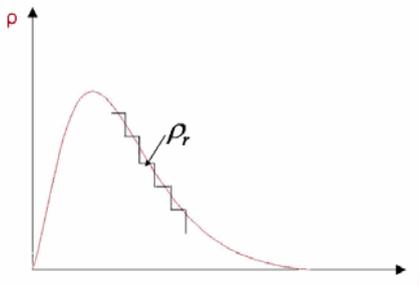


Figure 26 : Schéma illustrant l'approximation locale de la densité : la densité de charge est approximée par une fonction marche. Dans chaque volume élémentaire centré autour de \mathbf{r} , cette dernière est prise constante (donc uniforme). On peut alors appliquer la théorie du gaz uniforme d'électron pour le potentiel d'échange et corrélation. En sommant sur ces petits volumes élémentaires, on obtient l'énergie d'échange et corrélation totale correspondant à la densité électronique réelle et inhomogène du cristal (voir texte).

On peut montrer que ce terme se décompose linéairement en un terme d'échange et un de corrélation : $\varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\cdot)] = \varepsilon_x[\rho(\cdot)] + \varepsilon_c[\rho(\cdot)]$. L'expression détaillée de la densité d'échange et corrélation pourra être trouvée dans [Springborg2000]. Quoique basée sur une forte

approximation, l'approximation LDA prédit correctement un grand nombre de propriétés physiques, notamment pour les solides.

Pour réaliser un calcul, seule la structure du système doit être définie. Le logiciel VASP ne manipule que des systèmes périodiques. La structure doit donc être décrite par un réseau et un motif. En pratique, il suffit de rentrer les coordonnées des vecteurs du réseau pour définir la maille et les coordonnées des atomes de la maille par rapport à ce réseau.

Un paramètre de calcul déterminant est le choix du nombre de points k considérés pour réaliser l'échantillonnage des vecteurs d'onde dans la zone de Brillouin.

Dans le cas particulier d'un calcul sur les gaz, le nombre de points est fixé à 1 1 1. La maille est définie de manière à ne contenir qu'une seule molécule de gaz et est juste suffisamment grande pour empêcher que les molécules de gaz d'une maille à l'autre n'interagissent entre elles.

4 Etude du PDMAT gazeux par calcul ab-initio

4.1 Etude de la structure moléculaire gazeuse à 0 Kelvin et coordonnées cartésiennes des atomes

Comme précédemment dit dans le chapitre I, Hagen et al ont proposé 2 modèles pour la structure moléculaire gazeuse du PDMAT [Hagen1992] (Figure 27):

* Modèle de structure 1 : TaN_5 a une géométrie pyramidale de symétrie C_{2v} . Le plan formé par C_{15} , N_6 , C_{16} et Ta_1 est supposé diviser en deux parties égales les angles formés par $N_5-Ta_1-N_4$ et $N_2-Ta_1-N_3$.

* Modèle de structure 2 : TaN_5 a une géométrie bipyramidale trigonale de symétrie D_{3h} . N_2 , C_7 , C_8 , Ta_1 , N_3 , C_9 et C_{10} forment par hypothèse un plan qui divise en deux parties égales l'angle formé par $N_5-Ta_1-N_6$.

Dans les deux modèles de structure, les groupes C_2-N-Ta sont considérés planaires et les groupes méthyles possèdent une symétrie C_{3v} avec l'axe C_3 étant le long de la liaison C-N.

Les deux modèles de structure semblent correspondre aussi bien l'un que l'autre à la molécule PDMAT selon Hagen et al. De ce fait, la géométrie exacte du PDMAT gazeux n'est pas résolue. Nous avons donc réalisé une étude sur la géométrie du PDMAT en cherchant à déterminer par calcul ab-initio la géométrie la plus énergétiquement favorable, à savoir celle présentant le minimum d'énergie. Pour cela, nous nous sommes basés sur les 2 modèles de structure proposés par Hagen et al pour effectuer la relaxation de la molécule à 0 K par calcul ab-initio. Pour tous les calculs sur le PDMAT réalisés avec O. Lebacqz, on utilise les pseudopotentiels LDA et la molécule de PDMAT est contenue dans une boîte de taille optimale de 18 Å de côté.

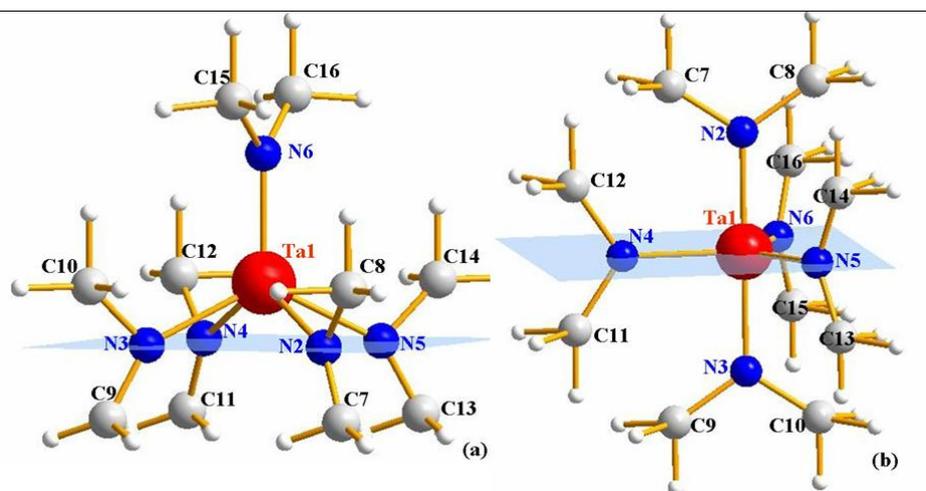


Figure 27 : Représentations moléculaires (a) du modèle de structure 1 et (b) du modèle de structure 2 [Hagen1992]. Chaque atome est numéroté pour plus de lisibilité.

Les coordonnées cartésiennes des atomes de la molécule PDMAT constituent les données d'entrée nécessaires pour les calculs ab-initio. Cependant, dans la publication de Hagen et al seuls les distances et les angles entre les atomes sont donnés [Hagen1992]. Arbitrairement, nous avons choisi comme origine du repère orthonormé l'atome de tantale pour les deux modèles de structure. Pour le modèle de structure 1, les azotes N_2 , N_3 , N_4 et N_5 sont coplanaires. Le repère orthonormé choisi est défini sur la Figure 28a. De plus, les carbones C_{10} , C_{12} , C_8 et C_{14} sont à la même altitude $z = 0$ que le tantale. Enfin, il est aisé de trouver les coordonnées de, par exemple, C_{10} (0, -0.65, 0.90067) et C_9 (-0.65, -0.45, -1.09933) par rapport à N_3 , c'est-à-dire en prenant N_3 comme origine du repère. Ensuite, il suffit de faire le changement de repère suivant pour obtenir les coordonnées x , y , z de C_{10} et C_9 dans le repère (Oxyz) : $x = X + x(N_3)$. Le groupement méthyle CH_3 possède une géométrie tétraédrique qui s'inscrit dans un cube dont la petite diagonale d'une face est égale à la distance C-H. On peut ainsi aisément déterminer les coordonnées des 3 atomes d'hydrogène par rapport au carbone et par changement de repère trouver leurs coordonnées dans le repère (Oxyz).

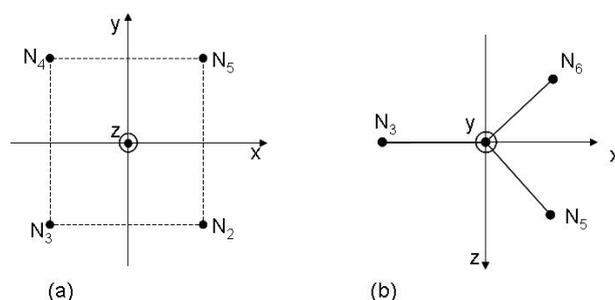


Figure 28 : Repère orthonormé choisi arbitrairement pour le modèle de structure 1 (a) et le modèle de structure 2 (b).

On a procédé de la même façon pour déterminer les coordonnées des atomes du PDMAT du modèle de structure 2, le repère choisi étant défini sur la Figure 28b. Les coordonnées cartésiennes de la molécule PDMAT obtenues à partir des modèles de structure 1 et 2 sont récapitulées dans le Tableau 20.

Tableau 20: Coordonnées cartésiennes des atomes de la molécule de PDMAT dans les modèles de structure 1 et 2, données nécessaires pour effectuer les calculs ab-initio. Pour chaque modèle de structure, la numérotation des atomes correspond à ceux des atomes représentés sur la figure 2.

	Modèle 1			Modèle 2			
	x (Angstrom)	y (Angstrom)	z (Angstrom)	x (Angstrom)	y (Angstrom)	z (Angstrom)	
Ta1	0	0	0	0	0	0	
N2	1.15914	-1.4135	-0.900672	0	2.014	0	
N3	-1.16144	-1.41161	-0.900672	-2.052	0	0	
N4	-1.16144	1.41161	-0.900672	0	-2.014	0	
N5	1.15914	1.4135	-0.900672	0.896	0	1.848	
N6	0	0	1.937	0.896	0	-1.848	
C15	-1.19915	0	2.775096	-1.215	2.831	0	
C16	1.19915	0	2.775096	1.215	2.831	0	
C10	-1.81144	-2.06161	0	-1.215	-2.831	0	
C8	1.80914	-2.0635	0	1.215	-2.831	0	
C12	-1.81144	2.0635	0	-2.868	-1.215	0	
C14	1.80914	2.0635	0	-2.868	1.215	0	
C9	-1.61144	-1.86161	-2	1.196	-1.215	2.248	
C11	-1.61144	1.8635	-2	1.196	1.215	2.248	
C7	1.60914	-1.8635	2	1.196	-1.215	-2.248	
C13	1.60914	-1.8635	2	1.196	1.215	-2.248	
H45	1.19915	0 3.8775	96	1.996	1.315	-1.448	
H44	1.99915	-0.8 2.6	775096	1.196	2.215	-2.248	
H46	1.99915	0.8 2.67	75096	1.996	1.315	3.048	
H42	-1.19915	0 3.877	5096	1.996	1.315	-3.048	
H41	-1.99915	-0.8 2.	6775096	1.196	2.215	2.248	
H43	-1.99991	5 0.8 2.	6775096	1.996	1.315	1.448	
H26	-1.81144	-2.06161	1.1	2.015	2.931	0.8	
H27	-2.61144	0-2.861	0	1.215	3.931	0	
H28	-2.61144	-1.261	0	2.015	2.931	-0.8	
H32	-1.81144	2.0635	1.1	-2.015	2.931	0.8	
H33	-2.61144	2.8635	0	-1.215	3.931	0	
H34	-2.61144	1.2635	0	-2.015	2.931	-0.8	
H20	1.80914	-2.0635	1.1	-3.668	1.315	0.8	
H21	2.60914	-2.8635	0	-2.868	2.315	0	
H22	2.60914	-1.2635	0	-3.668	1.315	-0.8	
H38	1.80914	2.0635	1	0.1	-3.668	-1.315	0.8
H39	2.60914	1.2635	0		-2.868	-2.315	0
H40	2.60914	2.8635	0		-3.668	-1.315	-0.8
H23	-0.71144	-1.86161	-2.3	-2.015	-2.931	0.8	
H24	-1.61144	-0.96161	-2.3	-1.215	-3.931	0	
H25	-2.26144	-2.51161	-2.3	-2.015	-2.931	-0.8	
H29	-0.71144	1.8635	-2.3	2.015	-2.931	0.8	
H30	-1.61144	2.7635	-2.3	1.215	-3.931	0	
H31	-2.26144	1.2135	-2.3	2.015	-2.931	-0.8	
H16	2.50914	-1.8635	-2.3	1.996	-1.315	-1.448	
H17	1.60914	-0.9635	-2.3	1.196	-2.215	-2.248	
H18	0.95914	-2.5135	-2.3	1.996	-1.315	-3.048	
H35	2.50914	-1.8635	2.3	1.996	-1.315	3.048	
H36	1.60914	-2.7635	2.3	1.196	-2.215	2.248	
H37	0.95914	-1.2135	2.3	1.996	-1.315	1.448	

4.2 Résultats de la relaxation à partir des deux modèles de structure

La relaxation de la molécule gazeuse dans le calcul ab-initio permet d'obtenir le minimum d'énergie en variant la position des atomes. La relaxation dans le calcul ab-initio s'effectue librement sans directions particulières privilégiées par la symétrie de la molécule. Les structures relaxées obtenues à partir des modèles de structure 1 et 2 sont nommées respectivement « relax 1 » et « relax 2 ». Les représentations moléculaires, obtenues par relaxation à partir des modèles de structure 1 et 2 sont présentées sur les Figure 29 et Figure 30. Les Tableau 21 et Tableau 22 donnent certains angles et distances entre les atomes de la molécule pour chaque modèle de structure étudié et pour les deux molécules relaxées calculées comparées à ces deux modèles de structure. Comparons tout d'abord les deux géométries obtenues par relaxation au modèle de structure 1 (Figure 29).

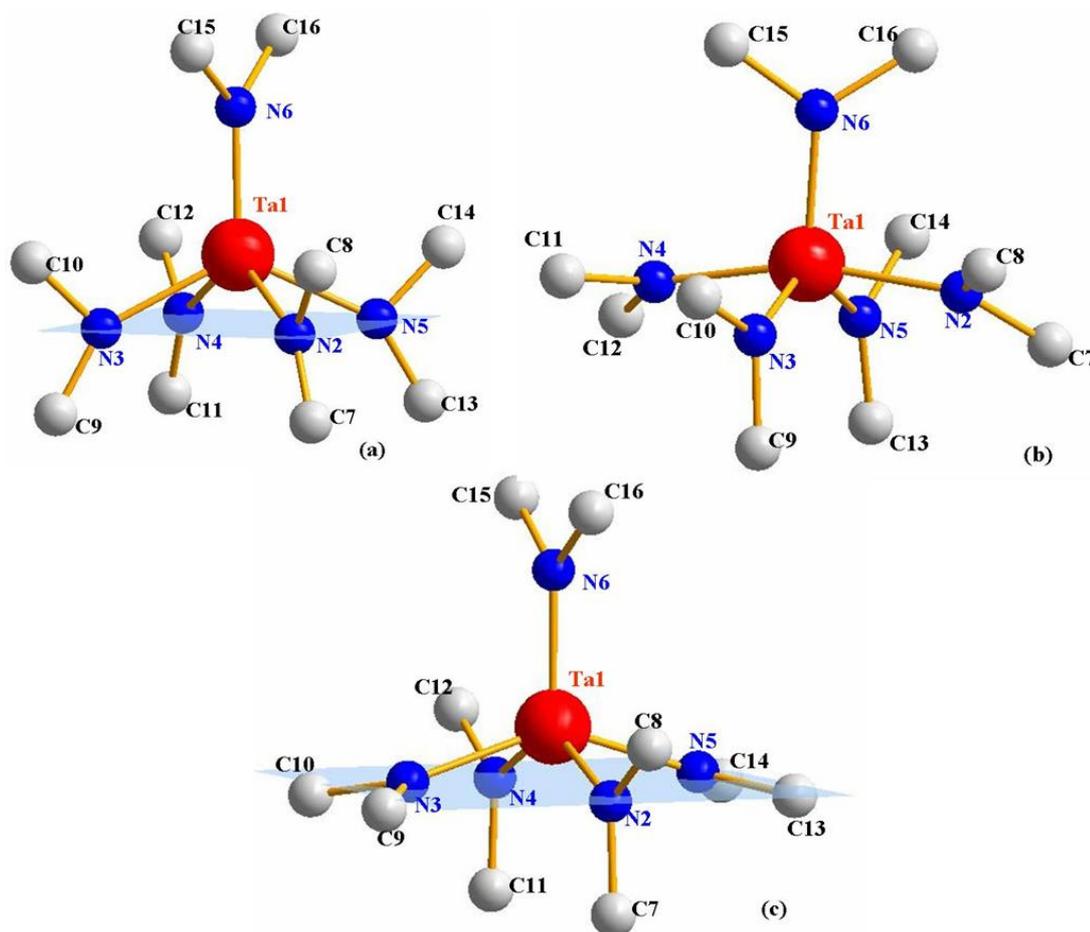


Figure 29 : Comparaison entre la représentation moléculaire de PDMAT avec le modèle de structure 1 (a) et celles issues de la relaxation par calcul ab-initio à partir de la géométrie du modèle 1, appelée « relax1 » (b) et à partir de la géométrie du modèle de structure 2, appelée « relax2 » (c). Le plan bleu pale est le plan passant par les quatre atomes d'azote N_2 , N_3 , N_4 et N_5 . Pour les deux molécules relaxées la numérotation des atomes est référencée par rapport au modèle de structure 1.

On observe que la distance Ta₁-N₆ s'allonge légèrement et l'angle N₆-Ta₁-N₂ est plus petit pour les géométries relaxées « relax 1 » et « relax 2 » que dans le modèle de structure 1 (Tableau 21). Les distances et les angles entre les atomes d'azote formant la base de la pyramide – N₂, N₃, N₄ et N₅ - sont significativement modifiés dans les 2 structures relaxées par rapport au modèle de structure 1. Dans la structure de « relax 2 », l'azote N₅ n'est pas parfaitement coplanaire avec les trois azotes N₂, N₃ et N₄ (Figure 30). Ceci conduit à l'absence de quatre azotes coplanaires dans les géométries relaxées « relax 1 » et « relax 2 ». Les structures relaxées ne présentent donc pas une géométrie pyramidale parfaite, de symétrie C_{2v}.

Tableau 21: Distances entre les atomes et angles de liaisons dans les deux représentations moléculaires issues de la relaxation par calculs ab-initio comparé à ceux du modèle de structure 1. Les numéros des atomes correspondent à ceux représentés sur la figure 1.

Distances (Å)	Modèle 1	Relax 1	Relax 2	Angles (°)	Modèle 1	Relax 1	Relax 2
r (Ta ₁ -N ₆)	1.937	1.969	1.988	N ₆ -Ta ₁ -N ₂	116.2	92.9	107.7
r (Ta ₁ -N ₂)	2.040	2.045	2.078	N ₆ -Ta ₁ -N ₃	69.4	89.1	83
r (C-H)	1.120	1.113	1.11	N ₂ -Ta ₁ -N ₅	87.8	83.8	83
r (C-N)	1.463	1.43	1.434	N ₂ -Ta ₁ -N ₄	127.6	163.2	144.6
r (N ₂ ...N ₆)	3.372	2.91	3.284	N-C-H	112	111.1	111.4
r (N ₂ ...N ₃)	2.325	2.83	2.691	C-N-C	110.1	112.8	112
r (N ₂ ...N ₄)	3.656	4.06	3.958	N ₆ -Ta ₁ -N ₃ -C ₉	169	173	180
r (N ₂ ...N ₅)	2.828	2.69	2.691				
r (C ₇ ...C ₈)	2.386	2.375	2.381				
r (Ta ₁ ...C ₇)	3.106	3.18	3.15				
r (Ta ₁ ...C ₁₅)	3.012	3.014	3.044				

Pour comparer maintenant les deux molécules relaxées au modèle de structure 2, la numérotation des atomes a été modifiée et est référencée par rapport au modèle de structure 2 (Figure 30). On observe que l'angle N₂-Ta₁-N₃ du modèle de structure 2 est de 180° alors qu'il est respectivement de 163 et 145° pour les géométries obtenues par relaxation « relax 1 » et « relax 2 » (Tableau 22). De plus, on note un allongement de la distance Ta₁-N₂ dans les structures « relax 1 » et « relax 2 » par rapport au modèle de structure 2. Les deux structures relaxées ne présentent donc pas une géométrie bipyramidale trigonale, de symétrie D_{3h}, puisque l'angle N₂-Ta₁-N₃ est nettement plus petit et la distance Ta₁-N₂ s'allonge largement par rapport au modèle de structure 2. Cependant, le plan passant par les trois atomes d'azote N₄, N₅ et N₆ et l'atome de tantale est visible à la fois sur le modèle de structure 2 mais aussi sur les deux géométries relaxées « relax 1 » et « relax 2 » (Figure 30). Pour la structure « relax 1 », deux groupements N-(CH₃)₂, soit ceux référencés N₅C₁₃C₁₄ et N₆C₁₅C₁₆ sont quasiment contenus dans ce plan, tandis que le troisième groupement N₄C₁₁C₁₂ est à 59° de ce

plan (Figure 30). La structure « relax 2 » possède ces 3 groupements $N-(CH_3)_2$, soit $N_4C_{11}C_{12}$, $N_5C_{13}C_{14}$ et $N_6C_{15}C_{16}$, contenus dans le plan. Au contraire dans le modèle de structure 2, ces trois groupements - $N_4C_{11}C_{12}$, $N_5C_{13}C_{14}$ et $N_6C_{15}C_{16}$ - étaient perpendiculaires à ce plan. Ainsi, on observe une différence d'orientation des groupements $N-(CH_3)_2$ par rapport à ce plan dans les deux structures relaxées et celle du modèle de structure 2.

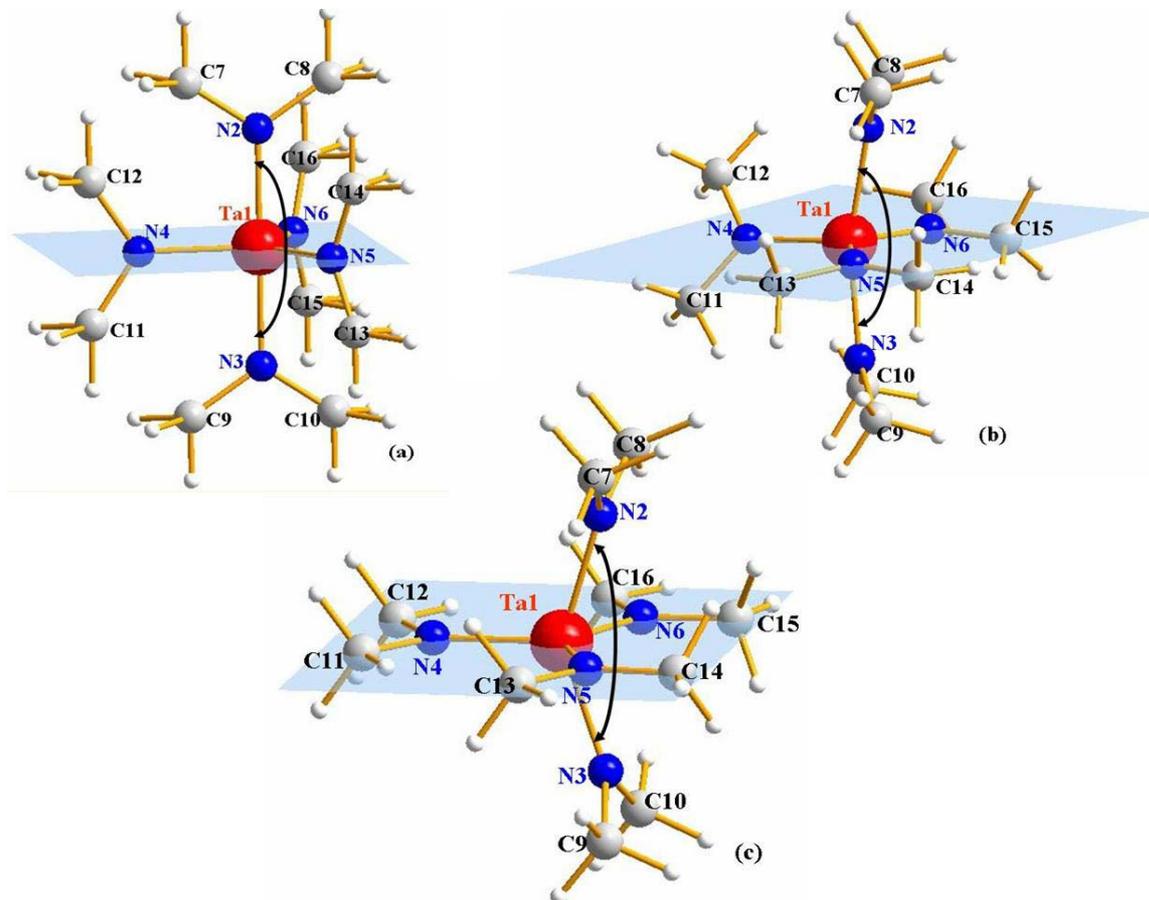


Figure 30: Comparaison entre la représentation moléculaire de PDMAT avec le modèle de structure 2 (a) et celles issues de la relaxation par calcul ab-initio à partir de la géométrie du modèle de structure 1, appelée « relax1 » (b) et à partir de la géométrie du modèle de structure 2, nommée « relax2 » (c). Le plan bleu pâle est le plan passant par les trois atomes d'azote N_4 , N_5 et N_6 et l'atome de tantale. Pour les deux molécules relaxées la numérotation des atomes est référencée par rapport au modèle de structure 2.

En conclusion, l'étude des structures relaxées montrent que :

- les deux modèles de structure proposés par Hagen et al [Hagen1992] ne sont pas ceux présentant le minimum d'énergie, i.e. la molécule la plus stable.
- les calculs ab-initio aboutissent à une structure ne possédant aucune symétrie propre.

Tableau 22 : Distances entre les atomes et angles de liaisons dans les différentes représentations moléculaires issus de la relaxation par calculs ab-initio comparés à ceux du modèle de structure 2. Les numéros des atomes correspondent à ceux représentés sur la Figure 27

Distances (Å)	Modèle 2	Relax 1	Relax 2	Angles (°)	Modèle 2	Relax 1	Relax 2
r (Ta ₁ -N ₆)	2.054	1.988	1.982	N ₂ -Ta ₁ -N ₃	180	163.2	144.6
r (Ta ₁ -N ₂)	2.014	2.053	2.077	Ta ₁ -N-C	123.99	123.98	125.1
r (C-H)	1.119	1.113	1.11	N-C-H	114	111.1	111.4
r (C-N)	1.464	1.43	1.434	C ₁₁ -N ₄ -Ta ₁ -N ₂	162	145	90
r (N ₂ ⋯N ₃)	4.100	4.062	3.958				
r (N ₂ ⋯N ₄)	2.875	3.168	3.2838				
r (N ₄ ⋯N ₅)	3.479	3.294	3.322				
r (C ₉ ⋯C ₁₀)	2.433	2.359	2.306				
r (Ta ₁ ⋯C ₇)	3.121	3.109	3.15				
r (Ta ₁ ⋯C ₁₁)	3.086	3.0105	3.044				

4.3 Enthalpie de formation du PDMAT gazeux

En règle générale, les calculs ab-initio donne des énergies de cohésion avec une incertitude totale de 6 %. Le critère de convergence retenu dans nos calculs ab-initio et donc la précision du calcul est par contre à 0.1 kJ/mol près. Ceci nous permet de comparer les valeurs énergétiques de plusieurs configurations avec les mêmes incertitudes du calcul et d'en déduire celle la plus énergétiquement favorable sur la base de différences d'énergies supérieures à 0.2 kJ/mol. En partant du modèle de structure 1, on obtient une molécule relaxée d'énergie totale de cohésion de (-25951 ± 1557) kJ/mol alors que la relaxation à partir du modèle de structure 2 donne une énergie de (-25866 ± 1552) kJ/mol. La molécule obtenue à partir de la géométrie C_{2v} est donc la plus favorable énergétiquement. Cependant, on peut noter une très faible différence d'énergie, moins de 83 kJ/mol, entre ces deux structures de la molécule de PDMAT. La structure obtenue à partir du modèle de structure 1 est énergétiquement la plus favorable. Ainsi, la structure relaxée obtenue à partir du modèle de structure 1 constituera pour nous une référence pour la structure gazeuse moléculaire du PDMAT à 0 K. Pour ramener cette énergie de cohésion à l'enthalpie de formation du PDMAT gazeux, le cycle de Born Haber suivant peut être utilisé (Figure 31):

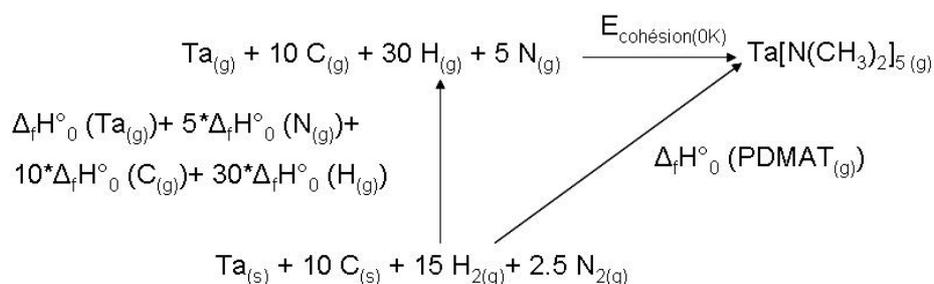


Figure 31 : Cycle de Born Haber pour la détermination de l'enthalpie de formation du PDMAT gazeux.

Malheureusement, par manque de temps, nous n'avons pu calculer l'enthalpie de formation du PDMAT gazeux à partir des calculs ab-initio. Nous retiendrons donc par la suite la valeur estimée par Adedeji et al [Adedeji1978] (Chapitre 1) pour l'enthalpie de formation du PDMAT gazeux.

En conclusion, il semble donc que l'orientation des groupes $N-(CH_3)_2$ par rapport au plan formé par les trois atomes d'azote et l'atome de tantale et l'angle de liaison $N_2-Ta_1-N_3$ a une influence sur la stabilité du PDMAT. C'est pourquoi, nous avons cherché à en savoir plus et à identifier le rôle joué par ces paramètres, qui mènent dans les deux cas à la géométrie hybride obtenue.

4.4 Etude de la géométrie relaxée à 0 K

Pour étudier la géométrie relaxée obtenue, l'hypothèse de base est d'imposer une géométrie à la molécule en fixant certaines coordonnées des atomes et de permettre seulement à d'autres atomes de relaxer. Nous avons choisi arbitrairement de nous référer au modèle de structure 2.

A partir des observations faites sur la Figure 30, nous avons décidé de tester différentes configurations géométriques, avec les atomes des fragments $N-(CH_3)_2$ fixes dont les azotes appartiennent au plan formé par les 3 azotes et l'atome de Ta, soit $N_4C_{11}C_{12}$, $N_5C_{13}C_{14}$ et $N_6C_{15}C_{16}$. Tous les autres atomes peuvent se relaxer. Ainsi, l'influence de l'orientation des groupements méthyles des fragments NC_2 ($N_4C_{11}C_{12}$, $N_5C_{13}C_{14}$ et $N_6C_{15}C_{16}$) et de l'angle de liaison formée par les 2 autres groupements $N-(CH_3)_2$ (angle $N_2-Ta_1-N_3$ du modèle de structure 2) sur la stabilité de la molécule PDMAT pourra être établie.

La première configuration possède les atomes de ces trois fragments $N-(CH_3)_2$ - $N_4C_{11}C_{12}$, $N_5C_{13}C_{14}$ et $N_6C_{15}C_{16}$ - dans le plan et correspond à relax 2. La configuration 2 a les trois fragments $N-(CH_3)_2$ perpendiculaires au plan. La configuration 3 a deux fragments dans le plan et un perpendiculaire, tandis que le contraire est pris pour la configuration 4. La configuration 5 possède un fragment perpendiculaire, un à 45° et un dans le plan. La configuration 6 a deux fragments dans le plan et un à 45° , alors que l'inverse est pris pour la configuration 7. Toutes ces configurations ont été relaxées partiellement -certains atomes étant fixés pour garder la géométrie imposée- et sont présentées sur la Figure 32.

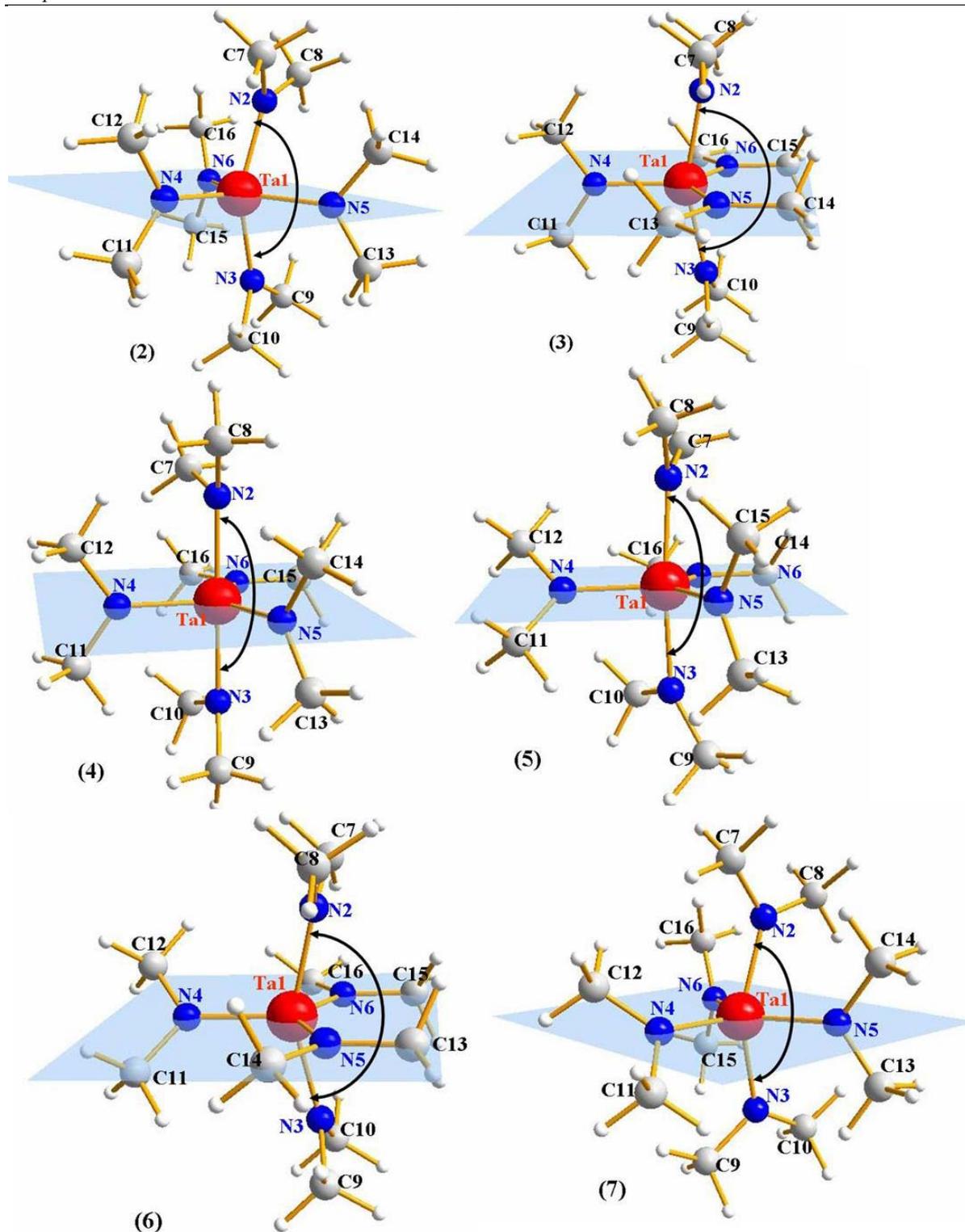


Figure 32 : Différentes configurations partiellement relaxées du PDMAT choisies pour étude. La numérotation des atomes est définie par rapport au modèle de structure 2.

Pour toutes les configurations, les distances Ta-N dans le plan ne changent pas statistiquement. Quand l'angle de liaison N-Ta-N hors du plan tend vers les 170-180°, la distance Ta-N hors du plan –soit Ta₁-N₂ et Ta₁-N₃ – augmente (~2.09Å) (Tableau 23).

Tableau 23: Caractéristiques énergétiques, angulaires et de longueurs des liaisons pour les différentes configurations partiellement relaxées du PDMAT. La répartition des fragments $N-(CH_3)_2$ ($N_4C_{11}C_{12}$, $N_5C_{13}C_{14}$ et $N_6C_{15}C_{16}$) par rapport au plan défini par les atomes Ta_1 , N_4 , N_5 et N_6 dans chaque configuration est indiquée.

Configuration	$E_{\text{cohésion}}$ (kJ/mol)	Angle N_2-Ta_1- N_3 ($^\circ$)	Distance Ta-N dans le plan (\AA)	Distance Ta-N hors du plan (\AA)	Répartition des fragments		
					Nombre de N- $(CH_3)_2$ dans le plan (\AA)	Nombre de N- $(CH_3)_2 \perp$ au plan (\AA)	Nombre de N- $(CH_3)_2$ à 45° du plan (\AA)
Relax 1	-565.06	163.2	1.982	2.053	$\bar{2}$	$\bar{1}$	$\bar{0}$
Configuration 3	-564.345	157.9	1.98	2.065	2	0	1
Configuration 6	-564.051	153.8	1.984	2.071	0	2	1
Configuration 7	-564.011	150.9	1.982	2.022	3	0	0
Config1=relax2	-563.246	144.6	1.981	2.078	0	3	0
Configuration 2	-562.204	147.4	1.9832	2.021	1	1	1
Configuration 5	-561.919	169.8	1.9828	2.090	1	2	0
Configuration 4	-561.228	178.6	1.983	2.094			

Ceci correspond à des configurations avec un seul groupement méthyle dans le plan, qui sont défavorables énergétiquement. Les configurations relaxées donnant un angle de liaison $N_2Ta_1N_3$ hors plan faible – de l'ordre de 150° – et/ ou une distance Ta-N hors du plan petite – de l'ordre de 2.02\AA –, sont également non favorables énergétiquement. Par conséquent, les configurations les plus favorables énergétiquement sont celles qui limitent au mieux la gêne stérique due aux groupements méthyles en jouant sur l'orientation de ces derniers, tout en augmentant la distance Ta-N hors plan plus favorable énergétiquement ($\sim 2.05\text{\AA}$) et un angle de liaison hors plan autour de 160° .

Les deux configurations les plus stables sont les configurations 3 et 6. Elles ont une configuration relativement proche de « relax 1 », puisqu'elles possèdent deux groupements méthyles dans le plan et un soit perpendiculaire soit à 45° du plan. Ainsi, le positionnement de deux groupements méthyles dans le plan stabilise la structure. Il faut de plus noter que la « rotation » des groupements $N(CH_3)_2$ autour de la liaison Ta-N assure le passage d'une position dans le plan à celle perpendiculaire au plan défini par Ta_1 , N_4 , N_5 et N_6 . Ce mouvement est celui d'une rotation interne ou sa vibration équivalente correspondant à l'allongement de la liaison Ta-N(CH_3) $_2$. Ce type de vibration, compte tenu de l'énergie faible mise en jeu, aura une fréquence basse d'une part et est sujette à disparition rapide avec l'élévation de température d'autre part.

En conclusion, les différences d'énergie étant relativement faibles, on peut en déduire que la molécule de PDMAT, $Ta[N(CH_3)_2]_5$ peut passer d'une configuration à l'autre et que tous ses isomères pourraient coexister ensemble.

5 Détermination théorique de la fonction énergie libre du PDMAT gazeux et de ses composés dérivés

La détermination de la chaleur spécifique, de l'entropie et de la fonction énergie libre notée « fef » est essentielle afin de pouvoir exploiter les résultats obtenus en spectrométrie de masse par la 3^{ème} loi de la thermodynamique : $\Delta_r H^\circ_{(298,15K)} = -RT \ln K_p(T) - T\Delta_r fef^\circ_T$ avec

$$fef(T) = \frac{G^0(T) - H^0(298.15K)}{T},$$

G étant l'enthalpie libre standard et H l'enthalpie.

et conduire aux enthalpies de sublimation $\Delta_{sub}H$ ou de réaction $\Delta_{react}H$. Cette méthode est

aussi plus précise que celle de la 2^{ème} loi de la thermodynamique, $\frac{d(\ln K_p(T))}{d(1/T)} = \frac{-\Delta_r H^\circ_T}{R}$.

Elle est également nécessaire pour établir une table thermodynamique complète, qui peut ensuite être utilisée dans les simulations des procédés de dépôt par voie chimique CVD et ALD [Bernard2007, Pons2000, Bernard1976]. Ces fonctions sont tabulées pour de nombreux composés et éléments purs, tels que les tables JANAF ou Hultgren [Chase1998, Hultgren1973] et dans des bases de données thermodynamiques internationales [SGTE, FACT], mais ne sont quasiment jamais déterminées pour la majorité des composés organométalliques. Seules quelques tables existent comme celles de Cox ou Hagihara sur certains composés organométalliques mais elles ne contiennent pas de données sur ceux à base de tantale [Cox1970, Hagihara1968]. Des études FTIR, Raman, et par diffraction des électrons, sont nécessaires pour obtenir expérimentalement des paramètres moléculaires utiles à l'établissement des fonctions thermodynamiques. Comme nous l'avons conclu dans le chapitre I, la fonction énergie libre du PDMAT et de ses composés dérivés n'a à ce jour pas été déterminée expérimentalement. Plusieurs méthodes théoriques permettent soit de la calculer, soit pour le moins de l'estimer.

Les fonctions thermodynamiques utiles ou déterminées expérimentalement doivent correspondre en fait aux réactions observées expérimentalement. Dans notre cas, nous étudions la réaction de sublimation du PDMAT, sous forme solide à température proche de l'ambiante, ainsi que de ses composés dérivés. La variation de la fonction énergie libre est donnée pour ces réactions par : $\Delta_{sub} fef(T) = fef(PDMAT(g))(T) - fef(PDMAT(s))(T)$.

Il faut donc déterminer à la fois la fonction énergie libre du PDMAT gazeux et celle du solide. Pour cette dernière, nous ne pouvons ni la déterminer, ni l'estimer car aucune donnée expérimentale adéquate n'est actuellement disponible sur le PDMAT ou des molécules organométalliques similaires. Seules des mesures de calorimétrie donnant des valeurs de la chaleur spécifique C_p° de 0 à 300 K au moins permettraient ce calcul.

5.1 Les méthodes Benson

Grâce aux relations usuelles de la thermodynamique statistique, il est possible d'évaluer convenablement les grandeurs thermodynamiques à condition de connaître la nature et le nombre de liaisons de la molécule. Ce sont les lois d'additivité de Benson qui ont été très utilisées dans la pétrochimie [Benson1976].

Les lois d'ordre 2 qui sont basées sur les propriétés de groupe sont les plus précises. Elles prennent en compte l'environnement immédiat de chaque atome polyvalent considéré alors comme le centre du groupe. Pour utiliser ces lois, il est nécessaire de connaître les valeurs des groupes récapitulés dans les tables de Benson [Muller1987]. Cependant, à l'heure actuelle, aucune valeur pour le groupe [Ta-(N)₅] n'est connue.

Les lois d'ordre 1, sont des lois d'additivité des liaisons en donnant : $X_{\text{molécule}} = \sum X_{\text{liaison}}$ avec $X = \Delta H_f^\circ, S^\circ$ ou C_p° . Ces lois nécessitent la connaissance des X_{liaison} . De même que pour les lois d'ordre 2, les valeurs de $X_{\text{Ta-N}}$ ne sont pas répertoriées à l'heure actuelle dans les tables. Il manque en fait quelques études sur de tels composés pour fixer une base à ces lois. Nous ne pouvons donc pas estimer la fonction énergie libre du PDMAT gazeux par les méthodes Benson.

5.2 Les méthodes statistiques

5.2.1 Présentation des méthodes

Ces méthodes sont exposées dans la présentation des tables JANAF ou de celles de Gurvich [Chase1998, Gurvich1989]. Nous utiliserons la formulation JANAF correspondante au « vibrateur oscillateur harmonique rigide » Dans cette méthode, on distingue 4 contributions dans le calcul de l'entropie : translation et rotation, vibration, électronique et les corrections anharmoniques.

Translation et rotation

La contribution de translation et de rotation sur l'entropie peut être facilement obtenue à travers l'équation suivante [Margrave1967]:

$S_T^\circ = 6.8634 \log M + 18.3025 \log T - 4.5756 \log \sigma + 2.2878 \log (I_A I_B I_C) * 10^{17} - 2.3493$ cal/mole °K où M est la masse molaire, $I_A I_B I_C$ le produit des trois moments d'inertie principaux de la molécule et σ le nombre de symétrie.

Le nombre de symétrie peut être obtenu en déterminant le nombre de configurations non distinctes dans laquelle la molécule peut tourner par simple rotation rigide ou plus simplement à partir du groupe de symétrie de la molécule. Ainsi, σ est égal à n pour les groupes C_n , C_{nv} et C_{nh} ; $2n$ pour les groupes D_n , D_{nv} et D_{nh} ; 12 pour T et 24 pour O_h [Margrave1967].

Les moments d'inertie sont définis par les longueurs de liaison et les angles. Ils peuvent soit être évalués spectroscopiquement, soit calculés par la méthode de Hirschfelder [Hirschfelder1940]. Hirschfelder a explicité comment calculer très simplement le produit des moments d'inertie. Cette méthode est notamment intéressante pour des molécules compliquées pour lesquelles la détermination des directions des axes principaux n'est pas simple. Ainsi, le produit des moments d'inertie est égal au déterminant suivant :

$$I_A I_B I_C = \begin{vmatrix} A & -D & -E \\ -D & B & -F \\ -E & -F & C \end{vmatrix}$$

$$A = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{M} (\sum_i m_i y_i)^2 - \frac{1}{M} (\sum_i m_i z_i)^2$$

$$B = \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{M} (\sum_i m_i x_i)^2 - \frac{1}{M} (\sum_i m_i z_i)^2$$

$$C = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) - \frac{1}{M} (\sum_i m_i x_i)^2 - \frac{1}{M} (\sum_i m_i y_i)^2$$

$$D = \sum_i m_i x_i y_i - \frac{1}{M} (\sum_i m_i x_i) (\sum_i m_i y_i)$$

$$E = \sum_i m_i x_i z_i - \frac{1}{M} (\sum_i m_i x_i) (\sum_i m_i z_i)$$

$$F = \sum_i m_i y_i z_i - \frac{1}{M} (\sum_i m_i y_i) (\sum_i m_i z_i) \text{ où } M = \sum_i m_i, m_i \text{ est la masse, } x_i, y_i, z_i \text{ sont}$$

les coordonnées du $i^{\text{ème}}$ atome. Le repère orthonormé peut avoir une origine quelconque mais cependant à l'intérieur de la molécule et les directions des axes x, y, z sont arbitraires.

Vibration

La contribution vibrationnelle à l'entropie est évaluée par l'expression suivante:

$$S^\circ_T = 1.9873 u e^{-u} / (1 - e^{-u}) - 4.5756 \log(1 - e^{-u}) \text{ cal/mole } ^\circ\text{K}$$

avec $u = (1.4388/T) \omega$ où ω est la fréquence fondamentale d'un oscillateur harmonique en nombre d'onde.

La Figure 33 montre la dépendance de l'entropie avec la température pour des fréquences moyennes de vibration différentes et permet d'estimer la contribution vibrationnelle à l'entropie. Ainsi, les fréquences faibles apportent la plus grande contribution à l'entropie vibrationnelle. Ces fréquences faibles correspondent à des déformations angulaires ou de torsion qui sont difficiles à évaluer en l'absence de données expérimentales, et d'autant plus que la molécule est complexe.

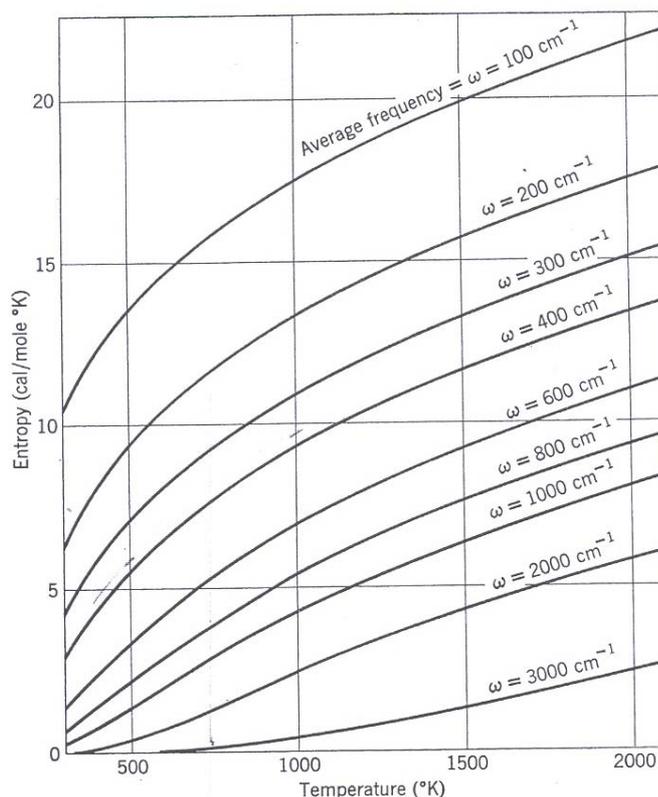


Figure 33 : Contribution vibrationnelle à l'entropie d'une molécule triatomique non linéaire [Margrave1967]. Les valeurs totales d'entropie données ici doivent être multipliées par $N-2$ pour une molécule à N atomes et pour des contributions équivalentes pour toutes les liaisons.

Electronique

La contribution électronique à l'entropie s'évalue à partir des niveaux électroniques ϵ_i et de leur poids statistique g_i par l'équation suivante :

$$S^{\circ}_T = \frac{2.8591}{T} \frac{\sum \epsilon_i g_i e^{-1.4388 \epsilon_i / T}}{\sum g_i e^{-1.4388 \epsilon_i / T}} + 4.5756 \log \sum g_i e^{-1.4388 \epsilon_i / T} \text{ cal / mole }^{\circ} K$$

En règle générale, seul l'état fondamental est considéré, soit $\epsilon = 0$ car les niveaux excités des molécules polyatomiques n'ont pas ou peu souvent de contributions significatives [Margrave1967]. Si le composé est à valence saturée, il n'y a alors pas de contribution

électronique car le poids statistique g_0 est égal à 1. Si la molécule possède un seul électron célibataire, alors $g = 2S + 1$ avec $S = n * \frac{1}{2}$ et n le nombre d'électrons manquants.

Corrections anharmoniques

Dans le cas des molécules polyatomiques non linéaires, les corrections anharmoniques sont négligées car difficilement évaluables.

5.2.2 Application de la méthode au PDMAT et à ses composés

Finalement, nous avons retenu la géométrie issue de la relaxation par calcul ab-initio la plus énergétiquement favorable comme géométrie de référence du PDMAT. Les coordonnées de cette géométrie sont reportées dans l'annexe 1. Son nombre de symétrie est C_1 (cf chapitre 1). Nous avons aussi appliqué cette méthode aux molécules $OTa[N(CH_3)_2]_4$ (g) et $Ta[N(CH_3)_2]_4$ (g) car ce sont celles qui ont été identifiées dans l'étude par spectrométrie de masse décrite au chapitre 4.

Le $TaCl_4$ (g) possédant une géométrie tétraédrique (T_d), nous avons par analogie pris cette géométrie pour le noyau TaN_4 de la molécule $Ta[N(CH_3)_2]_4$ (g). La structure tétraédrique TaN_4 s'inscrit dans un cube dont la grande diagonale est égale à deux fois la distance Ta-N (Figure 34). Les atomes d'azote et les deux atomes de carbone de chaque branche aminée sont supposés coplanaires avec l'atome de Ta. Tous les atomes de carbones des branches aminées contenant N_2 , N_3 et N_4 sont supposés contenus dans le plan du triangle formé par N_2 , N_3 et N_4 . On peut facilement déterminer les coordonnées cartésiennes, reportées dans l'annexe 1, de tous les atomes de cette molécule en utilisant la même façon de procéder que pour la molécule de PDMAT (§1.1).

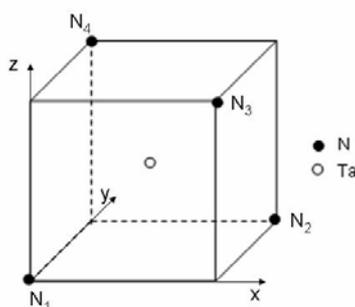


Figure 34 : Structure du noyau TaN_4 et repère choisi pour la molécule $Ta[N(CH_3)_2]_4$.

Le corps $OTaN_4$ de la molécule $OTa[N(CH_3)_2]_4$ (g) est supposée posséder la même géométrie que le PDMAT relaxé le plus énergétiquement favorable. Il suffit donc de

supprimer les coordonnées d'un groupement aminé dans les coordonnées de la molécule PDMAT de référence et de rajouter un atome d'oxygène, en prenant la distance Ta-O dans la molécule TaO(g) qui est de 1.6872 Å [Chase1998], pour obtenir toutes les coordonnées des atomes de OTa[N(CH₃)₂]₄ (g) (annexe 1).

Les produits des moments d'inertie des trois molécules ont été déterminés par la méthode de Hirschfelder [Hirschfelder1940]. Les différentes caractéristiques nécessaires au calcul de la fonction énergie libre sont récapitulées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Caractéristiques pour le calcul des fonctions d'énergie du PDMAT et de ses composés dérivés.

Nom	Masse molaire (g/mol)	I _A *I _B *I _C (g ³ .cm ⁶)	Groupe et nombre de symétrie σ	Niveau électronique ε	Poids statistique g
PDMAT	401.3298	7.42585 x 10 ⁻¹¹¹	C ₁ , σ = 1	0	1
Ta[N(CH ₃) ₂] ₅				(fondamental)	
Ta[N(CH ₃) ₂] ₄	357.25342	4.44775 x 10 ⁻¹¹¹	T _d , σ = 12	0	2
OTa[N(CH ₃) ₂] ₄	373.25282	3.93542 x 10 ⁻¹¹¹	C ₁ , σ = 1	0	2

Toutes les fréquences de vibration du PDMAT et leurs dégénérescences ont été inventoriées dans le chapitre 1. Pour déterminer les fréquences de vibration et leurs dégénérescences de Ta[N(CH₃)₂]₄, cette molécule est modélisée sous la forme XY₄ avec Y=[N(CH₃)₂] et X=Ta.

« k » est la constante de force correspondant à la vibration axiale de la liaison Ta-N, c'est-à-dire à la fréquence d'étirement. Cette constante de force est considérée comme restant la même pour les 3 molécules : Ta[N(CH₃)₂]₅, Ta[N(CH₃)₂]₄ et OTa[N(CH₃)₂]₄, soit k = 5.81 * 10⁵ dyn/cm.

k a été calculée à partir de la formule :

$$\nu(cm^{-1}) = \sqrt{\frac{\lambda}{4\pi^2 c^2 N_1}} = \sqrt{\frac{k}{5.8894 \cdot 10^{-2} (cgs)\mu}} \text{ avec la masse réduite } \mu = \frac{M_X M_Y}{M_X + M_Y},$$

M_X et M_Y étant les masses molaires(en g/mol) de X et Y, c est la vitesse de la lumière et N₁ est égale à l'inverse du nombre d'Avogadro soit 1.6600 x 10⁻²⁴ g [Herzberg1960].

k_δ est la constante de force qui correspond au changement de l'angle YXY. D'après Herzberg et al, le rapport (k_δ/l²)/k varie peu d'une molécule à une autre possédant le même groupe de symétrie et de poids moléculaire du même ordre de grandeur [Herzberg1960]. Par exemple, en prenant plusieurs molécules de géométrie T_d, on obtient un rapport moyenné (k_δ/l²)/k = 0.032, soit k_δ/l² = 1.86*10⁵ dyn/cm (Tableau 25).

Herzberg et al donnent les quatre équations fondamentales pour le calcul des fréquences fondamentales dans un modèle de force de valence:

$$\nu_1(\text{cm}^{-1}) = \sqrt{\frac{k}{M_Y * 5.8894 * 10^{-2}}}$$

$$\nu_2(\text{cm}^{-1}) = \sqrt{\frac{3k_\delta}{M_Y l^2 * 5.8894 * 10^{-2}}}$$

$$\nu_3 + \nu_4(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\sqrt{5.8894 * 10^{-2}}} * \sqrt{\left[\frac{k}{M_Y} \left(1 + \frac{4M_Y}{3M_X}\right) + \frac{2k_\delta}{M_Y l^2} \left(1 + \frac{8M_Y}{3M_X}\right) \right]}$$

$$\lambda_3 \lambda_4 = \frac{2kk_\delta}{M_Y^2 l^2} \left(1 + \frac{4M_Y}{M_X}\right) \text{ avec } \nu_i(\text{cm}^{-1}) = \sqrt{\frac{\lambda_i}{5.8894 * 10^{-2}}}$$

La fréquence ν_1 est non dégénérée, ν_2 est une vibration doublement dégénérée et ν_3 et ν_4 sont triplement dégénérées. L'ensemble des fréquences de vibration du noyau TaN_4 de la molécule $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (g) est répertorié dans le Tableau 26.

Tableau 25 : Constante de force de quelques molécules tétraédriques XY_4 avec l'hypothèse des forces de valence [Herzberg1960].

Molécule	k ($\times 10^5$ dyn/cm)	k_δ/l^2 ($\times 10^5$ dyn/cm)	$(k_\delta/l^2)/k$
TiCl ₄	3.11	0.100	0.032
GeCl ₄	3.27	0.125	0.038
SnCl ₄	2.80	0.075	0.027
GeBr ₄	2.58	0.095	0.037
SnBr ₄	2.28	0.064	0.028

Tableau 26 : Fréquences de vibration estimées et leur dégénérescence pour le noyau TaN_4 de la molécule $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (g)

Fréquences ν_i (cm^{-1})	dégénérescence	Fréquences ν_i (cm^{-1})	dégénérescence
473.5	1	423	3
464	2	595	3

La molécule $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (g) possède également 4 groupements aminés et a donc les fréquences relatives aux groupements amino avec une dégénérescence 4 (chapitre 1).

La molécule $\text{OTa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (g) possède les mêmes fréquences de vibration que celles de $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (g) auxquelles il faut ajouter les 3 vibrations relatives à l'oxygène. Pour avoir accès aux fréquences du groupement Ta-O, nous avons étudié les fréquences de TaO_2 . La molécule TaO_2 (g) a trois fréquences de vibration non dégénérées 971, 912 et 300 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations d'étirement, de déformation asymétrique et symétrique [Chase1998]. Dans une première approximation, nous assimilons ces trois fréquences à celles relatives à l'oxygène de la molécule $\text{OTa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (g) en considérant que :

- la constante de force relative à chacune des trois fréquences reste identique pour les deux molécules,
- les atomes engagés dans les 3 vibrations différent et sont définis par groupe, un groupe correspondant à des atomes vibrant de la même manière (Tableau 27).
- la formule simplifiée : $\nu(cm^{-1}) = \sqrt{\frac{k}{5.8894 \cdot 10^{-2}(cgs)\mu}}$ avec la masse réduite

$$\mu = \frac{\prod_i M_i}{M_{totale}}$$

avec i un groupe d'atomes s'applique.

Ceci conduit à la relation simple :

$$\nu_j(\cdot OTa[N(CH_3)_2]_4) = \sqrt{\frac{\mu_j(TaO_2)}{\mu_j(\cdot OTa[N(CH_3)_2]_4)}} * \nu_j(TaO_2).$$

Les 3 fréquences relatives à l'oxygène de la molécule $OTa[N(CH_3)_2]_4$ (g) et les caractéristiques qui ont permis leurs estimations sont répertoriées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Détermination des fréquences de vibration relatives à l'oxygène de la molécule $OTa[N(CH_3)_2]_4$ (g).

Type de fréquence	Groupe d'atomes pour TaO_2 (g)	Groupe d'atomes pour $(OTa[N(CH_3)_2]_4)$ (g)	μ (TaO_2)	μ ($OTa[N(CH_3)_2]_4$)	ν ($OTa[N(CH_3)_2]_4$) [cm^{-1}]
Déformation asymétrique	Ta, O ₂	Ta, O[N(CH ₃) ₂] ₄	27.2	93.17	525
Etirement	TaO, O	O, Ta[N(CH ₃) ₂] ₄	14.8	15.32	896
Déformation symétrique	Ta, O, O	Ta, O, [N(CH ₃) ₂] ₄	217.57	1366.5	120

Les fonctions thermodynamiques finalement calculées pour les 3 molécules gazeuses sont répertoriées dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Fonctions thermodynamiques estimées pour les molécules gazeuses $Ta[N(CH_3)_2]_5$ (PDMAT), $Ta[N(CH_3)_2]_4$ et $OTa[N(CH_3)_2]_4$ par les méthodes statistiques [Chase1998].

PDMAT	J/(K.mol)	J/mol	J/mol	J/(K.mol)	J/(K.mol)	J/(K.mol)
T(K)	C _p	H(T) - H(0)	H(T) - H(298)	S(T)	-G°(T)-H°(0))/T	-G°(T)-H°(298))/T
298.15	390.07	72604.37	0.00	740.27	496.76	740.27
200	312.91	38145.99	-34458.38	601.11	410.38	773.40
300	391.59	73327.41	723.03	742.69	498.27	740.28
400	475.60	116676.35	44071.98	866.82	575.13	756.64
500	555.66	168306.69	95702.31	981.70	645.08	790.29
600	626.44	227494.23	154889.86	1089.41	710.25	831.26
700	687.73	293277.58	220673.20	1190.70	771.73	875.45
800	740.67	364762.00	292157.63	1286.07	830.12	920.87
900	786.40	441171.20	368566.83	1376.01	885.82	966.50
1000	825.91	521834.96	449230.59	1460.97	939.13	1011.74

TaN₄C₈H₂₄	[J/(mol.K)]	J/mol	J/mol	[J/(mol.K)]	[J/(mol.K)]	[J/(mol.K)]
T [K]	C _p	H(T) - H(0)	H(T) - H(298)	S(T)	-(G°(T)-H°(0))/T	-(G°(T)-H°(298))/T
298.15	299.49	52939.66	0.00	578.22	400.66	578.22
200	229.36	26989.58	-25950.08	473.58	338.63	603.33
300	300.83	53494.95	555.29	580.07	401.76	578.22
400	373.06	87204.43	34264.77	676.55	458.54	590.89
500	439.97	127922.15	74982.49	767.13	511.29	617.17
600	498.33	174910.09	121970.43	852.64	561.12	649.36
700	548.48	227314.16	174374.50	933.32	608.59	684.22
800	591.58	284370.76	231431.10	1009.45	653.98	720.16
900	628.69	345430.27	292490.61	1081.32	697.51	756.33
1000	660.68	409938.58	356998.92	1149.26	739.32	792.26

TaON₄C₈H₂₄	J/(mol.K)	J/mol	J/mol	J/(mol.K)	J/(mol.K)	J/(mol.K)
T [K]	C _p	H(T) - H(0)	H(T) - H(298)	S(T)	-(G°(T)-H°(0))/T	-(G°(T)-H°(298))/T
298.15	314.69	55455.18	0.00	614.98	428.99	614.98
200	240.57	28200.92	-27254.26	505.09	364.09	641.36
300	316.09	56038.65	583.47	616.94	430.14	614.99
400	391.20	91428.39	35973.22	718.23	489.66	628.29
500	460.02	134062.36	78607.18	813.08	544.95	655.86
600	519.63	183121.33	127666.15	902.36	597.15	689.58
700	570.62	237699.68	182244.50	986.39	646.82	726.04
800	614.31	297001.57	241546.39	1065.51	694.26	763.58
900	651.85	360356.78	304901.60	1140.09	739.69	801.31
1000	684.16	427197.65	371742.48	1210.48	783.28	838.74

La chaleur spécifique $C_p(T)$ est représentée en fonction de la température selon le polynôme retenu par SGTE : $C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2}$ avec a, b, c et d des coefficients [SGTE]. Ces coefficients sont caractéristiques de la molécule étudiée et de la gamme de température et sont répertoriés dans le Tableau 29 pour nos 3 molécules.

Tableau 29 : Coefficients caractéristiques de l'évolution de la capacité calorifique avec la température selon $C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2}$ pour les 3 molécules gazeuses $Ta[N(CH_3)_2]_5$ (PDMAT), $Ta[N(CH_3)_2]_4$ et $OTa[N(CH_3)_2]_4$.

Molécules	Gamme de température [K]	a (J/(mol.K))	b (J/(mol.K))	c (J/(mol.K))	d (J/(mol.K))
Ta ₅ C ₁₀ H ₃₀	298.15-600	-23.166	1.4491	-6.3653*10 ⁻⁴	3.3590*10 ⁶
	600-1000	241.94	8.5429*10 ⁻¹	-2.5761*10 ⁻⁴	-1.2720*10 ⁷
Ta ₄ C ₈ H ₂₄	298.15-600	-32.105	1.1939	-5.3222*10 ⁻⁴	2.0382*10 ⁶
	600-1000	193.52	6.8559*10 ⁻¹	-2.0690*10 ⁻⁴	-1.1544*10 ⁷
•OTa ₄ C ₈ H ₂₄	298.15-600	-23.377	1.2298	-5.5553*10 ⁻⁴	1.8484*10 ⁶
	600-1000	215.21	6.8982*10 ⁻¹	-2.0849*10 ⁻⁴	-1.2391*10 ⁷

5.3 Le modèle dimensionnel

Le modèle dimensionnel est basé sur une analyse dimensionnelle des intégrales de configuration pour les molécules du type M_mX_n considérées comme ioniques. Ce modèle est explicité et validé dans les publications de Frurip et al [Frurip1980, Frurip1982]. Sous ces

conditions, l'entropie et la fonction énergie libre (fef) d'une molécule gazeuse inconnue peuvent être évaluées en utilisant seulement des paramètres de taille, comme la distance interatomique M-X et à partir d'une molécule de même stoechiométrie dont les propriétés thermodynamiques sont connues.

Ainsi, pour des molécules de même stoechiométrie on obtient :

$$\frac{fef(T)}{R} = \gamma_0(T) + \frac{3}{2} m \ln m_M + \frac{3}{2} n \ln m_X + 3(m + n - 1) \ln d \quad (1)$$

où m_M et m_X sont respectivement les masses atomiques des anions X et cations M, d est le paramètre caractéristique de taille, c'est-à-dire la distance M-X et γ_0 est une constante dépendant de la température et en particulier de la stoechiométrie. Le modèle ne prend pas en compte la contribution électronique. Ce modèle très simple suppose en outre que l'incrément enthalpique $H_T - H_{298}$ est le même pour toutes les molécules d'une stoechiométrie donnée à des températures plus grandes que 298 K.

Cette méthode a déjà été utilisée sur des molécules à anions compliqués du type M_2SO_4 et a donné de bons résultats.

Par simplicité, nous avons supposé que l'on pouvait traiter le groupement aminé NMe_2 comme un "atome" seul possédant une masse de $(m_N + 6 m_H + 2 m_C)$. Frurip et al ont défini le paramètre de taille caractéristique pour les groupes hydroxydes comme $d_{MOH} = d_{M-O} + (d_{O-H}/2)$ car les électrons de la liaison OH sont supposés se situer au milieu de la liaison OH [Frurip1982]. Par analogie, les électrons de la liaison CH sont supposés au milieu de la liaison CH et le paramètre de taille caractéristique du PDMAT peut donc être défini comme la distance moyenne métal-carbone ajouté à la demi distance moyenne carbone-hydrogène, soit $d_{PDMAT} = d_{Ta-C} + (d_{C-H}/2)$. Le $TaCl_5$ possédant une géométrie D_{3h} , nous avons pris la même géométrie pour les calculs des distances Ta-C et C-H du PDMAT. La structure d'une branche aminée dans le PDMAT est donnée dans la Figure 35.

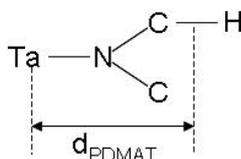


Figure 35 : Structure d'une branche aminée dans la géométrie D_{3h} [Hagen1992].

La distance moyenne de la liaison Ta-N a été estimée en prenant la relation suivante (les numéros des indices réfèrent aux positions des atomes des Figure 30 et Figure 27) : $r_{Ta-N_{moy}} = (3 r_{Ta-N6} + 2 r_{Ta-N2})/5 = 2.038 \text{ \AA}$. Les dimensions des liaisons N-C et C-H, et de l'angle

C-N-C sont récapitulées dans le Tableau 22. Ainsi, le paramètre de taille caractéristique du PDMAT est donné par : $d_{\text{PDMAT}} = r_{\text{Ta-N moy}} + (r_{\text{N-C}} * \cos(C\text{-N-C}/2)) + (d_{\text{C-H}}/2) = 3.4 \text{ \AA}$.

De la même manière, le paramètre de taille de TaCl_5 gazeux est de $d_{\text{TaCl}_5} = (2.27 \pm 0.02) \text{ \AA}$ [Chase98].

Si on applique l'équation précédente (1) à TaCl_5 et au PDMAT, et en soustrayant les deux équations ainsi obtenues, on obtient :

$$-\left[\frac{G^0(T) - H^0(298.15K)}{RT}\right]_{\text{PDMAT}} = -\left[\frac{G^0(T) - H^0(298.15K)}{RT}\right]_{\text{TaCl}_5} + \ln\left[\frac{m_{\text{NMe}_2}^{15/2} d_{\text{PDMAT}}^{15}}{m_{\text{Cl}}^{15/2} d_{\text{TaCl}_5}^{15}}\right] \quad (2)$$

Une expression analogue pour l'entropie est :

$$\left[\frac{S^0(T)}{R}\right]_{\text{PDMAT}} = \left[\frac{S^0(T)}{R}\right]_{\text{TaCl}_5} + \ln\left[\frac{m_{\text{NMe}_2}^{15/2} d_{\text{PDMAT}}^{15}}{m_{\text{Cl}}^{15/2} d_{\text{TaCl}_5}^{15}}\right] \quad (3)$$

On peut de la même manière évalué la fonction énergie libre du $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ à partir du TaCl_4 . Behrens et al ont évalué les distances interatomiques des différents composés de chlorure de tantale [Behrens80]. Ces distances correspondent aux d_{TaCl_n} de l'équation (2) et sont données dans le Tableau 30. Les fonctions d'énergies libres du TaCl_5 et TaCl_4 sont respectivement tabulées dans les tables JANAF [Chase1998] et de Barin [Barin1993]. Ainsi, on obtient l'évolution en fonction de la température des fonctions d'énergies libres du PDMAT et du $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ gazeux (Figure 36). On peut lisser ces courbes par un polynôme de degré 2, ce qui donne sur une gamme de température de 300 à 700 K:

$$f_{ef}(\text{PDMAT}(g)) = 9.9427 * 10^{-5} * T(K)^2 - 9.6995 * 10^{-3} * T(K) + 4.7105 * 10^2$$

$$f_{ef}(\text{Ta}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4(g)) = 7.7408 * 10^{-5} * T(K)^2 - 4.5502 * 10^{-3} * T(K) + 4.2494 * 10^2$$

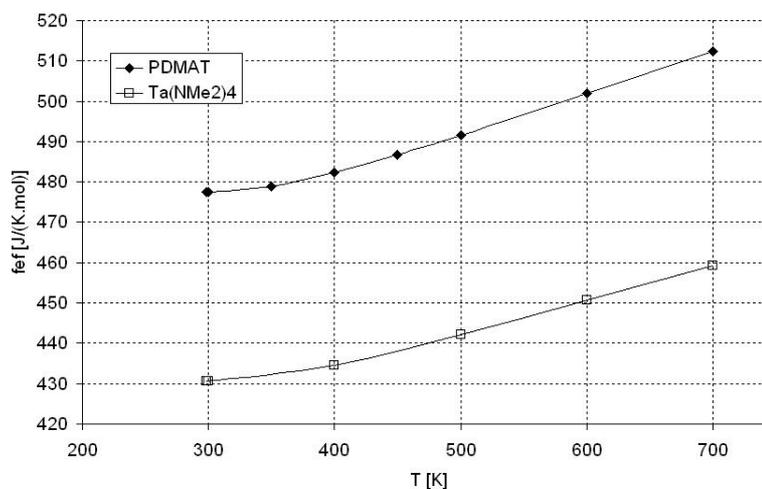


Figure 36 : Détermination par le modèle dimensionnel de la fonction énergie libre notée f_{ef} pour les molécules gazeuses PDMAT et $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$.

Tableau 30 : Distances interatomiques dans les composés TaCl_n [Behrens1980].

Composé gazeux	TaCl ₅	TaCl ₄	TaCl ₃	TaCl ₂	TaCl
r(Ta-Cl) [Å]	2.284	2.23	2.23	2.23	2.23

Par contre, le modèle dimensionnel ne permet pas d'estimer la fonction énergie libre de OTa[N(CH₃)₂]₄ (g), car aucune molécule lui ressemblant n'est connue actuellement du point de vue thermodynamique. Si on compare les deux valeurs estimées pour la fonction énergie libre du PDMAT par méthode statistique et par le modèle dimensionnel, soit respectivement 756.64 et 482 J.mol⁻¹.K⁻¹ à 400 K, un écart conséquent est constaté. Cependant, dans le modèle dimensionnel seules les vibrations cations-anions sont prises en compte, soit dans notre cas seules les vibrations du noyau TaN₅. Au contraire, dans les méthodes statistiques toutes les vibrations interviennent dans l'estimation de la fonction énergie libre. Ainsi, cet écart peut s'expliquer par la non prise en compte des vibrations internes des branches aminées dans le modèle dimensionnel. Cet écart est évalué par application de la méthode statistique au PDMAT en jouant sur la contribution vibrationnelle de 3 manières pour mettre en évidence l'importance jouée par les vibrations internes des branches aminées (Tableau 31):

- En enlevant totalement la contribution vibrationnelle
- En prenant en compte toutes les vibrations de la molécule PDMAT
- En prenant en compte seulement la contribution des vibrations du noyau TaN₅ –seules vibrations prises en compte dans le modèle dimensionnel.

Tableau 31 : Comparaison de la méthode statistique et du modèle dimensionnel avec mise en évidence de la contribution cruciale des vibrations dans le calcul de la fonction énergie libre.

Modèle	Dimensionnel	Statistique	Statistique	Statistique
Vibrations	vibration TaN ₅ seul	sans vibration	vibration TaN ₅ seul	vibration totale
T [K]	-(G°(T)-H(298))/T [J/(K.mol)]	-(G°(T)-H(298))/T [J/(K.mol)]	-(G°(T)-H(298))/T [J/(K.mol)]	-(G°(T)-H(298))/T [J/(K.mol)]
298.15	477.52	320.30	427.50	740.27
300	477.52	320.30	427.50	740.28
400	482.31	321.60	432.17	756.64
500	491.50	324.07	441.17	790.29
600	501.91	326.83	451.40	831.26
700	512.45	329.59	461.77	875.45

Les valeurs obtenues avec le modèle dimensionnel et les méthodes statistiques en considérant seulement la contribution de vibration du noyau TaN₅ sont proches, puisque leur différence est comprise dans la somme des incertitudes, environ 15%, pour les deux modèles. Ceci montre que la différence initiale de la valeur de la fonction énergie libre estimée par les deux modèles est bien due à la non prise en compte des vibrations internes des branches

aminées dans le modèle dimensionnel. Le modèle dimensionnel est trop incertain et peu adapté pour estimer les fonctions thermodynamiques des organométalliques.

5.4 Résumé des données thermodynamiques

Finalement, l'ensemble des données thermodynamiques obtenues sur les trois molécules Ta[N(CH₃)₂]₅, Ta[N(CH₃)₂]₄, OTa[N(CH₃)₂]₄ est rassemblé dans le Tableau 32. Ainsi, les données thermodynamiques sur la molécule Ta[N(CH₃)₂]₅ sont complètes alors qu'il manque des données sur les enthalpies de formation gaz et solide à 298.15 K des molécules Ta[N(CH₃)₂]₄, OTa[N(CH₃)₂]₄. Certaines de ces données manquantes seront complétées par les mesures spectrométriques (chapitre 4).

Tableau 32 : Résumé des données thermodynamiques soit estimées par la méthode statistique et soit données dans la littérature.

Molécules	T [°C]	Cp [J/(mol.K)]				$\Delta_f H^\circ_{298.15}$ (g) [kJ/mol]	$\Delta_f H^\circ_{298.15}$ (s) [kJ/mol]	$S^\circ_{298.15}$ (g) [J/(mol.K)]
		a	b	c	d			
TaN ₅ C ₁₀ H ₃₀	298.15	-23.166	1.4491	-6.365	3.359	-237 ± 15	-326 ± 11	740
	-600			*10 ⁻⁴	*10 ⁶			
	600-1000	241.94	8.5429	-2.576	-1.272			
TaN ₄ C ₈ H ₂₄	298.15	-32.105	1.1939	-5.322	2.038*	-	-	578
	-600			*10 ⁻⁴	10 ⁶			
	600-1000	193.52	6.8559	-2.069	-1.154			
•OTaN ₄ C ₈ H ₂₄	298.15	-23.377	1.223	-5.5553	1.8484	-	-	615
	-600			*10 ⁻⁴	*10 ⁶			
	600-1000	215.21	6.898*	-2.085	-1.239			
			10 ⁻¹	*10 ⁻⁴	*10 ⁷			

Conclusion

Deux structures moléculaires ont été proposées dans la littérature pour la molécule gazeuse PDMAT : une géométrie pyramidale de symétrie C_{2v} et une géométrie bipyramidale trigonale de symétrie D_{3h}. Ces deux modèles de structure semblent correspondre aussi bien l'un que l'autre à la molécule PDMAT. Après étude des structures par calcul ab-initio avec relaxation à 0 K, les structures relaxées obtenues ne présentent ni une géométrie pyramidale, ni bipyramidale trigonale parfaite. Elle possède plusieurs configurations intermédiaires à ces deux modèles. De plus, ces configurations ont des énergies de cohésion similaires (<2 kJ/mol). La molécule semble pouvoir passer d'une configuration à l'autre par rotation de ses groupements méthyles ou par modification de l'angle N-Ta-N hors plan afin de limiter au mieux ses contraintes stériques.

La connaissance des fonctions thermodynamiques telles que la chaleur spécifique, l'entropie et la fonction énergie libre est essentielle pour établir une table thermodynamique complète et être utilisée dans des simulations de dépôts CVD. Ces fonctions tabulées pour de nombreux composés ou éléments purs n'ont quasiment jamais été tabulées pour la majorité des composés organométalliques. Plusieurs méthodes ont été explorées ici telles que les méthodes Benson, la méthode statistique et le modèle dimensionnel. Les méthodes Benson nécessitent la connaissance des fonctions thermodynamiques pour des groupes d'atomes : les données sur le groupe TaN ne sont ni répertoriées, ni calculables à l'heure actuelle, ce qui empêche l'application de cette méthode à la molécule PDMAT. Le modèle dimensionnel s'est révélé inadapté et très incertain pour estimer les fonctions thermodynamiques des molécules organométalliques. La méthode statistique a permis de faire une première estimation de la fonction énergie libre et de mettre en évidence le rôle crucial joué par les vibrations des branches aminées dans le calcul de la fonction énergie libre.

Chapitre 3 : Techniques expérimentales

Dans cette partie, nous présentons les techniques expérimentales que nous avons utilisées :

- la spectrométrie de masse avec le réacteur spécifique conçu pour l'étude des molécules organométalliques très sensibles à l'air,
- le procédé de dépôt par couches atomiques ou ALD utilisé.

Le réacteur spectrométrique permet de déterminer la nature et les pressions partielles des espèces gazeuses issues de la vaporisation et également lors du craquage thermique de l'espèce étudiée.

Les résultats de qualification du réacteur spectrométrique avec le mercure et l'organométallique $Y(tmhd)_3$, bien connu dans la littérature sont décrits.

6 La spectrométrie de masse sur cellule d'effusion et cellules tandem

La spectrométrie de masse à haute température (SMHT) est une technique d'analyse des phases vapeurs à partir d'un jet moléculaire, plus généralement appelée spectrométrie de masse sur cellule d'effusion ou sur faisceau moléculaire. Cette technique est un outil performant pour étudier les processus de vaporisation des phases condensées. Il est possible avec cette technique analytique de suivre la stabilité des molécules en phase gazeuse ainsi que leur décomposition thermique. De nombreux travaux sur la thermodynamique des phases gazeuses utilisant la spectrométrie de masse ont été effectués (2500 publications depuis 1954). Cependant, quelques rares publications mentionnent l'usage de cette technique [Spalding1979] ou de techniques dérivées comme la spectrométrie de masse FAB (Fast Atom Bombardment) pour l'étude des molécules organométalliques [Charalambous1987, Barber1981].

La technique FAB consiste à pulvériser les échantillons solides par des ions Ar^+ issus d'un faisceau d'atomes d'argon. Elle permet de déterminer les différents fragments présents dans le spectre de masse et ainsi de remonter à la structure initiale du solide étudié. Cette technique analyse aussi bien les ions positifs que négatifs et permet de caractériser les échantillons qui ne sont pas volatils. Le spectre de masse des composés à grande masse molaire peut être également acquis.

D'autres techniques comme la spectrométrie de masse à température programmée et la spectrométrie de masse à temps de vol in situ ont aussi été utilisées [Haase2005, Haase2003]. La spectrométrie de masse à température programmée consiste à chauffer l'échantillon selon une rampe de température [Haase2005]. Elle ne donne cependant pas la composition d'équilibre mais plus certainement les étapes de mécanisme de désorption. En ce qui concerne la spectrométrie de masse à temps de vol in situ, le spectromètre se situe juste à la sortie d'un réacteur CVD [Haase2003]. Cette technique permet d'étudier les phénomènes de transport et d'avoir un aperçu de la composition de la phase vapeur en fonction de la température du bulleur ou du réacteur mais ne permet pas de déterminer des pressions de vapeur. La consommation des réactifs peut être suivie.

Une autre technique utilisée est celle des spectromètres de masse en tandem pour l'étude de réactions endothermiques ou des chemins de réaction de fragmentation des composés. Dans cette technique, les ions de la masse désirée sont sélectionnés par le premier spectromètre de masse et subissent ensuite des dissociations induites par collisions en phase gazeuse (CID : Collision Induced Dissociation) dans la cellule qui précède le 2nd spectromètre, qui est alors utilisé pour identifier les produits issus des collisions [Ostah1995, Armentrout1999]. Ce procédé n'est pas réellement adapté à l'étude du craquage des vapeurs mais seulement à celle de la rupture des liaisons, avec pour but d'obtenir des constantes cinétiques.

Parmi les composés organométalliques les plus étudiés, on retrouve notamment ceux à base de Si [Tarasenko1985], Fe, B, Mo, W et Mn [Spalding1979], impliquant des liaisons métal-carbone, métal-oxygène, métal-bore, métal-azote (métal=Co, Cr, W et Fe), métal-phosphore ou métal-souffre. L'organométallique, déjà analysé dans le passé, le plus proche de ceux que nous étudierons est l'hexadiméthylamino de tungstène ($W(N(CH_3)_2)_6$) [Spalding1979]. Un ion W^+ d'intensité faible a été observé avec une fragmentation initiale par élimination des groupes $N(CH_3)_2$, Me et $HN(CH_3)_2$. D'autres organométalliques avec des liaisons $(CH_3)-N$ et contenant des groupements phénols ont également été étudiés. Ces techniques donnent des informations sur les processus de décomposition de la phase gazeuse.

De même, la stabilité thermique des organométalliques a souvent été étudiée par thermogravimétrie (ATG) [Carta2005, Haase2005]. Cette technique, sensée donner une information sur la volatilité, ne donne pas de valeur de pression ni de composition en phase gazeuse. En effet, ces expériences d'ATG s'effectuent sous un gaz inerte à une certaine

pression et la détermination de la température de vaporisation à partir de la courbe de perte de masse n'est pas précise. Cette méthode ne permet donc pas une mesure de pression de vapeur standard mais donne un ordre de grandeur sur la volatilité. Une mesure classique de pression de vapeur pourrait être réalisée par cette technique si l'expérience se déroulait sous vide et si le creuset était remplacé par une cellule d'effusion. D'autre part, le résidu dans le creuset ne nous dit pas explicitement s'il s'agit d'un produit solide ou liquide de décomposition ou bien une évolution de composition vers la vaporisation congruente.

Ainsi, à l'heure actuelle, seules quelques déterminations de pressions de vapeur des organométalliques ont été faites [Carta2005, Kuniya1991]. Dans ces deux travaux, les pressions de vapeur n'ont pas été déterminées par la même technique. Kuniya et al utilisent une jauge de Bourdon en quartz pour mesurer la pression de vapeur totale. Cela permet d'obtenir une mesure de pression totale saturante pour la composition chargée dans le récipient fermé hermétiquement. Dans le second travail, Carta et al ont recours à un spectromètre de masse haute température associé à un réacteur. La technique utilisée permet d'étudier la vaporisation par la méthode de Knudsen entre 300 et 1500 K et la décomposition thermique en phase gazeuse jusqu'à 1100K [Grankin1991].

La technique spectrométrique, étant la seule qui permette de connaître la phase gazeuse par analyse de sa composition, a été choisie. En lui associant un réacteur chimique adapté et fonctionnant en régime effusif (jet moléculaire), il est possible d'obtenir des résultats à la fois :

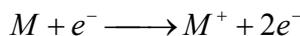
- sur la volatilité (pression de vapeur saturante, composition de la phase gazeuse)
- et sur la décomposition thermique des composés organométalliques.

Ces composés réagissant violemment au contact de l'atmosphère, un nouveau réacteur effusif étanche, spécifique aux organométalliques et adapté au spectromètre de masse du laboratoire SIMAP (groupe TOP), a été mis au point [Violet2008 en cours de publication].

6.1 Principe de la méthode

Le montage spectrométrique comporte en premier lieu une cellule d'effusion, thermostatée et contenant l'échantillon à étudier. Un flux de gaz de type jet moléculaire (absence de collision entre les molécules dans le gaz sous faible pression) issu de la cellule d'effusion est collimaté à l'aide de deux diaphragmes afin de s'assurer que les molécules entrant dans la chambre d'ionisation proviennent uniquement de l'intérieur de la cellule d'effusion et non de molécules parasites. Le système de collimation sera détaillé par la suite.

Le jet moléculaire est introduit dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse maintenu sous ultravide (Figure 37). Un faisceau d'électrons va permettre l'ionisation du gaz. Des ions positifs sont formés à partir de molécules neutres suivant le processus simple le plus général, l'ionisation adiabatique :



Les ions sont ensuite extraits de la chambre d'ionisation vers le détecteur et accélérés par un champ électrique. Ils sont séparés en fonction de leur rapport masse / charge à l'aide d'un champ magnétique puis détectés sur une cage de Faraday ou par un multiplicateur d'électrons secondaires.

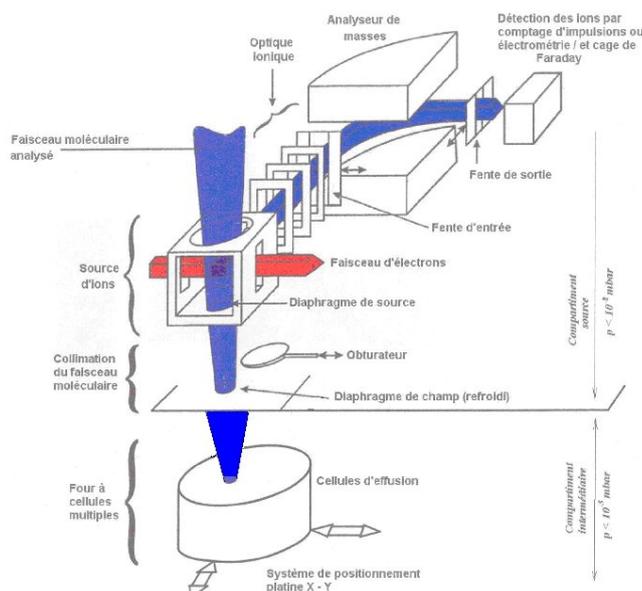
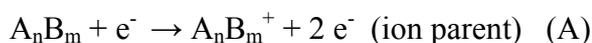


Figure 37 : Principe général de la mesure spectrométrique.

L'identification des ions est réalisée en utilisant la distribution isotopique des ions recherchés qui se calcule a priori à partir de la masse des atomes constituant l'ion et de sa stoechiométrie et qui est ensuite comparé aux spectres des masses enregistrés au spectromètre de masse. Un ion formé par exemple des atomes $A_nB_m^+$ sera donc parfaitement identifié. Pour remonter à l'identification des molécules à partir des ions détectés, il est nécessaire de faire la distinction entre un ion formé par ionisation directe (dite adiabatique) d'une molécule neutre, c'est-à-dire d'un ion parent (processus A), et un ion obtenu par ionisation dissociative à partir d'une molécule ayant un poids moléculaire plus grand, c'est-à-dire un ion fragment (processus B) :



Une fois l'identification terminée, l'intensité mesurée de l'ion lié à une molécule permet de remonter à la pression dans la cellule d'effusion selon la relation spectrométrique bien connue [Drowart2005]:

$$p \cdot S = I \cdot T \quad (1)$$

avec p la pression dans la cellule d'effusion, T la température dans la cellule d'effusion, I l'intensité de l'ion mesuré et S la sensibilité du spectromètre. La connaissance de p requiert la détermination de S et donc la nécessité de calibrer le spectromètre de masse. Ceci peut s'effectuer de différentes manières. Usuellement, la sensibilité est déterminée en reliant la perte de masse de l'échantillon (ou de la cellule) avec la mesure spectrométrique.

La répartition isotopique des ions permet d'identifier leur composition atomique. L'intensité ionique ainsi mesurée peut être reliée après calibration à la pression et température dans la cellule d'effusion.

6.2 La cellule d'effusion

La cellule d'effusion est un réacteur mis au point par Hertz-Knudsen en 1882 et utilisé depuis 1954 avec un spectromètre de masse afin d'analyser la composition de la vapeur effusante et de déterminer la pression de chaque espèce en équilibre avec l'échantillon.

La cellule d'effusion (exemple en Figure 38) est un récipient fermé dont l'une des parois a été percée d'un orifice. La taille de l'orifice est choisie de manière à ce que sa surface (s) soit très inférieure à la surface de l'échantillon (S) disposé dans la cellule. En général, on utilise un rapport $s/S < 10^{-2}$. Le flux de molécules ou d'atomes vaporisé d'une surface s , égale à celle de l'orifice, est le même que le flux d'effusion d'un gaz raréfié issu d'un récipient suffisamment grand (condition d'isotropie) par un orifice à parois idéalement minces et de même surface s . Le flux est obtenu en appliquant la théorie cinétique des gaz [Chatillon1979, Cater1979, Chatillon1990].

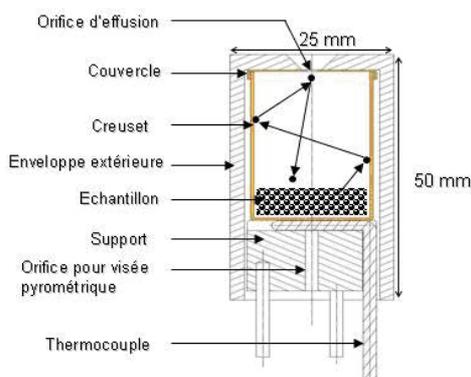


Figure 38 : Schéma d'un montage type de cellule d'effusion.

Si l'on considère que dN/dt est le flux de molécules en moles par seconde qui s'échappe à travers un élément de surface ds d'un orifice de surface s par unité de temps dans un angle solide $d\Omega$ (Figure 3), on a :
$$\frac{dN}{dt} = nvds \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (2)$$

avec : - n : le nombre de moles par m^3 : $n = \frac{pV}{RT}$ avec V un volume unitaire,

- v : la vitesse moyenne des molécules : $v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ [Delafossé1961],

- $d\Omega/4\pi$ représente la probabilité d'émission des molécules d'un gaz isotrope dans l'angle de détection $d\Omega$ rapportée à l'espace total 4π correspondant à toutes les directions,

- $v ds \cos \theta$ est le volume occupé par les molécules qui vont sortir de la cellule d'effusion en une seconde (Figure 39).

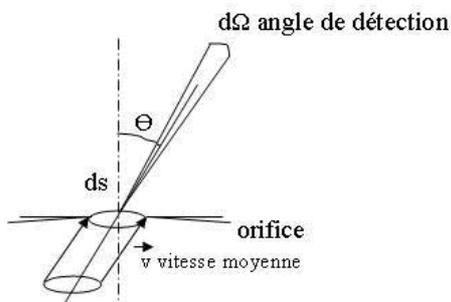


Figure 39 : Principe de l'effusion d'un gaz (pression p , température T) sous vide à travers un orifice à parois minces idéales.

Par intégration sur le demi-espace supérieur à l'orifice (variables θ , φ) (Figure 40) et

pour r un rayon unité, on trouve :
$$\int \cos \theta * d\Omega = \int_{\theta=0}^{\pi/2} r \sin \theta * \cos \theta * d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi = \pi \quad (3)$$

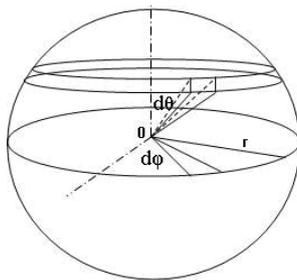


Figure 40 : Détermination du flux effusant total par intégration sur le demi-espace supérieur à l'orifice.

Le flux total effusé est alors obtenu pour un orifice de surface s , ce qui conduit à la relation de Hertz-Knudsen [Hertz1882]:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{ps}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (4)$$

où p est la pression dans la cellule, s la section de l'orifice, M la masse molaire de l'espèce étudiée, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Cette relation initialement appliquée aux orifices à parois idéalement minces peut être étendue à des orifices cylindriques en introduisant un facteur C dit de Clausing. Les travaux originaux de Clausing effectués à partir de 1904 ont été traduits en anglais et republiés en 1971 [Clausing1971]. Ce facteur traduit la probabilité de transmission des molécules à travers l'orifice cylindrique par rapport à un orifice idéal (Figure 41). La relation devient alors :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{psC}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (5)$$

Le calcul du coefficient de Clausing a été revu par Santeler et al. [Santeler1986] et est donné à travers la relation simple : $C = \frac{1}{1 + \frac{3 * l'}{8 * r}}$ (6)

où l' est la longueur équivalente de la canalisation et r le rayon de la canalisation.

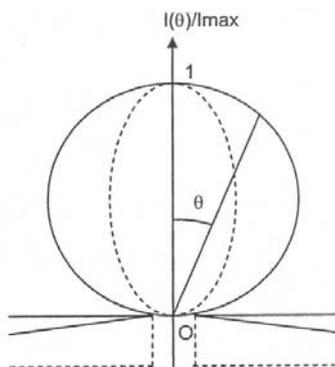


Figure 41 : Schéma des distributions normalisées du flux effusé par un orifice idéal et par un orifice cylindrique.

La longueur équivalente – calculée pour tenir compte de la conductance dite « d'extrémité » - est exprimée en fonction de la longueur l et du rayon r de l'orifice d'effusion par la relation suivante [Santeler1986]:

$$l' = l * \left[1 + \frac{1}{3 + \frac{3 * l}{7 * r}} \right] \quad (7)$$

Dans le cas de notre cellule d'effusion, l'orifice d'effusion a une longueur de 4 mm et un diamètre de 2 mm. La longueur équivalente est égale à 4.85 mm, soit un coefficient de Clausing de 0.355.

La formule de Knudsen est valable seulement dans le cas où les molécules issues de la cellule effusent en régime moléculaire (flux moléculaire). Le régime moléculaire, établi sur le fait qu'il n'y a pas de collision entre les molécules qui effusent dans l'orifice, implique donc que le libre parcours moyen λ des molécules entre chaque collision doit rester grand devant le

diamètre d de l'orifice. Le nombre de Knudsen, $K_n = \frac{\lambda}{d}$, a été défini pour déterminer quel est le régime lors de l'expérience.

On distingue généralement 3 types de régime d'écoulement d'un fluide gazeux dans une canalisation, caractérisés par le nombre de Knudsen :

- Si $K_n \geq 1/3$, l'écoulement est dit moléculaire, les molécules n'ont alors aucune collision avec les parois.
- Si $1/3 \geq K_n \geq 1/80$, c'est le régime transitoire (entre moléculaire et visqueux)
- Si $K_n \leq 1/80$, l'écoulement est visqueux laminaire ou visqueux turbulent pour les fortes pressions.

Wahlbeck a montré que l'étendue de la transition entre le régime moléculaire et le régime visqueux se faisait pour des valeurs du nombre de Knudsen comprises entre 8 et 0.01 [Wahlbeck1971]. Le libre parcours moyen est donné par Chatillon et al [Chatillon1990] tel

que : $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\delta^2 n}$ (8) où n est le nombre de molécules par unité de volume et δ leur

diamètre. En appliquant la loi des gaz parfaits $PV = nRT$ sur une unité de volume,

l'expression (8) devient : $\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi\delta^2 NP}$ (9) où N est le nombre d'Avogadro et R la

constante des gaz parfaits.

Pour le PDMAT, le rayon atomique r de la molécule est estimé à 3.4 Å (chapitre 2).

La limite théorique en pression du fonctionnement des cellules en régime moléculaire est usuellement de 10^{-4} bar, ce qui nous donne une température de 332 K en utilisant l'équation de pression de vapeur donnée par Rushworth et al [Rushworth2004]. Dans ce cas λ est égal à 0.2 mm, ce qui montre que l'on sera en régime moléculaire à basses pressions ($\lambda = 2\text{mm}$ à 10^{-5} bar) puis en régime transitoire lorsque l'on se rapproche de la pression limite de 10^{-4} bar.

6.3 Conditions de prélèvement du faisceau moléculaire

Dans un spectromètre de masse classique, des écrans thermiques et un diaphragme de champ refroidi à l'eau sont placés juste après l'orifice d'effusion de la cellule. Les écrans thermiques servent à faire en sorte que lors d'une expérience, le chauffage de la cellule ne vienne pas réchauffer et perturber aussi la source d'ions. Dans notre cas, ces écrans ne sont pas installés car nous travaillons à basse température ($T < 500$ °C).

Afin de réaliser une bonne caractérisation de la vapeur de l'échantillon, il est nécessaire de s'assurer que le faisceau moléculaire analysé provienne bien de la cellule d'effusion. Les molécules issues en ligne droite de la cellule d'effusion à travers son orifice entrent dans la chambre d'ionisation en passant par un diaphragme situé sur la source d'ions. Les trajets de toutes ces molécules sont compris dans un angle solide $d\Omega$ entre l'orifice d'effusion (1) et la boîte d'ionisation (2) (Figure 42a). Cependant les molécules qui passent à travers le diaphragme de source et qui entrent dans la chambre d'ionisation ne sont pas toutes issues du seul orifice d'effusion. Des flux parasites existent (Figure 42b), comme l'ont montré Chatillon et al [Chatillon1976]. Il s'agit :

- d'évaporations des surfaces autour de l'orifice d'effusion (1)
- d'évaporations réfléchies par le diaphragme de champ vers le bord de l'orifice d'effusion et réémis vers la source d'ionisation (2).
- d'évaporations réfléchies par le diaphragme de champ vers l'intérieur de la cellule (3).

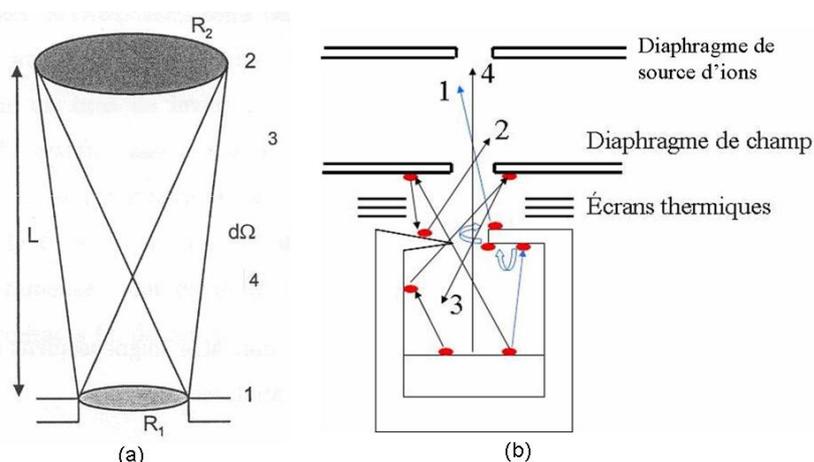


Figure 42 : (a) Angle solide entre un orifice d'effusion (1) de rayon R_1 et l'entrée de la boîte d'ionisation (diaphragme de source) (2) de rayon R_2 , zone d'ombre (3) et zone de pénombre (4). (b) Trajectoires possibles des molécules effusantes, 1 : diffusion de surface le long de l'orifice puis évaporation, 2 : ré-émission vers la cellule puis vers le détecteur, 3 : ré-émission vers la cellule, 4 : trajet direct utile pour l'analyse.

Dans un système de prélèvement classique – orifice d'effusion/diaphragme de source - l'angle solide total de collection des molécules vu par la source est plus grand que l'angle solide utile à la mesure (Figure 43a, lignes en pointillés) car le diaphragme de champ n'est pas limitant pour l'orifice d'effusion. L'angle solide de prélèvement est souvent 2 à 5 fois plus grand que celui défini par l'orifice d'effusion/diaphragme de source dans les dispositifs les mieux collimatés. Dans le cas d'espèces très volatiles, les flux parasites décrits ci-dessus (Figure 42) deviennent très importants et faussent la mesure. Chatillon et al [Chatillon1976]

ont montré qu'il est très difficile d'obtenir une mesure quantitative de ces contributions parasites, principalement à cause du fait que leurs seuils de détection dépendent drastiquement des phénomènes de diffusion de surface qui ont lieu au voisinage immédiat de l'orifice d'effusion. Ainsi, pour s'affranchir des contributions parasites au faisceau moléculaire, un dispositif de collimation restreinte a été installé sur le spectromètre depuis 1977 [Morland1998]. Il permet de sélectionner un faisceau provenant uniquement et directement de l'échantillon placé dans la cellule d'effusion (Figure 43b).

Dans le dispositif de collimation restreinte, les orifices du diaphragme de champ et de source limitent la taille de la portion du faisceau moléculaire détecté, qui est alors complètement compris dans l'orifice d'effusion. En effet, la zone de pénombre, de diamètre D_p est inférieure au diamètre interne de l'orifice d'effusion (Figure 43b). Pour optimiser ce type de collimation, la taille des différents orifices et leur positionnement doivent être ajustés afin de conserver une bonne transmission moléculaire. Les contraintes géométriques (Figure 43) implique une relation simple par le théorème de Thalès entre tous les paramètres

$$[\text{Morland1998}] : D_1 = D_p \left(1 - \frac{H_1}{H_2} \right) - \frac{H_1 D_2}{H_2} \quad (10)$$

(N.B. : il y a une erreur de parenthèses dans la relation 9 publiée par Morland et al [Morland1998])

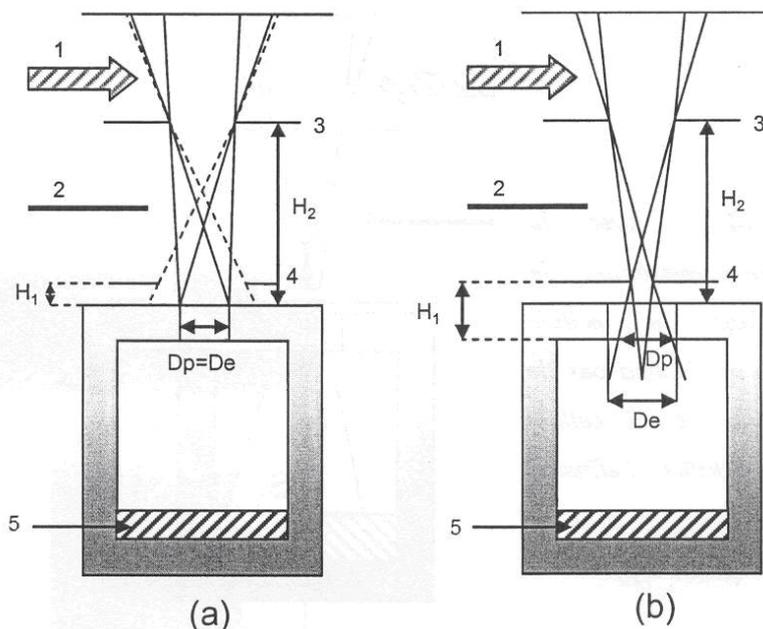


Figure 43 : Système de prélèvement du faisceau moléculaire effusant dans le cas d'une collimation classique (a) et dans le cas d'une collimation restreinte (b) montrant les différentes surfaces d'échantillonnages couvertes par chaque méthode. D_p est le diamètre de pénombre et D_e le diamètre de l'orifice d'effusion. (1) faisceau d'électrons, (2) obturateur mobile, (3) diaphragme de source, (4) diaphragme de champ refroidi à l'eau, (5) échantillon étudié.

Les paramètres instrumentaux qui ont été fixées en premier sont :

- la distance (H_1) entre l'orifice d'effusion de diamètre D_e égale à 2 mm et le diaphragme de champ, qui doit être la plus petite possible,
- la distance entre les deux orifices source et diaphragme de champ ($L=H_2-H_1$) égale à 70 mm.

Les dimensions des diaphragmes de champ (D_1) et de source (D_2) peuvent varier, les tailles possibles sont dans notre cas $0 < D_2 < 6$ mm. Ainsi, pour chaque valeur de D_2 correspond une valeur de D_1 qui respecte un prélèvement dans l'orifice. L'angle solide de transmission des molécules de deux surfaces qui se regardent est donné par [Morland1998]:

$$\Omega = \frac{\pi}{2} \left[(L^2 + R_1^2 + R_2^2) - \sqrt{(L^2 + R_1^2 + R_2^2)^2 - 4R_1^2 R_2^2} \right] \quad (11)$$

avec $R_1=D_1/2$ et $R_2=D_2/2$.

La transmission est d'autant meilleure que la cellule est proche du diaphragme de champ, soit $H_1 = 14.7$ mm dans le cas de notre réacteur pour organométalliques. Les 0.7 mm restant correspondent à l'espace libre laissé entre la cellule et le diaphragme afin d'éviter tout contact lors des déplacements de l'un par rapport à l'autre. Si l'on considère les paires D_1, D_2 , l'angle solide de transmission des molécules passe par un maximum (Figure 44) pour $D_1 = 0.7$ mm et $D_2 = 4.2$ mm. Nous utilisons donc un diaphragme de champ de diamètre 0.7 mm, de source de 4.2 mm, ce qui nous donne par la formule (9) un diamètre de pénombre D_p de 1.73 mm au niveau de l'entrée de l'orifice d'effusion : D_p est bien contenu à l'intérieur de l'orifice d'effusion ($D_e = 2$ mm).

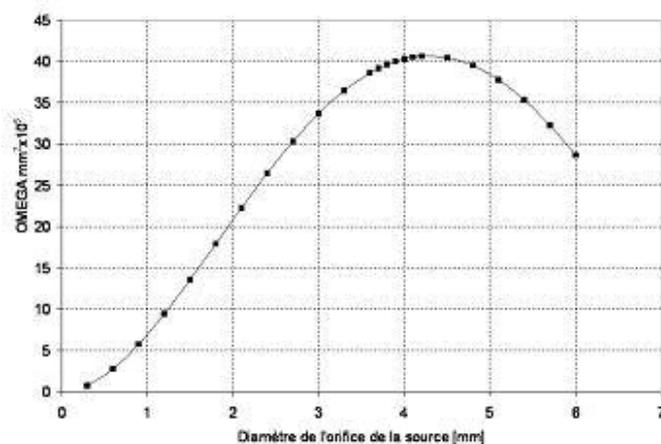


Figure 44 : Facteur de transmission en fonction des couples de diamètres des orifices D_1, D_2 fixés par la collimation restreinte. $H_1 = 14,7$ mm, $H_2 = 70$ mm et $D_e = 2$ mm.

Ce type de système nécessite un centrage de l'orifice d'effusion avec une incertitude mécanique inférieure à 50 μm . Nous utilisons un montage mécanique piloté pour centrer la cellule qui a été testé précédemment [Heyrman2004]. Ce centrage est effectué en début d'expérience en observant l'une des espèces vapeurs effusantes c'est à dire un ion représentatif de cette vapeur. Dans notre cas, nous utiliserons toujours comme référence l'ion majoritaire.

Le procédé de centrage de l'orifice d'effusion au début de chaque expérience consiste à réaliser un balayage de position en X et Y dans un plan perpendiculaire à l'axe de la collimation qui mène à l'observation d'un pic comme celui de la Figure 45 obtenu lors d'une expérience avec une cellule chargée avec du mercure. Cette opération est réalisée pour les deux mouvements (X et Y). La Figure 45 montre les diverses configurations de la localisation du faisceau moléculaire de détection par rapport à l'orifice d'effusion, dans le but de montrer l'influence de l'origine des molécules observées. Ainsi, pour décaler la cellule de la position où elle est exactement centrée à celle centrée sur un bord du diaphragme de champ, la cellule effectue une translation de $(D_e+D_p)/2 = 1,865 \text{ mm}$.

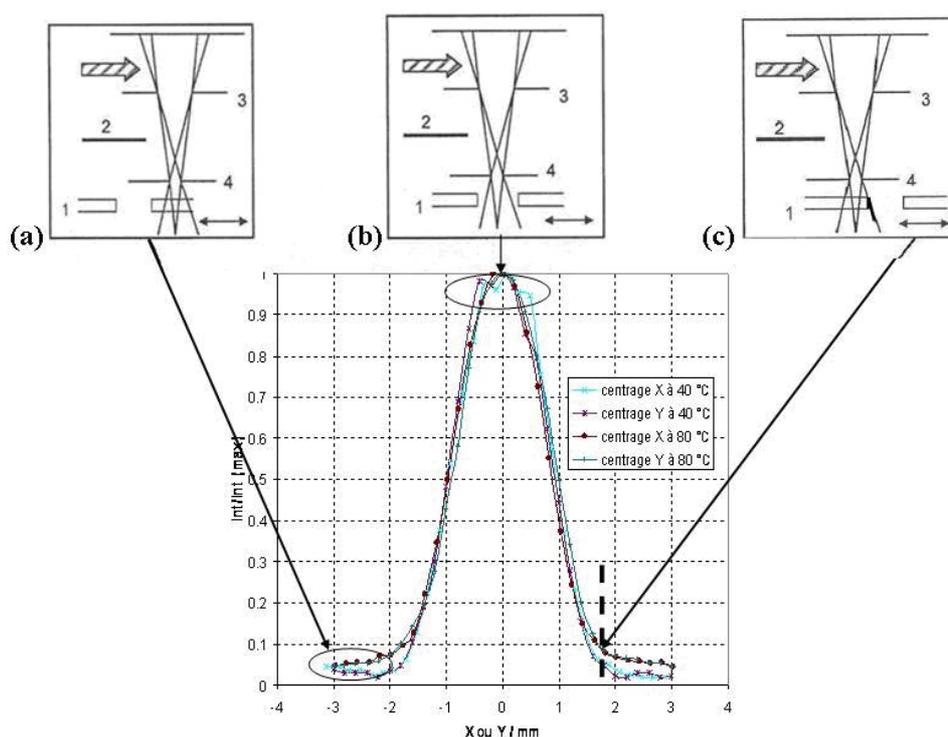


Figure 45 : Intensité de l'ion Hg^+ en fonction du déplacement avant/arrière de l'orifice d'effusion d'une cellule contenant un échantillon de mercure pur à deux températures différentes. Les différentes configurations de la position de la collimation restreinte relative à l'orifice de la cellule sont représentées en (a), (b) et (c). Lorsqu'il n'y a pas de signal (a), la visée est hors orifice (sur la surface extérieure du couvercle de la cellule). Au sommet du pic (b), la visée est parfaitement dans l'orifice et en (c), au bas du pic, la configuration permet d'observer les ré-évaporations de surface proche de l'orifice.

(1) orifice d'effusion de diamètre 2 mm; (2) obturateur; (3) orifice de la source; (4) diaphragme de champ.

Au centre, un plateau caractéristique montre que la zone de pénombre sondée correspond bien à l'orifice de la cellule (Figure 45 position b). La pression qui est alors mesurée est bien la pression de vapeur saturante dans la cellule d'effusion tant que l'on n'a pas atteint le bord de l'orifice. La position correcte de la cellule sera définie comme le milieu des coordonnées repérées pour les mi-hauteurs de pic.

L'opération de centrage permet aussi de se rendre compte des flux parasites provenant des bords de l'orifice. La hauteur du pic lorsque l'orifice est en position (a) ou (c) c'est-à-dire hors de l'orifice d'effusion, n'excède pas 4 % à 40 °C et est d'environ 7 % à 80 °C (Figure 45). Cette faible intensité du faisceau moléculaire hors de l'orifice peut avoir plusieurs origines. Elle peut être due au phénomène de migration des molécules le long des parois de l'orifice par diffusion de surface, ou aux collisions des molécules contre les parois du diaphragme de champ - adsorption puis désorption - et retour vers la surface du couvercle de la cellule [Chatillon1979]. La diffusion de surface le long des bords de l'orifice implique un changement rapide dans l'intensité moléculaire du flux lorsque l'on s'éloigne de l'orifice d'effusion sur la surface du couvercle [Chatillon1979] car il y a compétition entre désorption et diffusion. De plus, le phénomène de diffusion est moins important que le phénomène d'évaporation pour des températures élevées. Comme l'intensité correspondant aux abords de l'orifice d'effusion reste constante pour tout $X, Y > 1.865$ ou < -1.865 mm et augmente avec la température, nous en déduisons que le phénomène majeur est dû aux collisions contre les parois du diaphragme de champ. Ce phénomène renvoie finalement des molécules vers l'intérieur de la cellule au travers de l'orifice d'effusion en cours d'expérience. Les molécules qui sont renvoyées dans la cellule se retrouvent en phase vapeur en équilibre avec la phase condensée et peuvent même se condenser à nouveau. La perte de masse totale mesurée est donc une sous estimation de la perte de masse idéale car la formule de Knudsen néglige la prise en compte des molécules renvoyées dans la cellule. L'intensité du flux de molécules qui sont réintroduites dans la cellule correspond à peu près au flux ré-évaporé mesuré en position (c) (Figure 45) par notre spectromètre. Ainsi, la perte de masse mesurée Δm_{mes} sera égale à la différence du flux sortant à travers l'orifice d'effusion et celui retournant dans la cellule, soit traduit avec la formule de Knudsen :

$$\Delta m_{mes} = \left[\left(\frac{p_{sat} s C \sqrt{M}}{\sqrt{2\pi R T}} \right) - \left(\frac{p_{retour} s C \sqrt{M}}{\sqrt{2\pi R T_0}} \right) \right] \Delta t \quad (12)$$

avec $p_{sat} = \left(\frac{IT}{S} \right)_b$ et $p_{retour} = \left(\frac{IT_0}{S} \right)_c$.

Le premier terme de droite de l'équation représente la perte de masse idéale Δm_{ideal} qui serait égale à la perte de masse mesurée dans le cas où aucune molécule n'est renvoyée dans la cellule. Dans notre cas, le pourcentage de molécules renvoyées dans la cellule est non négligeable.

$$\text{Ainsi, si on considère } T \sim T_0, \Delta m_{mes} = \left[1 - \frac{I_c}{I_b} \sqrt{\frac{T_0}{T}} \right] * \Delta m_{ideal} \approx \left[1 - \frac{I_c}{I_b} \right] * \Delta m_{ideal} \quad (13)$$

La perte de masse mesurée sera donc corrigée par la formule suivante afin de s'affranchir de cette sous-estimation dans le calcul de la sensibilité :

$$\Delta m_{ideal} = \frac{\Delta m_{mes}}{1 - \left(\frac{I(\text{position}(c))}{I_{\max}(\text{position}(b))} \right)_{x=1.865}} \quad (14)$$

où I_{\max} correspond à l'intensité mesurée lorsque l'orifice d'effusion est placé parfaitement en face du diaphragme de champ (Figure 45 cas b) et où $I_{x=1.865}$ correspond à l'intensité mesurée lorsque la zone de pénombre est tangente à l'orifice d'effusion (Figure 45 cas c).

6.4 Description du spectromètre de masse

La cellule d'effusion est couplée avec un spectromètre de masse (Figure 46). Le domaine des pressions de fonctionnement de l'ensemble cellule et du spectromètre de masse varie de 10^{-11} bar, seuil de détection spectrométrique, à 10^{-4} bar, limite de fonctionnement en régime moléculaire d'un orifice d'effusion millimétrique. Le spectromètre se compose de trois parties principales : la source d'ions, l'analyseur de masse et la détection (principe en Figure 37 et appareillage en Figure 47).

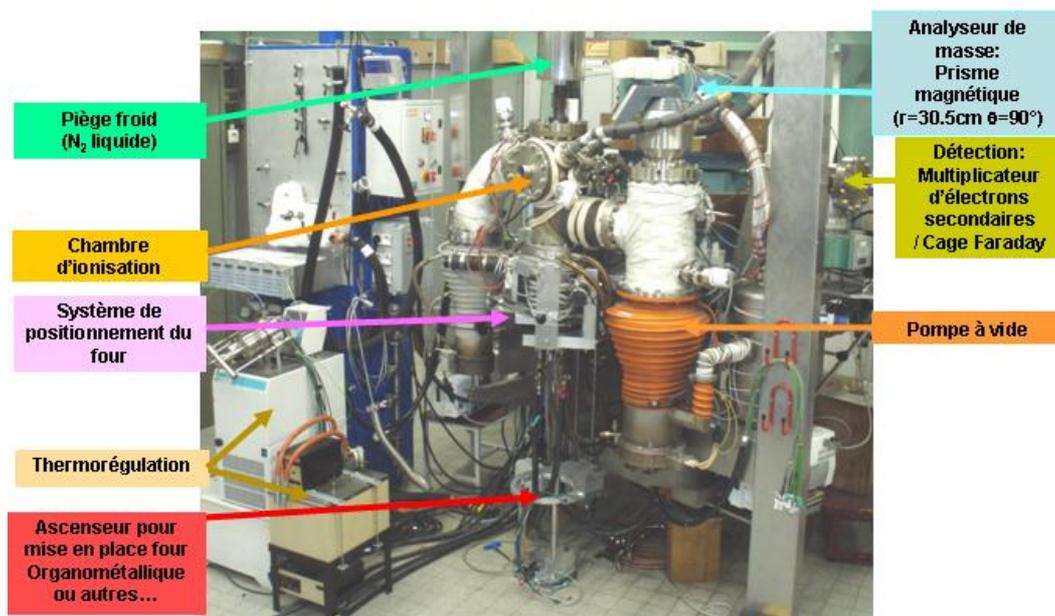


Figure 46 : Photographie du spectromètre de masse du SIMAP.

6.4.1 La source d'ions.

La chambre d'ionisation est en incoel (protection contre les champs magnétiques parasites) et assure l'extraction des ions à l'aide d'une lentille à « immersion » et d'un repousseur d'ions (Figure 47). Les ions extraits sont ensuite accélérés et focalisés par une lentille électrostatique zoom fonctionnant entre 5000 V et la masse avant de pénétrer dans l'analyseur de masse.

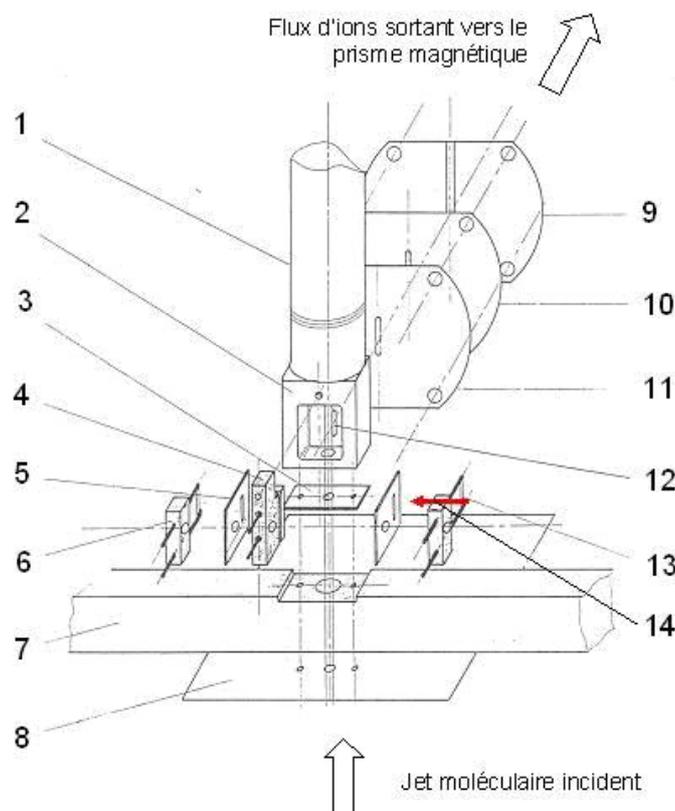


Figure 47 : Schéma éclaté du couplage expérimental boîte d'ionisation – accélération des ions.

1. Pied du Dewar à azote liquide avec soudure Kovar / inox / incoel (Co+Ni+Fe).
2. Boîte d'ionisation en μ metal (Incoel) maintenue à 4700V refroidie à l'azote liquide.
3. Diaphragme d'entrée du faisceau moléculaire dans la source (diamètre usuel entre 3 et 4.5 mm).
4. Repousseur d'ions et son support.
5. Fenêtre d'entrée et de sortie du faisceau d'électrons découpée par laser dans du tungstène de 50 μ m d'épaisseur
6. Support en alumine pour le filament émetteur d'électrons en tungstène.
7. Barre de soutien et d'isolement de la source en alumine.
8. Plaque de protection de la barre en alumine et de la source d'ions contre les dépôts de vapeurs parasites.
9. Electrodes en Incoel de focalisation et déflexion du faisceau d'ions.
10. Seconde électrode d'accélération.
11. Première électrode d'accélération.
12. Fente d'extraction des ions.
13. Filament émetteur du faisceau électronique en tungstène.

La chambre d'ionisation est munie d'un diaphragme d'entrée ajustable afin de collimater le faisceau venant de la cellule d'effusion. Ce système permet de s'assurer que les molécules ionisées sont bien issues de la cellule mais limite aussi le volume d'ionisation.

La source d'ionisation est soudée à un piège froid en verre rempli d'azote liquide situé au-dessus de la chambre. Le piège froid permet d'éviter que des composés issus du jet moléculaire utile qui se seraient condensés sur la partie haute de la source ne se réévaporent en cours d'expérience. Le piège permet aussi un meilleur vide local : en effet des tests de mise en route à température ambiante suivis d'un refroidissement à l'azote liquide ont montré que les espèces du fond spectral (N_2 , CO par exemple) diminuent d'un facteur 100 [Heyrman2004 (1)].

Deux filaments en tungstène chauffés par circulation d'un courant assurent une émission régulière d'électrons tout en les maintenant à un potentiel réglable compris entre -4 et -80 V par rapport à la chambre d'ionisation. Ce potentiel est celui de l'ionisation. Le système à 2 filaments est préféré au cas d'un filament simple car il permet une meilleure homogénéisation de la densité des électrons dans la chambre et un doublement du courant d'ions.

Ces filaments sont responsables de l'échauffement des parois de la chambre d'ionisation qui sont à une température proche de 300°C dans une source d'ions non refroidie à l'azote liquide. La boîte d'ionisation est sous ultravide ce qui implique l'absence de choc entre les molécules du jet moléculaire et celles du résiduel. De plus, le nombre de chocs entre les molécules et les parois de la chambre d'ionisation est faible car le jet est collimaté à l'entrée par le diaphragme de source et condensé en sortie de la chambre sur la paroi refroidie à l'azote liquide. L'absence de collisions entre le jet moléculaire (utilisé pour l'analyse) et une quelconque paroi garantit des propriétés de température et de pression des molécules étudiées représentatives de la cellule d'effusion et non de rebondissements et de craquage dans la chambre d'ionisation. La tension d'accélération des ions est obtenue par une alimentation FUG-0-6500V de stabilité $<10^{-4}$ commandée par une interface IEEE.

La source d'ions est aussi munie d'une fente fixe de focalisation des ions et d'une fente d'ouverture (réglage manuel) qui permet d'affiner les pics en vue d'une meilleure résolution en éliminant une partie des aberrations. L'intensité ionique est alors plus faible.

6.4.2 L'analyseur de masse

L'analyse de masse est faite par un prisme magnétique de rayon 30,5 cm et d'angle $\theta = 90^\circ$ (d'origine « Nuclide Corporation »). Le champ magnétique peut varier entre 0 et 1 T.

Le bobinage a été modifié par la société Drusch pour fonctionner à basse tension et le champ magnétique est régulé par une alimentation Drusch/Bouhnik (0-60 V, 0-10 A) de stabilité 2.10^{-5} , munie d'une interface IEEE.

L'ensemble source et prisme magnétique assurent une transmission η constante des ions quelle que soit leur masse. C'est une caractéristique avantageuse des prismes magnétiques lorsque les sources d'ions sont de types purement électrostatiques et correctement protégées des champs magnétiques.

La résolution du spectromètre, qui dépend des caractéristiques du prisme magnétique, est de manière générale définie par la plus grande masse pour laquelle un critère établi au préalable est respecté [Roboz1968]. Pour notre spectromètre, nous avons retenu comme critère « la hauteur de vallée » qui exprime la résolution comme la plus grande masse à laquelle deux pics adjacents d'intensité équivalente, séparés par une unité de masse atomique, présente une hauteur de vallée entre les deux pics inférieure à un certain pourcentage de l'intensité du pic. Le pourcentage choisi est de 10% et ainsi $\Delta H/H$ doit être inférieure ou égale à 0.1 (Figure 48).

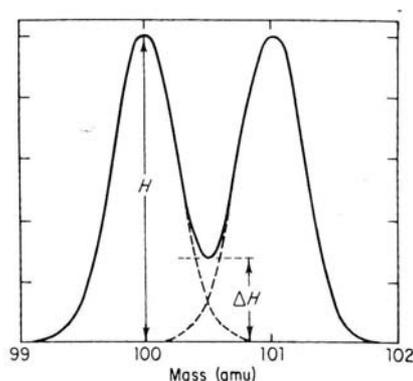


Figure 48 : Résolution entre deux pics adjacents d'intensité H et de hauteur de vallée ΔH .

Ce critère permet de nous assurer que lors de la mesure de l'intensité d'un pic (qui est faite au sommet du pic), cette mesure n'est pas perturbée par la présence du pied du pic adjacent. Dans notre cas, le spectromètre possède une résolution de 600. Nous pouvons donc séparer l'intensité provenant de la masse 600 de celle provenant de la masse 601. L'organométallique que nous allons étudier a une masse molaire de 401 g. Les mesures qui seront faites sur les pics provenant de cette molécule seront donc toutes parfaitement résolues.

En particulier, nous pouvons par exemple parfaitement discerner la masse 401 (molécule mère) de la masse 400 (molécule mère ayant perdu un hydrogène).

6.4.3 La détection

La détection peut se faire selon 2 modes (Figure 46) :

- une cage Faraday équipée d'un électromètre KEITHLEY modèle 6517A permettant de détecter des courants d'ions $> 10^{-15}$ A.

- un multiplicateur d'électrons ETP 1000 (dynodes Ag/Mg) de dimension réduite conçue pour le comptage d'impulsions (réduction des temps de transit et pulses de 2-3 ns). Le bruit de fond est inférieur à $0,1 \text{ coup.s}^{-1}$ pour un gain de 10^7 à 10^8 électrons par ion incident. Un préamplificateur rapide ORTEC 9327 met en forme le signal. Nous disposons ensuite de deux chaînes de comptage d'impulsions :

- LEAS (ZA La Batie, BP 38, 38332 St Ismier)
- Compteur Hewlett Packard modèle 53132 A

Ces deux chaînes possèdent des réglages de seuil de tension d'entrée et de pente pour discriminer les pulses provenant du bruit de fond électronique de celles provenant des ions. Les pulses provenant du bruit de fond ont une amplitude en tension très faible ($< 0,15$ mV en sortie du préamplificateur) mais sont très nombreuses (10^8 s^{-1}) tandis que celles provenant des ions correspondent à des amplitudes de $0,5$ à $0,7$ V. Entre ces deux séries, il existe une bande sans aucun pulse. La séparation entre le bruit de fond et les ions par un seuil est donc parfaite.

Malgré les trois blindages existant autour du multiplicateur d'électrons secondaires, depuis l'extérieur vers l'intérieur, constitués de fer ARMCO (pour absorber les champs magnétiques résiduels), cuivre OFHC (blindage contre les courants HF) et inconel (pour repousser les champs magnétiques), des pulses parasites ($0,1 \text{ coup.s}^{-1}$) provenant soit des rayons cosmiques soit d'interférences électriques par les alimentations, malgré un transformateur d'isolement, peuvent survenir. Les mesures à très bas niveau sont donc à analyser plus finement avant d'être retenues.

La télécommande des interfaces et l'acquisition des données se fait avec une station de travail HP Kayak XM 600 (Ets BOURBAKY, Tournon) sur laquelle est implanté un programme réalisé au SIMAP en langage HT Basic. L'esprit du programme n'est pas de réaliser des expériences entièrement automatisées mais de pouvoir s'adapter à chaque expérience. Par exemple, il n'est pas réalisé de balayage sur toute la gamme de masse pour obtenir en une seule fois tous les pics car la résolution serait faible et cela prendrait beaucoup

de temps. Le programme est constitué de plusieurs commandes élémentaires telles que le réglage de la haute tension, du repousseur, du champ magnétique et de tâches scientifiques comme un balayage sur un pic donné avec ou sans obturateur, l'obtention de courbes l'efficacité d'ionisation ou simplement de mesure d'intensité et de température. Ces commandes élémentaires sont pilotées à la demande par l'expérimentateur au cours des expériences, et correspondent à autant de sous-programmes.

6.5 Principe de la mesure spectrométrique

Pour établir la relation spectrométrique de base on considère un élément de volume dv dans la chambre d'ionisation défini par l'intersection d'une partie du jet moléculaire $d\Phi = dN/dt$ et d'une partie du faisceau d'électron d'intensité $i_{(M')}$ (Figure 49):

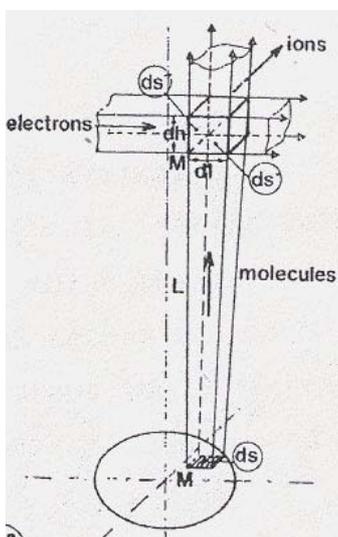


Figure 49 : Principe de la production d'ions.

D'après la loi de Beer-Lambert, le nombre d'ions produit le long d'un trajet dl est :

$$i_{(M')}^+ dv = i_{(M')}^- \rho \sigma dl ds'' \quad (15)$$

où ρ est la densité de molécules gazeuses dans le jet moléculaire au niveau de l'élément de volume considéré ($dl ds''$) et σ est la section efficace d'ionisation de la molécule. La quantité

$$dI_{(M')}^+ = i_{(M')}^+ dv \gamma \eta_{(M')} f \quad (16)$$

où γ est l'efficacité du détecteur, f l'abondance isotopique de l'ion détecté et $\eta_{(M')}$ le rendement d'extraction-transmission de l'ion produit au point M' .

Comme $\rho \bar{c} ds' = d\phi = \rho \bar{c} \frac{dl ds''}{dh}$ et $P = nkT$, le courant d'ions élémentaire issu de M'

$$\text{est alors, } dI_{(M')}^+ = i_{(M')}^- \frac{p}{4\pi kT} \frac{ds \cos \theta ds' \cos \theta'}{L^2} \sigma \gamma f \eta_{(M')} dh \quad (17)$$

Le courant total est ensuite donné par intégration sur le volume où s'effectue l'ionisation (V) et sur la section de l'orifice d'effusion (A):

$$I^+ = \frac{p}{4\pi kT} (\sigma_i \gamma_i f_i) \int_{AV} \int_{(M')} \bar{i}_{(M')} \eta_{(M')} \frac{ds \cos \theta ds' \cos \theta'}{L^2} dh \quad (18)$$

Ainsi, la formule de base de la spectrométrie peut se mettre sous la forme :

$$pS = IT \quad (19)$$

En identifiant les deux formules (18) et (19), on peut donc définir la sensibilité du spectromètre S_i par la relation :

$$S_i = G(\eta, V, A, \Omega) \sigma_i(E) \gamma_i f_i \quad (20)$$

$\sigma_i(E)$ est la section efficace d'ionisation au potentiel E des électrons ionisants, γ_i est le rendement de la détection (=1 pour notre comptage d'impulsions), f_i est l'abondance isotopique de l'ion détecté, connue pour les atomes et calculable à partir des atomes constituants un ion. Ces trois facteurs sont liés aux molécules et peuvent être déterminés ou estimés.

G, qui est un facteur dit « géométrique », dépend de l'angle solide Ω entre la chambre d'ionisation et la source du faisceau moléculaire (orifice d'effusion), de η le facteur de transmission des ions dans l'analyseur spectrométrique (pour notre secteur magnétique $\eta = \text{cste}$ quelque soit l'ion), du volume utile d'ionisation V et de l'aire du diaphragme de source A. Ce facteur G ne peut être déterminé pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la densité d'électrons d'intensité \bar{i} ne peut pas être connue. En effet, les deux filaments, qui produisent le faisceau d'électrons, peuvent se déformer lors de leur mise en chauffe ou suivant leur interaction chimique avec la nature de l'atmosphère de l'enceinte à vide. Pour les mêmes raisons, le volume utile d'ionisation V ne peut pas être déterminé. De même, le facteur de transmission des ions η dépend du vieillissement de la source, provoquée par la pollution des surfaces de la boîte d'ionisation et ne peut être connu. Pour un spectromètre classique, les évaporations de surface autour de l'orifice d'effusion modifient A et donc G d'une manière non quantifiable, ce qui n'est pas le cas ici.

En conclusion, G n'est pas constant et ne peut être déterminé directement par la formule (18). La sensibilité du spectromètre nécessite d'être déterminée par calibration.

L'interférence entre les gaz résiduels et le faisceau moléculaire peut pour chaque expérience provoquer des difficultés à mesurer les espèces gazeuses qui existent à la fois dans le gaz résiduel et dans le jet moléculaire (limite de détection donné par le résiduel). Les difficultés de mesures peuvent être dues à des interférences :

- entre espèces identiques : dans le résiduel peuvent se trouver des espèces qui sont aussi issues de la décomposition des organométalliques comme CH_3 , C_2H_5 ... Pour distinguer les espèces issues de la décomposition et celles existant dans le résiduel, un obturateur est disposé sur le trajet des molécules entre les deux diaphragmes champ/ source (Figure 43).

- entre espèces de même rapport m/q (ex : CO et N_2). Dans ce cas aussi une mesure avec obturateur est effectuée pour les séparer.

- par collision entre molécules du résiduel et du jet moléculaire. Les molécules sont détournées du faisceau moléculaire et on assiste à une diminution de l'intensité du faisceau moléculaire.

Ainsi, il faut garantir un taux de gaz résiduels faible et acceptable autour de la source d'ions ($P \leq 10^{-6}$ bar), notamment en utilisant des capacités de pompage suffisantes. Notre point de fonctionnement typique est de 10^{-7} à $4 \cdot 10^{-8}$ mbar.

6.6 Le réacteur organométallique

6.6.1 La cellule d'effusion

Une cellule d'effusion originale

Un certain nombre de critères doivent être respectés pour obtenir des mesures de pression précises. L'ensemble des matériaux constituant le réacteur doit posséder une très faible pression de vapeur dans la gamme de température étudiée et être non réactif avec l'échantillon. Généralement, les alliages métalliques sont étudiés dans des cellules en céramique réfractaires (Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3) et les céramiques dans des cellules en métal réfractaire (W, Mo, Ta, Ir...) Dans le cas des organométalliques, le matériau, en céramique ou en acier par exemple, de la cellule choisi doit éviter tout effet catalytique menant à une décomposition avancée des produits durant leur vaporisation. De plus, le matériau de la cellule d'effusion doit posséder de bonnes propriétés mécaniques et être suffisamment conducteur de chaleur afin d'assurer l'homogénéité de la température dans la cellule. L'acier inoxydable ne réagit pas avec les composés organométalliques à base de tantale en dessous de 800°C [Okamoto1993]. Par contre, la conductivité thermique de l'inox est médiocre. Le cuivre, bien que meilleur conducteur thermique possède des propriétés mécaniques inadéquates avec notre système de montage par vissage de la cellule décrit plus loin (Figure 55). Il peut de plus présenter des capacités catalytiques vis-à-vis de la décomposition des composés organiques. Nous avons donc choisi de réaliser la cellule d'effusion en acier inoxydable.

La cellule d'effusion est composée d'un creuset et de son couvercle vissé dans lequel est pratiqué l'orifice d'effusion de dimensions connues (Figure 50). Le creuset est muni d'une gorge dans laquelle est disposé un joint Viton® (fluoroélastomère supportant un échauffement jusqu'à 250°C) pour assurer l'étanchéité entre la cellule et son couvercle. La cellule d'effusion du réacteur est démontable, car l'étalonnage s'effectue en se basant sur la perte de masse de l'échantillon (de l'ordre de 50 à 300 mg/expérience à ± 1 mg près), ce qui nécessite le démontage de la cellule lors de chaque manipulation pour en effectuer la pesée. Pour cela, la cellule est vissée à l'intérieur de l'enveloppe thermostatée. Une explication détaillée de cette méthode d'étalonnage est donnée au paragraphe 1.7.



Figure 50 : Photographie de la cellule d'effusion étanche sur sa plaque de support du réacteur organométallique

Compte tenu de la nature très hygroscopique des produits organométalliques, une cellule d'effusion, dotée d'un système d'ouverture-fermeture a été conçue afin de préserver la pureté des produits. En effet, les précurseurs organométalliques à base de ligands amino ou imino réagissent violemment avec l'eau, réaction très exothermique, avec dégagement d'amines, par exemple $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$, nocif et inflammable au contact d'une source chaude (fiches MSDS). Au contact de l'humidité de l'air, on observe également la formation instantanée de fumées blanches (dégagement d'amines).

L'ouverture-fermeture de l'orifice d'effusion s'effectue à l'aide d'un clapet muni d'un joint Viton®, et actionné par un vérin à vis manuel extérieur au spectromètre de masse, qui permet sous vide un mouvement de translation d'un débattement total de 8 mm. Ce mouvement de translation est transmis par l'intermédiaire de tiges cylindriques rigides. Deux joints, situés dans l'épaisseur de la paroi de la cellule d'effusion et comprimés dans des gorges cylindriques adaptées, assurent l'étanchéité de la cellule vis-à-vis du tube de commande tout en permettant de transmettre le mouvement de translation. Le chargement dans la cellule d'effusion d'une quantité adéquate de produit organométallique à étudier s'effectue sous boîte à gant en dévissant et revissant le couvercle (Figure 51). Ensuite le blocage du mouvement de translation en position cellule fermée est assurée par un écrou

pendant les opérations de transport et de mise en place de la cellule dans le réacteur organométallique en dehors de la boîte à gant. Cet écrou est ensuite retiré lors du montage du réacteur après verrouillage du mouvement de translation en position cellule fermée. La cellule ne sera ouverte, pour évacuer l'argon, que lors de la mise sous vide du spectromètre de masse. Ainsi, tout contact avec une atmosphère non contrôlée est évité.

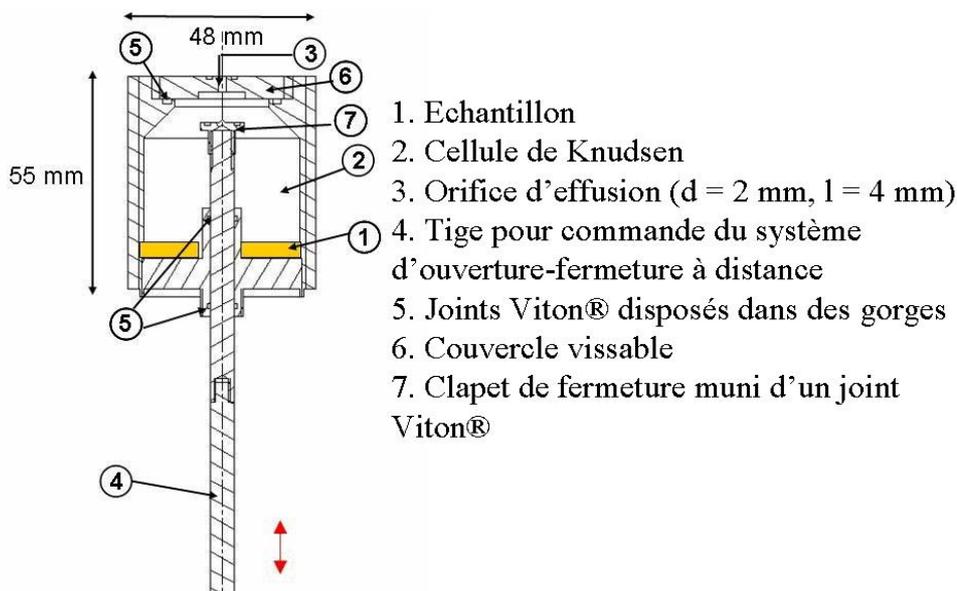


Figure 51 : Cellule d'effusion (OM) pour vaporisation de produits organométalliques

Version améliorée de la cellule d'effusion

La version originale de la cellule d'effusion a quelquefois présenté des problèmes d'étanchéité. Ceci était dû :

- au fait de l'endommagement des joints (5) disposés dans les gorges lors du passage des filets de la tige de même diamètre pendant le montage de la cellule,
- au joint situé dans la gorge sur le clapet de fermeture (7) qui restait parfois collé sur le couvercle (6) lors de l'ouverture du clapet à distance et ne se remettait que partiellement dans sa gorge (Figure 52) lors de la fermeture du clapet.



Figure 52 : Dépôt de poudre de $Y(\text{tmhd})_3$ sur le joint du clapet démontrant la non étanchéité de la cellule d'effusion. Ce joint n'est plus parfaitement dans sa gorge et semble abîmé.

On a également remarqué que le joint du clapet avait tendance à gonfler avec la température et parfois à se coller au couvercle de la cellule. Pour résoudre ces problèmes,

quelques modifications ont été apportées à la cellule d'effusion originale. Le diamètre du filetage de la tige de commande du clapet a été diminué pour éviter de blesser les joints lors du montage. D'autre part, le diamètre du clapet a été nettement agrandi pour recevoir un joint plus rigide de diamètre 8 mm et de section 1.9 mm afin qu'il ne se déforme pas avec la température. Un tout petit décrochement de 0.1 mm a été réalisé afin de retenir le joint dans la gorge du clapet lors de l'ouverture/ fermeture de la cellule à distance (Figure 53). Le couvercle a été également modifié pour correspondre aux nouvelles dimensions du nouveau clapet. Toutes ses améliorations garantissent une meilleure étanchéité que la version originale de la cellule d'effusion.

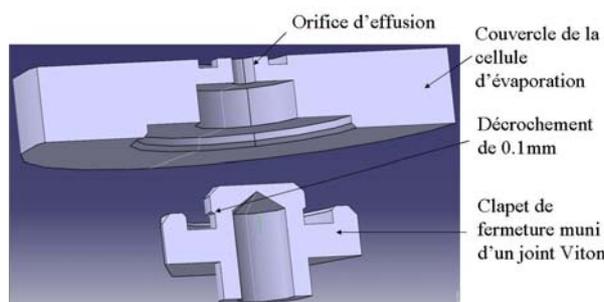


Figure 53 : Version améliorée de la cellule d'effusion munie d'un clapet de diamètre agrandi et possédant un décrochement qui retient le joint dans sa gorge. Le couvercle a été également modifié pour s'adapter au nouveau clapet.

Effet de la géométrie de la cellule d'effusion

Pour examiner l'effet de la géométrie de la cellule d'effusion sur les conditions de mesure de pressions de vapeurs, nous avons considéré 3 cas extrêmes de géométrie (Figure 54) :

Cas 1 : la cellule est remplie jusqu'à affleurer le bas de l'orifice d'effusion.

Cas 2 : la hauteur de la cellule est grande devant le diamètre de la surface effusante de l'échantillon

Cas 3 : la hauteur libre est égale au diamètre de la cellule (géométrie dite orthocylindrique).

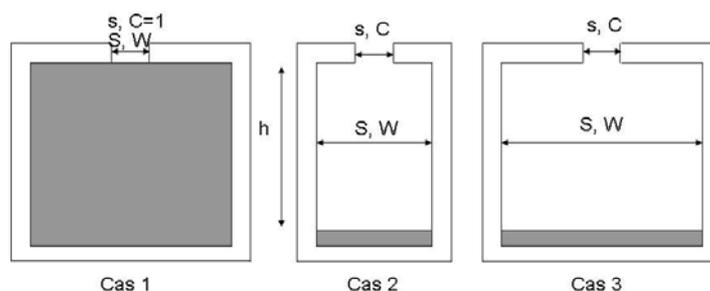


Figure 54 : Schéma des différentes configurations de cellule d'effusion étudiées.

La formule de Motzfeldt nous donne le rapport entre la pression d'équilibre recherchée (celle de la surface de l'échantillon) et la pression mesurée à l'effusion en fonction de la géométrie de la cellule [Motzfeldt1955] :

$$p_{eq} = p_m \left[1 + f \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{W} - 2 \right) \right] \quad (21)$$

où W est la conductance de la cellule d'effusion, α le coefficient d'évaporation. Si $\alpha = 1$, la réaction correspond à une réaction d'évaporation rapide et si $\alpha < 1$, la réaction est une réaction à cinétique d'évaporation limitante. Nous supposons que ce coefficient est égal à 1 puisque ces coefficients sont inconnus pour les composés organométalliques étudiés dans ce manuscrit.

Le facteur f est défini par $f = \frac{sC}{S}$ avec s la section de l'orifice, C sa conductance ou coefficient de Clausing de l'orifice d'effusion et S la section de la cellule. Plus f est petit, plus nous sommes proches des conditions d'équilibre.

Nous prendrons pour dimensions de l'orifice d'effusion pour les 3 cas un diamètre de 2 mm par une longueur de 4 mm. Dans le cas 1 (Figure 54), la pression mesurée est complètement différente de la pression d'équilibre et correspond en fait à une évaporation dite « libre ». Cette géométrie est donc complètement à proscrire pour la mesure des pressions de vapeur d'équilibre. Les cas 2 et 3 sont tous deux proches des conditions d'équilibre. Ceci est dû au facteur f qui reste petit parce que $s \ll S$ (conditions classiques de conception d'une cellule de Knudsen). Cependant, dans le cas 2, l'homogénéité thermique est d'une part plus difficile à obtenir et d'autre part la concentration en molécules dans la cellule n'est pas homogène depuis la surface évaporante jusqu'à l'orifice. Celle-ci est plus importante au voisinage de l'échantillon qu'à proximité de l'orifice. Afin d'assurer de bonnes conditions d'équilibre thermique et de pression, le volume de la cellule a été fixé de manière à ce que le volume de vapeur ait des dimensions orthocylindriques, c'est-à-dire que la hauteur libre h soit égale au diamètre de la cellule. Comme les conditions d'équilibre sont établies - vapeur saturante - dans la cellule (saturation complète de la cellule en gaz), la surface de l'échantillon et l'orifice n'ont pas besoin nécessairement d'être alignés avec le détecteur du spectromètre de masse. Le clapet de fermeture de la cellule qui se positionne à environ 8 mm de distance juste en face de l'orifice d'effusion ne devrait pas perturber les mesures spectrométriques car il y a équilibre entre la vapeur et les adsorbats sur les parois. D'autre part, lorsque le volume de vapeur de la cellule a des dimensions orthocylindriques, la conductance W est proche de 0,5 et la relation $1/W - 2$ tend vers 0 (Tableau 33). Le cas 3 orthocylindrique est donc celui

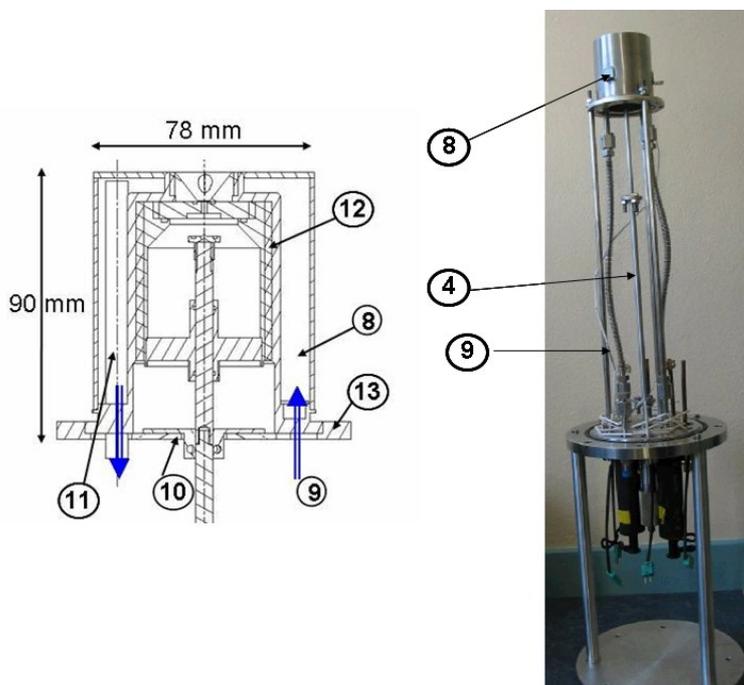
qui permet la meilleure précision pour les mesures de pression de vapeur. C'est cette géométrie que nous avons adoptée.

Tableau 33 : Rapport entre la pression mesurée et la pression d'équilibre pour les 3 géométries de cellule d'effusion considérées représentées sur la Figure 54. h et r sont respectivement la hauteur libre (hauteur de la phase gazeuse dans la cellule) et le rayon de la cellule.

Cas	h, r	W	f	P_{eq}/p_m	C
1	4 mm, 1 mm	0.355	0.355	2.82	1
2	15 cm, 2.5 cm	0.27	0.57×10^{-3}	1.0015	0.355
3	5 cm, 2.5 cm	0.51	0.57×10^{-3}	1.00055	0.355

6.6.2 Le système de régulation de température

La cellule est vissée dans une enveloppe thermostatée, dans laquelle circule un liquide régulé en température, permettant la mise en température souhaitée (Figure 55).



4. Tige pour commande du système d'ouverture-fermeture à distance
8. Enveloppe thermostatée en acier inoxydable 316L (18-12 Mo, bas carbone)
9. Circulation du liquide caloporteur (eau + éthylène glycol ou huile silicone)
10. Radiateur en cuivre en contact avec le support et la tige de commande
11. Tube pour introduction du thermocouple
12. Contact par le pas de vis
13. Support en acier inoxydable

Figure 55 : Cellule d'effusion et son enveloppe thermostatée par circulation d'un liquide caloporteur.

Deux systèmes de régulations de température suivant la gamme de température étudiée sont à notre disposition, chacun utilisant un bain thermostatique extérieur au spectromètre de

masse associé à un liquide différent. Si la gamme de température est comprise entre 60 et 300 °C, on utilise un bain thermostatique rempli d'huile silicone. Si la température maximale étudiée est en dessous de 100 °C, le liquide est composé d'un mélange {éthylène glycol : eau} de taux de dilution 1 : 2 respectivement, ce qui correspond à un pourcentage en masse d'éthylène glycol de 34.5%, la masse volumique étant de 1.045 g/l [Cordray96] (Figure 56) permettant de refroidir le réacteur jusqu'à -18 °C. La norme EN61010 recommande une température d'utilisation d'au moins 25 °C en dessous du point éclair du liquide utilisé. Le point éclair de l'éthylène glycol étant de 120 °C, le point éclair du mélange utilisé sera forcément plus élevé. La température maximum recommandée sera donc aux environs de 100 °C.

La mesure de température se fait par un thermocouple chromel (Cr+Ni) alumel (Al+Ni) (type K). Il est placé dans un doigt situé dans l'enveloppe thermostatée entourant la cellule d'effusion et immergée dans le mélange éthylène glycol – eau. Ce thermocouple est notre seule mesure de température et sera considéré comme indiquant la température des vapeurs contenues dans la cellule d'effusion. Pour des raisons de pesée (perte de masse du produit analysé pour effectuer une calibration des expériences) et de démontage nous n'avons pu situer le thermocouple dans le produit lui-même ce qui aurait permis une mesure plus précise de la température.

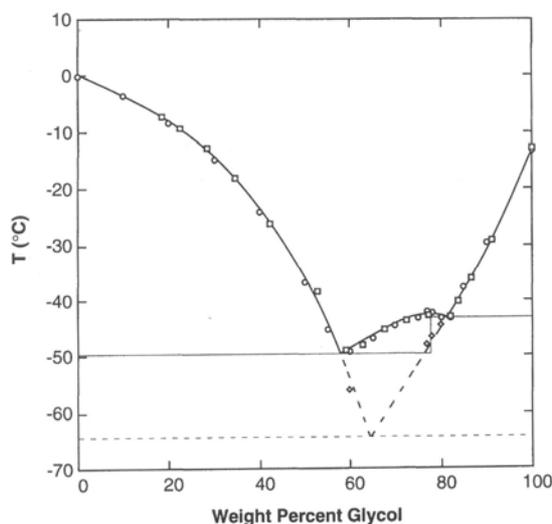


Figure 56 : Diagramme de phase solide-liquide de l'éthylène glycol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ avec l'eau. Les lignes en trait plein et pointillé indiquent respectivement les points stables et métastables [Cordray96].

La tige en acier inoxydable du système d'ouverture / fermeture étant en partie située à l'intérieur de la cellule, chauffée ou refroidie, et en partie à l'extérieur, à température ambiante, peut devenir un point chaud ou froid dans la cellule d'effusion. Ce point a pour effet de modifier localement la température dans la cellule d'effusion et de perturber

l'équilibre de la vapeur et ce d'autant plus que le clapet de fermeture se situe juste en dessous de l'orifice d'effusion (Figure 51). Des pièces en cuivre (nommées radiateurs par la suite) assurant le contact entre l'enveloppe thermostatée et la tige, servent d'écran thermique et permettent de maintenir la tige à la même température que celle régnant dans la cellule d'effusion et donc de s'affranchir de ce problème (Figure 55).

Des expériences ont été réalisées pour tester l'homogénéité en température de la cellule d'effusion avec et sans les radiateurs en cuivre et pour déterminer à quel moment l'équilibre thermique est atteint lors d'un changement de température du fluide caloporteur. La cellule est chargée d'un échantillon de mercure pur. L'intensité ionique, donc la pression, est suivie pendant cette montée de température ($\Delta T = +20\text{ °C}$). Comme le montre la Figure 57, la température mesurée par le thermocouple, qui est celle du fluide caloporteur à l'intérieur de l'enveloppe entourant la cellule d'effusion se stabilise rapidement en 25 min. Par contre, dans tous les cas la pression de vapeur du mercure (indiquée par le rapport d'intensité sur la Figure 57), qui varie comme sa température de vaporisation, met beaucoup plus de temps à se stabiliser. Le mercure nous sert ici de « thermomètre » pour connaître comment évolue la température à l'intérieur de la cellule d'effusion.

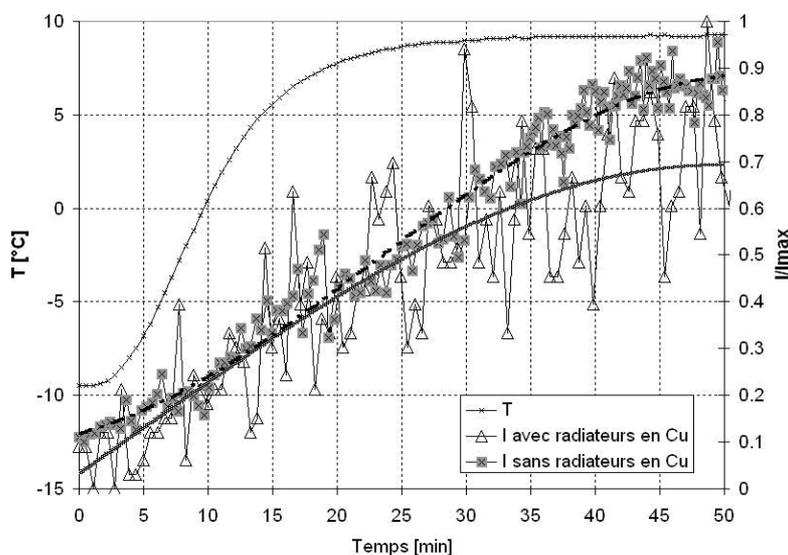


Figure 57 : Influence des radiateurs en cuivre sur le temps de mise en équilibre thermique lors d'un changement de température du fluide caloporteur ($\Delta T = +20\text{ °C}$) dans le cas de la vaporisation du mercure pur. Dans la légende T représente la température en $^{\circ}\text{C}$ enregistré par le thermocouple relative à la température du fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe. I est l'intensité des ions Hg^+ et est directement proportionnel à la température de vaporisation du mercure.

En effet, sans les radiateurs, l'équilibre thermique n'est toujours pas atteint au bout de 50 min. Lorsque les radiateurs en cuivre sont positionnés sur la tige de commande du clapet de la cellule d'effusion, le temps de mise à l'équilibre est atteint en 45 minutes. Ainsi,

l'équilibre thermique des vapeurs de l'échantillon a étudié est beaucoup plus long à obtenir que celui du fluide caloporteur. De manière générale dans les expériences à venir, nous prendrons donc un temps de mise en équilibre thermique d'environ 1h au moins lors de chaque changement de température de ± 20 °C pour être certain d'avoir atteint l'équilibre thermique.

6.7 Détermination de la sensibilité/ calibration de l'expérience

La sensibilité ne peut pas être calculée a priori car un certain nombre de paramètres ne sont pas évaluables comme observée précédemment dans la relation (18). Il est donc nécessaire de déterminer expérimentalement la sensibilité, au moins pour une espèce donnée et à chaque expérience. Ainsi, l'étalonnage du spectromètre de masse ou calibration (passage de I_i à p_i) se fait en combinant la relation spectrométrique (19) avec la perte de masse de l'échantillon Δm (5), pour obtenir la sensibilité :

$$S = \frac{sC\sqrt{M}}{\Delta m\sqrt{2\pi R}} \sum_{i=1}^n (I\sqrt{T})_i \delta t_i \quad (22)$$

où s est la section de l'orifice, C son coefficient de Clausing, t le temps et $i=1$ à n correspondant aux différents paliers de température. $I\sqrt{T}\delta t$ est obtenu par intégration de l'observation spectrométrique tout au long de l'expérience.

Pour plusieurs espèces gazeuses j en présence, l'expression devient :

$$\Delta m = \frac{sC}{\sqrt{2\pi R}} \left[\sum_{i=1}^n \frac{I_1\sqrt{T}\sqrt{M_1}}{S_1} + \sum_{i=1}^n \frac{I_2\sqrt{T}\sqrt{M_2}}{S_2} + \dots + \sum_{i=1}^n \frac{I_j\sqrt{T}\sqrt{M_j}}{S_j} \right] \quad (23)$$

En factorisant cette relation on obtient :

$$S_1 = \frac{sC\sqrt{M_1}}{\Delta m\sqrt{2\pi R}} \sum_{j=1}^p \left(\sum_{i=1}^n \frac{S_1}{S_j} \sqrt{\frac{M_j}{M_1}} (I_j\sqrt{T})_i \delta t_i \right) \quad (24)$$

Il suffit alors d'évaluer indépendamment les rapports de sensibilité en se référant à l'une des espèces S_1 prise comme référence. Ce rapport est déduit des rapports des sections efficaces d'ionisation selon l'équation suivante :

$$S_j = \frac{\sigma_j f_j}{\sigma_1 f_1} S_1$$

σ est la section efficace totale d'ionisation et f est l'abondance isotopique des molécules 1 ou j . Le rapport des sections efficaces au potentiel de travail est estimé en se basant sur une loi d'additivité des sections efficaces des atomes issues de tables répertoriées par Drowart et al. [Drowart2005].

La perte de masse de l'échantillon est déterminée par la pesée de la cellule avant et après chaque expérience. Notre cellule est ouverte au début de la réalisation des mesures spectrométriques puis fermée juste après la fin des mesures. Les opérations d'ouverture/

fermeture de la cellule s'effectuent quand le réacteur organométallique est monté à l'intérieur du spectromètre de masse et que le vide secondaire est établi ($p \sim 10^{-7}$ mbar) Une attention toute particulière doit être prise afin de peser la cellule dans les mêmes conditions, même atmosphère régnant dans la cellule avant et après l'expérience. Le chargement de la cellule s'effectuant sous boîte à gant, c'est à dire sous argon, la cellule contient lors de la première expérience de l'argon. Lors de sa perte de masse, elle est sous vide secondaire. Compte tenu du changement d'atmosphère, la mesure de la première perte de masse n'est pas très précise. La première expérience est donc plutôt qualitative et consiste essentiellement à identifier les espèces gazeuses, et à laisser partir les impuretés, dont l'argon. Par la suite, nous effectuons plusieurs expériences qui seront quantitatives avec le même échantillon et sans ouvrir la cellule à l'air ou sous gaz neutre entre deux expériences. L'atmosphère de la cellule sera donc toujours le vide pour la mesure de la perte de masse.

6.8 Exploitation des résultats : 2^{nde} et 3^{ième} loi de la thermodynamique

A partir des pressions partielles, le but est d'obtenir des mesures de constantes d'équilibre de réaction (vaporisation, dissociation, équilibre gazeux). Pour cela, deux types d'exploitation des résultats sont possibles, selon que l'on utilise la 2^{nde} ou la 3^{ième} loi de la thermodynamique.

La mesure spectrométrique conduit généralement à la détermination de la constante d'équilibre K_p d'une ou plusieurs réaction simultanées, directement liée à l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ_T$ par la relation:

$$\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln K_p(T) \quad (25)$$

L'enthalpie libre standard est elle-même reliée à l'enthalpie et l'entropie de réaction,

$$\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln K_p(T) = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T \quad (26)$$

De manière générale, sur le plan de l'exploitation des résultats expérimentaux, deux voies sont possibles pour déterminer l'enthalpie d'une réaction : la 2^{nde} loi et la 3^{ième} loi de la thermodynamique

La 2^{nde} loi de la thermodynamique est basée sur la variation de la constante d'équilibre en fonction de l'inverse de la température, ou relation de Clausius-Clapeyron, ou Van't Hoff

[Chase1998] à partir de :
$$\ln K_p(T) = \frac{-\Delta_r G^\circ_T}{RT} = \frac{-\Delta_r H^\circ_T}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ_T}{R} \quad (27)$$

et par dérivation,
$$\frac{d(\ln K_p(T))}{d(1/T)} = \frac{-\Delta_r H^\circ_T}{R} \quad (28)$$

Comme $K_p(T)$ peut être décomposé à partir de la relation spectrométrique $p=IT/S$ en

$$K_p(T) = \frac{\prod_i a_i^{v_i}}{\prod_j a_j^{v_j}} = K(IT) \cdot K(S) \quad (i \text{ et } j \text{ sont les produits et les réactants respectivement}). \text{ La}$$

relation (28) devient: $\frac{d(\ln K_p(T))}{d(1/T)} = \frac{d \ln K(IT)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta_r H^\circ_T}{R}$ (29) si la mesure spectrométrique

est menée de façon à ce que la sensibilité reste constante pendant l'expérience ($K(S)$ constante).

Le $\Delta_r H^\circ_T$ à T moyen (déterminé à partir de la moyenne des $1/T$) de l'expérience est obtenu à partir de la pente par régression linéaire. Une seule valeur de l'enthalpie de réaction est obtenue pour l'ensemble des données expérimentales. Cette façon de déterminer l'enthalpie de réaction est surtout utilisée :

- lorsque l'on ne connaît pas l'entropie,
- si l'on ne peut pas l'évaluer avec une précision suffisante
- ou lorsque la calibration du spectromètre ne peut être effectuée de façon adéquate et fiable.

La 3^{ème} loi de la thermodynamique fait appel à la fonction énergie libre notée f_{ef} et définie par :

$$f_{ef}(T) = \frac{G^\circ(T) - H^\circ(298.15K)}{T} \quad (30)$$

A partir de la relation $G^\circ(T) = H^\circ(T) - TS^\circ(T)$ on aboutit à :

$$S^\circ(T) = -\frac{[G^\circ(T) - H^\circ(T)]}{T} = \frac{[H^\circ(T) - H^\circ(298.15K)]}{T} - \frac{[G^\circ(T) - H^\circ(298.15K)]}{T} \quad (31)$$

$$\text{Et donc : } f_{ef}(T) = -S^\circ(T) + \frac{[H^\circ(T) - H^\circ(298.15K)]}{T} \quad (32)$$

En utilisant la relation (25) on obtient pour une réaction :

$$\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} = \Delta_r f_{ef}(T) + \frac{\Delta_r H^\circ(298.15K)}{T} = -R \ln K_p(T) \quad (33)$$

$$\text{D'où : } \Delta_r H^\circ_{(298,15K)} = -RT \ln K_p(T) - T \Delta_r f_{ef}^\circ_T \quad \mathbf{3^{ième} \text{ loi}} \quad (34)$$

où $\Delta_r f_{ef} = f_{ef}(\text{produits}) - f_{ef}(\text{réactifs})$.

Cette dernière relation utilise le 3^{ième} principe de la thermodynamique : l'entropie est nulle pour les phases stables solides à 0 K. C'est pour cela que l'on nomme cette méthode « exploitation des résultats par la 3^{ième} loi de la thermodynamique ». L'utilisation de la 3^{ème} loi nécessite la connaissance de l'entropie et de la f_{ef} pour chaque produit et réactant.

La méthode de calcul des écarts-types sur les coefficients et des incertitudes pour les données thermodynamique issues de la 2^{nde} et 3^{ième} lois est détaillée par Drowart et al [Drowart2005]. La fonction d'énergie libre f_{ef} est tabulée pour de nombreux composés, comme pour les corps purs dans les tables JANAF [Chase1998], mais elle n'a pas encore été déterminée à l'heure actuelle pour la plupart des composés organométalliques. Il faut avoir recours à des déterminations expérimentales (FTIR, Raman, diffraction d'électrons...) ou à des calculs quantiques (ab initio) pour l'obtenir.

6.9 Test du réacteur organométallique avec le mercure et l' $Y(tmhd)_3$

Le fonctionnement du réacteur organométallique a tout d'abord été validé par des tests effectués avec un corps pur, dont les pressions de vapeur sont dans la même gamme que celles de l'organométallique envisagé (PDMAT). Le mercure est un produit connu et ses pressions de vapeur saturante correspondent à la volatilité du PDMAT. Puis, nous avons complété cette validation en étudiant la vaporisation d'un organométallique qui apparaît bien connu dans la littérature, le tri(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionato)yttrium, de formule brute $Y(C_{11}H_{19}O_2)_3$, noté $Y(tmhd)_3$, utilisé par exemple comme précurseur d'yttrium pour le dépôt de Y_2O_3 [Choi1977, Agarwal1977].

6.9.1 Test d'étanchéité de la cellule d'effusion

Les produits organométalliques, comme le PDMAT que nous étudierons ultérieurement, sont fortement sensibles à l'humidité de l'air. La cellule d'effusion doit donc être parfaitement étanche pour que l'échantillon ne soit pas altéré lors du transfert dans le spectromètre de masse. Le lithium un composé très sensible à l'air, par conséquent bon candidat pour tester l'étanchéité de la cellule, celle-ci a été chargée de lithium dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Une fois la cellule fermée, nous l'avons sorti de la boîte à gants et laissée sous air pendant une durée de 6 semaines. Au bout de ce délai, et après retour en boîte à gant, le lithium a été observé : il présentait toujours un aspect brillant, garant de sa non-oxydation (Figure 58). Ainsi, l'étanchéité prolongée du système de fermeture de la cellule d'effusion a été démontrée.

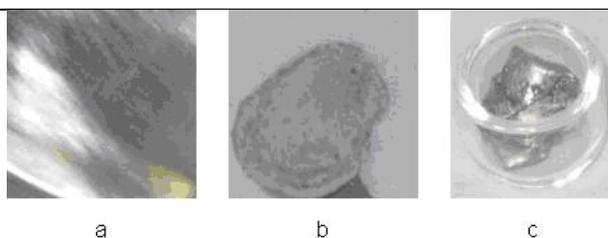


Figure 58 : Test d'étanchéité de la cellule d'effusion. (a) : Li pur n'ayant jamais été en contact avec de l'air, (b) Li oxydé après une oxydation sous air de 15 min, (c) Li enfermé dans la cellule d'effusion sous boîte à gant puis la cellule est fermée, sortie de la boîte à gants et stockée pendant 6 semaines à l'air.

6.9.2 Rôle de l'obturateur et fond spectral

Dans notre cas, à l'emplacement des pics du mercure Hg^+ (masse 202 et celles correspondant à ces différents isotopes), le fond spectral est habituellement nul grâce notamment à la boîte d'ionisation refroidie in situ à l'azote liquide. Ceci est aussi observé dans le cas où la cellule est fermée hermétiquement par son clapet, la source d'ions n'étant pas approvisionnée par le jet moléculaire provenant de la cellule d'effusion. On observe le même comportement lorsque l'on ouvre puis ferme le clapet de la cellule (Figure 59). Le résiduel mercure redevenant rapidement nul parce que nos capacités de pompage sont suffisantes.

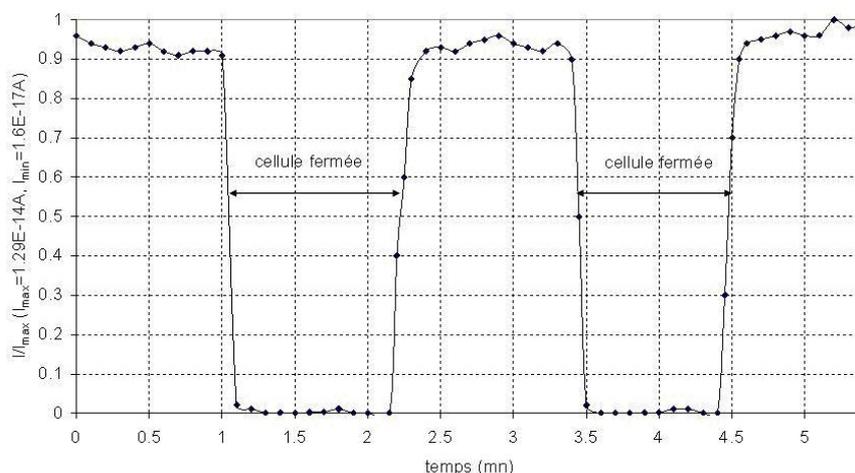


Figure 59 : Mesure du pic Hg^+ sans obturateur cellule ouverte puis fermée par son clapet. L'intensité totale est égale à l'intensité provenant de la cellule. La contribution du fond spectral apparaît négligeable ($I_{\text{source}} \approx 0$).

Par contre, lorsque le clapet de la cellule est ouvert, le volet obturateur qui coupe le faisceau moléculaire laisse un résiduel de 4 % (Figure 60). Cette mesure est faible mais significative et correspond au fond spectral résiduel du mercure (état stationnaire) alimenté indirectement par la cellule en régime de mesure. Ce résiduel provient des réflexions sur les

parois et éléments divers du spectromètre de masse, qui sont à une température différente de celle de la cellule d'effusion. Ainsi, on montre que l'usage de l'obturateur ne perturbe pas ce fond spectral stationnaire et qu'il faut systématiquement l'utiliser pour mesurer uniquement le jet moléculaire utile, qui est à la température de la cellule d'effusion. Notons que ce cas de figure est caractéristique des produits très volatils et nous le retrouverons pour les organométalliques.

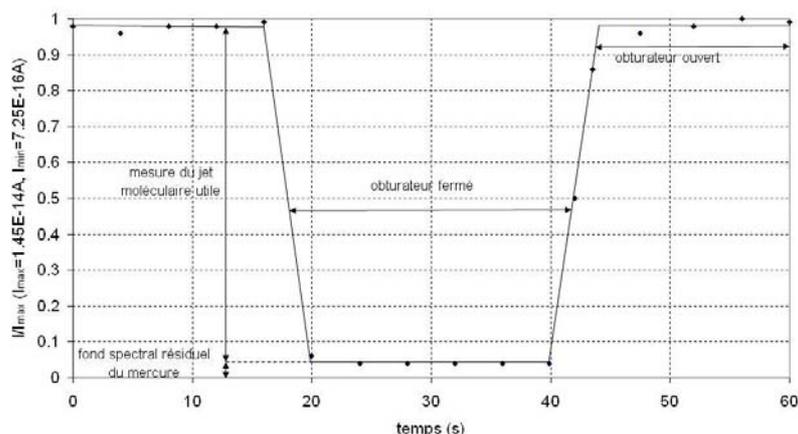


Figure 60 : Mesure du pic Hg^+ en actionnant le volet obturateur la cellule étant ouverte. Le signal obtenu en différenciant l'intensité totale (sans obturateur) de celui obtenu avec l'obturateur (contribution uniquement du fond spectral) correspond à l'intensité provenant directement de la cellule, et à ce titre au seul jet moléculaire utile.

6.9.3 Validation du réacteur organométallique monté en cellule d'effusion simple : pression de vapeur du mercure

La Figure 61 montre les pressions de vapeur obtenues avec le réacteur monté sans les radiateurs en cuivre. Dans cette configuration, le système d'ouverture/ fermeture de la cellule constitue un point froid ou chaud selon la température imposée par l'enveloppe thermostatée au cours de l'expérience. Ceci a pour effet de refroidir ou de réchauffer les vapeurs localement. Etant donné que ce système se situe juste en dessous de l'orifice d'effusion, cet effet se produit notamment pour les températures étudiées les plus hautes (observation d'une inflexion visible sur la gauche de la Figure 61) et faussent complètement leurs mesures. En effet, on observe que la pression reste constante pour $T > 60^{\circ}C$ et n'augmente plus comme on pouvait s'y attendre (Figure 61). En effectuant la même expérience mais en plaçant les radiateurs en cuivre, les mesures de pression sont réalisables dans toute la gamme de pression spectrométrique (Figure 62).

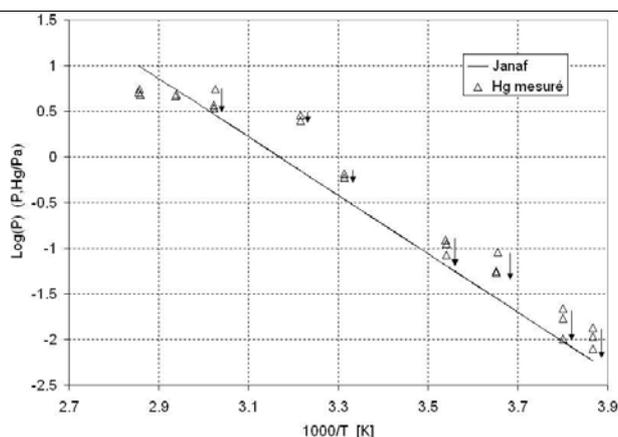


Figure 61 : Pression saturante de mercure en fonction de la température déterminée avec le réacteur sans radiateurs en cuivre. Les flèches montrent la décroissance observée de la pression mesurée lorsque le temps de mise en équilibre thermique augmente.

On remarque également sur la Figure 61 que la pression apparente de mercure évolue en fonction du temps de mise en équilibre pour une même température donnée (flèches ↓). En effet, plus ce temps est long, plus la pression apparente est basse et se rapproche de la pression saturante de mercure donnée par les tables JANAF. Ceci est dû au fait que le thermocouple, qui nous sert à déterminer la température de la cellule, est placé dans l'enveloppe thermostatée et non dans la cellule elle-même. De plus, la cellule et l'enveloppe sont en acier inoxydable, qui est un assez mauvais conducteur thermique. Il faut donc un certain temps pour que la cellule soit réellement à la température indiquée par le thermocouple. Ainsi, si le temps de mise en équilibre est insuffisant, la température sera surestimée.

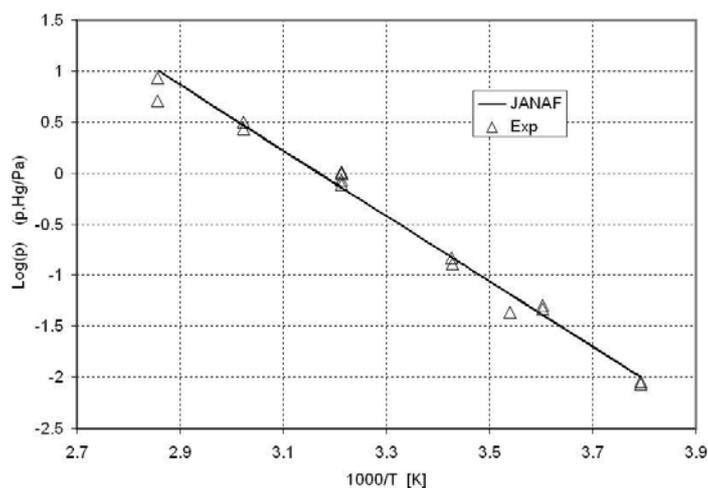


Figure 62 : Pression saturante de mercure en fonction de la température déterminée avec le réacteur muni des radiateurs en cuivre.

Pour ramener la valeur moyenne obtenue ici à 300 K à la température standard de 298,15 K, nous utilisons le cycle de Born Haber suivant pour la réaction $\text{Hg}(l) \rightarrow \text{Hg}(g)$ (Figure 63) :

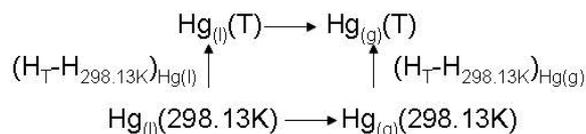


Figure 63 : Cycle de Born Haber.

On obtient alors : $\Delta_r H_{298.13K} = (H_T - H_{298.13K})_{\text{Hg}(l)} + \Delta_r H(T) - (H_T - H_{298.13K})_{\text{Hg}(g)}$. D'après les tables JANAF, on a $(H_{300K} - H_{298.13K})_{\text{Hg}(l)} = 0.052$ kJ/mol et $(H_{300K} - H_{298.13K})_{\text{Hg}(g)} = 0.038$ kJ/mol. Ainsi corrigé, le calcul par la 2^{nde} loi à 298,15 K donne une valeur de $\Delta_r H_{298.15K} = 61 \pm 2$ kJ/mol. L'écart type est indiqué pour avoir une idée de la précision de la mesure

La 3^{ième} loi de la thermodynamique donne une valeur de $\Delta_r H$ pour chaque mesure de pression p. Les résultats obtenus avec la 3^{ième} loi sont présentés dans le Tableau 34. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Tableau 34 : Application de la 3^{ième} loi pour la réaction $\text{Hg}(l) \rightarrow \text{Hg}(g)$.

T [°C]	T [K]	p [Pa]	RT log Kp [J/mol]	Δ_{fef} [J/(mol.K)]	$\Delta H(298.13K)$ [J/mol]
38.1	311.3	1.00E+00	-1.29E+04	98.933	60585
38.1	311.3	1.00E+00	-1.29E+04	98.933	60585
57.6	330.8	3.13E+00	-1.24E+04	98.916	61234
57.6	330.8	2.68E+00	-1.26E+04	98.916	61660
77	350.2	5.11E+00	-1.25E+04	98.876	63391
77	350.2	8.58E+00	-1.18E+04	98.876	61879
38	311.2	1.03E+00	-1.29E+04	98.933	60494
38.1	311.3	8.48E-01	-1.31E+04	98.933	61013
38	311.2	7.68E-01	-1.32E+04	98.933	61248
18.7	291.9	1.47E-01	-1.42E+04	98.926	61463
18.6	291.8	1.30E-01	-1.43E+04	98.926	61730
4.4	277.6	4.63E-02	-1.46E+04	98.906	61107
4.4	277.6	5.00E-02	-1.45E+04	98.906	60929
-9.5	263.7	9.19E-03	-1.54E+04	98.873	61583
-9.5	263.7	8.66E-03	-1.55E+04	98.873	61713
9.3	282.5	4.33E-02	-1.49E+04	98.914	62348
ΔH_{mean} [kJ/mol]					61.4±0.7*

Ainsi, l'enthalpie de vaporisation déterminée à 298.15K est de 61.4 ± 0.7 kJ/mol. La détermination des résultats de la 3^{ième} loi autour de la valeur moyenne est présentée sur la Figure 64.

Ainsi, l'enthalpie de vaporisation déterminée à 298.15K est de 61.4 ± 0.7 kJ/mol. La détermination des résultats de la 3^{ième} loi autour de la valeur moyenne est présentée sur la Figure 64.

En conclusion, les résultats expérimentaux concordent très bien avec les valeurs de la littérature sélectionnées par les tables thermodynamiques NIST-JANAF, $\Delta_r H_{298.13K} = 61.38 \pm 0.04$ kJ/mol (Figure 64) [Chase1998]. Remarquons que comme énoncé plus haut, la 3^{ième} loi est beaucoup plus précise que la 2^{nde} loi. Ces résultats nous permettent d'affirmer que le

fonctionnement du réacteur organométallique monté en cellule simple de type Knudsen est correct.

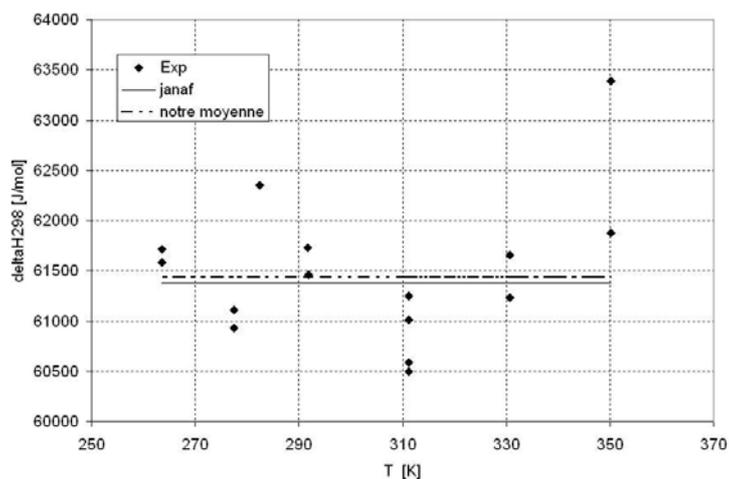


Figure 64 : Résultats enthalpiques issus de la 3ième loi pour la réaction $Hg(l) \rightarrow Hg(g)$ en fonction de la température mesurée.

6.9.4 Exemple d'étude d'un organométallique bien connu dans la littérature

Le tri(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptadionato) d'yttrium, $Y(C_{11}H_{19}O_2)_3$ est un précurseur organométallique utilisé dans le dépôt de films minces d'oxydes utilisé comme couches barrières isolantes [Choi1977, Agarwal1977]. La structure de ce précurseur est représentée sur la Figure 65. Les données sur la pression de vapeur saturante de ce précurseur publié jusqu'à aujourd'hui sont nombreuses mais aussi considérablement dispersées (Figure 66). Les résultats les plus cohérents sont dus aux travaux de Brunner, Colominas, Yuhya et Tobaly et al [Brunner1973, Colominas2001, Yuhya1990, Tobaly1993].

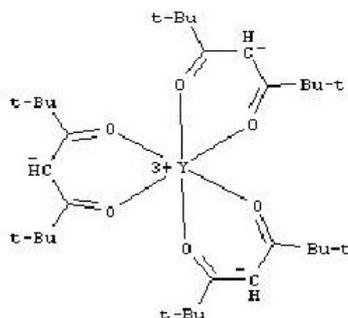


Figure 65 : Structure moléculaire du $Y(tmhd)_3$.

Nous avons testé avec Rayisa Voytovych (équipe PMD-SIMAP) le réacteur organométallique monté en cellule simple avec ce précurseur. Après examen des techniques expérimentales mises en œuvre, nous avons retenu l'équation de pression de vapeur donnée

par Colominas et al [Colominas2001], et ces résultats se situent globalement au milieu de tous les autres résultats de la littérature. Etant donné que la gamme de pression de notre spectromètre est de 10^{-11} à 10^{-4} bar, la gamme de température étudiée sera de 90 à 140 °C en utilisant la relation donnée par Colominas et al [Colominas2001].

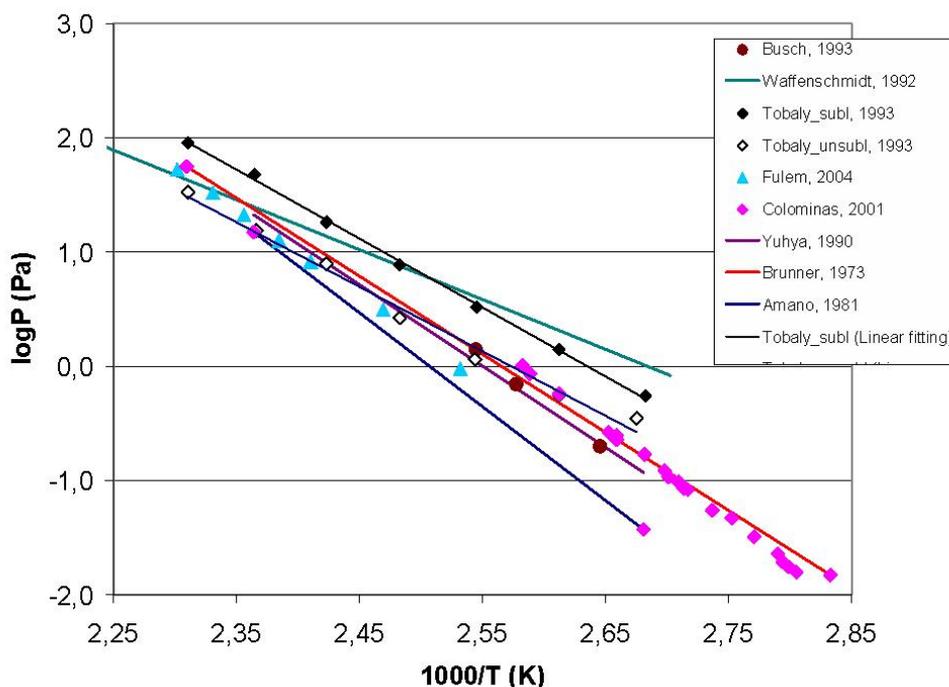


Figure 66 : Comparaison des données de la littérature des pressions de vapeur de $Y(tmhd)_3$.

Les mesures de pression de vapeur ont été réalisées par la technique classique d'effusion de Knudsen. Cette technique consiste à mettre sous vide secondaire la cellule d'effusion à une température donnée. Une fois que l'équilibre thermique est atteint à l'intérieur de la cellule – soit environ 1h après que le fluide caloporteur soit stabilisé à cette température - la cellule est ouverte pendant une durée déterminée puis refermée. La pression de vapeur correspondant à la température de l'expérience est ensuite évaluée à partir de la perte de masse. Chaque point expérimental (température/pression) correspond donc à une expérience indépendante. Trois séries d'expériences ont été réalisées (Tableau 35).

Après chaque expérience, la cellule d'effusion est ouverte en boîte à gant pour contrôler l'étanchéité de la cellule d'effusion. Dans la première série – 7 expériences – 1g de produit de $Y(tmhd)_3$ a été introduit dans la cellule. Les résultats obtenus sont très dispersés. Nous en avons déduit qu'il y avait eu des problèmes d'inhomogénéité thermique entre la cellule et l'échantillon analysé. Afin d'améliorer l'homogénéité thermique, nous avons mélangé à la poudre échantillon de $Y(tmhd)_3$ avec de la poudre de nickel car le nickel possède

une conductivité thermique élevée. Avec ce mélange, nous avons réalisé une seconde série d'expériences (Tableau 35). Pour cette série, plusieurs points expérimentaux apparaissent corrects mais pour 5 expériences réalisées à différentes températures, la perte de masse fut négligeable. Il est fort probable que lors des expériences des transformations chimiques se soient produites entre $Y(tmhd)_3$ et le nickel, ou entre $Y(tmhd)_3$ et les impuretés absorbées par $Y(tmhd)_3$. Il faut noter que préalablement à la réalisation des deux premières séries d'expériences nous n'avons pas purifié la poudre de $Y(tmhd)_3$ par exemple par dégazage sous vide.

Tableau 35 : Résultats des mesures de pression de vapeur de $Y(tmhd)_3$ réalisées avec le réacteur monté en cellule d'effusion simple.

	T [K]	Durée [s]	Δm [g]	P [Pa]	$1000/T$ [K ⁻¹]	Log P	Remarques
1^{ère} série	397	14800	0,653	7,131	2,519	0,853	
	373,5	65100	0,483	1,163	2,677	0,066	
	411	1800	0,053	4,842	2,433	0,685	
	396	5100	0,124	3,925	2,525	0,594	
	398	5160	0,258	8,091	2,513	0,908	
	396,4	5580	0,076	2,200	2,523	0,342	
	396	5400	0,177	5,291	2,525	0,724	
2^{ème} série (avec Ni)	397,6	5400	0,07	2,097	2,515	0,322	
	370	54900	0,234	0,665	2,703	-0,177	
	360	72480	0,112	0,238	2,778	-0,624	
	386,9	14400	0,075	0,831	2,585	-0,080	
	392,2	10560	0,072	1,095	2,550	0,040	
	402,5	5400	0,007	0,211	2,484	-0,676	
	380,5	24660	0,026	0,167	2,628	-0,778	
	402,2	7200	0,009	0,203	2,486	-0,692	D épôt
	399,4	5700	0,025	0,711	2,504	-0,148	
	398	5400	0,004	0,120	2,513	-0,921	D épôt
349,4	227400	0,006	0,004	2,862	-2,398		
3^{ème} série	389,7	13080	0,073	0,894	2,566	-0,049	
	372	62400	0,04	0,100	2,688	-0,999	
	381,8	51600	0,103	0,316	2,619	-0,500	
	403,5	9000	0,1	1,810	2,478	0,258	D épôt
	363	312000	0,077	0,038	2,755	-1,419	
	396,5	10800	0,095	1,421	2,522	0,153	

Pour la troisième série d'expériences, nous avons introduit 3g de produit pur $Y(tmhd)_3$. Nous avons de plus réalisé avant chaque expérience une purification du produit en le laissant dégazer sous vide à température ambiante pendant 40 min afin d'enlever l'excès de ligands et autres impuretés absorbées par $Y(tmhd)_3$ même dans le cas où la cellule est chargée en boîte à gants. Les pressions de vapeur obtenues avec cette dernière série montrent une

bonne adéquation aux résultats de la littérature. Nos résultats sont particulièrement proches de ceux de Yuhya et al [Yuhya1990, Brunner1973, Colominas2001, Fulem2004] (Figure 67).

Plus particulièrement, ces quatre auteurs ont tous réalisé une purification préliminaire de la poudre de $Y(\text{tmhd})_3$ par sublimation sous vide à basses températures – jusqu’à 70 °C pour Yuhya et al. Dans les autres études, aucune information sur un traitement préliminaire de purification du produit n’a été mentionnée et les expériences ont de plus été réalisées à haute température. De telles températures d’expérience sans dégazage préliminaire à basse température conduit très probablement à une transformation du produit par réaction avec les impuretés absorbées au préalable.

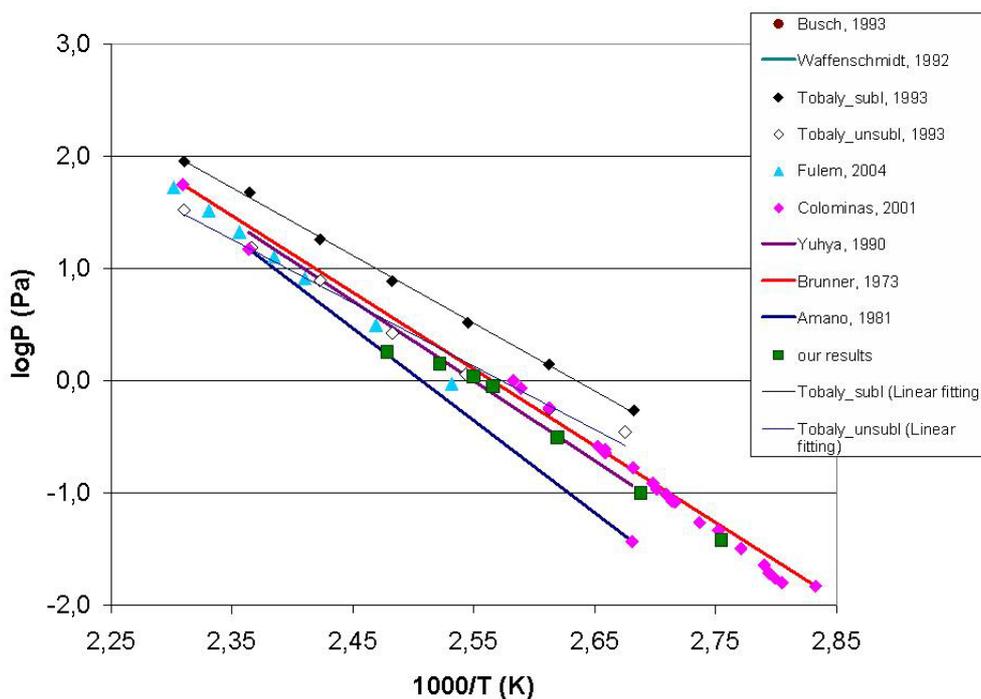


Figure 67 : Pressions de vapeur de $Y(\text{tmhd})_3$ issues de ce travail (points verts) et de ceux de la littérature.

Tous les points de pressions de vapeur de $Y(\text{tmhd})_3$ que nous avons obtenus pour des températures inférieures à 120 °C sont parfaitement alignés sur une droite alors que l’on note une inflexion de la courbe des pressions de vapeur pour les points au dessus de 120 °C (Figure 67). De plus, nous avons observé un dépôt de $Y(\text{tmhd})_3$ sur la surface interne du couvercle de la cellule d’effusion (Figure 68) pour les expériences dont la température a dépassé 120 °C. Ce dépôt montre qu’il existe un gradient de température entre le haut et le bas de la cellule ; c’est-à-dire une plus faible température près de l’orifice d’effusion que celle régnant dans le bas de la cellule d’effusion. Ceci explique la diminution constatée de la perte de masse mesurée par rapport à celle attendue pour des températures supérieures à 120 °C.



Figure 68 : Dépôt visible de poudre de $Y(tmhd)_3$ dans la gorge intérieure du couvercle de la cellule d'effusion montrant une mauvaise étanchéité de la cellule.

6.10 Le réacteur organométallique monté en cellules tandem

6.10.1 Description des cellules tandem

Les vapeurs saturantes contenues dans la cellule d'effusion effusent par son orifice à la température T_0 et parviennent via la pièce de raccordement (14) (40 mm de longueur) dans la cellule de craquage thermique (9) (Figure 69).

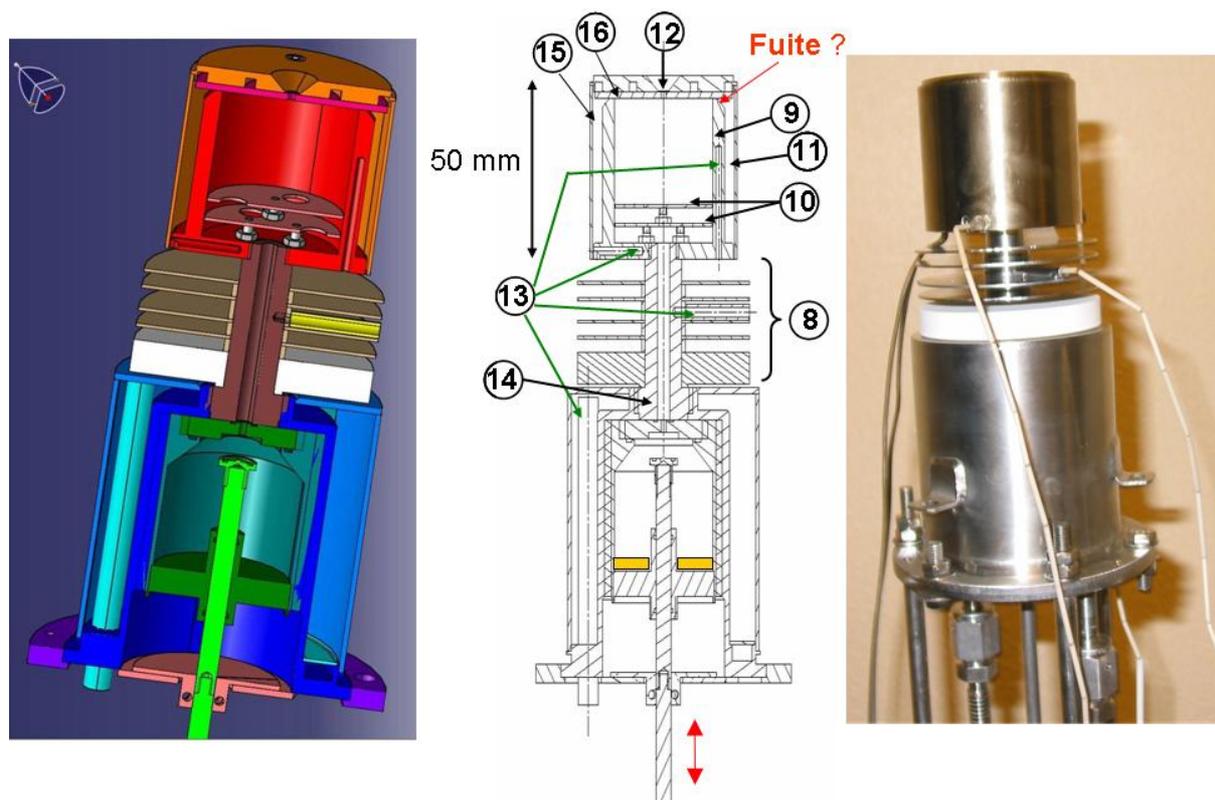


Figure 69 : Plans en coupe et photographie du réacteur monté en cellules tandem pour l'étude du craquage thermique des vapeurs de l'échantillon à étudier. 8 : écrans thermiques ; 9 : cellule de craquage thermique ; 10 chicanes ; 11 : cordon chauffant ; 12 : orifice d'effusion ; 13 : thermocouples ; tube de raccordement ; 15 : enveloppe thermostatée ; 16 : porte cordon chauffant.

Cette cellule de craquage est vissée sur la pièce de raccordement, qui est elle-même vissée sur l'enveloppe de la cellule d'effusion. L'ensemble est donc démontable et permet de

monter le réacteur organométallique soit en fonctionnement de cellule simple de Knudsen ou de cellules d'effusion montées en tandem. Cette dernière configuration permet l'étude du craquage des vapeurs des produits organométalliques.

Une enveloppe chauffée (15) en acier inoxydable permettant la mise en température souhaitée est posée et maintenue en place par 3 vis sur la cellule de craquage thermique (9). Un cordon chauffant coaxial (Thermocoax) (11) a été ensuite enroulé entre cette enveloppe et la cellule. Il permet donc d'obtenir la mise en température souhaitée dans la gamme de 20 à 700 °C. L'alimentation électrique du cordon chauffant s'effectue via des traversées étanches (passages verre-métal) jusqu'à la régulation de température. Le thermocouple (13) situé verticalement dans la cellule de craquage sert à la régulation de température. Un second thermocouple (13) placé horizontalement en bas de la cellule permet un contrôle de l'homogénéité de température dans la cellule.

Le cordon chauffant présentant une certaine raideur et une certaine élasticité, l'enroulement s'est effectué au moyen d'un gabarit (Figure 70). Une fois l'enroulement terminée, l'ensemble cordon chauffant/cellule et enveloppe a été chauffé à 100°C pendant 1h afin de relaxer les contraintes mécaniques dues à l'enroulement du cordon chauffant.



Figure 70 : Gabarit pour la mise en place de l'enroulement du thermocoax entre l'enveloppe thermostatée et la cellule de craquage thermique.

Afin de thermaliser les molécules à la température T_c du craqueur, leur temps de séjour dans la cellule de craquage thermique a été augmenté, ainsi que le nombre de collisions avec les parois par des chicanes (10) sont placées sur le trajet du jet moléculaire.. Ces chicanes (10) sont réalisées à l'aide d'un disque d'acier inoxydable (316L) dans lesquels on a percé 3 trous de diamètre 8 mm. Ces disques sont maintenus vissés sur 3 vis qui leur servent de supports. Les deux disques sont placés de manière à ce que leurs trous ne soient pas alignés.

La température de la cellule de craquage thermique T_c est supérieure à la température de la cellule d'effusion T_e . Afin d'éviter au maximum de perturber l'homogénéité thermique régnant dans les deux cellules, la longueur de la pièce de raccordement a été choisie suffisamment grande pour pouvoir placer une série d'écrans thermiques (8). Il est surtout

important d'éviter que la cellule d'effusion se réchauffe par le rayonnement thermique en provenance de la cellule de craquage thermique. De plus, nous avons placé un écran thermique isolant en alumine de 1 cm d'épaisseur au dessus de la cellule d'effusion, puis 4 écrans en acier inoxydable de 1 mm d'épaisseur, espacés entre eux de 3-4 mm. Le réchauffement par conduction thermique de la cellule d'effusion est limité par le contact de la pièce de raccordement avec l'enveloppe thermostatée par le fluide caloporteur.

Les vapeurs décomposées et thermalisées à la température du craqueur T_c , effusent ensuite à travers l'orifice d'effusion final (12) ($d = 2$ mm, $h = 2$ mm), soit un coefficient de Clausing de 0.514.

6.10.2 Calculs théoriques de la pression de vapeur dans le craqueur

Modèle 1 : Effet thermomoléculaire classique

Dushman [Dushman1962] a proposé une formule, dite de l'effet thermomoléculaire, correspond à l'égalité des flux massiques échangés entre les deux cellules (formule de Knudsen), et suppose qu'il n'y a pas d'autres flux en balance et notamment pas de flux effusif

vers l'extérieur (Figure 71) : $\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{P_2}{\sqrt{T_2}}$ (35)

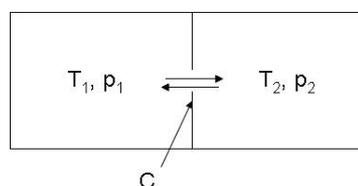


Figure 71 : Schéma de deux cellules tandem selon Dushman, C est la conductance de l'orifice.

La notion de conductance d'une canalisation se définit par le rapport du flux gazeux traversant cette canalisation Q à la chute de pression : $C = \frac{Q}{p_1 - p_2}$ (36) avec p_1 , la pression à

l'extrémité amont et p_2 , la pression à l'extrémité aval. Des raisonnements identiques à ceux faits en électricité permettent d'établir les règles de combinaison des conductances [Delafosse1961]:

$$\frac{1}{C_{\text{serie}}} = \sum_i \frac{1}{C_i} \text{ et } C_{\text{parallèle}} = \sum_i C_i \quad (37)$$

Techniquement, seuls Berkowitz et al ont utilisé cette formule pour un corps pur dans le cas de deux cellules tandem en cherchant à déterminer les sections efficaces relatives [Berkowitz1962] (Figure 72):

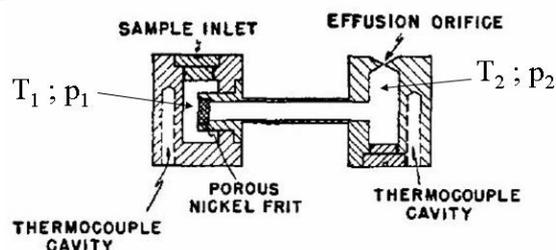


Figure 72 : Cellules en tandem utilisées pour la mesure de section efficace d'ionisation relative [Berkowitz1962].

Mais cette formule n'est rigoureusement vraie que pour deux récipients fermés (sans flux d'effusion) reliés par un orifice dont la conductance C reste la même quelque soit le sens du flux. Nous avons voulu tester cette approximation en écrivant complètement les flux existant dans un ensemble de cellules en tandem.

Etant donné que dans notre cas, notre réacteur présente une succession de cylindres présentant des conductances élevées pour certains entre la cellule d'évaporation et la mesure spectrométrique, les conductances ne peuvent pas être négligées vis-à-vis de celle de l'orifice d'effusion.

Modèle 2 : Effet thermomoléculaire et conductances

Nous décrivons pour ce modèle le couplage entre les conductances des différentes parties du réacteur organométallique avec l'orifice d'effusion à l'état stationnaire lors des mesures. Toutes les canalisations sont supposées être en régime moléculaire. Etant donné nos capacités de pompage, on suppose qu'aucune espèce effusée ne revient de l'enceinte du spectromètre de masse vers la cellule de craquage thermique. Dans notre cas, on peut considérer que l'on a une succession de conductances en série. La conductance globale de notre réacteur monté en cellule tandem peut donc s'évaluer facilement par la formule (37).

La conductance volumique élémentaire d'une canalisation rectiligne de section constante quelconque en régime moléculaire a été donnée par Mongodin et al [Delafosse61] :

$$C_{vol} = \frac{Q}{dp} = \frac{16}{3} \sqrt{\frac{kT(x)}{2\pi \cdot m}} \frac{A^2}{Bdx} \quad (38)$$

avec Q est le flux volumique, A l'aire de la section du tube, m la masse, B le périmètre de la section du tube, k la constante de Boltzmann. La conductance molaire élémentaire d'un morceau de cylindre de section circulaire de rayon r et de longueur dx situé en x est obtenue en divisant la conductance volumique élémentaire par $RT(x)$:

$$C(x) = \frac{C_{vol}}{RT(x)} = \frac{8 \cdot \pi \cdot r^3}{3dx\sqrt{2\pi MRT}} \quad (39)$$

où r le rayon du tube, M la masse molaire, R la constante des gaz parfaits [Delafosse1961]. Par conséquent en intégrant sur tout le cylindre (formule 36), avec l'hypothèse que ce dernier possède une température constante, on obtient la conductance molaire totale d'un cylindre de

$$\text{rayon } r \text{ et de longueur } L : \frac{1}{C_t} = \int_{x=0}^L \frac{1}{C(x)} = \frac{3L}{8r} \cdot \frac{\sqrt{2\pi MRT}}{\pi \cdot r^2} \quad (40)$$

Le facteur $8r/3L$ correspond au coefficient de Clausing original. Santeler a proposé une correction de ce coefficient via la longueur L pour obtenir des résultats théoriques plus proche de ce qui a été mesuré [Santeler1986]. Ainsi, le facteur $8r/3L$ doit être remplacé par un nouveau coefficient de Clausing α et la longueur du tube L par la longueur équivalente L'

$$\text{données par: } \alpha = \frac{1}{1 + \frac{3L'}{8r}} \text{ avec } L' = L \cdot \left(1 + \frac{1}{3 + \frac{3L}{7r}} \right) \quad (41)$$

Ainsi, la conductance molaire d'un cylindre de section circulaire de surface s et de longueur L est donnée par : $C_t = \frac{\alpha \cdot s}{\sqrt{2\pi MRT}}$ (42).

Si on applique ce calcul à l'ensemble de notre réacteur, on trouve que la conductance totale du réacteur est de:

$$\frac{1}{C_{Tandem}} = \sqrt{2\pi MR} \left(\frac{\sqrt{T_0}}{C_0 s_0} + \frac{\sqrt{T_0}}{C_1 s_1} + \frac{\sqrt{T_0}}{C_2 s_2} + \frac{\sqrt{T_0}}{C_3 s_3} + \frac{\sqrt{T_1}}{C_4 s_4} + \frac{\sqrt{T_2}}{C_5 s_5} + \frac{\sqrt{T_2}}{C_6 s_6} + \frac{\sqrt{T_2}}{C_7 s_7} + \frac{\sqrt{T_2}}{C_8 s_8} + \frac{\sqrt{T_2}}{C_9 s_9} \right) \quad (43)$$

avec C_i le coefficient de Clausing et s_i la section du cylindre au niveau i .

Modèle 3 : Effet thermomoléculaires, conductances et flux réfléchis

Ce modèle peut encore être affiné en considérant qu'une partie du flux « montant » de la cellule d'évaporation vers la cellule de craquage thermique est en partie réfléchi par les parois horizontales du réacteur (fonds et plafonds) et engendre ainsi des flux « descendants et ascendants ». Ceci a déjà été développé dans le cas d'une cellule simple d'effusion par Motzfeld et al [Motzfeld1955]. Ward et al. ont montré par des calculs Monte Carlo que la relation de Motzfeld était correcte [Ward68]. Ces auteurs prennent de plus en compte un coefficient d'évaporation α (cinétique d'évaporation limitante), qui dans notre cas sera toujours considéré égal à 1 pour tous les composés étudiés. Le réacteur organométallique peut être modélisé par une succession de cylindres, les indices correspondant à des parties physiques réels du réacteur sont assignés dans le Tableau 36 et la Figure 73.

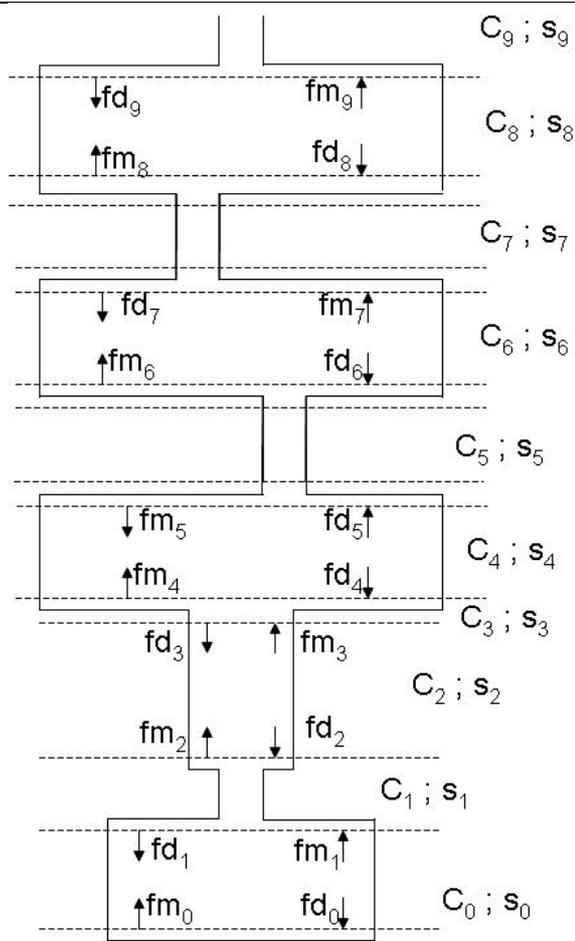


Figure 73 : Schéma représentant les différents cylindres composant le réacteur organométallique avec montage des cellules en tandem. C_i est la conductance molaire, s_i la surface de la section du cylindre i , fm est le flux montant et fd le flux descendant.

Considérons par exemple la partie craqueur, le flux montant « fm_9 » est relié au flux d'effusion « Φ_{eff} » mesuré au spectromètre par :

$$fm_9 = \frac{S_8}{S_9 C_9} \Phi_{eff} \quad (44) \quad \text{et} \quad \Phi_{eff} = \frac{p_c * s_9 * C_9}{\sqrt{2\pi M(Hg)RT_2}} \quad (45)$$

avec p_c la pression de mercure dans le craqueur à la température du craqueur T_2 mesurée et R est la constante des gaz parfaits. Le flux descendant est égal au flux montant fm_9 réfléchi moins celui sorti par l'orifice d'effusion ajouté au flux rétrodiffusé qui provient du vide résiduel du spectromètre (flux extérieur):

$$fd_9 = fm_9 * \left(1 - \frac{S_9 C_9}{S_8}\right) + \Phi_{retrodifusé} \quad (46).$$

Dans notre cas le flux rétrodiffusé est nul. Le flux montant fm_8 est égal au flux montant fm_7 qui est passé par les chicanes 7 et ajouté au flux descendant fd_8 qui n'est pas sorti par les chicanes 7 (donc réfléchi sur le fond) :

$$fm_8 = fd_8 * \left(1 - \frac{C_7 s_7}{S_8}\right) + fm_7 * \frac{C_7 s_7}{s_6} \quad (47)$$

Tableau 36 : Caractéristiques des différentes parties constituant le réacteur organométallique : longueur, rayon, sections et coefficient de Clausing. Les indices associés à chaque partie du réacteur sont également attribués en référence à la Figure 73 .

	Numerous	Longueur [mm]	Rayon [mm]	Coefficient de Clausing	Surface [m ²]
Cellule d'évaporation	0	36	15	0.47	7.1*10 ⁻⁴
Orifice de la cellule d'évaporation	1	4	1	0.355	3.14*10 ⁻⁶
Tube de raccordement	2	55	2.5	0.1	1.96*10 ⁻⁵
Orifice du tube (idéal)	3	0	2.5	1	1.96*10 ⁻⁵
Craqueur avant les 1 ^{ères} chicanes	4	7.3	20	0.85	1.26*10 ⁻³
Chicanes (3 trous)	5 et 7	1	4	2.67	5.03*10 ⁻⁵
Craqueur entre les deux chicanes	6	7.37	20	0.85	1.26*10 ⁻³
Craqueur après les 2 ^{nde} chicanes	8	28	20	0.615	1.26*10 ⁻³
Orifice d'effusion du craqueur	9	2	1	0.514	3.14*10 ⁻⁶

Ceci nous permet d'exprimer le flux montant $fm7$ par rapport aux flux le

$$\text{précédents : } fm7 = fm8 * \frac{S_6}{C_7 S_7} + fd8 * \left(1 - \frac{S_8}{C_7 S_7}\right) \quad (48) \text{ si } s_8 = s_6$$

En suivant, le même raisonnement on trouve pour $fd8$:

$$fd8 = fm8 * (1 - C_7) + fd9 * C_7 \quad (49)$$

Les équations reliant les différents flux sont les mêmes pour les différentes parties du craqueur et sont décrites dans l'annexe 2. De plus au niveau 0, pour la source, on a :

$$fm0 = f(\text{evaporation}) = \frac{p_0 * s_0}{\sqrt{2\pi R M (Hg) T_0}} \quad (50)$$

Avec p_0 la pression saturante de mercure dans la cellule d'évaporation à la température de cette cellule T_2 mesurée et R est la constante des gaz parfaits.

Ainsi, connaissant p_0 , T_0 et T_c , on peut calculer la pression p_c régnant dans le craqueur.

6.10.3 Validation du réacteur monté en cellules tandem

Version originale de la cellule de craquage thermique

Lors de l'utilisation de la première version de la cellule de craquage thermique, nous avons mesuré des pertes de masse très supérieures à ce que nous nous attendions par estimation avec le calcul théorique (modèle2) (Tableau 37). Nous avons alors supposé qu'il

pouvait avoir une fuite entre le haut de la cellule de décomposition thermique et le porte cordon chauffant (16) (Figure 69). Pour vérifier cette hypothèse nous avons fait une expérience, nommée « Hgcraq08s » en bouchant l'orifice d'effusion du craqueur (12) avec une vis. Nous avons obtenu une perte de masse de 30 mg alors que s'il n'y avait aucune fuite, la perte de masse aurait dû être nulle. Notre hypothèse qu'il existe une fuite dans le craqueur était donc vérifiée. Pour vérifier la localisation de cette fuite, nous avons effectué une expérience similaire, nommée « Hgcraq09s » en rajoutant du ruban téflon entre la cellule de craquage thermique et le porte cordon chauffant (16). La perte de masse à l'issue de cette expérience était de 4 mg, ce qui était compris dans l'incertitude de pesée de la balance. Ceci nous a bien montré que la fuite se produit entre la cellule et le porte cordon chauffant (16).

Tableau 37 : Résultats des expériences du type effusion / perte de masse à des fins de validation du réacteur monté en cellules tandem en utilisant du mercure et comparaison avec la valeur de la perte de masse estimé par le modèle 2. T0 est la température de la cellule d'évaporation, T1 celle du bas de la cellule de craquage thermique et T2 celle régnant à l'intérieur de la cellule de craquage.

Expérience	Conditions	Durée [s]	Δm mesuré [mg]	T2 [°C]	T1 [°C]	T0 [°C]	Δm calculé [mg]
Hgcraq03s	Orifice ouvert	14640	47	327	284.5	39.4	19.49
Hgcraq07s	Orifice ouvert	12600	24	220	176.8	40	17.54
Hgcraq08s	Orifice bouché	21180	30	210	180	40	0
Hgcraq09s	Orifice bouché	19800	4	144	115.9	39.7	0

Version améliorée de la cellule de craquage thermique

De même que pour la cellule d'effusion, la version originale de la cellule de craquage thermique n'était donc pas opérationnelle du fait d'une fuite existante entre la cellule et le porte cordon chauffant. Pour résoudre ce problème, un couvercle a été rajouté pour fermer quasi-hermétiquement (au sens vide moléculaire) la cellule par vissage (Figure 74).

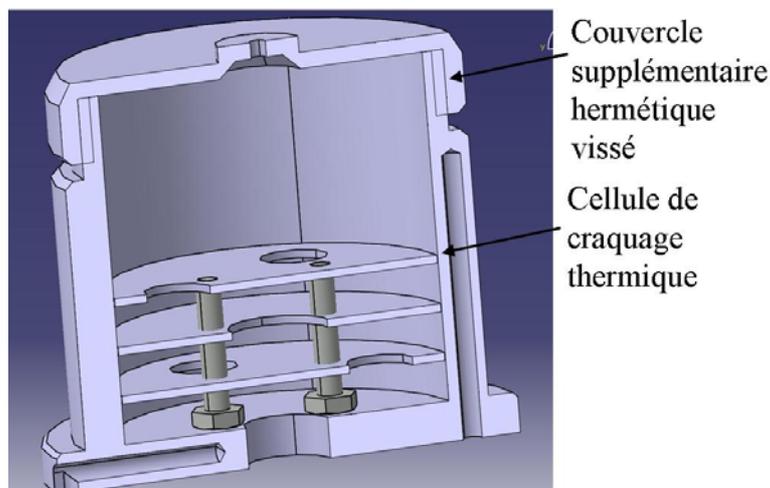


Figure 74 : Version améliorée de la cellule de craquage thermique.

Comparaison des modèles avec l'expérience spectrométrique, le réacteur étant monté avec les cellules en tandem

Sur la Figure 75 et le Tableau 38, nous présentons les résultats de l'expérience avec le mercure et les calculs selon les divers modèles. Le modèle 1 ne correspond pas du tout à l'expérience, ce qui n'est pas étonnant étant donné que dans ce modèle, le flux d'effusion est considéré comme égal à 0 et que la conductance intermédiaire est négligée (Tableau 38 et Figure 75(a)).

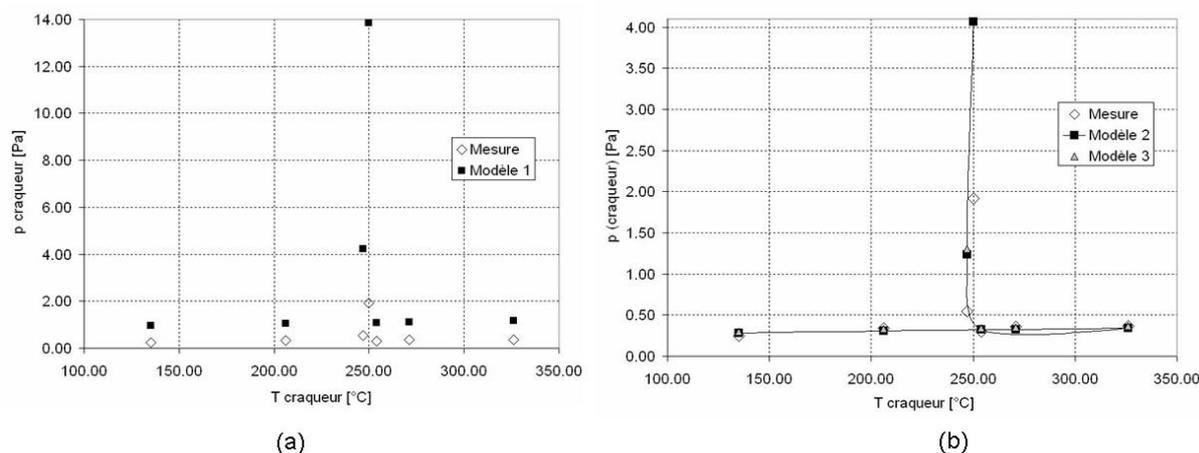


Figure 75 : Comparaison des modèles de calcul des pressions dans le craqueur avec l'expérience : (a) avec le modèle 1 et (b) avec les modèles 2 et 3.

Les deux modèles 2 et 3 qui prennent tout deux en compte l'effet thermomoléculaire ainsi que les conductances coïncident bien avec l'expérience lorsque la température d'évaporation reste raisonnable (Figure 75(b) et Tableau 38). Cependant, lorsque la température d'évaporation augmente les deux modèles prédisent une pression de craqueur significativement plus élevée que celle mesurée. Cette différence peut s'expliquer par la chaleur latente de sublimation qui devient élevée lorsque la température d'évaporation augmente, ce qui entraîne un refroidissement de la surface d'évaporation. Ainsi, la température à la surface évaporante est plus faible que celle mesurée et le flux d'évaporation est donc moindre : en effet le thermocouple est plongé dans le fluide caloporteur et non situé à l'intérieur de la cellule d'évaporation ou plus exactement à la surface d'évaporation. En conclusion, ces observations montrent les limites d'utilisation de ce réacteur, qui ne doit pas fonctionner à des températures d'évaporation trop élevée, c'est-à-dire correspondant à un flux d'évaporation trop important. Pour nos déterminations, seul le modèle 2 sera utilisé par la suite dans l'exploitation des mesures spectrométriques du craquage thermique des organométalliques puisque le modèle 3 est plus compliqué et n'apporte qu'une amélioration minimale par rapport au modèle 2 sur la base de cette comparaison avec l'expérience.

Tableau 38 : Comparaison des 3 modèles avec l'expérience spectrométrique avec le mercure dans le réacteur monté en cellules tandem.

Mesure	Mesure	Mesure	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3
Te (cellule)d [°C]	Tcraqueur [°C]	p(craqueur) [Pa]	p(craqueur) [Pa]	p(craqueur) [Pa]	p(craqueur) [Pa]
40.00	135.00	0.25	0.96	0.28	0.30
40.00	206.00	0.34	1.04	0.30	0.33
40.00	271.00	0.36	1.12	0.33	0.35
40.10	326.00	0.37	1.16	0.34	0.37
40.10	254.00	0.30	1.09	0.32	0.34
59.80	247.00	0.55	4.22	1.24	1.30
79.10	250.00	1.92	13.84	4.07	4.30

7 Le procédé de dépôt par couche atomique ou ALD (Atomic Layer Deposition)

7.1 Les réacteurs à murs chauds et à murs froids

Que ce soit dans les procédés CVD ou ALD, deux types de réacteur se distinguent nettement : les réacteurs à murs chauds et ceux à murs froids (Figure 76). Le premier présente l'avantage d'une bonne homogénéité de température dans toute la chambre de réaction, ce qui permet aux précurseurs d'être proches des conditions thermodynamiques du dépôt. Ils permettent également de traiter en même temps plusieurs substrats de grande taille. Cependant, dans ces fours, il y a dépôt non seulement sur le substrat mais également sur les parois du four, ce qui provoque une contamination considérable du réacteur. Et de plus, une grande quantité de précurseurs est consommée.

Au contraire, dans les réacteurs à murs froids, seul le substrat est chauffé, ce qui permet d'éviter la pollution des parois du réacteur et d'obtenir des vitesses de croissance élevées. Par contre, il existe un gradient thermique élevé au voisinage du substrat. On est alors très loin de l'équilibre thermodynamique, ce qui rend beaucoup plus difficile la prédiction des dépôts par calcul. De plus, un seul substrat est traité à la fois et souvent de petite taille.

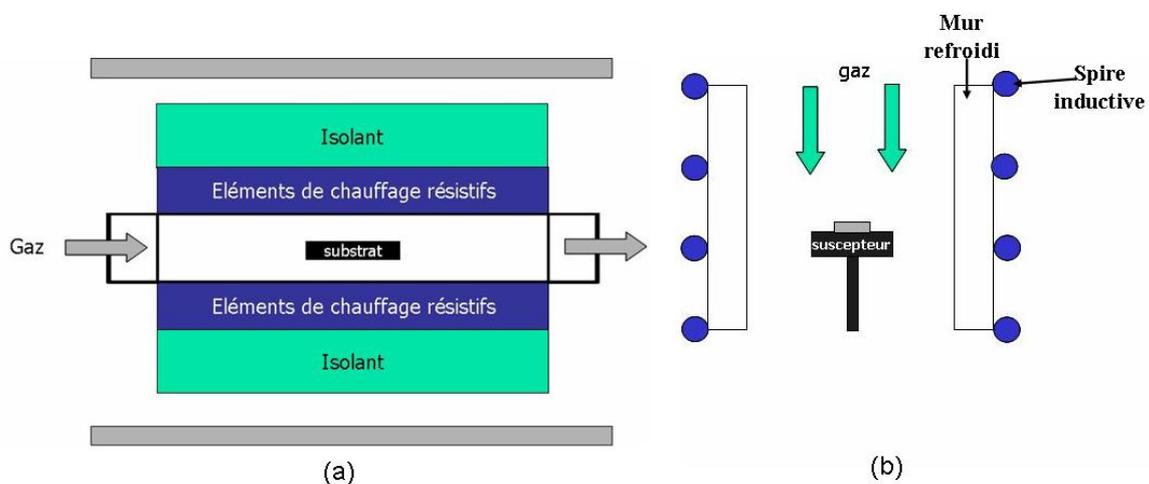


Figure 76 : (a) Réacteurs à murs chauds et (b) à murs froids.

7.2 Description du réacteur ALD utilisé

Le réacteur utilisé au SIMaP a été conçu et réalisé par la société AST (Advanced Surface Technology) basée aux Pays Bas. Une représentation schématique de ce réacteur est donnée sur la Figure 77.

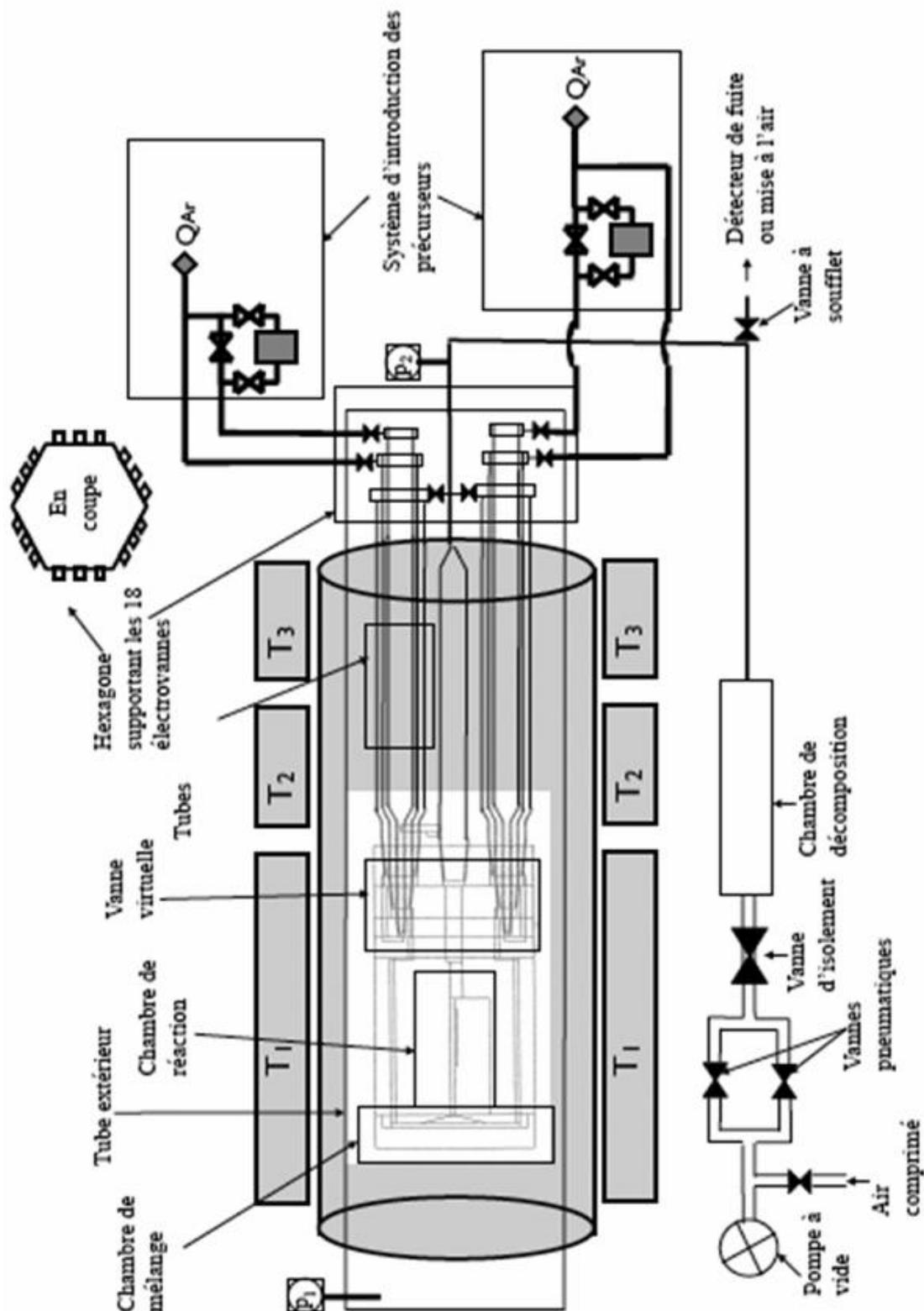


Figure 77 : Représentation schématique du réacteur ALD.

L'ensemble des fonctions de ce réacteur, à savoir l'injection des précurseurs et le chauffage, excepté le pompage est assuré par un automate T800 de la société Euroterm™.

Par rapport aux réacteurs généralement utilisés, ce réacteur se distingue par quelques spécificités:

- sa géométrie : le réacteur est placé horizontalement dans le four,
- l'existence d'une vanne virtuelle : elle permet de contrôler de manière rapide, précise et fiable le temps des pulses et purges qui sont extrêmement courts en général en ALD (de l'ordre de 1 s) [Reijnen2003(1)],
- 6 lignes de précurseurs : 3 lignes destinées aux liquides ou solides ainsi que 3 lignes destinées aux liquides, solides ou gaz.
- la possibilité d'utiliser 3 types de source pour le précurseur selon son état (solide, liquide, ou gaz) : bulleur externe, nacelle en quartz à l'intérieur du four dans les zones 1, 2 ou 3, bouteille pour les gaz [Reijnen2003(2)],

Nous allons décrire dans cette partie l'ensemble du réacteur à savoir les différents moyens d'injection des précurseurs, le four et le principe de fonctionnement de la vanne virtuelle.

7.2.1 Les différents moyens d'injection des précurseurs

Les précurseurs solides sont généralement placés dans des nacelles en quartz, qui sont ensuite introduites directement à l'intérieur du four (zone 1, 2 ou 3). Ce principe simple présente l'inconvénient d'une mise en contact de l'air du précurseur pendant quelques minutes au chargement. Le précurseur organométallique utilisé, le PDMAT, étant très réactif au contact de l'air, ce système d'injection a donc été proscrit.

Ce précurseur est introduit dans un bulleur sous boîte à gants remplie d'argon. Ce bulleur générateur de vapeur est un cylindre en acier inoxydable de 5 cm de diamètre et de hauteur 15 cm dans lequel plonge un tube amont presque jusqu'au fond et en haut duquel part le tube aval (Figure 78 (a)). Il est raccordé à la ligne elle même en inox (diamètre 1/4 pouce) grâce à des joints VCR "Swagelok " qui assurent l'étanchéité au vide secondaire. Le bulleur est ensuite maintenu en température par un système de chauffage régulé par un thermocouple chromel (Cr+Ni) alumel (Al+Ni) (type K). Le manteau chauffant du bulleur est constitué d'un cylindre plein en aluminium AU4G. Ce cylindre est percé de quatre trous de petit diamètre sur la périphérie permettant l'introduction de crayons chauffants de 600 W de puissance totale et un grand trou central dans lequel est logé le bulleur (Figure 78 (c)). Ce cylindre est également recouvert d'un isolant pour diminuer les pertes thermiques. Pour améliorer le contact thermique, de l'huile silicone a été introduite entre le bulleur et son manteau chauffant. Un

bulleur accompagné de son manteau chauffant et de son système de régulation est photographié sur la Figure 78 (b).

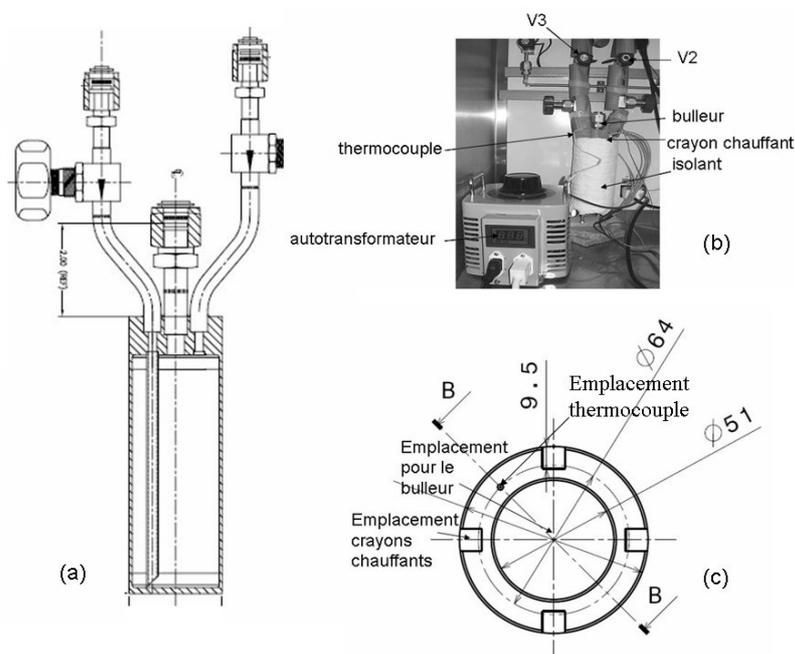


Figure 78 : (a) Plan du bulleur fourni par Air Products, (b) bulleur muni de son système de chauffage contrôlé par un autotransformateur et (c) plan en coupe du chauffe bulleur.

Un système de trois électrovannes notées V_1 , V_2 , V_3 permet au gaz porteur de contourner (V_1 ouverte, V_2 et V_3 fermées), ou de traverser (V_1 fermée, V_2 et V_3 ouvertes) le bulleur (Figure 82).

Des rubans chauffants OmicronTM entourent les lignes de gaz de la sortie du bulleur à l'entrée du four, pour les maintenir à une température légèrement supérieure de 5 à 10 °C à celle du bulleur afin d'éviter la condensation des vapeurs du précurseur transporté. Tous les cordons chauffants sont entourés de mousses isolantes pour améliorer l'homogénéité thermique. La ligne en amont - par laquelle arrive l'argon qui entre dans le bulleur - n'est pas chauffée.

7.2.2 Le four

Le four se compose de 3 zones de chauffage résistif (Figure 77), T_1 , T_2 et T_3 étant respectivement les températures de la chambre de réaction, du milieu du four et de la zone la plus proche de la ligne. Elles sont mesurées par des thermocouples type K situés à l'intérieur du réacteur en quartz. Les 3 zones ont des températures dépendantes les unes des autres.

D'après les courbes de chauffages (Figure 79), si seule la zone 1 est chauffée à une température de 250 °C, la zone 2, chauffée indirectement par conduction et rayonnement thermique, atteint une température supérieure à 70 °C en 2h – temps de chauffe normal du four ALD. Ceci peut s'avérer une limitation de l'utilisation de ce réacteur, dans le cas où l'un des précurseurs se décompose dans une gamme de température de 70 à 125 °C.

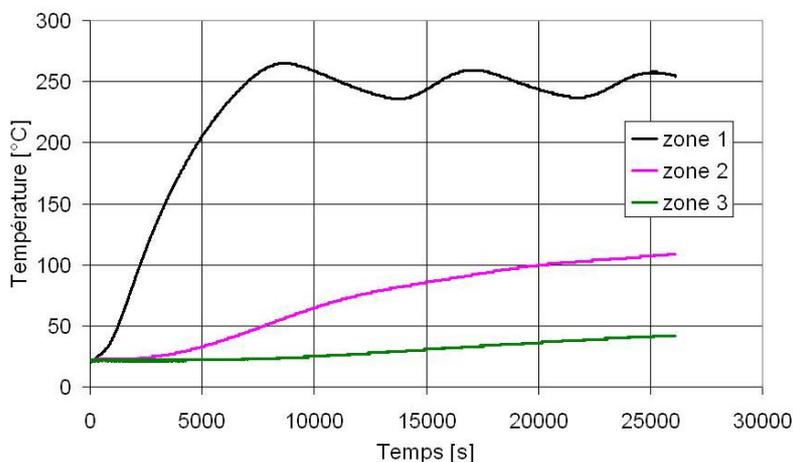


Figure 79 : Courbes de chauffe des 3 zones du four du réacteur ALD avec seulement la zone 1 chauffée à $T_c = 250$ °C.

7.2.3 La vanne virtuelle

La vanne virtuelle est une vanne à bouchon gazeux. Son fonctionnement est expliqué dans le paragraphe qui suit.

A l'intérieur du four, chaque ligne de précurseurs possède un système de 3 tubes concentriques en quartz, emboîtés les uns dans les autres (Figure 77):

- le tube central contient le précurseur gazeux et le gaz porteur, l'argon Alphagaz 2 fourni par Air Liquide ($H_2O < 0.5$ ppm, $O_2 < 0.1$ ppm, $C_nH_m < 0.1$ ppm) dans notre cas.
- le tube intermédiaire est destiné à empêcher la diffusion du précurseur gazeux dans la chambre de réaction pendant les étapes de purge et d'injection des réactifs.
- le tube périphérique est directement relié à la pompe primaire.

Chacun de ces tubes est équipé à son extrémité extérieure d'une électrovanne à mouvement rapide. Le débit dans les tubes central et intermédiaire est contrôlé par un même débitmètre Brooks Profibus type 5850S. Ainsi, un débitmètre à fort débit (0-200 sccm) par

ligne de précurseur destiné à l'argon assure la régulation des débits. Les lignes destinées aux précurseurs gazeux sont équipées en surplus d'un débitmètre à débits faibles (0-50 sccm).

La vanne virtuelle (Figure 80 et Figure 82) est constituée d'une bride en quartz avec deux orifices de sorties de gaz notées « a » et « b » et une entrée de gaz notée « c » :

- « a » est la sortie du gaz porteur contenu dans le tube central.
- « b » est une connection entre la sortie du tube intermédiaire d'argon et l'entrée de la chambre de réaction.
- « c » est l'entrée du tube périphérique directement relié à la pompe.

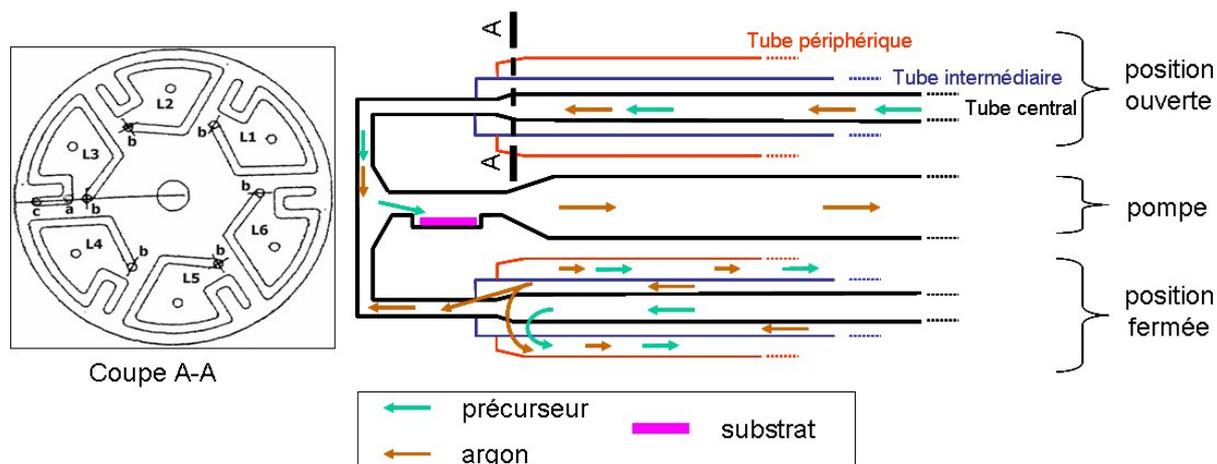


Figure 80 : Représentation schématique du fonctionnement de la vanne virtuelle

Le passage du précurseur gazeux du tube central à la chambre de réaction (« a » vers « b ») est nettement observée du fait de la condensation ou réaction du PDMAT dans la vanne virtuelle de sa ligne (Figure 81)



Figure 81 : Bride en quartz constituant la vanne virtuelle de la ligne du précurseur PDMAT. Le chemin suivi par le précurseur est nettement visible. Le diamètre de la ligne du précurseur est de 0.635 cm.

Etant donné que 6 précurseurs peuvent être utilisés pour un même dépôt, le réacteur possède 6 vannes virtuelles. La vanne virtuelle possède deux régimes de fonctionnement : une position ouverte et une fermée. Quand elle est ouverte, le précurseur gazeux est introduit dans la chambre de réaction. Les électrovannes 6 (connectée à l'argon) et 7 (connectée à la pompe) de la ligne concernée sont fermées. Dans le cas d'un précurseur contenu dans un bulleur,

l'argon transporte le précurseur sous forme vapeur jusqu'à la chambre à condition que les vannes 2, 3 et 5 soient ouvertes (de a vers b). Dans le cas d'un gaz, ou d'un précurseur contenu dans une nacelle située dans le four, seules les vannes 1 et 5 sont ouvertes (Figure 82).

Au contraire, quand la vanne virtuelle est fermée, le passage du précurseur gazeux dans la chambre de réaction est bloqué. Les électrovannes 6 et 7 s'ouvrent et toutes les autres vannes se ferment, dans tous les cas de figure quelque soit la ligne considérée, provoquant un flux d'argon arrivant du tube intermédiaire (b) qui se divise en 2 (Figure 82). Une partie va dans la chambre de réaction et permet ainsi de la purger (de b vers d). L'autre partie du flux va dans le tube périphérique e est à contre courant du flux de précurseur (de b vers c). Ceci permet de couper quasi instantanément l'arrivée du précurseur dans la chambre de réaction.

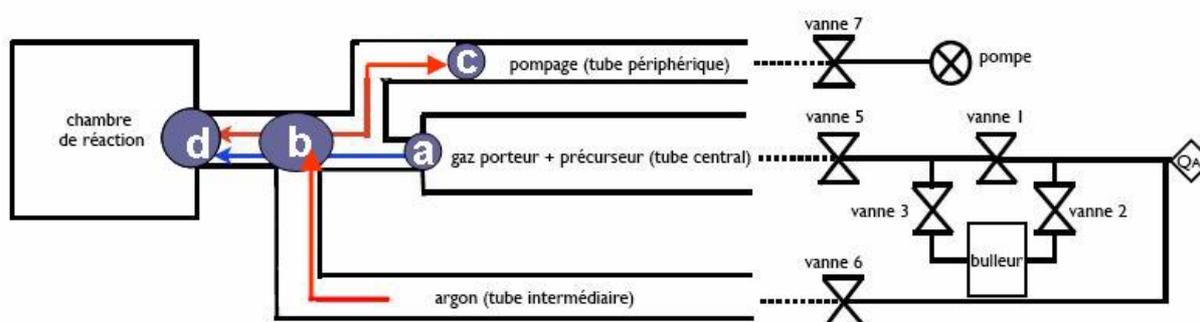


Figure 82 : Représentation des 2 régimes de fonctionnement et particulièrement la direction du flux d'argon. Les positions ouvertes et fermées sont représentées respectivement en bleu et rouge.

Ainsi, le précurseur gazeux ne pourrait atteindre la chambre de réaction que par diffusion à l'encontre du flux d'argon, ce qui est improbable dans notre cas étant donné la distance entre la vanne virtuelle et la chambre de réaction (> 16 cm) et les temps de coupure.

L'automate T800 possède l'option d'activer le fonctionnement de la vanne virtuelle ou non. Même dans ce dernier cas, étant donné la distance entre la chambre de réaction et les électrovannes (> 2 m), il n'y a quasiment aucune possibilité que le précurseur atteigne la chambre de réaction durant une étape de purge ou surtout d'injection de l'autre précurseur si sa pression de vapeur est faible devant la pression totale régnant dans le réacteur.

Conclusion

Ce chapitre regroupe la description détaillée des deux techniques expérimentales utilisées, à savoir la spectrométrie de masse et le procédé d'élaboration de couches minces par ALD. La conception d'un réacteur spécifique à l'étude des organométalliques très réactif à

l'air est également explicitée. La validation de cet instrument en mesurant les pressions de vapeur du mercure et d'un organométallique d'yttrium bien connu dans la littérature, $Y(tmhd)_3$ a été réalisée. Ce réacteur permet de déterminer la nature et les pressions partielles des espèces gazeuses issues de la vaporisation et d'analyser les pressions de vapeur saturantes lorsqu'il est monté avec une cellule d'effusion. Il permet aussi lorsqu'il est monté avec des cellules tandem, constituées d'une cellule d'évaporation et d'un craqueur, d'analyser le craquage thermique des vapeurs de l'espèce étudiée.

Chapitre 4 : Résultats expérimentaux

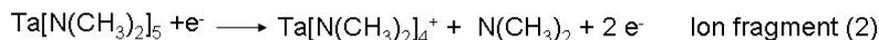
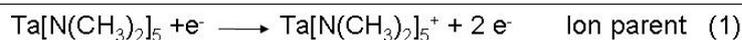
Une des premières étapes pour contrôler les dépôts par ALD est le choix des précurseurs. La pression de vapeur et la stabilité aux températures de vaporisation des sources de précurseurs sont des propriétés importantes pour choisir le précurseur le plus approprié pour déposer la couche mince désirée. En effet, si le précurseur est instable dans l'évaporateur, il peut se décomposer durant la sublimation et alors les dépôts sont en général peu reproductibles. La connaissance de la phase gazeuse lors du craquage thermique du précurseur est également nécessaire afin d'analyser les mécanismes possibles qui conduisent à un dépôt. Elle peut également aider à constituer une base de données thermodynamiques pour modéliser les mécanismes de dépôts. Ce chapitre donne tout d'abord les résultats obtenus par spectrométrie de masse sur la détermination des pressions de vapeur et de la composition de la phase gazeuse lors du craquage thermique du PDMAT. Ensuite, quelques dépôts de films par ALD à partir de PDMAT et NH_3 avec leurs caractérisations sont également présentés.

8 Spectrométrie de masse avec cellule d'effusion

La spectrométrie de masse a été utilisée avec une cellule d'effusion pour analyser les pressions de vapeur saturante et avec des cellules tandem, constituées d'une cellule d'évaporation et d'un craqueur, pour analyser le craquage thermique des vapeurs du PDMAT.

8.1 Rappel sur la méthode d'identification des molécules de la phase gazeuse à partir des ions détectés

L'identification des ions a été réalisée en utilisant la distribution isotopique des ions recherchés qui se calcule à priori à partir de la masse des atomes constituant l'ion et de sa stoechiométrie. La distribution calculée est comparée aux spectres des masses enregistrés. Ensuite, les ions détectés doivent être attribués à une molécule d'origine, dite parente. L'identification des molécules parentes peut être faite à travers l'analyse des processus d'ionisation. L'énergie minimum nécessaire pour former un ion donné est à comparer avec les valeurs des énergies d'ionisation connues dans la littérature par spectrométrie de masse, par spectrométrie de photo-électrons, par calculs de chimie quantique ou estimés empiriquement. Il est nécessaire de faire la distinction entre un ion formé par ionisation directe (dite adiabatique) d'une molécule neutre, c'est-à-dire d'un ion parent (processus 1 ci-dessous), et un ion obtenu par ionisation dissociative à partir d'une molécule ayant un poids moléculaire plus grand, c'est-à-dire un ion fragment (processus 2 ci-dessous) :



Afin de différencier ces deux processus d'ionisation, et surtout d'identifier la molécule d'origine de chaque ion, deux moyens sont disponibles :

- détermination des potentiels d'apparition des ions (pour l'ion parent c'est le potentiel dit d'ionisation) à partir de l'enregistrement des courbes d'efficacité d'ionisation et comparaison de leurs valeurs respectives avec les données de la littérature quand elles existent,
- analyse de l'évolution des rapports entre ions lorsque l'on fait varier la température.

8.2 Préparation des expériences spectrométriques : liste des ions à observer

La particularité du spectromètre de masse utilisé est qu'il possède une excellente sensibilité permettant de séparer un ion de masse 600 d'un autre de masse 601 avec une hauteur de vallée quasi-nulle (chapitre 3). Par contre, la lenteur de balayage empêche de réaliser en une seule étape un spectre complet des masses, contrairement à ce qui est couramment pratiqué avec les spectromètres quadripolaires. Préalablement à la réalisation des expériences par spectrométrie de masse, il est donc nécessaire de dresser une liste des ions à observer – à savoir ceux qui ont la plus grande probabilité d'être observés – et d'en calculer leur abondance isotopique (annexe 3). Pour cela, nous avons imaginé les processus d'ionisation possibles et calculé les énergies de liaison présentes dans la molécule PDMAT. Les énergies de liaison peuvent s'évaluer à partir des tables thermodynamiques et des réactions suivantes :



La liaison Ta-N (g) n'a pas pu être évaluée car aucune donnée n'est disponible dans la littérature. Etant donné que l'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome d'azote, nous avons supposé que la liaison Ta-N est plus faible que la liaison Ta-O. La liaison Ta-N peut alors facilement se rompre selon le processus dissociatif (3) (Tableau 39 et Figure 83).

Tableau 39 : Energies de liaison entre les éléments composant les molécules PDMAT et O-Ta[N(CH₃)₂]₄.

liaison	Ta-O (g)	Ta-N (g)	N-C (g)	C-H (g)
Energie de liaison [kJ/mol]	419	Pas de données	343	416

La rupture des liaisons N-C et C-H a également été envisagée selon les processus (4) et (5) (Figure 83). Le PDMAT possède un certain nombre d'impuretés métalliques d'après l'analyse chimique de pureté délivré par le fournisseur Air Products, qui peuvent être volatiles et liées au tantale (Tableau 40). Air Products n'a pas communiqué la teneur en O. De plus, le tantale est très réactif avec l'oxygène, des ions contenant de l'oxygène ont aussi été considérés dans le processus (6) (Figure 83). Finalement, plus de 111 ions ont été recherchés (annexe 3).



Figure 83 : Exemple des différents processus d'ionisation possibles du PDMAT

Tableau 40 : Analyse chimique de pureté de l'échantillon fourni par Air Products (pureté : 98%). Seule la présence des impuretés métalliques a été quantifiée.

En ppm	Cl	Al	Li	Na	Sn	Ca	Cr	Cu
Air Products	1	0.52	0.23	1.03	0.3	<0.2	<0.2	<0.2
En ppm	Fe	Pb	Mg	Mn	Ni	K	Ag	Zn
Air Products	<2	<0.1	<0.2	<0.1	<0.3	<0.6	<0.1	<0.2

8.3 Vaporisation du PDMAT

8.3.1 Gamme de température étudiée

Dans un premier temps, les vapeurs de PDMAT ont été analysées avec un seul étage du réacteur monté avec une cellule d'effusion, dite d'évaporation, afin de bien connaître les pressions de vapeurs saturantes. L'objectif est de savoir s'il commence à se décomposer dans la gamme de fonctionnement spectrométrique (10^{-4} à 10^{-11} bar). Dans le chapitre 1, nous avons retenu les mesures de pression de vapeur totale de Rushworth et al comme étant les plus fiables [Rushworth2005]. En utilisant leur équation de pression de vapeur, cela donne la gamme de température correspondant à notre gamme de détection spectrométrique, soit de -57 à 59 °C. Nous avons utilisé pour l'étude de la vaporisation de PDMAT un échantillon de PDMAT commercialisé par Air Products et étudié la vaporisation de -15 à 60 °C.

Cinq expériences spectrométriques indépendantes ont été réalisées. Etant donné la quantité conséquente d'ions détectés, les 3 premières expériences ont été qualitatives afin de cerner les ions majoritaires présents (étude des répartitions isotopiques), c'est-à-dire ceux possédant la plus grande probabilité. Puis deux expériences quantitatives ont permis

d'identifier complètement les molécules composant la phase gazeuse et également de mesurer leur pression de vapeur.

8.3.2 Analyse de la composition de vapeur saturante du PDMAT Ions observés et analyse des processus d'ionisation

Il faut noter que nous étudions ici la vaporisation d'une molécule organométallique, qui est une molécule complexe. Il est admis que les vapeurs saturées à l'équilibre chimique devraient être majeures, mais les ions observés peuvent aussi présenter un degré d'oxydation non saturé (en dessous de +5 pour l'atome de Ta) due aux processus d'ionisation dissociative. Comme l'atome de Ta est électropositif, il est improbable qu'il puisse se recombinaison avec un atome d'hydrogène. Aucun hydrure gazeux de tantale n'a été détecté. Ce comportement est confirmé par l'absence des ions tels que $\text{HTa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$ et $\text{HTa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3^+$ parmi les ions détectés.

Dans les trois premières expériences spectrométriques, 24 ions ont été détectés, dont 19 avec une teneur inférieure à 10^{-2} . Les 5 ions, dont la teneur était supérieure à 10^{-2} sont retenus : $\text{OTa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3^+$, $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5^+$, $\text{Ta}[\text{NC}_2\text{H}_5]_3^+$, $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$ et $\text{OTa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$. L'ion $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$ est de loin l'ion majoritaire. Plusieurs autres ions observés dont la teneur est inférieure à 10^{-2} , comme $\text{TaN}_5\text{C}_{10}\text{H}_{29}^+$, $\text{TaN}_5\text{C}_{10}\text{H}_{28}^+$, $\text{TaN}_4\text{C}_8\text{H}_{22}^+$, $\text{TaN}_4\text{C}_8\text{H}_{23}^+$, proviennent de l'ionisation dissociative des mêmes molécules que les ions majeurs mais en perdant 1 ou plusieurs atomes d'hydrogènes. La rupture d'un ou de deux groupements méthyles ou aminés produit des ions $\text{TaN}_5\text{C}_8\text{H}_{24}^+$, $\text{TaN}_4\text{C}_7\text{H}_{21}^+$, $\text{TaN}_4\text{C}_7\text{H}_{20}^+$, $\text{TaN}_3\text{C}_5\text{H}_{14}^+$, $\text{TaN}_3\text{C}_5\text{H}_{15}^+$, $\text{TaN}_2\text{C}_3\text{H}_9^+$ et $\text{TaN}_2\text{C}_3\text{H}_8^+$. Des ions mineurs fragments ont aussi été observés comme N^+ , CH_3^+ , NC_2H_5^+ , NC_3H_9^+ et $\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{12}^+$. Tous ces ions ayant une intensité inférieure à 1% de celle de l'ion majeur $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$ ont été négligés par la suite.

Les potentiels d'ionisation des ions observés ont été déterminés à partir du tracé des courbes d'efficacité d'ionisation et comparés aux valeurs de la littérature [Chisholm1980, Lias1988] (Tableau 41). Pour ces mesures, l'échelle des potentiels a été calibrée sur celui de l'azote du fond résiduel spectral en début d'expérience.

Il est admis qu'un ion de masse donnée m_1 ne peut avoir pour origine qu'une molécule de masse m_2 supérieure ou égale à lui-même, soit $m_2 \geq m_1$. L'ion $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5^+$ ne peut être qu'un ion parent de la molécule PDMAT pure $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ (masse 401 amu (unité de masse atomique, 1 amu = 1 g/mol)) selon le processus d'ionisation adiabatique (processus 1), puisque c'est l'ion possédant le poids moléculaire le plus élevé. La recherche d'ions aux masses plus élevées que 401 n'a rien donné. Le processus d'ionisation adiabatique pour l'ion

$\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5^+$ est d'ailleurs confirmé par la mesure du potentiel d'ionisation de $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ à 7.6, qui est très proche de la valeur de 6.89 donnée dans la littérature [Chisholm1980] (Tableau 41). L'étude spectrométrique par photoélectrons UV mené par Chisholm et al, précise que les potentiels d'ionisation des 5 atomes d'azote du PDMAT sont légèrement différents puisque leurs valeurs varient dans la gamme de 6.89 à 8.35 eV. Notre mesure de potentiel d'ionisation est donc une valeur moyenne de ces potentiels, due au manque de résolution de notre faisceau d'électrons.

Tableau 41 : Identification des molécules présentes dans la phase gazeuse. Le rapport ionique relatif est défini comme le rapport entre l'intensité d'un ion détecté et celle de l'ion choisi comme référence. La référence choisie ici est l'ion présentant la plus haute intensité. [1] = [Chisholm1980] et [2] = [Lias1988].

Potentiel d'ionisation ($\pm 0.5\text{eV}$)		Masse (amu)	Ions observés	Origine moléculaire gazeuse	Rapport ionique à 29.6eV et 30 °C
Mesuré	Littérature				
7.6	6.89 [1]	401	$\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5^+$	$\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ (g)	0.045 \pm 0.015
9.5	9.7, 10.4 [1]	357	$\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$	$\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (g)	1 (ref)
8.25	–	373	$\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$	$\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (g)	0.046 \pm 0.009
10.25	–	329	$\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3^+$	$\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (g)	0.027 \pm 0.009
11.75	–	310	$\text{Ta}[\text{NCH}_2\text{CH}_3]_3^+$	$\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (g)	0.10 \pm 0.03
–	5.17 [2]	44	$\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$?	0.1 \rightarrow 0.004
–	8.23 [2]	45	$\text{HN}(\text{CH}_3)_2^+$		

L'ion majoritaire $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$ peut provenir soit d'un processus d'ionisation adiabatique, cet ion est alors dit parent, soit du processus d'ionisation dissociatif impliquant la molécule $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ (processus (3) de la Figure 83), cet ion est alors dit fragment. La différence entre les potentiels d'apparition des deux ions $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$ et $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5^+$ (4 et 5 branches organiques aminées) est égale en théorie à l'énergie de dissociation de la liaison $\text{Ta-N}(\text{CH}_3)_2$, soit (1.9 \pm 0.5) eV ou (183 \pm 48) kJ/mol, si le premier $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$ est issu de l'ionisation dissociative de la même molécule $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$. Dans la littérature, Adedeji et al ont proposé une énergie moyenne de liaison entre le Ta et son ligand aminé NMe_2 de $D(\text{Ta-NMe}_2) = (328 \pm 5)$ kJ/mol (chapitre 1). Cette grande différence montre que la majeure partie de l'ion $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$ n'est pas produit par ionisation dissociative de $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5(\text{g})$ mais par ionisation adiabatique de $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{g})$. Cette vapeur est bien un composant majeur de la phase gazeuse mais une partie minime des ions $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$ a pour origine $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$.

Trois isomères existent en particulier pour la masse 373, il s'agit de $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{Ta-O-N}(\text{CH}_3)_2^+$, $\text{HO-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3[\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)]^+$ et de $\text{OTa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$. Dans ce dernier cas, l'oxygène est lié par une liaison simple au Ta, comme cela a déjà été observé dans les

composés comme LiO ou NaO, etc... [Chase1998]. Cependant, nous n'avons jamais observé la masse 417 qui correspond au $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4\text{Ta-O-N}(\text{CH}_3)_2^+$ et qui serait probablement observé dans le cas où la masse 373 serait $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{Ta-O-N}(\text{CH}_3)_2^+$. Par contre, nous ne pouvons trancher actuellement si la masse 373 correspond à l'ion $\text{HO-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3[\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)]^+$ ou $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$. Délibérément, nous proposons d'attribuer la masse 373 à l'ion $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$. Les deux ions $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$ et $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3^+$ étant les seuls à contenir de l'oxygène doivent être considérés à part. Ces deux ions possèdent des potentiels d'apparition trop élevés pour provenir de radicaux puisque dans les tables de Lias et al les potentiels d'ionisation des radicaux se situent autour de 5 eV [Lias1988]. Ces deux ions proviennent donc de molécules. L'ion $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$, possédant la masse la plus élevée des composés oxygénés ne peut être issu que d'une ionisation adiabatique à partir de la molécule mère $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{g})$. L'ion $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3^+$ peut provenir d'une ionisation adiabatique ou d'une ionisation dissociative à partir de $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{g})$. L'ion $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3^+$ possède un potentiel d'ionisation élevé par rapport à celui de $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$, ce qui montre qu'il est produit par ionisation dissociative (Tableau 41).

L'identification de l'ion correspondant à la masse 310 nécessite d'observer attentivement les potentiels d'apparition. En effet, deux isotopes peuvent correspondre à cette masse : $\text{TaN}_3\text{C}_6\text{H}_{15}^+$ et $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NAl}^+$. Cependant, la concentration d'aluminium n'excède pas 0.52 ppm dans l'échantillon de PDMAT analysé selon l'analyse de pureté (Tableau 40). De plus l'ion $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NAl}^+$ proviendrait d'une double ionisation dans le meilleur des cas puisque les molécules d'origine possibles sont $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4\text{NAl}$ ou $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{NAl}$ par analogie avec la présence de la molécule $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$. Au contraire, l'ionisation pour former $\text{Ta}[\text{NC}_2\text{H}_5]_3^+$ à partir de $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ nécessite la rupture de 4 liaisons. L'énergie emmagasinée par la molécule pendant la première étape du processus d'ionisation (molécule excitée ou ion excité) doit donc être assez élevée pour permettre la rupture simultanée de plusieurs liaisons de la molécule menant à ces différents ions. Ainsi, la différence conséquente dans les valeurs des potentiels d'apparition obtenues entre la masse 310 et $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ de 2.25 eV suggère qu'un nombre important de liaisons ont été rompues lors de l'ionisation. En conséquence, pour ces deux raisons nous avons attribué la masse 310 à l'ion $\text{Ta}[\text{NC}_2\text{H}_5]_3^+$.

Evolution des rapports d'intensités ioniques

L'évolution de la pression ($I \cdot T \sim p$) des ions observés en fonction de l'inverse de la température est présentée pour les deux expériences quantitatives nommées « Pdmat04s » et « Pdmat05s » sur les Figure 84 et Figure 85.

Considérons pour l'instant uniquement l'expérience « Pdmat05s » (Figure 85). On observe que les évolutions des pressions sont parallèles entre elles sauf pour l'ion $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5^+$. En première conclusion, on pourrait en déduire que tous les ions, sauf $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5^+$, proviennent de la molécule $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$, car c'est la molécule possédant la masse la plus élevée après $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$. Bien que le rapport entre les pressions partielles des ions $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$ et $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$ reste quasiment constant en fonction de la température, ces deux ions proviennent dans notre cas de deux molécules différentes. Il est en effet invraisemblable que la molécule $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ puisse être à l'origine de la valeur d'intensité si élevée de l'ion majoritaire $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ puisque l'oxygène est une impureté de l'échantillon de PDMAT. En règle générale, il est vrai que deux ou plusieurs ions, pour lesquels le rapport ionique (\sim de pressions partielles) évolue différemment avec la température, ne proviennent pas de la même molécule d'origine.

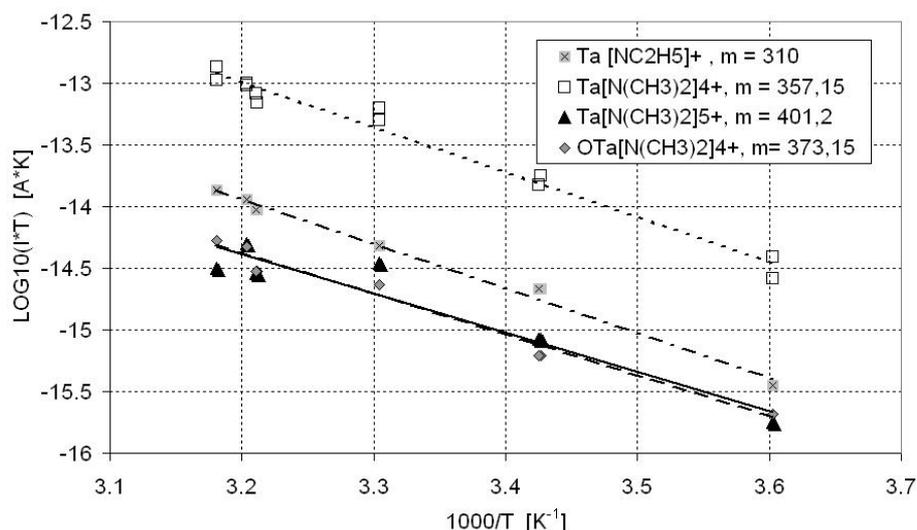


Figure 84 : Evolution des logarithmes des produits $I \cdot T$ (intensité de l'ion observé * température de la cellule d'effusion) proportionnels à la pression en fonction de l'inverse de la température pour l'expérience "Pdmat04s".

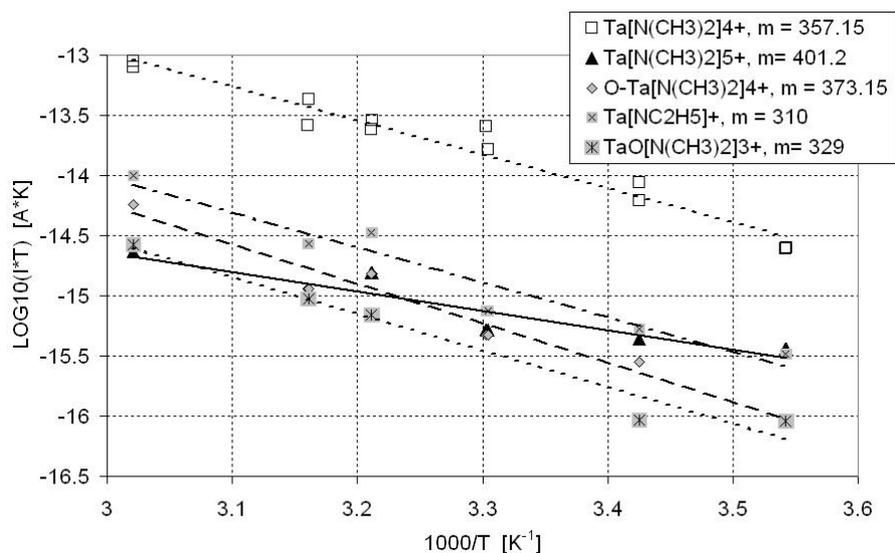


Figure 85 : Evolution des logarithmes des produits $I \cdot T$ (intensité de l'ion observé * température de la cellule d'effusion) proportionnels à la pression en fonction de l'inverse de la température pour l'expérience "Pdmato5s".

L'importance relative des canaux d'ionisation pour une même molécule peut varier avec la température [Drowart2005]. Inversement, deux molécules différentes peuvent avoir des chemins d'ionisation qui évoluent de manière similaire avec la température. C'est exactement ce que l'on observe dans le cas de la vaporisation du PDMAT. De plus, la différence des potentiels d'ionisation entre les deux molécules (Tableau 41) correspond à -120 kJ. Cette énergie est bien inférieure aux 419 kJ (Tableau 39) nécessaire à la rupture de la liaison Ta-O. Par conséquent, les ions $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$ et $\text{OTa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3^+$ proviennent de la molécule $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ et les ions $\text{Ta}[\text{NC}_2\text{H}_5]_3^+$ et $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4^+$ de $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$. La présence d'une molécule possédant un atome d'oxygène ayant une pression partielle relativement élevée est assez surprenante. Cette présence peut avoir deux origines :

- soit elle provient directement de l'échantillon, donc du processus de synthèse
- soit de la manipulation dans la boîte à gants.

Comme la volatilité de $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ reste constante à travers les différentes expériences, on peut en déduire que l'oxygène est une impureté volumique de la phase PDMAT solide et non une impureté due à une simple oxydation de surface du produit qui se passerait lors du remplissage de la cellule d'évaporation dans la boîte à gants. Il a d'ailleurs été reporté que l'oxygène était une impureté de la phase solide du PDMAT, incorporé lors de sa synthèse [Bradley1959]. Finalement dans l'expérience « PDMAT05s », la phase gazeuse de PDMAT est composée de trois molécules majeures $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$, $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$, et $\text{O-Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$.

Détermination des pressions de vapeur et vaporisation quantitative

Avant chaque expérience quantitative, la cellule d'effusion est pesée. L'orifice d'effusion de la cellule est ensuite ouvert pendant toute la durée de l'expérience spectrométrique qui comprend divers paliers de température (environ 5) pendant lesquels les intensités relatives des ions de chaque espèce gazeuse majeure sont enregistrées. Il est à noter que pour des raisons de stabilité des mesures de pressions, la cellule n'a pas été fermée entre les interpaliers de température. Après l'expérience le réacteur est démonté et la cellule est pesée à nouveau afin de déterminer la perte de masse Δm de l'expérience. Ceci permet de calibrer le spectromètre et de déterminer les pressions de vapeur partielles de chaque espèce par la formule $p_j \cdot S_j = I_j \cdot T_i$ après calcul de la sensibilité de chaque espèce j par la formule suivante (i représente un palier de température):

$$S_1 = \frac{sC\sqrt{M_1}}{\Delta m\sqrt{2\pi R}} \sum_{j=1}^p \left(\sum_{i=1}^n \frac{S_1}{S_j} \sqrt{\frac{M_j}{M_1}} (I_j \sqrt{T})_i \delta t_i \right)$$

où s est la surface et C le coefficient de Clausing de l'orifice d'effusion, M la masse molaire de l'espèce considéré, R la constante des gaz parfaits, I la somme des intensités des ions correspondant à l'espèce considéré, la température du palier considéré, $S_1/S_j = (\sigma_1 \cdot f_1)/(\sigma_j \cdot f_j)$ avec σ la section efficace totale d'ionisation de l'ion mesuré et f son abondance isotopique (chapitre 3).

Deux expériences quantitatives ont été réalisées pour déterminer les pressions de vapeur saturante du PDMAT. Les valeurs de pressions de vapeur obtenues sont reportées dans le Tableau 42.

Tableau 42: Pressions partielles de vapeurs saturantes des 3 espèces majeures gazeuses du PDMAT en fonction de la température.

Expérience	T [°C]	P(Ta[N(CH ₃) ₂] ₅) [Pa]	P(Ta[N(CH ₃) ₂] ₄) [Pa]	P(O-Ta[N(CH ₃) ₂] ₄) [Pa]
Pdmat04s	29.5	4.35*10 ⁻²	8.74*10 ⁻¹	3.23*10 ⁻²
Pdmat04s	39	6.27*10 ⁻²	2.36	6.64*10 ⁻²
Pdmat04s	41.2	3.90*10 ⁻²	1.92	7.38*10 ⁻²
Pdmat04s	38.2	3.59*10 ⁻²	1.21	4.16*10 ⁻²
Pdmat04s	18.7	1.04*10 ⁻²	2.63*10 ⁻¹	8.68*10 ⁻³
Pdmat04s	4.4	2.21*10 ⁻³	6.12*10 ⁻²	2.88*10 ⁻³
Pdmat05s	29.6	1.11*10 ⁻²	5.4*10 ⁻¹	1.13*10 ⁻²
Pdmat05s	43.2	2.08*10 ⁻²	9.2*10 ⁻¹	4.96*10 ⁻²
Pdmat05s	57.9	5.02*10 ⁻²	2.32	2.00*10 ⁻¹
Pdmat05s	38.2	3.36*10 ⁻²	7.39*10 ⁻¹	5.32*10 ⁻²
Pdmat05s	18.8	9.42*10 ⁻³	1.96*10 ⁻¹	8.96*10 ⁻³
Pdmat05s	9.1	7.77*10 ⁻³	7.06*10 ⁻²	4.30*10 ⁻³

Comparons maintenant les deux expériences « Pdmat04s » et « Pdmat05s » (Figure 86). Dans les deux expériences, les rapports entre les pressions partielles de chaque molécule ramenée à celle de la molécule prépondérante $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ n'évolue pas. Cependant, on remarque en comparant les deux expériences spectrométriques que les pentes des pressions de vapeur des molécules $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ et $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ diminuent avec le temps. Ceci indique que l'échantillon de PDMAT utilisé a une composition qui reste relativement proche de celle de l'azéotrope au cours des expériences spectrométriques successives.

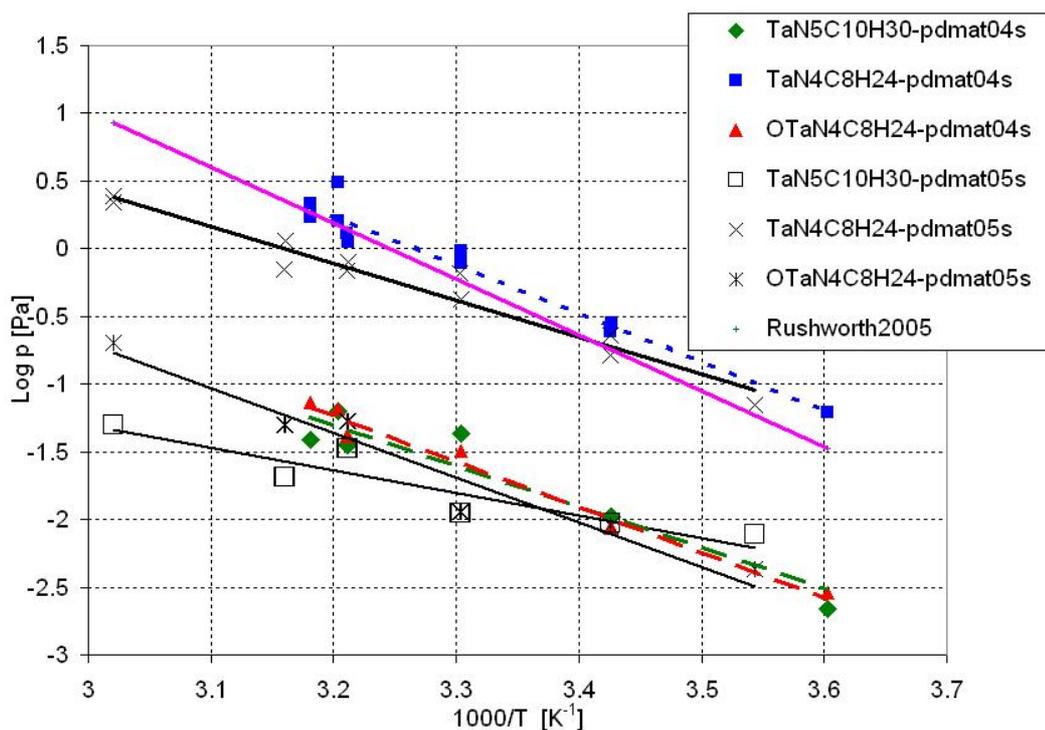


Figure 86 : Evolution des pressions partielles de chaque molécule gazeuse constituant la phase vapeur du précurseur PDMAT lors de sa vaporisation lors de deux expériences spectrométriques successives, nommées respectivement "Pdmat04s" et "Pdmat05s".

8.4 Décomposition thermique du PDMAT

Nous avons étudié la décomposition thermique du PDMAT avec les cellules en tandem décrites au chapitre 3, §1.10. Nous avons utilisé un échantillon fourni par SAFC Hitech de pureté 98% grade électronique (Tableau 44).

8.4.1 Influence du phénomène de craquage sur l'identification des molécules de la phase gazeuse à partir des ions détectés

Nous avons observé une quantité impressionnante d'ions lors de l'étude du craquage thermique de la molécule PDMAT par spectrométrie de masse en fonction de la température

du craqueur. L'identification des molécules d'origine des ions est beaucoup plus complexe dans le cas des expériences de craquage thermique que lors des mesures de pressions de vapeur saturantes. En effet, le phénomène de craquage thermique entraîne l'apparition de nouvelles molécules lorsque la température augmente, qui produisent de nouveaux ions qu'il faut distinguer des ions produits par ionisation des vapeurs précédentes. Un même ion peut toutefois avoir des origines moléculaires différentes en fonction de la température.

Les réactions de décomposition sont complexes, et se produisent généralement en même temps (i.e. en parallèle). En pratique on peut écrire autant de réactions que l'on observe de produits à condition que ces derniers soient clairement identifiés. Chacune de ces réactions peut être étudiée par spectrométrie de masse si chacune des masses (ions correspondants) est mesurée. Il n'y a qu'une masse de différence entre les ions parents du Ta formés dans les réactions (7) et (8) et pour notre spectromètre de masse cela n'est pas source de difficultés car les pics sont totalement séparés (contrairement aux quadripôles qui ne mesurent que la somme d'au moins deux pics dans ces gammes de masse). Dans notre cas la capacité de mesure dépend en fait du recouvrement isotopique des ions qui peut nécessiter l'enregistrement simultané de plusieurs pics et leur déconvolution mais est seulement limitée par la présence d'isomères non détectables.

8.4.2 Analyse de la composition de la phase vapeur du PDMAT lors du craquage thermique

Ions observés et exemple de l'identification de l'origine moléculaire de l'ion $\bullet\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$

Le PDMAT donne un certain nombre de produits (molécules) de décomposition que nous avons identifiés. Le Tableau 43 récapitule tous les ions observés, leur domaine d'existence en température et leur molécule d'origine dans le domaine de température correspondant. Parmi ces produits le « radical » aminé $\bullet\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$ est observé mais aussi la molécule saturée amine $\text{HN}(\text{CH}_3)_2^+$. Les molécules d'origine de ces ions, ainsi que le type d'ions à savoir s'ils sont des ions fragments ou parents issues de processus d'ionisation dissociatives ou adiabatique respectivement sont indiquées. Le phénomène de craquage thermique peut entraîner le changement du type de l'ion : un ion fragment peut devenir un ion parent à une température plus élevée. Dans ce dernier cas c'est un ion parent d'origine thermique.

Tableau 43 : Ions observés lors de l'étude par spectrométrie de masse du craquage thermique du PDMAT. Les molécules d'origine de ces ions, ainsi que le type d'ions à savoir

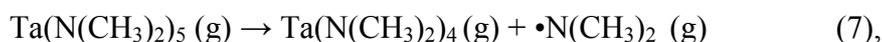
s'ils sont des ions fragments, noté F ou parents, noté P issues de processus d'ionisation dissociatives ou adiabatique respectivement. Les parenthèses () indiquent une valeur estimée.

Ions		Molécules d'origine			Gamme de T [°C]	Potentiel d'ionisation [eV]	
M [amu]	Formule brute	Masse [g/mol]	Formule brute	Type		[Lias 1998]	mesuré
401	TaN ₅ C ₁₀ H ₃₀ ⁺	401	TaN ₅ C ₁₀ H ₃₀	P	60-356	-	8
373	TaON ₄ C ₈ H ₂₄ ⁺	373	TaON ₄ C ₈ H ₂₄	P	60-236	-	8
371	TaN ₅ C ₈ H ₂₄ ⁺	371	TaN ₅ C ₈ H ₂₄	P	60-300	-	8
357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	P	60-450	-	8.5
342	TaN ₄ C ₇ H ₂₁ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-176	-	11
		342	TaN ₄ C ₇ H ₂₁	P (origine thermique)	176-356	-	9
341	TaN ₄ C ₇ H ₂₀ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-176	-	-
		342	TaN ₄ C ₇ H ₂₀	P (origine thermique)	176-356	-	-
329	OTaN ₃ C ₆ H ₁₈ ⁺	373	TaON ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-125	-	-
		329	OTaN ₃ C ₆ H ₁₈	P (origine thermique)	125-256	-	-
328	OTaN ₃ C ₆ H ₁₇ ⁺	373	TaON ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-125	-	-
		328	OTaN ₃ C ₆ H ₁₇	P (origine thermique)	125-300	-	10
327	OTaN ₃ C ₆ H ₁₆ ⁺	373	TaON ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-125	-	-
		328	OTaN ₃ C ₆ H ₁₇	F	125-225	-	-
		327	OTaN ₃ C ₆ H ₁₆	P (origine thermique)	225-350	-	9
314	TaN ₃ C ₆ H ₁₉ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-403	-	12.5
313	TaN ₃ C ₆ H ₁₈ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-176	-	-
		313	TaN ₃ C ₆ H ₁₉	P (origine thermique)	176-403	-	8.5
312	TaN ₃ C ₆ H ₁₇ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-403	-	13
310	TaN ₃ C ₆ H ₁₅ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-403	-	15
308	TaN ₃ C ₆ H ₁₃ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-403	-	15
306	TaN ₃ C ₆ H ₁₁ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-403	-	16.5
299	TaN ₃ C ₅ H ₁₆ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-357	-	11.5
298	TaN ₃ C ₅ H ₁₅ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-176	-	11.5
		313	TaN ₃ C ₆ H ₁₉	F	176-403	-	10
297	TaN ₃ C ₅ H ₁₄ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-357	-	-
296	TaN ₃ C ₅ H ₁₃ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-206	-	-
		313	TaN ₃ C ₆ H ₁₉	F	206-403	-	-
294	TaN ₃ C ₅ H ₁₁ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-206	-	-
		313	TaN ₃ C ₆ H ₁₉	F	206-403	-	14.5
283	TaN ₃ C ₄ H ₁₂ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-356	-	-
282	TaN ₃ C ₄ H ₁₁ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-356	-	-
281	TaN ₃ C ₄ H ₁₀ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-176	-	17.5
		281	TaN ₃ C ₄ H ₁₀	P (origine thermique)	176-403	-	13.5
280	TaN ₃ C ₄ H ₉ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-356	-	-
278	TaN ₃ C ₄ H ₇ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-356	-	14.5
274	TaN ₂ C ₄ H ₁₇ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-356	-	14
271	TaN ₂ C ₄ H ₁₄ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-176	-	-
		271	TaN ₂ C ₄ H ₁₄	P (origine thermique)	176-356	-	11
270	TaN ₂ C ₄ H ₁₃ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-356	-	13
269	TaN ₂ C ₄ H ₁₂ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-356	-	-
268	TaN ₂ C ₄ H ₁₁ ⁺	357	TaN ₄ C ₈ H ₂₄	F	60-356	-	-

45	NC ₂ H ₇ ⁺	45	NC ₂ H ₇	P	60-450	8.2	9.5
44	NC ₂ H ₆ ⁺	45	NC ₂ H ₇	F	60-450	(5.2)	11.5
43	NC ₂ H ₅ ⁺	45	NC ₂ H ₇	F	60-450	(9.4)	11.5
42	NC ₂ H ₄ ⁺	45	NC ₂ H ₇	F	60-300	-	12
41	NC ₂ H ₃ ⁺	45	NC ₂ H ₇	F	250-300	-	13
30	C ₂ H ₆ ⁺	30	C ₂ H ₆	P	250-450	11.52	13
28	C ₂ H ₄ ⁺	28	C ₂ H ₄	P	200-450	10.5	12
27	HCN ⁺	27	HCN	P	220-450	13.6	15
18	H ₂ O ⁺	18	H ₂ O	P	150-450	12.6	14
17	NH ₃ ⁺	17	NH ₃	P	250-450	10.16	10.5
16	CH ₄ ⁺	16	CH ₄	P	220-450	12.51	13
15	CH ₃ ⁺	15	CH ₃	P	250-450	9.84	13

En l'absence d'apport d'hydrogène supplémentaire on peut supposer par exemple que les deux réactions de craquage suivantes se réalisent :

- soit la rupture simple d'une liaison Ta-[N(CH₃)₂],



- soit la rupture de la liaison Ta-[N(CH₃)₂] accompagnée de la rupture supplémentaire de H-CH₂ pour former l'amine HN(CH₃)₂ :



Par exemple, l'hydrogène qui va produire l'amine saturée pourrait provenir d'une autre molécule car l'ion Ta(N(CH₃)₂)₃NC₂H₅⁺ n'a pas été identifié. Etant donné que le rapport de l'intensité de l'ion aminé •N(CH₃)₂⁺ sur celui de l'amine HN(CH₃)₂⁺ est pratiquement constant, ces deux réactions si elles se produisent, possèdent un rendement proche. Cependant d'après le Tableau 43, comme aucun ion déficitaire en hydrogène possédant 4 ou 5 branches aminé (N(CH₃)₂) n'a été détecté, la réaction (8) ne peut avoir lieu dans le craqueur. La présence de la molécule HN(CH₃)₂ serait plutôt due à la réaction suivante dans le craqueur :



Le potentiel d'ionisation mesuré de l'ion •N(CH₃)₂⁺ est bien supérieur à celui donné dans le cas d'une ionisation adiabatique [Lias1988] (Tableau 43). Cet ion est donc un ion fragment produit par ionisation dissociative de HN(CH₃)₂(g) dans la source d'ions. Au contraire, l'ion HN(CH₃)₂⁺ possède un potentiel d'ionisation relativement proche de celui donné dans le cas d'une ionisation adiabatique [Lias1988] (Tableau 43). L'ion HN(CH₃)₂⁺ est donc un ion parent et a pour molécule d'origine HN(CH₃)₂(g). Finalement, comme le rapport de l'intensité des ions N(CH₃)₂⁺ et HN(CH₃)₂⁺ est constant avec la température, et que la réaction (8) est inexistante, la molécule d'origine de ces deux ions est la même à savoir la

molécule $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$. La pression mesurée de $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ est bien exactement celle qu'on trouverait pour la molécule $\bullet\text{N}(\text{CH}_3)_2$ si elle ne réagissait pas immédiatement selon la réaction (9) après être produite par la réaction (7).

Calibration du spectromètre de masse et détermination des pressions des molécules présentes lors du craquage thermique de PDMAT de 50 à 450°C

Les dépôts formés à l'intérieur du craqueur au cours des expériences contiennent du carbone, du tantale, de l'azote et de l'oxygène d'après l'analyse EDX (Figure 87).

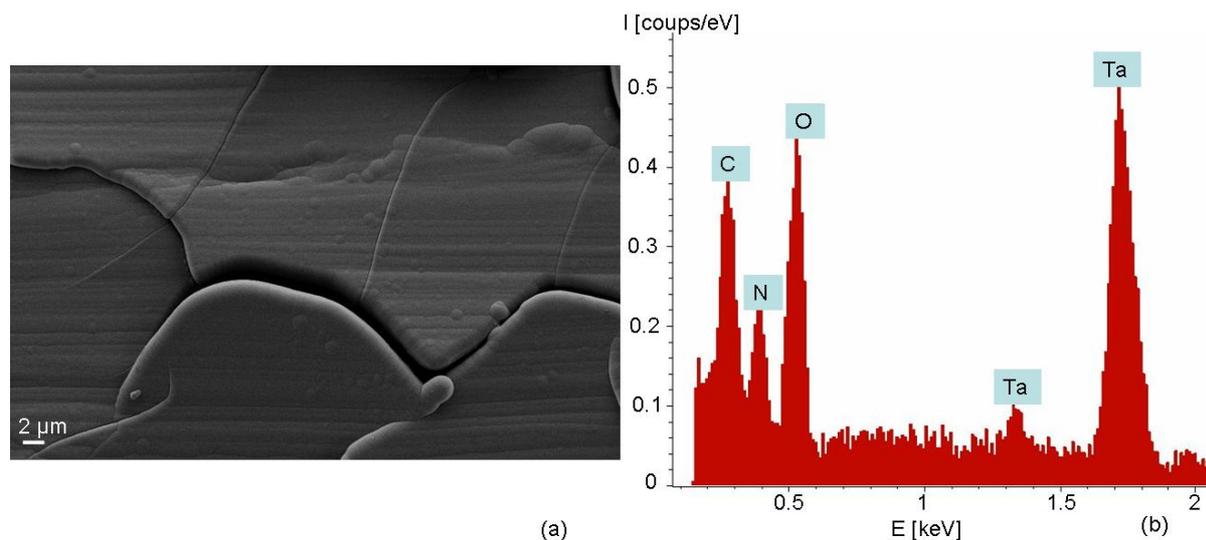


Figure 87 : Image MEB (a) et analyse EDX (b) du dépôt observé sur une chicane à l'intérieur du craqueur après les expériences spectrométriques sur le craquage thermique du PDMAT.

La formation de dépôts dans le craqueur a également comme conséquence d'empêcher la calibration classique du spectromètre de masse par perte de masse. Afin de réaliser des mesures quantitatives de pression, nous avons calibré le spectromètre en utilisant le modèle 2 explicité dans le chapitre 3, qui permet de calculer la pression dans le craqueur d'une espèce connaissant la température régnant dans le craqueur et la pression et la température de la cellule d'évaporation. Ce calcul n'est valable que dans le cas où aucune réaction de craquage thermique n'a lieu.

Nous avons observé les mêmes espèces présentes à 70°C au début des expériences de craquage qu'à 40°C lors des expériences de mesure de pressions de vapeur saturante avec à peu près le même rapport des espèces entre elles : la molécule $\text{TaN}_4\text{C}_8\text{H}_{24}$ est toujours largement majoritaire. Il apparaît pourtant que la molécule $\text{OTa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ est en moins grande quantité que $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ à 70°C alors que les proportions de ces deux molécules à 40 °C étaient sensiblement identiques (Figure 85 et Figure 88). Cet écart peut s'expliquer par la différence des deux échantillons utilisés dans les deux types d'expérience, craquage et

mesure de pressions de vapeur (Tableau 44). En effet, L'échantillon de PDMAT fourni par SAFC Hitech utilisé dans les expériences spectrométriques sur le craquage thermique est de grade électronique. Cet échantillon a subi un traitement supplémentaire de purification comparé à l'échantillon fourni par Air Products par évaporation sous vide afin d'abaisser la quantité d'oxygène présente dans l'échantillon. En conséquence, nous avons considéré que la légère différence des proportions observées des espèces présentes à 70 et à 40 °C était due à la différence des échantillons utilisés et qu'aucune réaction significative de craquage n'avait lieu entre 40 et 72 °C.

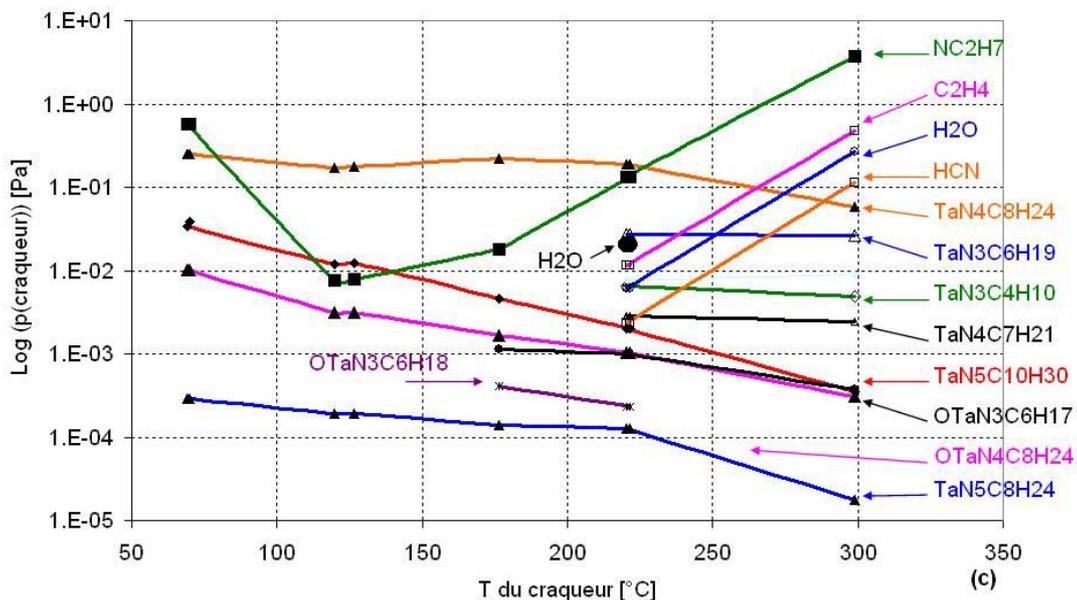
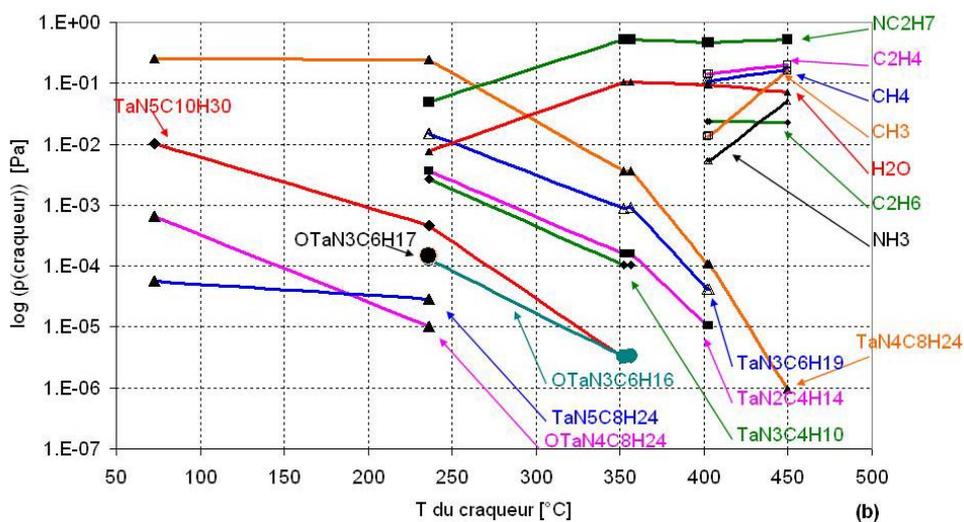
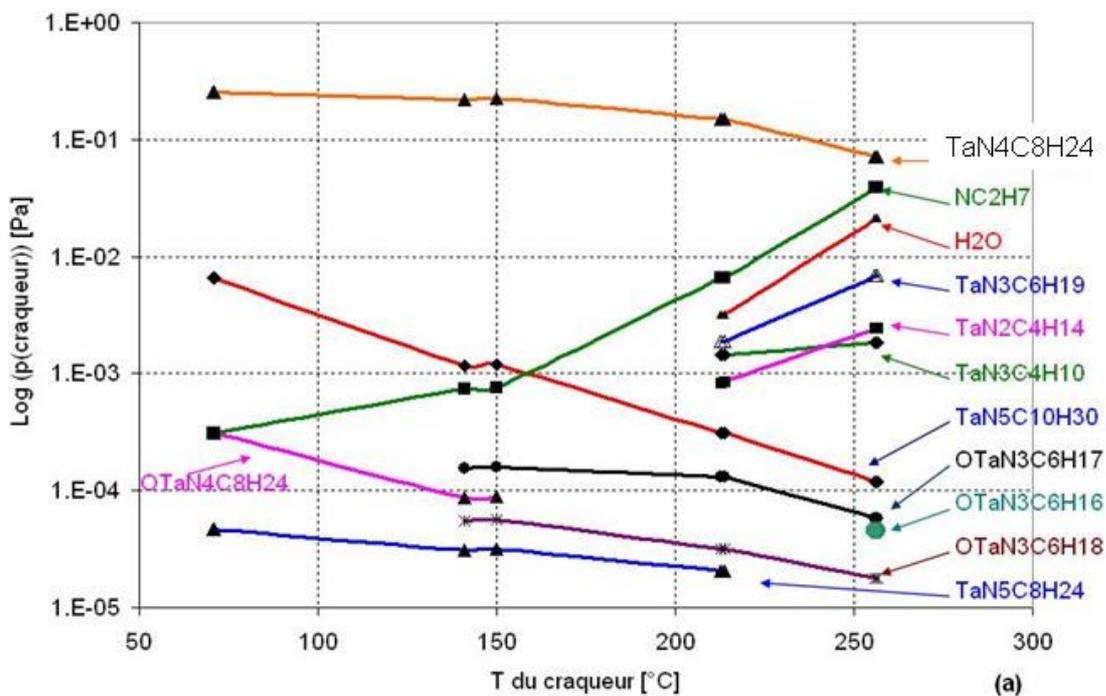
Tableau 44 : Analyse chimique de pureté de l'échantillon fourni par Air Products (pureté : 98%) utilisé dans les expériences de mesures de pressions de vapeur et de celui fourni par SAFC Hitech (Ex-Epichem) (pureté : 98% en grade électronique) utilisé dans les expériences spectrométriques sur le craquage thermique. NC=Non communiqué.

En ppm par poids	Cl	Al	Li	Na	Sn	Ca	Cr	Cu
Air Products	1	0.52	0.23	1.03	0.3	<0.2	<0.2	<0.2
SAFC Hitech	<5.0	0.8	0.3	NC	NC	<0.1	NC	NC
En ppm par poids	Fe	Pb	Mg	Ni	K	Ag	Zn	O
Air Products	<2	<0.1	<0.2	<0.3	<0.6	<0.1	<0.2	NC
SAFC Hitech	<0.1	NC	NC	NC	NC	NC	<0.1	1.4

La pression de l'espèce majoritaire, soit $TaN_4C_8H_{24}$ est déterminée à l'aide du modèle 2, ce qui nous permet de calculer la sensibilité S relative à cette espèce par la formule spectrométrique : $pS=IT$. Nous considérons aussi que les sensibilités de chaque ion sont constantes durant une expérience donnée. Le rapport des sensibilités des ions S_i autres que $TaN_4C_8H_{24}$ sur la sensibilité de $TaN_4C_8H_{24}$ est donné par $S_i/S(TaN_4C_8H_{24}) = (\sigma_i * f_i) / (\sigma(TaN_4C_8H_{24}) * f(TaN_4C_8H_{24}))$ avec σ_i la section efficace totale de l'ion i de la molécule parente et f_i son abondance isotopique. Ainsi toutes les pressions des molécules identifiées peuvent être calculées pour chaque expérience. Il faut noter que les intensités ioniques totales pour chaque molécules sont calculées à partir de l'ensemble des ions produits (ions parents et ions fragments issues par ionisation).

Les différentes zones de craquage thermiques du PDMAT

L'évolution des pressions partielles en fonction de la température est donnée pour chaque expérience dans la Figure 88.



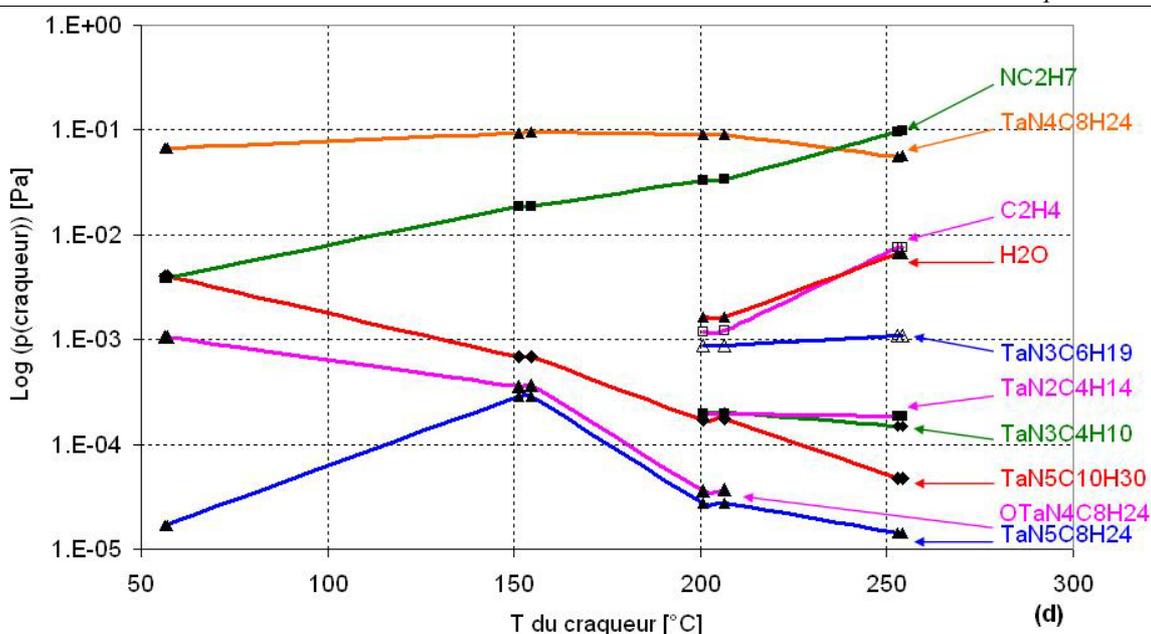


Figure 88 : Evolution des pressions partielles de chaque espèce dans le craqueur lors du craquage thermique du PDMAT dans l'étude par spectrométrie de masse lors de quatre expériences spectrométriques successives ((a), (b), (c) et (d)) utilisant le même échantillon. Dans les expériences (a), (b) et (c) la cellule d'évaporation est maintenue à 40°C. Dans l'expérience (d), la cellule d'évaporation est à 20 °C.

Toutes les courbes de pression sont soit pour certaines constantes avec la température dans une certaine gamme, et pour la majorité d'entre elles décroissantes ou croissantes en fonction de la température. Nous avons vu au chapitre 2 que l'augmentation de la température du craqueur, pour une même pression d'évaporation entraînait une légère augmentation de la pression dans le craqueur dans le cas où aucune réaction de craquage thermique ne se produit (cas du mercure). Par comparaison, dans nos expériences sur le PDMAT, nous assistons donc dès 50-70 °C à des phénomènes de craquage thermique.

Sur ces courbes, quatre zones se distinguent nettement (Figure 88):

- La zone 1 entre 50 et 140 °C où les espèces présentes initialement à température ambiante se décomposent assez rapidement, notamment pour les espèces $\text{OTa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ et $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$. La pression de la molécule $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ reste constante.
- La zone 2 entre 140 et 210°C correspond à l'apparition de nouvelles espèces comme $\text{OTa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ créées par craquage thermique de $\text{OTa}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$. La molécule $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ commence à se décomposer légèrement.

- La zone 3 entre 210 et 400°C correspond à la formation de nombreuses nouvelles espèces qui se décomposent aussi pour donner des espèces encore plus petites comme H₂O ou CH₃. A 400 °C, toutes les espèces de masse importante à base de Ta, c'est-à-dire supérieure à m=45 ont quasiment totalement disparu.
- La zone 4 entre 400 et 450 °C : seules sont présentes les molécules de masses faibles, résultant du craquage thermique de l'amine m=45.

Il est à noter que l'eau a toujours été présente à partir de 220 °C, et que sa pression augmente vers 350 °C pour se stabiliser. Ceci ne peut pas s'expliquer que par la seule présence des espèces contenant de l'oxygène à des températures inférieures à 350 °C car même en cumulant leurs pressions, on obtient une pression inférieure à celle de l'eau mesurée à 350°C. De plus, on note la quasi disparition des espèces m=328 et 329 au profit de l'espèce m=327 possédant 1 à 2 atomes d'hydrogène de moins après 250 °C. On peut donc supposer aux vues de ces observations que les produits gazeux de décomposition réagissent avec le dépôt formé dans le craqueur qui contient de l'oxygène et lui cède 2 atomes d'hydrogène pour former la molécule d'eau.

8.5 Thermodynamique du comportement du PDMAT

L'observation d'espèces gazeuses en équilibre avec une phase condensée, ou d'espèces gazeuses en équilibre entre elles conduit à déterminer des constantes d'équilibre et par voie de conséquence les enthalpies de formation de certaines espèces inconnues en les rapportant aux espèces connues. Il faut pour cela connaître à priori un minimum d'entre elles.

8.5.1 Détermination de l'enthalpie de sublimation du PDMAT

Nous avons montré que la phase gazeuse était composée de 3 espèces moléculaires : Ta[N(CH₃)₂]₅, Ta[N(CH₃)₂]₄ et OTa[N(CH₃)₂]₄. La molécule PDMAT possède donc deux degrés d'oxydation pour le tantale dans sa phase gazeuse. Ceci a déjà été observé dans la chimie inorganique du tantale, et également pour les composés halogénés [Chase1998]. Afin de comparer nos déterminations aux valeurs de l'enthalpie de sublimation à 298 K données dans la littérature, de respectivement 89 ± 4.5 et 78.9 kJ/mol [Adedeji1979, Rushworth2005], nous avons calculé une enthalpie moyenne de 97.5 ± 27 kJ/mol à 31 °C à partir de la pression

totale. Ce résultat est dans la gamme des résultats de la littérature. En utilisant la 2nde loi de la thermodynamique, les enthalpies partielles de sublimation pour les deux espèces Ta[N(CH₃)₂]₄ et Ta[N(CH₃)₂]₅ sont de 63 ± 8 et 45 ± 10 kJ/mol, respectivement (Tableau 45). La différence entre nos valeurs et celles de la littérature peut provenir par exemple de la présence d'impuretés comme l'oxygène dans la phase gazeuse.

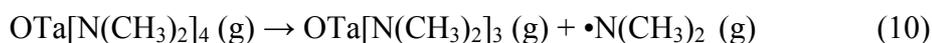
Tableau 45 : Enthalpies de sublimation totale et partielles du PDMAT évaluées par différentes méthodes. ^a : écart type, ^b : SM = nos résultats obtenus par spectrométrie de masse.

Expérience/ références	Méthode	Domaine de température [°C]	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ total [kJ/mol] à (T_{moyen})	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ [kJ/mol] Ta[N(CH ₃) ₂] ₅ (g)	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ [kJ/mol] Ta[N(CH ₃) ₂] ₄ (g)
2	SM ^b	14 → 43	–	43 ± 12	67.3 ± 9.6 (33°C)
3	SM	-15 → 30	–	44 ± 7	59.9 ± 5.7 (10°C)
4	SM	4.4 → 41	106 ± 27 ^a	61 ± 7	69.7 ± 3.3 (28°C)
5	SM	9.1 → 58	89 ± 15	31 ± 4	54 ± 4 (32°C)
Moyenne	SM	–	97.5 ± 27	45 ± 10	63 ± 8 (25°C)
Rushworth05	Manomètre	30 → 55	78.9 (39°C)	–	–
Adedeji79	Calorimétrie	–	89 ± 4.5 (25°C)	–	–

On ne peut pas actuellement utiliser la troisième loi pour déterminer l'enthalpie de sublimation du seul PDMAT ou des autres espèces à partir de nos résultats spectrométriques car cela nécessite non seulement la connaissance de la fonction énergie libre des trois espèces majeures mais aussi celle de la phase condensée ainsi que son enthalpie de formation. On ne sait pas si la phase condensée de PDMAT consiste en 3 composés séparés ou en mélange. En effet, les seuls résultats disponibles dans la littérature connus pour la phase condensée du PDMAT par mesure calorimétrique [Adedeji1979] ne mentionnent pas quel grade (pureté) de PDMAT a été utilisé. Il peut s'agir effectivement d'un mélange de Ta[N(CH₃)₂]₅ et Ta[N(CH₃)₂]₄ avec un peu de O-Ta[N(CH₃)₂]₄. Ces résultats ne sont donc pas exploitables actuellement.

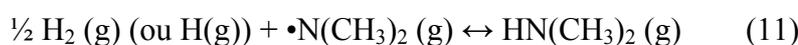
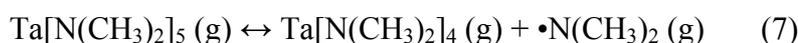
8.5.2 Thermodynamique du craquage du PDMAT

En plus de la réaction (7) de décomposition, une seconde réaction peut être extrapolée des courbes issues de la Figure 88. En effet, on remarque que la molécule OTa[N(CH₃)₂]₄ se décompose au profit de la molécule OTa[N(CH₃)₂]₃ dans la zone 2 et 3 selon la réaction :



Il est raisonnable de penser que la molécule OTa[N(CH₃)₂]₄ (g) se décompose préférentiellement par rupture de la liaison Ta-N plutôt que celle de la liaison Ta-O, puisque l'énergie de la liaison Ta-N est plus faible que celle de Ta-O (Tableau 39).

Le craquage du PDMAT à partir des trois molécules principales introduites par l'évaporateur – vapeurs saturantes – produit un grand nombre de molécules et donc de réactions. Les molécules connues du point de vue de la thermodynamique sont le radical $N(CH_3)_2$ ou ion $N(CH_3)_2^+$, l'amine $HN(CH_3)_2$ [NIST2008] et le $Ta[N(CH_3)_2]_5$ calculé dans ce travail par calculs ab-initio. Pour ce qui concerne les hautes températures (≥ 250 °C), nous avons aussi observé les espèces CH_3 (g) et H_2O (g). Les réactions (7) et (10) citées ci-dessus lors de l'analyse de la phase vapeur ne sont malheureusement pas exploitables sur la base des résultats spectrométriques car l'ion aminé $N(CH_3)_2$ parent n'est pas mesuré car masqué par le fragment venant de l'amine $HN(CH_3)_2$. La constante d'équilibre reliant les deux principales molécules du PDMAT, à savoir $Ta[N(CH_3)_2]_5(g)$ et $Ta[N(CH_3)_2]_4(g)$ seraient :



Soit la réaction totale :



L'étude expérimentale de cette réaction nécessite de connaître ou de mesurer la pression de H_2 (g). Nous avons vu que ce dernier pouvait provenir par exemple soit des équilibres avec les dépôts dans le craqueur soit d'autres molécules qui peuvent perdre un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Dans ce dernier cas, une nouvelle molécule inconnue intervient. Le seul moyen expérimental qui pourrait être mis en œuvre est l'introduction délibérée de H_2 (ou NH_3 éventuellement) dans le craqueur ou l'évaporateur avec un excès tel que ce dernier soit clairement mesurable afin de déterminer la constante d'équilibre de la réaction (12) :

$$K_p(T) = \frac{p(HN(CH_3)_2) \cdot p(Ta[N(CH_3)_2]_4)}{p(H_2) \cdot p(Ta[N(CH_3)_2]_5)}$$

Un moyen indirect et immédiat en ce qui concerne les mesures présentes est de considérer que le radical aminé est totalement consommé en amine avec une quantité d'hydrogène juste suffisante. Dans ce cas, la mesure de la pression de l'amine est celle « hypothétique » du radical aminé et la présence d'hydrogène en quantité réduite (potentiel faible) ne déplacerait pas significativement la réaction (12) vers la droite, c'est-à-dire ne produit pas du $Ta[N(CH_3)_2]_4$ en excès. La constante d'équilibre de la réaction (7) s'écrit alors :

$$K_p(T) = \frac{p(N(CH_3)_2) \cdot p(Ta[N(CH_3)_2]_4)}{p(Ta[N(CH_3)_2]_5)} \text{ avec } p(N(CH_3)_2) = p(HN(CH_3)_2) \text{ mesurée.}$$

Cette réaction est exploitée avec la fonction énergie libre du radical aminé. La fonction énergie libre est calculée à partir des paramètres moléculaires de l'amine [NIST2008] en supprimant les trois fréquences de vibration associées à la liaison H-N à savoir 3335 cm^{-1} de dégénérescence 1 et 1496 cm^{-1} de dégénérescence 2. Les paramètres moléculaires sont présentés dans le Tableau 46 et les fonctions thermodynamiques calculées sont récapitulées dans le Tableau 47.

Tableau 46 : Caractéristiques pour le calcul des fonctions d'énergie de $N(\text{CH}_3)_2$.

Nom	Masse molaire (g/mol)	$I_A * I_B * I_C$ ($\text{g}^3 \cdot \text{cm}^6$)	Groupe et nombre de symétrie σ	Niveau électronique ϵ	Poids statistique g
$N(\text{CH}_3)_2$	44.07682	1.8707×10^{-115}	$C_s, \sigma = 2$	0 (fondamental)	1

Tableau 47 : Fonctions thermodynamiques estimées pour le radical gazeux $N(\text{CH}_3)_2$ par les méthodes statistiques [Chase1998].

T [K]	C_p [J/(mol.K)]	H(T)-H(0) [J/mol]	H(T)-H(298) [J/mol]	S(T) [J/(mol.K)]	$-(G^\circ(T)-H^\circ(0))/T$ [J/(mol.K)]	$-(G^\circ(T)-H^\circ(298))/T$ [J/(mol.K)]
298.15	67.01	14160	0	265.4	217.9	265.4
300	67.29	14284	124.2	265.8	218.2	265.4
400	83.2	21806	7645	287.3	232.8	268.2
500	98.37	30898	16737	307.5	245.7	274.1
600	111.7	41418	27258	326.7	257.6	281.2
700	123.3	53185	39025	344.8	268.8	289.1
800	133.3	66030	51870	361.9	279.4	297.1
900	142.0	79809	65648	378.2	289.5	305.2
1000	149.5	94395	80235	393.6	299.1	313.3

La chaleur spécifique $C_p(T)$ est représentée en fonction de la température selon le polynôme retenu par SGTE : $C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2}$ avec a, b, c et d des coefficients [SGTE]. Ces coefficients sont caractéristiques de la molécule étudiée et de la gamme de température (Tableau 48).

Tableau 48 : Coefficients caractéristiques de l'évolution de la capacité calorifique avec la température selon $C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2}$ pour la molécule gazeuse $N(\text{CH}_3)_2$.

Gamme de température [K]	a (J/(mol.K))	b (J/(mol.K))	c (J/(mol.K))	d (J/(mol.K))
298-600	-12.738	$2.7926 \cdot 10^{-1}$	$-1.2486 \cdot 10^{-4}$	$6.7428 \cdot 10^5$
600-1000	38.815	$1.6132 \cdot 10^{-1}$	$-4.8266 \cdot 10^{-5}$	$-2.3379 \cdot 10^6$

La mesure des pressions des molécules participant à la réaction (7) conduit à l'évaluation de la constante d'équilibre de la rupture d'une branche aminé, ce qui permet d'évaluer l'enthalpie de cette réaction à 298K par la 3^{ième} loi de la thermodynamique (chapitre 3). Les valeurs des pressions de l'amine $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ et $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ pour les quatre expérience quantitative, ainsi que celles déduites des enthalpies de réaction à 298K de la réaction (7) pour les différentes température sont données dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Pressions partielles de $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ ($m=401$), $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ ($m=357$) et de $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ($m=45$). Cette dernière est par hypothèse considéré égale à celle de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ($m=44$). Les enthalpies de réaction à 298 K obtenues par la 3^{ième} loi peuvent ainsi être déduite pour la réaction $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5 (\text{g}) \leftrightarrow \text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4 (\text{g}) + \bullet\text{N}(\text{CH}_3)_2 (\text{g})$

pdmat02c				
T [K]	p (m=401) [Pa]	p (m=357) [Pa]	p (m=45) [Pa]	deltaH298 kJ/(mol.K)
343.95	6.65E-03	2.53E-01	3.09E-04	81.15
344.35	6.66E-03	2.53E-01	3.10E-04	81.24
423.15	1.20E-03	2.23E-01	7.54E-04	90.59
414.05	1.17E-03	2.18E-01	7.38E-04	88.78
485.95	3.13E-04	1.50E-01	6.56E-03	91.02
486.85	3.14E-04	1.50E-01	6.58E-03	91.17
529.55	1.19E-04	7.04E-02	3.90E-02	90.05
528.85	1.19E-04	7.03E-02	3.89E-02	89.95
pdmat03c				
T [K]	p (m=401) [Pa]	p (m=357) [Pa]	p (m=45) [Pa]	deltaH298 kJ/(mol.K)
509.75	4.58E-04	2.47E-01	4.92E-02	86.23
509.05	4.57E-04	2.47E-01	4.91E-02	86.12
625.15	3.15E-06	3.62E-03	5.19E-01	88.50
629.35	3.17E-06	3.64E-03	5.22E-01	89.02
pdmat04c				
T [K]	p (m=401) [Pa]	p (m=357) [Pa]	p (m=45) [Pa]	deltaH298 kJ/(mol.K)
343.25	3.90E-02	2.50E-01	5.78E-01	64.57
342.25	3.40E-02	2.49E-01	5.77E-01	64.01
399.85	1.21E-02	1.75E-01	7.87E-03	86.45
392.95	1.19E-02	1.72E-01	7.74E-03	85.05
449.45	4.63E-03	2.18E-01	1.82E-02	89.27
449.55	4.63E-03	2.18E-01	1.82E-02	89.29
494.85	2.04E-03	1.92E-01	1.32E-01	86.97
493.35	2.03E-03	1.91E-01	1.31E-01	86.73
572.05	3.50E-04	5.89E-02	2.70E+00	82.73
572.25	3.50E-04	5.89E-02	2.70E+00	82.76
pdmat05c				
T [K]	p (m=401) [Pa]	p (m=357) [Pa]	p (m=45) [Pa]	deltaH298 kJ/(mol.K)
330.05	4.08E-03	6.64E-02	3.80E-03	73.39
329.65	4.07E-03	6.63E-02	3.79E-03	73.31
424.55	6.81E-04	9.42E-02	1.84E-02	80.65
427.75	6.86E-04	9.49E-02	1.85E-02	81.21
479.65	1.75E-04	9.06E-02	3.37E-02	83.03
473.95	1.73E-04	8.95E-02	3.33E-02	82.13
526.15	4.74E-05	5.62E-02	9.69E-02	82.46
527.25	4.75E-05	5.63E-02	9.71E-02	82.62

Les différentes enthalpies de réaction à 298K de la réaction (7) ont été tracées en fonction de la température (Figure 89). On retiendra comme valeur de l'enthalpie de réaction moyenne de la réaction (7): $\Delta_r H^\circ(298K) = 85 \pm 5$ kJ/mol. Cette réaction correspond à la rupture d'une branche aminée à partir du PDMAT. Si on compare cette valeur à la valeur mesurée par Adedeji et al de l'énergie moyenne de liaison entre le Ta et son ligand aminé $N(CH_3)_2$ égale à 328 kJ/mol [Adedeji1978], notre énergie de liaison est donc totalement différente de celle donnée par Adedeji. Pour obtenir la même valeur dans les expériences spectrométriques, la constante d'équilibre doit être multipliée par un facteur 42. Ceci montre que le degré d'avancement de la réaction (11) n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Par ailleurs un meilleur accord pourrait être obtenu si la pression de H_2 intervenant dans les réactions de craquage pouvait être mesurée. Ainsi, l'utilisation d'une introduction supplémentaire de H_2 dans la cellule de craquage pour imposer son potentiel chimique à un niveau mesurable pourrait favoriser des conditions d'équilibre pour les réactions de craquage.

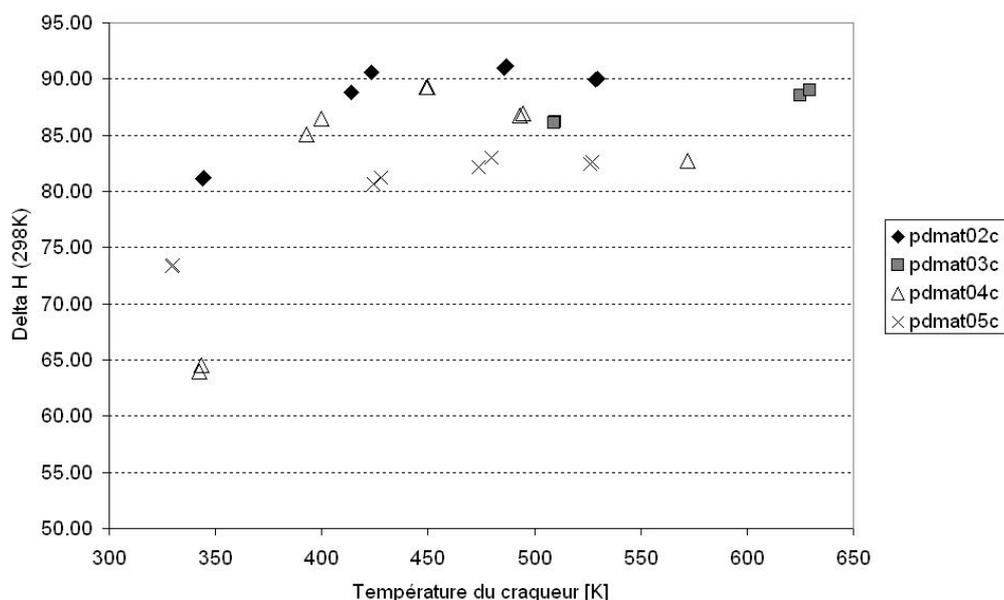


Figure 89 : Enthalpie de réaction $3^{ième}$ loi à 298K de la réaction $Ta[N(CH_3)_2]_5(g) \leftrightarrow Ta[N(CH_3)_2]_4(g) + \bullet N(CH_3)_2(g)$ déterminée par les 4 expériences spectrométrique lors de l'étude du craquage thermique du PDMAT.

En l'absence de mesure de la constante d'équilibre K_p de la réaction (7), il est possible via un cycle de Born Haber de calculer l'enthalpie de formation à 298 K de $Ta[N(CH_3)_2]_4(g)$ puisque celle de $Ta[N(CH_3)_2]_5(g)$ a été donnée par Adedji et al [Adedeji1978] (chapitre 1) et que l'enthalpie de formation du radical aminé $\bullet N(CH_3)_2(g)$ est de +145 kJ/mol. [Lias1988].

Nous avons remarqué en traçant les différentes énergies de liaison Ta-Cl dans le composé $TaCl_5$ que ses énergies n'étaient pas rigoureusement égale entre elles (Figure 90).

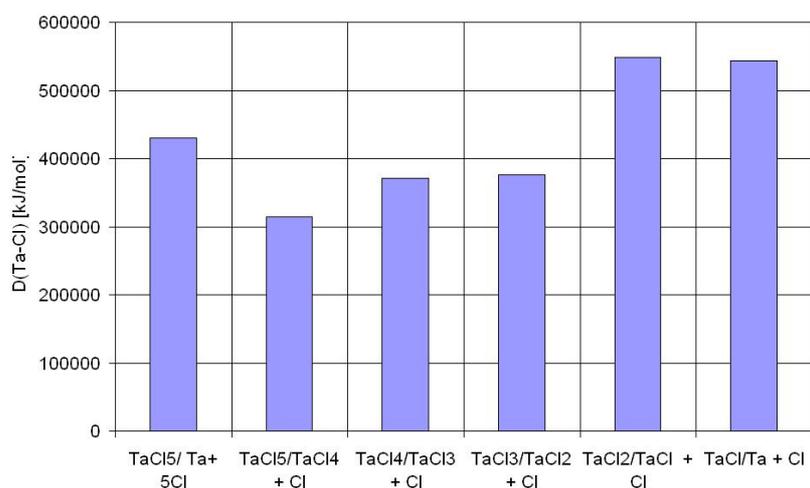


Figure 90 : Energies de liaison de Ta-Cl dans les différents cas de rupture des composés $TaCl_n \rightarrow TaCl_{n-1} + Cl$.

Ainsi par exemple, l'énergie de la liaison Ta-Cl obtenue par rupture de $TaCl_5 \rightarrow TaCl_4 + Cl$ est de 27% plus faible que l'énergie moyenne Ta-Cl. Partant de cette observation, nous avons rabaisé l'énergie moyenne de liaison entre le Ta et son ligand aminé $N(CH_3)_2$ égale à 328 kJ/mol [Adedeji1978], de 27 %, soit $D(Ta-N(CH_3)_2) = 239.5$ kJ/mol. L'enthalpie de formation du composé $Ta[N(CH_3)_2]_4$ est déduite de l'équation suivante :

$$\Delta_f H^\circ_{298}(Ta[N(CH_3)_2]_4(g)) = D(Ta-N(CH_3)_2) - \Delta_f H^\circ_{298}(N(CH_3)_2(g)) + \Delta_f H^\circ_{298}(Ta[N(CH_3)_2]_5(g))$$

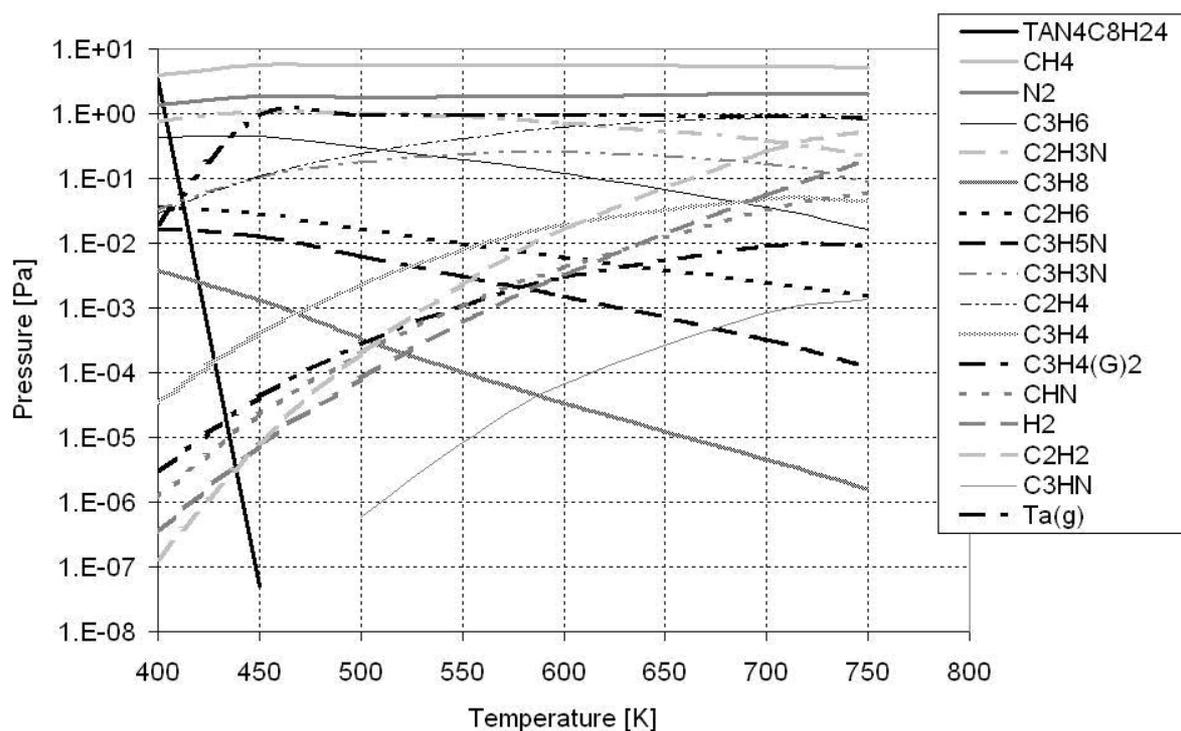
Et égale à $\Delta_f H_{298}(Ta[N(CH_3)_2]_4(g)) = -142.5$ kJ/mol.

8.5.3 Comparaison des résultats spectrométriques avec les simulations thermodynamiques

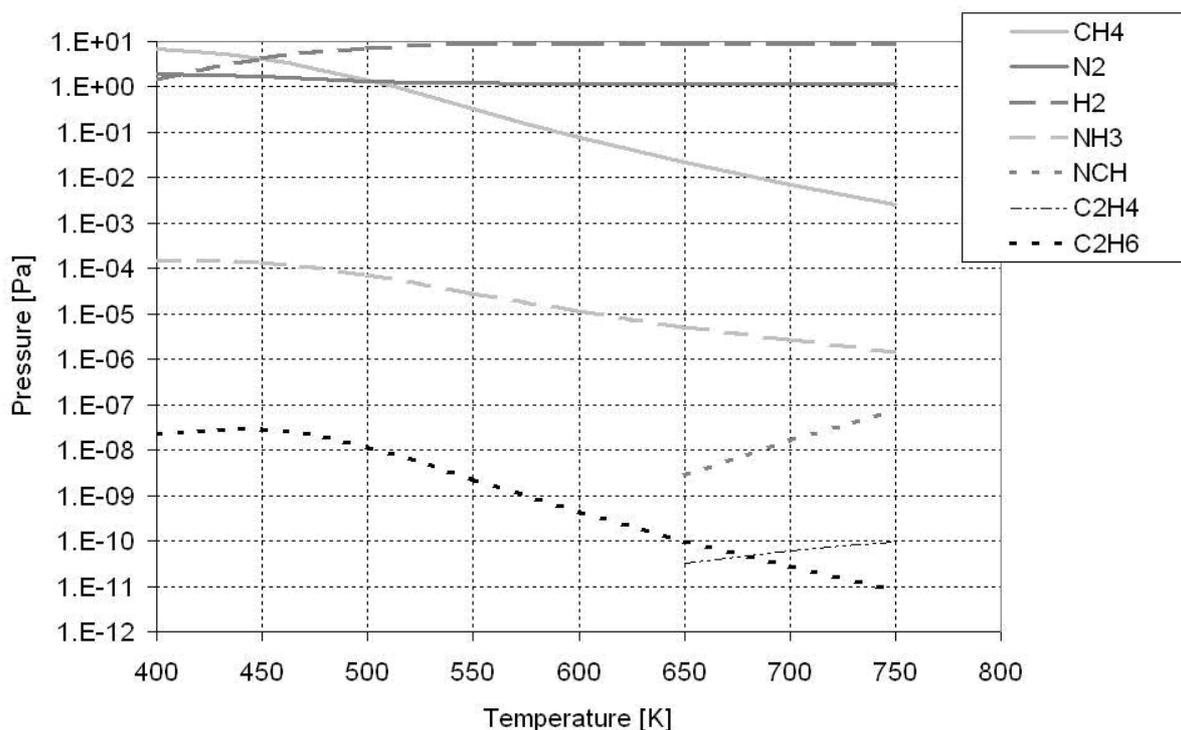
Les simulations thermodynamiques avec le logiciel GEMINI prennent en compte les espèces du système Ta-C-N-H-(O) de la base SGTE, auxquelles ont été rajoutées les deux espèces $TaN_5C_{10}H_{30}$ et $TaN_4C_8H_{24}$. Les calculs ne prennent pas en compte les espèces intermédiaires comme $OTaN_4C_8H_{24}$. Ces calculs donnent les espèces à l'équilibre pour les pressions et températures fixées. Nous avons effectué les 2 calculs isobare ($p = 10$ Pa) suivants :

- le craquage de PDMAT en phase gazeuse homogène. Les solides ne sont pas pris en compte.
- le craquage de PDMAT en phase hétérogène, la présence des solides est possible.

Les résultats sont présentés sur la Figure 91. Dans le dernier calcul, on laisse la possibilité de précipiter des phases solides connues. Dans ces calculs, la proportion des éléments entrés correspond à la molécule PDMAT ($TaN_5C_{10}H_{30}$),



(a)



(b)

Figure 91 : Prévisions thermodynamiques obtenues par calcul (logiciel GEMINI) pour le craquage du PDMAT (a) en phase homogène gazeuse, (b), en phase hétérogène.

Dans tous les calculs, la molécule $TaN_5C_{10}H_{30}$ n'est pas stable. Dans l'équilibre homogène, (cas (a)), $TaN_4C_8H_{24}$ est stable mais disparaît après 450 K et Ta(g) est la seule espèce contenant du Tantale après 450 K. Ajouté au Ta(g), de nombreuses espèces gazeuses de craquage, comme N_2 , CH_4 ... sont observées et proviennent de la décomposition complète du radical amine. En effet, parmi ces espèces, NC_2H_7 et NC_2H_6 n'apparaissent pas. Dans le calcul d'équilibre hétérogène, la formation du C(s) est observé et correspond à la décomposition de l'amine. La formation de TaN solide est également observée dans toute la gamme des températures étudiées et aucune espèce gazeuse contenant du tantale n'est observé contrairement aux expériences spectrométriques. On peut donc conclure que des différences existent entre les simulations thermodynamiques et les expériences spectrométriques. Parmi ces produits, l'amine NC_2H_7 ou l'aminé NC_2H_6 n'apparaissent jamais contrairement à ce qui a été observé au spectromètre de masse.

Toutes ces différences identifiées entre les observations spectrométriques et les prévisions thermodynamiques, notamment la décomposition totale de $TaN_5C_{10}H_{30}$ et de l'amine à l'équilibre, montre que notre réacteur spectrométrique n'est pas à l'équilibre thermodynamique mais en régime cinétique. Ceci est confirmé par le calcul du temps de séjour d'une molécule dans le craqueur qui est de 0.85s, aux pressions les plus élevées obtenues lors des expériences spectrométriques. En effet, la thermodynamique

En conclusion de ces conclusions, il apparaît que notre craqueur fonctionne en régime cinétique, ce qui ne permet pas l'analyse des équilibres thermodynamiques. Rappelons cependant que toutes les espèces intermédiaires observées au spectromètre de masse ne sont pas prises en compte dans les simulations thermodynamiques. Les équilibres possibles ne sont donc pas tous représentés. Finalement, le comportement du réacteur spectrométrique se rapproche du fonctionnement réel d'un réacteur ALD et permet de mettre en évidence les effets cinétiques afin d'avancer dans la compréhension des mécanismes de dépôt par ALD.

9 Elaboration ALD et caractérisation de films minces

Quelques dépôts de films minces ont été réalisés à partir du seul précurseur de tantale PDMAT, puis à partir de PDMAT et NH_3 . Leurs caractérisations morphologiques, chimiques et de cristallinité sont également discutées. Les premiers dépôts ont été réalisés en vue de qualifier le réacteur installé au SIMaP en octobre 2005. Ce réacteur, du fait d'erreurs de

conception initiales, a subi depuis 2005 de nombreuses modifications techniques, qui ne sont à ce jour pas encore finalisées. Une partie du travail a consisté à optimiser les conditions en vue d'obtenir des dépôts homogènes sur des échantillons de 5 par 5 cm et de comprendre les écoulements dans le réacteur. Les films sont soit déposés sur des substrats de Si orienté (100) soit sur des substrats de Si orienté (100) recouverts d'une couche fine de SiO₂ amorphe de 100 nm d'épaisseur. Les substrats de Si sont préalablement nettoyés juste avant de réaliser le dépôt pour minimiser la couche de SiO₂ native et en même temps favoriser le plus possible la formation de sites hydroxyles (-OH). Ce traitement de surface consiste à plonger le substrat pendant 30 s dans une solution d'acide fluorhydrique à 5%, puis à le rincer avec de l'eau distillée. Enfin, le substrat est séché aux vapeurs d'isopropanol pendant 10 min.

9.1 Influence des écoulements dans le réacteur

Dès les premiers essais, il est apparu que les dépôts n'étaient pas homogènes sur les substrats Si (5 cm * 5cm). En effet, on a observé qu'il existe systématiquement une surface sans dépôt – coté opposé à l'entrée du gaz source PDMAT et une irisation de couleurs est observée pour la surface avec dépôt. Cette irisation indique une variation d'épaisseur dans la direction d'écoulement du gaz. Le dépôt A34 est l'un des dépôts obtenus présentant le moins d'irisations (Figure 92). Ces irisations sont illustrées par l'exemple de l'influence de l'utilisation des vannes virtuelles (dépôts A21 et A22) (Figure 92). En effet, si la vanne virtuelle est fermée pendant tout le dépôt, alors on observe qu'un dépôt beaucoup plus large est obtenu (dépôt A22) que dans le cas du dépôt A21 où la vanne virtuelle est ouverte au cours des étapes de purge et de l'injection des réactifs pour certaines lignes.

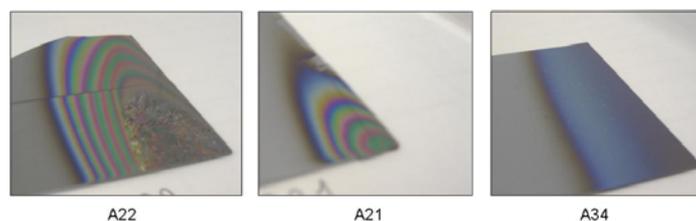


Figure 92 : Mise en évidence de l'inhomogénéité des dépôts réalisés avec notre réacteur ALD (photographies des dépôts obtenus).

Dans tous les dépôts présentés dans ce manuscrit, aucun film qui recouvre complètement et de manière parfaitement homogène (en épaisseur) le substrat n'a été obtenu. Ceci peut s'expliquer par un apport de réactifs réparti de manière hétérogène dans la chambre de réaction. En effet, la modélisation des écoulements sans prendre en compte de réactions menée par R. Boichot (groupe TOP - SIMAP) a montré que la géométrie actuelle du réacteur

ne permet pas un recouvrement total du substrat par le précurseur lors du dépôt d'une monocouche (Figure 93).

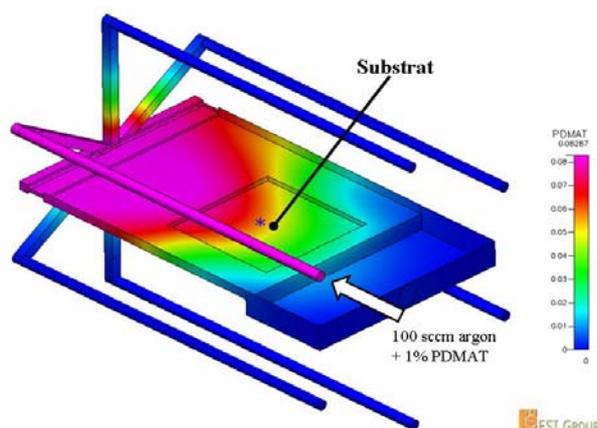


Figure 93 : Modélisation des écoulements non réactifs dans le réacteur ALD par R. Boichot (groupe TOP - SIMAP) avec utilisation des vannes virtuelles.

Par exemple, sur l'échantillon A21, la répartition hétérogène de la croissance du dépôt est nettement visible. En effet, au centre la vitesse est la plus élevée – en rose et vert, l'épaisseur e est d'environ $e = 450$ à 500 nm – puis elle décroît quand on s'éloigne du centre – en bleu et jaune, $e = 100$ à 250 nm. De plus quand la couche devient très épaisse (> 700 nm), le film se décolle sous forme de rubans suivant l'orientation cristalline du substrat par rupture d'adhésion (Figure 94).

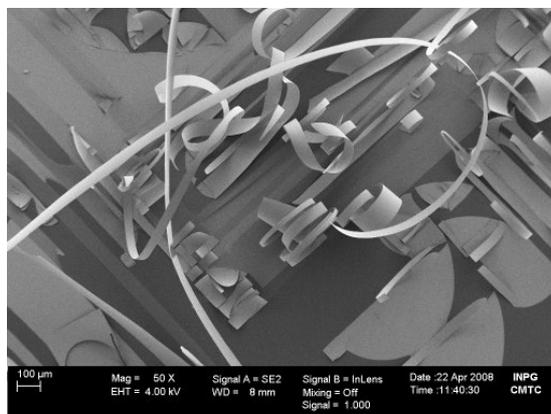


Figure 94 : Délamination du film déposé sous forme de petits rubans perpendiculaires par rupture d'adhésion, échantillon A22. Le substrat SiO_2/Si est visible en gris foncé.

Pour la mesure d'épaisseur, si le dépôt présente une variation d'épaisseur, nous avons retenu la valeur d'épaisseur la plus élevée. Il faut noter que cette mesure peut être parfois non pertinente et qu'on ne peut de toute façon déterminer une valeur moyenne.

Une première série d'expériences a été tout d'abord réalisée à partir de PDMAT seul, puis une seconde a été effectuée en utilisant le PDMAT et l'ammoniac.

9.2 Dépôt avec le précurseur de tantale seul

9.2.1 Conditions de dépôt

L'installation ALD utilisée a été précédemment décrite dans le chapitre 3. Le bulleur, contenant 100 g de PDMAT à 98 % acheté chez Schumacher Air Products, est maintenu à une température constante de 70 °C au cours de l'expérience afin de générer une pression de vapeur suffisamment élevée de l'ordre de $5 * 10^{-2}$ mbar, calculée à partir de notre étude spectrométrique décrite précédemment. Les lignes de gaz sont chauffées à une température légèrement supérieure pour éviter tout risque de condensation dans ces lignes, soit 80 °C dans notre cas. Un cycle de dépôt est constitué des 2 étapes suivantes : un temps d'injection du PDMAT et un temps de purge de la chambre de réaction. Tous les paramètres des dépôts discutés dans ce paragraphe sont résumés dans le Tableau 50. Tous les dépôts réalisés ici possèdent une épaisseur variant de 40 à 100 nm.

Dépôts	P _{totale} [mbar]	T _{reaction} [°C]	t _{PDMAT} [s]	t _{Purge} [s]	Q _{Ar} [sccm]	cycles
A1	2	260	2	2	50	2000
A2	2	203	2	2	50	2000
A3	2	260	2	2	50	2000
A4	3	300	2	2	50	2000
A5	2	209	2	2	50	2000
A10	15	258	2	4	50	2000
A12	5	251	4	6	25	2000

Tableau 50 : Paramètres des dépôts élaborés à partir de PDMAT seul.

9.2.2 Morphologie et composition chimique des films minces déposés

Morphologie

Les films déposés présentent tous le même type de morphologie de surface : ils sont denses et présentent un aspect légèrement granuleux (Figure 95).

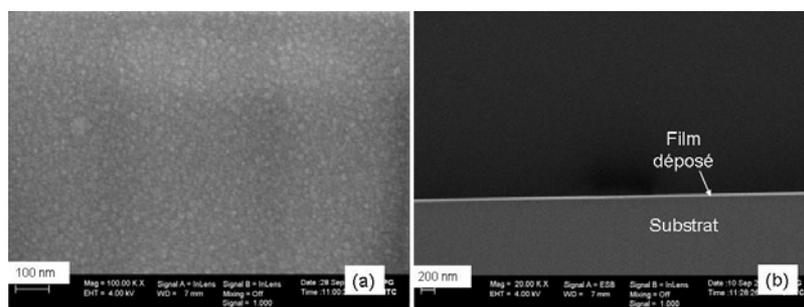


Figure 95 : Micrographies MEB FEG de surface (a) (dépôt A2) et en coupe (b) (dépôt A4) de films minces déposés sur un substrat de Si à partir de PDMAT seul.

Les analyses EDX montrent que les films contiennent de l'oxygène, du tantale et du carbone mais ils ne contiennent pas d'azote (Figure 96), suggérant que lors de l'adsorption et réaction surfacique du PDMAT, les liaisons Ta-N sont certainement rompues.

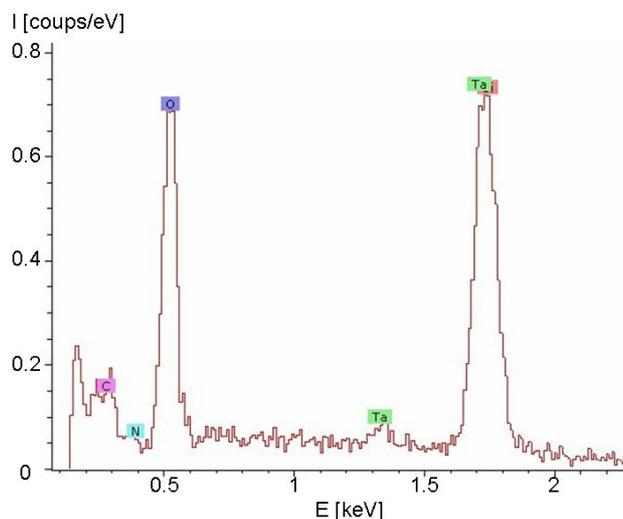


Figure 96 : Analyse chimique qualitative EDX d'un film élaboré à 200 °C (dépôt A5).

L'analyse par XPS permet d'obtenir une analyse plus fine de la composition chimique des films. Tous les échantillons analysés contiennent à première vue du carbone, du tantale et de l'oxygène mais ne contiennent pas d'azote (Figure 97).

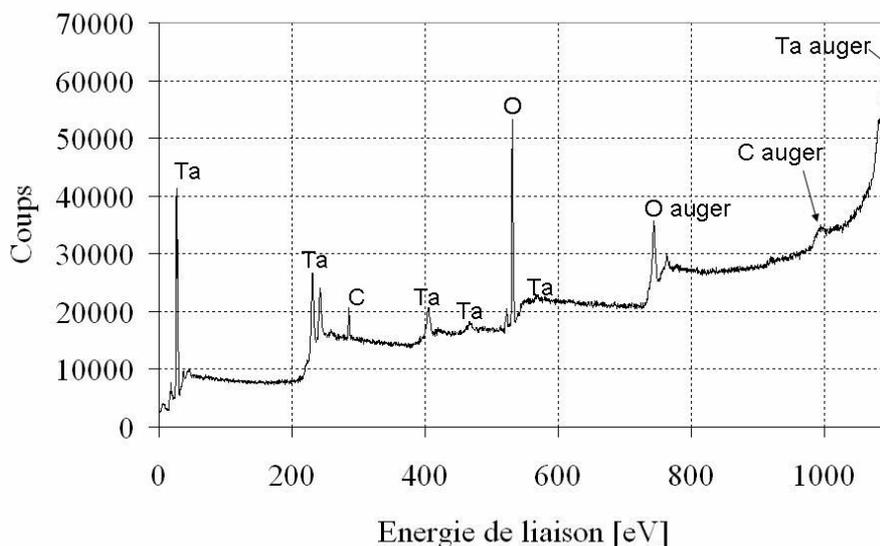


Figure 97 : Spectre général obtenu par XPS de l'échantillon A1. On note la présence de C, Ta et O mais absence d'azote.

Cependant, comme il s'agit d'une analyse semi quantitative, une référence est nécessaire pour déterminer la composition en Ta-O-C. Nous avons pris comme référence un dépôt de Ta₂O₅ élaboré dans un réacteur PEALD à 200 °C à partir du précurseur de tantale

TBTDET (t-butyliminotri(diethylamino)tantalum) sous flux d'O₂ constant tout au long du cycle [Deloffre2005]. Nous avons analysé ce dépôt sous deux angles d'incidence des rayons X 30° et 90°. En changeant l'angle d'incidence des rayons X, la profondeur de matière analysée varie. A 30°, seul 2 nm est analysé alors qu'à 90°, 9 nm de matière est sondé. Nous avons aussi examiné ce dépôt par XPS directement et après avoir effectué un traitement plasma de 10 min sous 50 W (Tableau 52). Ce traitement réalisé juste avant la mise sous vide des échantillons dans la chambre XPS permet d'enlever la majeure partie du carbone de contamination.

L'analyse semi quantitative s'effectue à partir de l'aire du pic notée A_N - N étant l'élément - et permet d'évaluer le rapport des éléments présents par la formule suivante :

$$\frac{N}{M} = \frac{A_N}{S_N} * \frac{S_M}{A_M} \text{ où } S \text{ est la sensibilité de l'élément considéré (ici M et N).}$$

Dans le cas particulier du tantale, les pics 4f 7/2 et 4f 5/2 sont dédoublés (Figure 98), d'aires respectives A et a. Briggs et al ont évalué le rapport entre ses deux aires par A/a=4/3 [Briggs1983]. La déconvolution des 2 pics se fait alors aisément et l'on peut en déduire l'aire du pic 4f 7/2 par $A = \frac{4}{7} * A_T$ où A_T est l'aire totale des deux pics. Les sensibilités utilisées sont récapitulées dans le Tableau 51 [Briggs1983, Handbook PHI]. Les sensibilités empiriques ont ensuite été réactualisées dans le handbook PHI.

Tableau 51 : Sensibilités utilisées pour la quantification des éléments [Briggs1983, Handbook PHI].

Eléments	Ta	C	O	N
Sensibilité	1.75	0.205	0.63	0.38

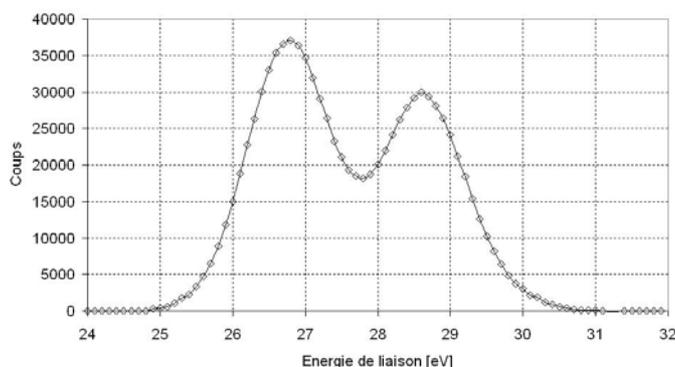


Figure 98 : Spectre XPS du niveau de cœur Ta 4f d'un film de Ta₂O₅ référence pour une angle d'incidence de 90°.

Le pic O 1s a 3 contributions (Figure 99):

- une due à l'oxyde de tantale donc relative aux liaisons O-Ta

- une autre due aux groupements hydroxyde O-H
- et la dernière due à la liaison O-C

La contribution de l'oxyde est nettement la plus importante des 3 contributions et démontre la présence de la liaison O-Ta. Par la suite pour l'analyse semi quantitative de nos échantillons, l'aire du pic d'oxygène ne sera affectée qu'à la contribution de l'oxyde (O-Ta).

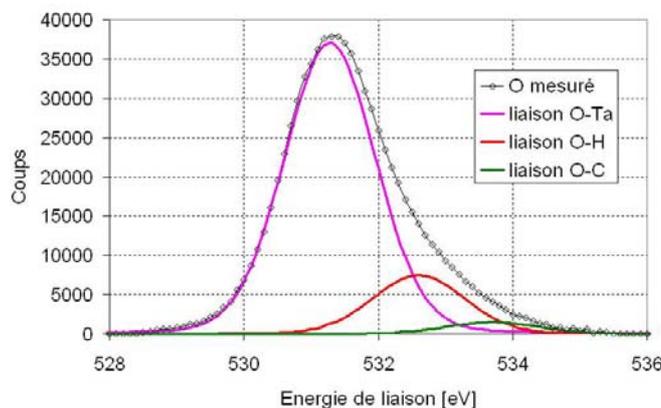


Figure 99 : Différentes contributions dans le pic relatif au niveau de cœur O 1s enregistré à partir de l'échantillon référence n'ayant pas subi de traitement plasma préalable et sous un angle d'incidence de 90°.

Le taux O/Ta peut ainsi être déterminé par la mesure de l'aire des pics en utilisant la relation suivante : $\frac{O}{Ta} = \frac{A_O(O-Ta)}{S_O} * \frac{S_{Ta}}{A_{Ta}(Ta-O)}$ où $A_O(O-Ta)$ et $A_{Ta}(Ta-O)$ sont les aires

respectives du pic oxygène relatif seulement à la liaison O-Ta et celle du pic tantale relatif uniquement à la liaison Ta-O, S_O et S_{Ta} sont respectivement les sensibilités de l'oxygène et du tantale. De même on peut déterminer le rapport C/Ta.

La précision des mesures semi quantitative est de 10 %. Le taux O/Ta du dépôt de référence est constant quelque soit l'angle d'incidence et le traitement plasma ou non et correspondra donc pour cette étude au rapport théorique de référence O/Ta = 2.5 du Ta₂O₅.

Le taux C/Ta diminue significativement lorsqu'un traitement plasma de l'échantillon préalable à l'analyse XPS est effectué (Tableau 52). Il s'agit donc vraisemblablement d'une contamination de surface après dépôt.

Tableau 52 : Rapport atomique mesuré par analyse XPS du dépôt référence de Ta₂O₅ sous deux angles d'incidences 30 et 90° et avec ou sans traitement plasma préalable.

Traitement	Sans plasma		Avec plasma	
	90° (9 mm)	30° (4 mm)	90° (9 mm)	30° (4 mm)
Angle d'incidence/épaisseur sondé par XPS				
O/Ta	3.3	3	3.3	3
C/Ta	1.7	1.8	0.6	0.9

Cette conclusion est renforcée par l'observation du pic carbone donnée sur la Figure 100. Le pic n'est pas centré entre 280.7-283 eV, représentatif de la liaison Ta-C mais sur 285

eV significatif du carbone de contamination à 285 eV [Ramqvist1969, Deloffre2005, Sloan1999]. De même, nous avons également le pic relatif au carbone 1s qui apparaît à 285.3 eV pour les 4 dépôts A1, A4, A8 et A4 recuit à 400°C Le carbone présent dans les films déposés ne s'est donc pas lié chimiquement au moment du dépôt. Nous pensons que ce carbone est un carbone de contamination de surface.

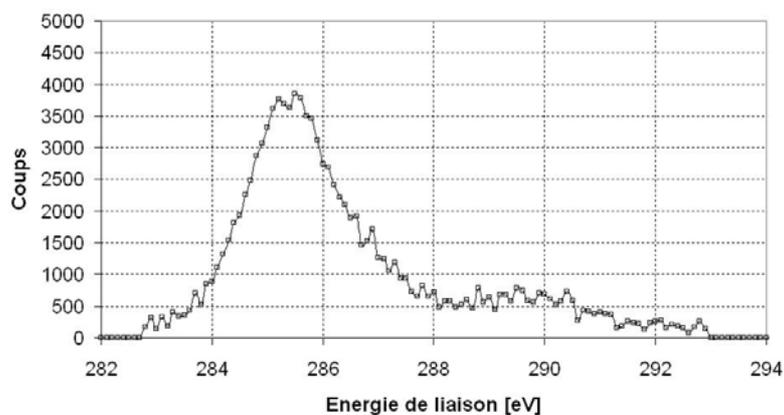


Figure 100 : Pic C du dépôt référence Ta_2O_5 . Le pic apparaissant à 285.4 eV n'est donc pas due à la liaison Ta-C.

Les spectres XPS obtenus pour les 4 échantillons analysés des dépôts A1, A4, A8 et A4 recuit à 400°C présentent tous le même aspect. A ce titre, seules les courbes obtenues avec l'échantillon A1 sont représentées sur la Figure 101.

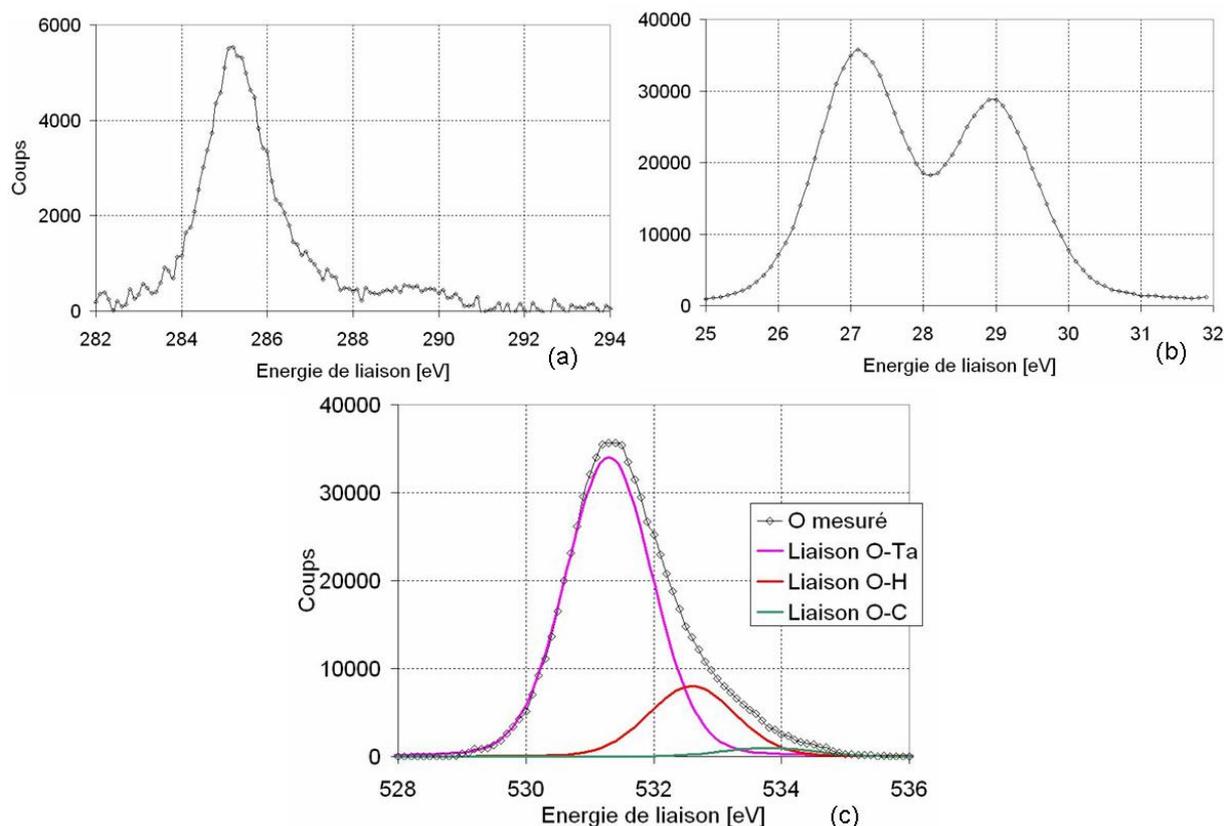


Figure 101 : Spectres XPS de l'échantillon A1 n'ayant pas subi de traitement plasma préalable et sous un angle d'incidence de 90°. (a) Pic C apparaissant à 285.2 eV n'est pas due à la liaison Ta-C, (b) pic Ta apparaissant à 27.1 eV, (c) pic O montrant les contributions des liaisons présentes.

Le taux O/Ta est le même pour tous les dépôts analysés (Tableau 53), et est le même que celui mesuré pour notre référence. Nos dépôts élaborés à partir du PDMAT seul possèdent donc la stoechiométrie Ta₂O₅. Le rapport C/Ta est également le même que pour notre référence.

Tableau 53 : Rapports atomiques mesurés par analyse XPS sans traitement plasma préalable de différents dépôts réalisés avec le PDMAT seul dont un recuit à 400 °C après dépôt.

Dépôts	A1	A4	A8	A4 recuit à 400°C
O/Ta	3.2	3.3	3.3	3.3
C/Ta	1.7	1.6	1.6	1.5

Une telle quantité d'oxygène conduisant à une composition de Ta₂O₅ dans des dépôts réalisés à partir d'un seul précurseur, le PDMAT, qui ne possède pas d'oxygène dans sa formulation chimique est surprenante. L'oxygène peut provenir de 3 sources :

- de l'argon porteur
- par dégazage des parois de l'enceinte qui n'a été effectué que sous vide primaire, ou d'une fuite éventuelle,
- du précurseur PDMAT

Comme nous l'avons observé précédemment par spectrométrie de masse, le PDMAT contient dans sa phase gazeuse une pression de vapeur non négligeable de la molécule TaO(N(CH₃)₂)₄. On peut supposer qu'un atome d'oxygène et un atome de Ta s'intègrent dans le film à chaque cycle à partir de cette molécule. Comme la liaison Ta-O est très forte il est improbable que cette liaison se rompe. Même avec cette hypothèse importante, on n'obtient qu'un rapport Ta/O proche de 1, ce qui est encore très éloigné de la composition de Ta₂O₅.

Ainsi, une bonne partie de l'oxygène incorporé dans ces dépôts provient également des deux autres sources possibles de l'oxygène. Nous utilisons de l'Argon 2 fourni par Air Liquide, qui apporte pour chaque mole d'argon 0.6 * 10⁻⁶ moles d'oxygène (chapitre 3). Une enceinte en dégazage primaire sans fuite apporte 9 * 10⁻⁶ moles d'oxygène. Le total de ces deux contributions donne une pression d'oxygène de 100 Pa, valeur très largement supérieure à la pression d'oxygène d'équilibre sur Ta₂O₅. A ce stade, il faut noter la très forte affinité de

Ta pour O par rapport à N ($\Delta G(\text{Ta}_2\text{O}_5) = -244 \text{ kJ/atg}$ et $\Delta G(\text{TaN}) = -90 \text{ kJ/atg}$ à 500K) [SGTE].

Ainsi, on peut imaginer le scénario suivant. Durant la première étape d'injection de PDMAT, la molécule $\text{TaO}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ (g) s'adsorbe massivement sur le substrat avec une énergie significativement importante, tandis que celle de $\text{Ta}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ (g) s'absorbe avec une énergie faible. Au cours de l'étape suivante de purge par balayage d'argon, une partie des molécules absorbées vont être entraînées et évacuées par l'argon. En revanche, l'argon contenant de l'oxygène va enrichir en oxygène la couche chimisorbée de TaO en Ta_2O_5 .

En conclusion, les films obtenus par ALD à partir de PDMAT seul contiennent que du Ta_2O_5 , le carbone mesuré par XPS n'est que du carbone de contamination.

Rappelons à ce stade que les films déposés par CVD à partir de PDEAT seul, de formule $\text{Ta}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_5$, réalisés à des températures supérieures à 300°C, ont une composition chimique Ta-C-N contenant des liaisons Ta-C et Ta-N avec $\text{N}/\text{Ta}=0.5$ et $\text{C}/\text{Ta} = 0.91$ (chapitre 1 [Jun1996 et Jun1998]). Ces différences de composition chimique peuvent être dues à l'utilisation soit d'un précurseur, soit d'un procédé ou d'une température de dépôt différentes. De ce fait, la décomposition thermique des deux précurseurs semble différente. De plus, en CVD, le balayage de PDEAT est permanent alors que le procédé ALD utilise une alternance de balayages PDMAT et d'argon (purge). Cette alternance entraîne une source de contamination d'oxygène sans cesse renouvelée, ce qui pourrait expliciter l'absence d'oxygène observé dans les films obtenus par CVD. Cette absence pourrait également être due à la plus grande pureté du précurseur PDEAT par rapport au PDMAT utilisé dans nos dépôts.

9.2.3 Densité et précision de la mesure d'épaisseur

Les films déposés en couches minces sont en règle générale moins denses que les matériaux massifs. Une analyse par réflectométrie X de l'échantillon A1 indique une densité de 6.1 g/cm^3 et une épaisseur de $(115 \pm 1) \text{ nm}$. La densité théorique du Ta_2O_5 massif est de 9 g/cm^3 (fiche ICDD n° 00-025-0922), donc plus élevée que celle mesurée sur la couche mince déposée par ALD. Par ailleurs, les observations par MEB-FEG (Figure 102) donne une épaisseur de 100 nm.

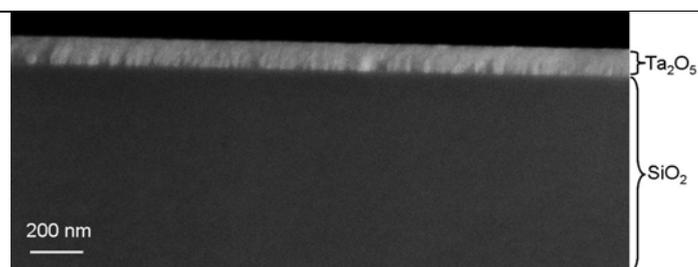


Figure 102 : Photographie MEB-FEG du dépôt Al de Ta_2O_5 .

Nous retiendrons par la suite une précision pour le MEB-FEG $\pm 15\%$. On présentera ensuite les résultats sous la forme d'épaisseur par cycle (en anglais GPC (Growth per cycle)). On peut également noter qu'en réflectométrie les amplitudes des pics sont faibles, ce qui confirme que l'homogénéité en épaisseur de la couche n'est pas parfaitement régulière (Figure 103), observation évidente même à l'œil nu.

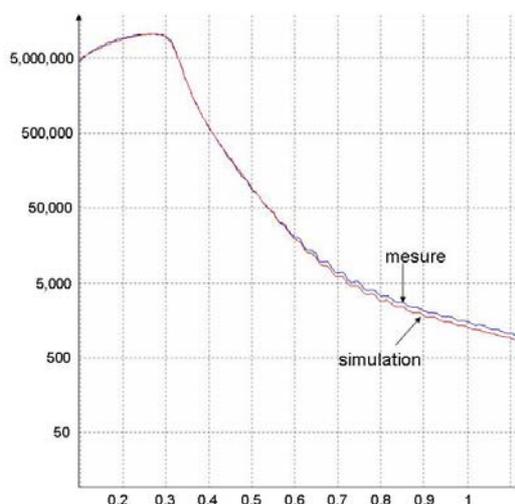


Figure 103 : Analyse de l'échantillon Al par réflectométrie.

9.2.4 Influence des paramètres de dépôt sur la vitesse de croissance

Nous avons étudié ensuite l'influence des paramètres suivants sur la vitesse de croissance :

- La pression totale régnant dans la chambre de réaction,
- la température de réaction,
- le débit et le temps d'injection du précurseur gazeux.

Influence de la pression

Les dépôts A3 et A10 ont été réalisés respectivement à 2 et 15 mbar et présentent une vitesse de croissance respective de 0.28 et 0.29 Å/cycle. La pression ne semble donc n'avoir aucun effet sur la vitesse de croissance dans une gamme de pression de 2 à 15 mbar.

Influence de la température de réaction

La vitesse de croissance évolue en fonction de la température et cette évolution peut se découper en trois régions. Il existe une région centrale où la vitesse de croissance est constante pour un domaine de température. L'influence de la température a été étudiée afin de cerner les frontières de cette région. Elle se situe entre 209 et 260 °C. Au dessus de 260 °C, la vitesse de croissance augmente très rapidement jusqu'à 0.55 Å/cycle à 300 °C alors qu'en dessous de 203 °C, la vitesse de croissance diminue (Figure 104). Le fait qu'à $T > 260$ °C, la vitesse augmente peut signifier que la croissance se produit en plus par décomposition d'une espèce à $T > 260$ °C.

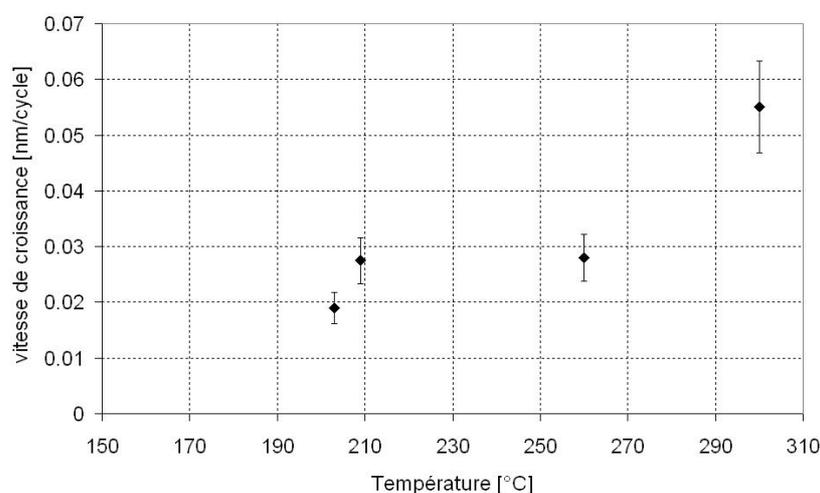


Figure 104 : Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la température de réaction pour des films élaborés à partir de PDMAT uniquement.

Influence du débit et du temps d'injection du précurseur gazeux

Vahlas et al [Vahlas2007] ont montré que l'on pouvait estimer le débit du précurseur entraîné par son gaz porteur par la formule suivante : $Q_{pr} = \frac{Q_{Ar} * p_{pr}}{P_{totale}}$. Q_{pr} est le débit de précurseur, Q_{Ar} celui du gaz porteur – l'argon dans notre cas – p_{pr} est la pression de vapeur saturante du précurseur à la température régnant dans le bulleur, p_{totale} est la pression régnant dans l'ensemble du réacteur. Cette formule est valable si $p_{totale} \gg p_{pr}$. Donc en théorie si le débit d'argon est multiplié par 2, on augmente par 2 la quantité de réactif atteignant la chambre de réaction. On obtient la même chose, si on augmente par 2 le temps d'injection d'un réactif. Cependant, en régime ALD, c'est-à-dire en régime de croissance autolimitée, l'augmentation ou la diminution du débit de gaz porteur ou du temps d'injection de réactif au

dessus d'un seuil minimum ne permet pas d'augmenter la vitesse de croissance. Furuya et al et Kim et al ont mis en évidence qu'un temps d'injection de PDMAT supérieur ou égal à 0.5 s est suffisant pour être dans le régime de croissance autolimitée [Furuya2005, Kim2005]. Nous avons donc considéré que la différence de temps d'injection entre les dépôts A10 et A12 n'a aucun effet sur la vitesse de croissance. Nous avons réalisé les 2 dépôts A10 et 12 dont les paramètres de dépôts sont récapitulés dans le Tableau 54.

Tableau 54 : Paramètres de dépôts de A10 et A12 permettant d'observer l'influence des temps d'injection et des débits des réactifs sur la vitesse de croissance.

Dépôts	t_{PDMAT} [s]	Q_{Ar} [sccm]
A10	2	50
A12	4	25

Nous avons obtenu pour ces deux dépôts A10 et A12 à 250 °C la même vitesse de croissance, soit respectivement (0.29 ± 0.04) et (0.33 ± 0.05) Å/cycle. En conclusion, le débit du gaz porteur n'a pas d'incidence sur la vitesse de croissance quand il est supérieur à 25 sccm.

9.2.5 Etude de la cristallinité

Comme le montre la Figure 105, aucun pic de diffraction n'est observé, indiquant que le film a une microstructure amorphe pour une température typique de dépôt de 300 °C. Cette température étant la température de dépôt la plus élevée, nous en avons déduit que tous les autres dépôts réalisés présentent une structure de type amorphe.

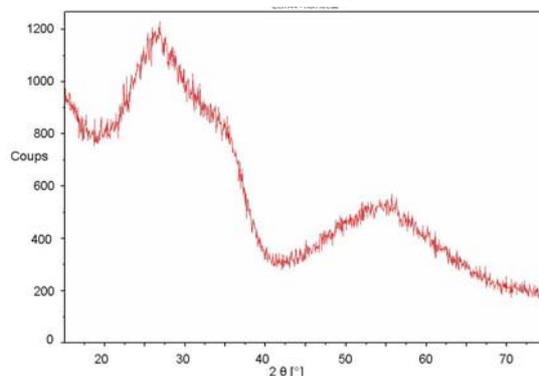


Figure 105 : Analyse par diffraction de rayons X du dépôt A4 élaboré à 300 °C et n'ayant subi aucun traitement supplémentaire après dépôt. L'absence de pics de diffraction indique une microstructure amorphe.

9.3 Dépôt avec le PDMAT et NH₃

9.3.1 Influence des paramètres de dépôt sur la vitesse de croissance

Conditions de dépôt

Les conditions d'évaporation pour le PDMAT utilisé précédemment sont maintenues. Un cycle de dépôt est constitué des 4 étapes suivantes comme reportée dans la littérature : un temps d'injection du PDMAT, un temps de purge de la chambre de réaction, un temps d'injection de l'ammoniac, et à nouveau un temps de purge. Les films sont déposés sur un substrat de Si recouvert d'une couche de 1000 Å de SiO₂. Tous les paramètres des dépôts discutés dans ce paragraphe sont résumés dans le Tableau 55. Tous les dépôts réalisés ici possèdent une épaisseur variant de 50 à 200 nm.

Tableau 55 : Paramètres des dépôts élaborés à partir de PDMAT et NH₃.

Dépôts	P _{totale} [mbar]	T [°C]	t _{PDMAT} [s]	t _{Purge} [s]	t _{NH₃} [s]	Q _{Ar} [sccm]	Q _{NH₃} [sccm]	Cycles
A25	25	192	5	5	5	100	20	2200
A28	1	191	5	5	5	100	20	2200
A29	1	187	5	5	5	100	20	800
A30	1	200	2.5	5	2.5	200	40	600
A31	1	200	1.5	5	1.5	100	20	500
A32	2	256	2.5	5	2.5	200	40	800
A33	2	161	2.5	5	2.5	200	40	800
A34	1	180	2.5	5	2.5	200	40	800
A35	1	199	5	5	5	100	20	400

Comparaison du dépôt avec PDMAT seul et celui avec PDMAT et NH₃

Tout d'abord nous avons réalisé un premier essai avec le PDMAT et l'ammoniac (dépôt A25) dans les mêmes conditions qu'un essai avec PDMAT. Le dépôt avec le PDMAT seul ($v = 0.47 \text{ \AA/cycle}$) est beaucoup moins épais que le dépôt avec le PDMAT et l'ammoniac ($v = 2.28 \text{ \AA/cycle}$). Par ailleurs l'analyse EDX de ces deux dépôts montrent l'apparition attendue de l'azote mais également une forte présence de l'oxygène dans le dépôt A25 réalisé avec le PDMAT et l'ammoniac (Figure 106 et Figure 107). Ceci indique qu'un nouveau mécanisme s'ajoute au mécanisme précédemment discuté.

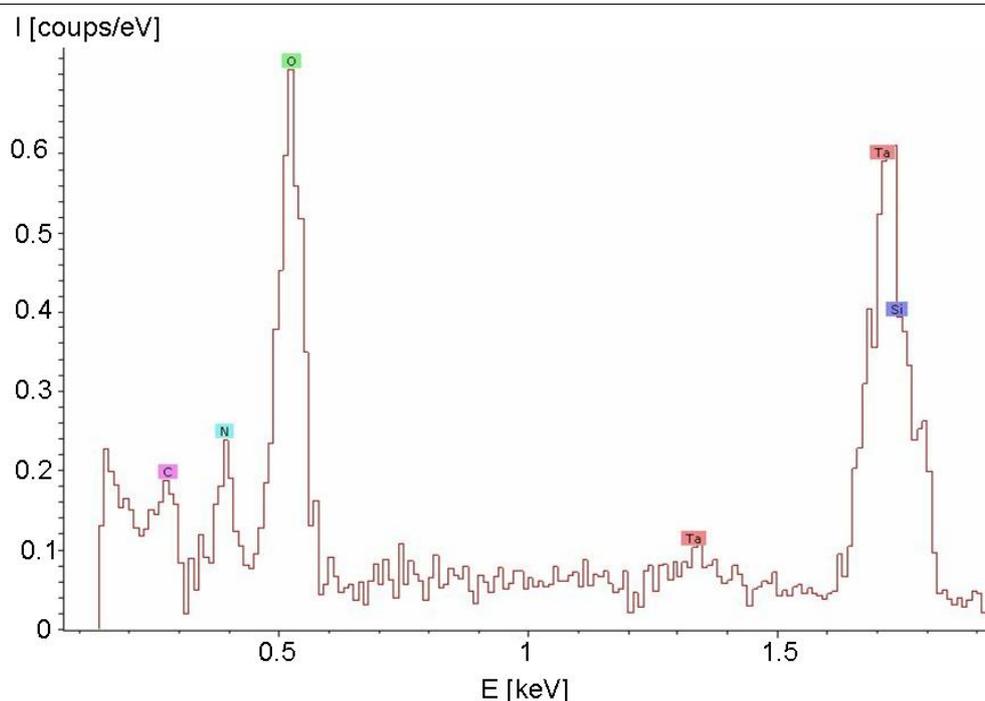


Figure 106 : Analyse EDX du dépôt élaboré à partir de PDMAT et NH_3 (dépôt A24).

Durant l'étape d'injection de PDMAT, la molécule $\text{TaO}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ (g) s'adsorbe massivement sur le substrat et celle de $\text{Ta}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ (g) s'absorbe. Au cours de l'étape suivante de purge par balayage d'argon, une partie des molécules absorbées vont être entraînées et évacuées par l'argon. Par contre, l'argon contenant de l'oxygène va enrichir en oxygène la couche chimisorbée de TaO en Ta_2O_5 . Ensuite au cours de l'étape d'injection d'ammoniac, ce dernier réagit avec la molécule $\text{Ta}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ précédemment physisorbée et/ou celle de $\text{TaO}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ adsorbée en libérant un ligand aminé gazeux $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (g).

Enfin, la dernière étape de purge permet d'éliminer les ligands aminés qui se seraient absorbés à la surface. La réaction privilégiée de l'ammoniac avec le tantale permet d'augmenter de manière considérable l'épaisseur du dépôt mais ne limite pas la quantité d'oxygène incorporée dans le film. Pour limiter cette incorporation, une idée pourrait être de diminuer le temps de purge t_2 , voire le supprimer. D'autre part, l'absence de molécules oxygénées dans le précurseur de tantale serait un élément utile pour la comparaison des dépôts. Nous n'avons toutefois pas complètement éclairci l'origine de la présence d'oxygène dans les films.

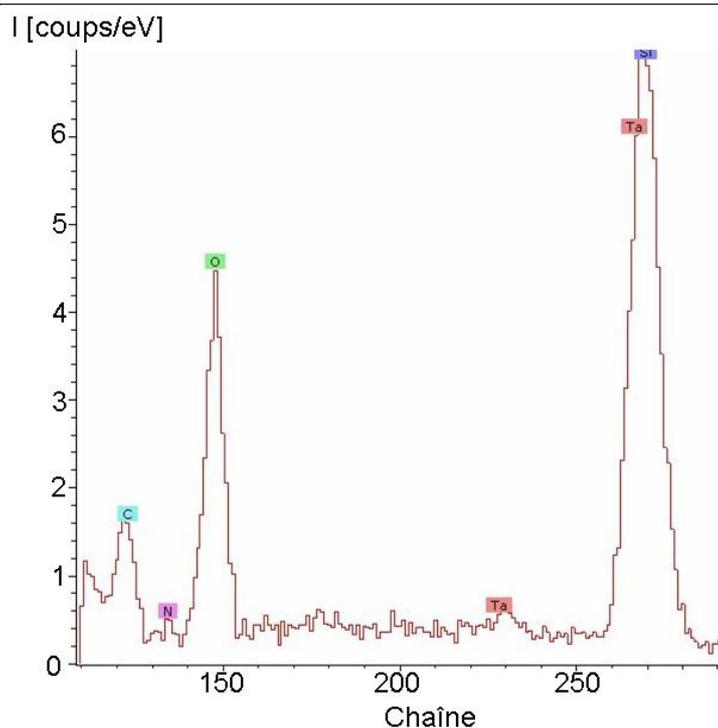


Figure 107 : Analyse EDX du dépôt élaboré à partir de PDMAT seul (Dépôt A25).

Nous avons étudié ensuite l'influence des paramètres suivants sur la vitesse de croissance :

- La pression régnant dans la chambre de réaction,
- la température de réaction,
- le nombre de cycles,
- le débit et le temps d'injection des précurseurs gazeux.

Influence de la pression

Pour les deux dépôts A24 et A28 réalisés respectivement à 25 et 1 mbar, tous les autres paramètres de dépôts étant identiques, nous avons obtenus sensiblement la même vitesse de croissance par cycle, soit respectivement 0.23 nm/cycle et 0.2 nm/cycle. En effet, la différence d'épaisseur totale se situe dans la barre d'erreur. Nous retiendrons que la pression dans une gamme de 1 à 25 mbar n'a pas d'effet sur les dépôts, en présence de PDMAT seul tout comme ceux réalisés à partir de PDMAT et NH_3 .

Influence de la température de réaction

La vitesse de croissance évolue en fonction de la température comme nous l'avons vue précédemment. L'influence de la température a été étudiée afin de cerner les frontières de cette fenêtre avec les précurseurs PDMAT et l'ammoniac. Cette région se situe entre 160 et

180 °C (Figure 108). Au dessus de 180 °C, la vitesse de croissance augmente très rapidement jusqu'à 1.6 Å/cycle à 200 °C puis diminue nettement ensuite pour $T = 237$ °C. Il est évident que d'autres points expérimentaux doivent être réalisés afin de confirmer ces conclusions. De plus, la seule fenêtre ALD de dépôts réalisés à partir de PDMAT et d'un plasma d'hydrogène rapportée dans la littérature se situe plutôt autour de 240-300°C [Kim2005]. Le peu d'études disponibles dans la littérature ne permet donc pas de confirmer nos conclusions d'autant plus qu'un autre précurseur réducteur a été utilisé.

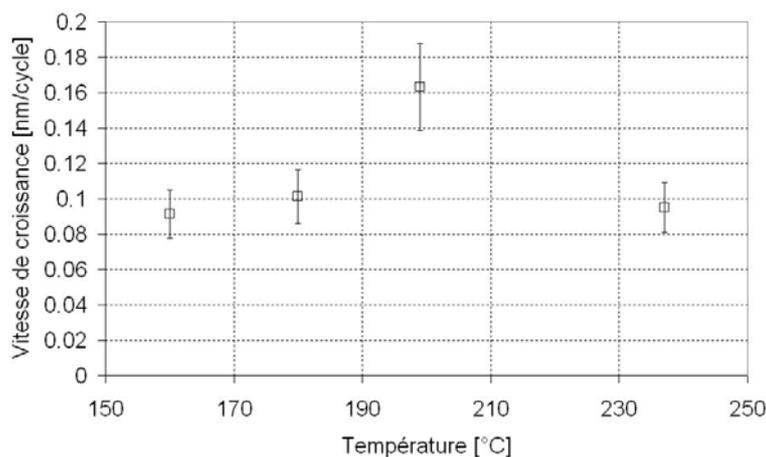


Figure 108 : Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la température de réaction pour des films élaborés par ALD à partir de PDMAT et de l'ammoniac.

Influence du nombre de cycles

La croissance autolimitée du film, typique des dépôts réalisés par ALD a été examinée en traçant la courbe de l'évolution de l'épaisseur en fonction du nombre de cycles. L'épaisseur du dépôt augmente linéairement avec le nombre de cycles (Figure 109).

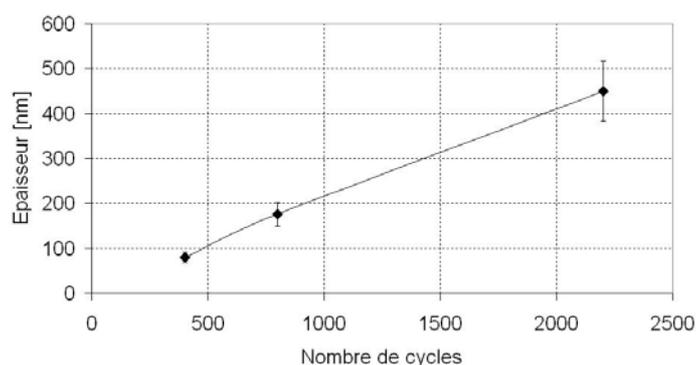


Figure 109 : Evolution de l'épaisseur déposée totale en fonction du nombre total de cycles. Les points correspondent aux dépôts A28, A29 et A35.

Influence du débit et du temps d'injection des précurseurs gazeux

Nous avons vu que dans le cas des films minces élaborés avec le PDMAT seul, quand le débit du précurseur était doublé et le temps d'injection de réactif divisé par 2 entre deux dépôts, nous obtenions la même vitesse de croissance. Pour vérifier si cette règle était toujours valable avec des dépôts élaborés à partir du PDMAT et de l'ammoniac, nous avons réalisé deux dépôts A29 et A30, dont les paramètres de dépôts sont récapitulés dans le

Tableau 56.

Tableau 56 : Paramètres de dépôts de A29 et A30 permettant d'observer l'influence des temps d'injection et des débits des réactifs sur la vitesse de croissance.

Dépôts	t_{PDMAT} [s]	t_{NH_3} [s]	Q_{Ar} [sccm]	Q_{NH_3} [sccm]
A29	5	5	100	20
A30	2.5	2.5	200	40

Les dépôts A29 et A30 possèdent respectivement une même vitesse de croissance de (2.2 ± 0.4) et (1.7 ± 0.3) Å/cycle. Le dépôt A29 qui possède un temps plus long d'injection de PDMAT à chaque cycle a une vitesse de croissance de 30% plus élevée que celle du dépôt A30. Ceci met en défaut la règle vue précédemment, à savoir qu'en ALD, l'augmentation du temps d'injection ou du débit du réactif ne joue pas sur la vitesse de croissance. De plus, si le temps d'injection d'un réactif est trop court alors aucun dépôt n'est obtenu (dépôt A31).

9.3.2 Morphologie et composition chimique des films minces

Morphologie

Les dépôts élaborés avec ammoniac et PDMAT présentent la même morphologie de surface -aspect légèrement granuleux- que les films déposés avec le PDMAT seul (Figure 110a). La couche mince paraît dense (Figure 110b).

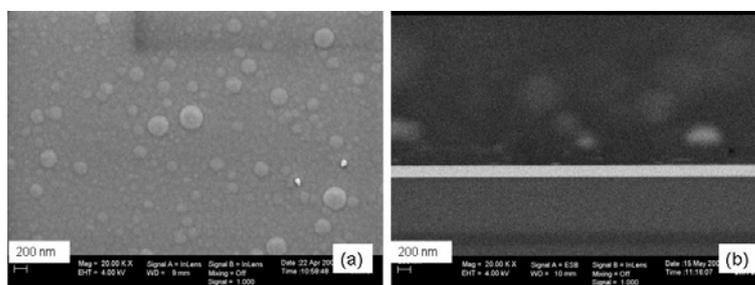


Figure 110 : Micrographies MEB FEG de surface (a) (dépôt A21) et en coupe (b) (dépôt A22) de films minces déposés à partir de PDMAT et NH_3 sur un substrat de SiO_2 .

Composition chimique des films minces

Les analyses EDX montrent que les films réalisés à partir de l'ammoniac et de PDMAT contiennent de l'oxygène, du tantale et du carbone comme les dépôts réalisés à partir de PDMAT seul (Figure 111). Mais les films réalisés à partir d'ammoniac et de PDMAT contiennent en plus de l'azote contrairement aux films déposés à partir de PDMAT seul qui n'en contiennent pas. Ceci tend à montrer que l'azote contenu dans les films ne provient donc que du précurseur NH_3 et non du PDMAT.

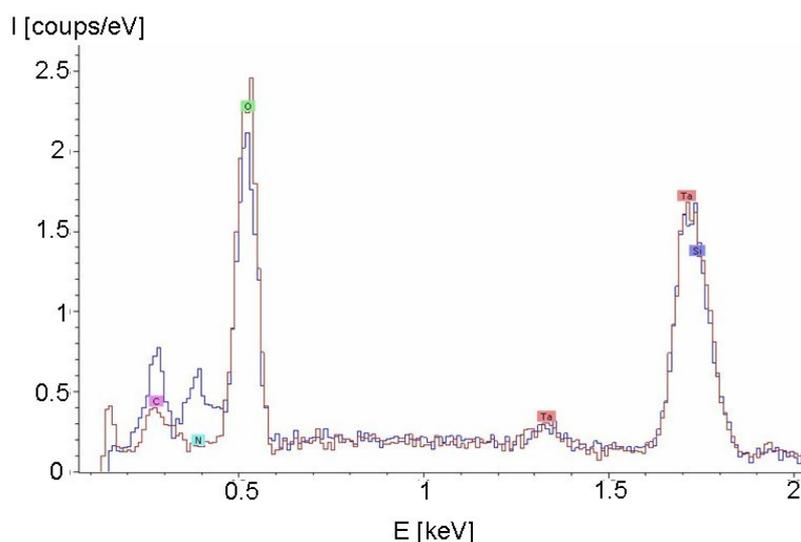


Figure 111 : Analyse chimique qualitative EDX d'un film réalisé à 250 °C à partir des précurseurs PDMAT et NH_3 (dépôt A21) (en bleu) comparé au dépôt A9 (en rouge) réalisé à 250 °C également mais à partir de PDMAT seul. On observe l'apparition attendue du pic azote dans le dépôt A21.

Les dépôts par ALD à partir de PDMAT seul n'étaient composés que de Ta_2O_5 alors que les dépôts dans le craqueur lors de l'étude du craquage thermique par spectrométrie de masse contenaient de l'azote. Ceci peut s'expliquer par le fait que des composés nitrurés ne peuvent pas se déposer avant 400 °C. En effet, lors de l'expérience spectrométrique 4, on a observé l'apparition d'une quantité importante de la molécule NH_3 au-delà de 400 °C. L'azote de NH_3 peut avoir deux origines : soit le dépôt dans le craqueur, soit la décomposition de la molécule amine $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$. Favoriser le dépôt d'azote à partir du PDMAT seul n'est sans doute possible que vers 300-400 °C.

Tous les échantillons analysés contiennent à première vue du carbone, du tantale et de l'oxygène et également de l'azote (Figure 112). Les spectres XPS des différents éléments obtenus pour les 2 échantillons analysés des dépôts A29 et A30 présentent tous le même

aspect, sauf pour le pic de Ta. A ce titre, seules les courbes pour les éléments O et C obtenues avec l'échantillon A30 et de l'élément Ta obtenues avec les deux dépôts sont représentées.

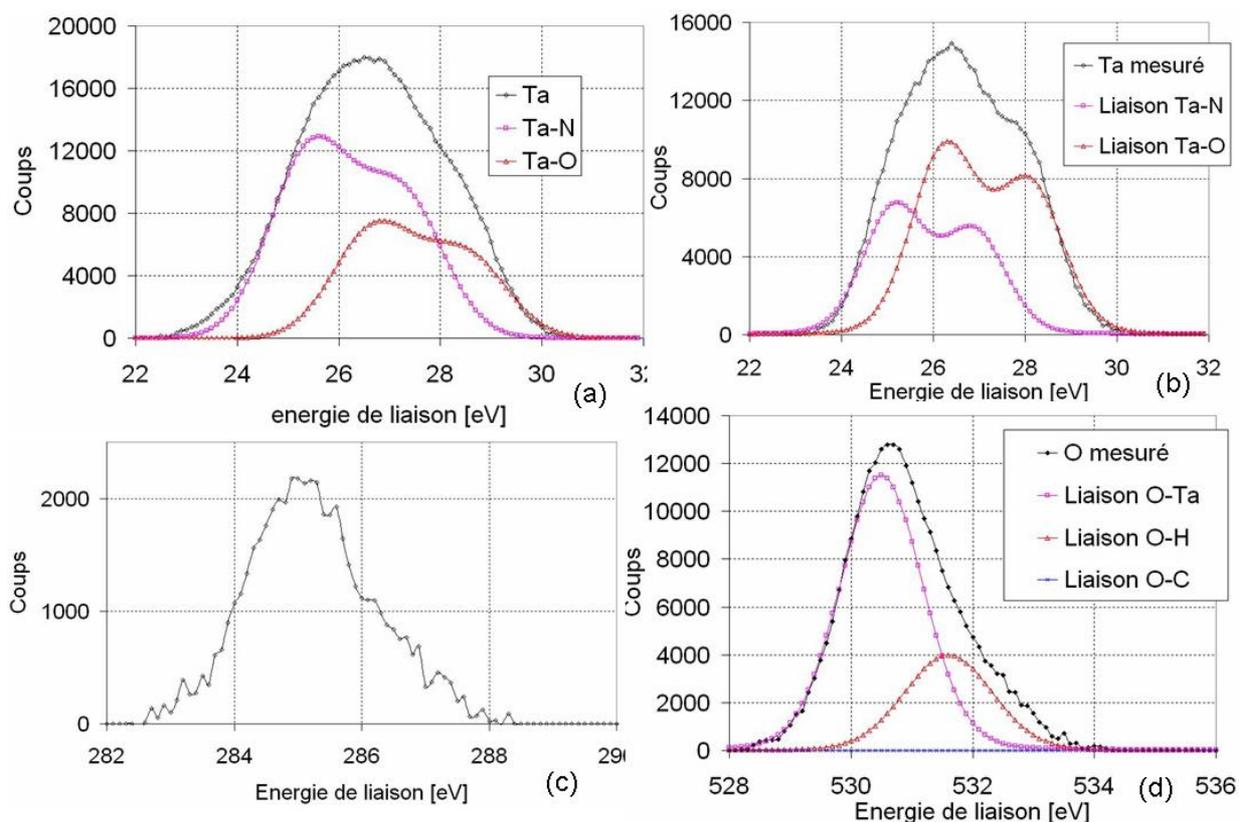


Figure 112 : Analyses XPS des éléments Ta des dépôts A29 (a) et A30 (b), des éléments C (c) et O (d) du dépôts A30.

Le pic de carbone C 1s n'est pas centré entre 280.7-283 eV, représentatif de la liaison Ta-C mais sur 285.3 eV significatif du carbone de contamination à 285 eV [Ramqvist1969, Deloffre2005, Sloan1999]. Ainsi, de même que pour les dépôts à partir de PDMAT seul, nous pensons que ce carbone est un carbone de contamination de surface.

De même que pour les dépôts réalisés à partir de PDMAT seul, le pic O 1s a 3 contributions de liaisons O-Ta, O-H et O-C. La contribution de l'oxyde est nettement la plus importante des 3 contributions et démontre la présence de la liaison O-Ta. Par la suite pour l'analyse semi quantitative des deux échantillons, l'aire du pic d'oxygène ne sera affectée qu'à la contribution de l'oxyde (O-Ta).

Concernant le pic de tantale, la liaison Ta-O apparaît à 26.6 eV [Takano1989] et le Ta métallique à 21.8 eV [Moulder1995]. De plus, chaque pic principal de Ta est suivi d'un secondaire à 1.8 eV. En supposant que seulement des liaisons Ta-N ou Ta-O pouvaient exister dans nos dépôts, nous avons déconvolué le pic de Ta de la manière suivante : le pic TaN $4f_{7/2}$ apparaît à 25.6 eV et celui de Ta-O à 26.7 eV. Ainsi, pour déterminer le rapport O/Ta, nous avons pris l'aire relative à la contribution oxyde du pic O 1s et l'aire relative à la

contribution de la liaison Ta-O pour le pic Ta 4f 7/2. Nous avons fait de même pour déterminer le rapport N/Ta.

Les taux O/Ta et N/Ta varient en fonction du dépôt réalisé (Tableau 57). Les dépôts A29 et A30 peuvent soit être des solutions solides de Ta-O-N, soit des mélanges de différentes phases. Dans ce dernier cas, le dépôt A30 posséderait un mélange de phases de Ta₃N₅, riche en azote, et de Ta₂O₅ alors que le dépôt A29 semble posséder des taux plus faibles soit un mélange de TaN (chapitre 1) et Ta₂O₃ d'après le diagramme de phase de Ta-O [Moffatt1976]. Ainsi on peut en conclure que des temps d'injection de réactifs courts – cas du dépôt A29 – ne permettent pas la formation du composé stable Ta₃N₅, mais celle du composé métastable TaN. Dans les deux dépôts, on observe la présence de Ta₂O₅. En conséquence, on peut en déduire que la formation de Ta₂O₅ se fait immédiatement alors que celle des composés de nitrures de tantale nécessite un temps d'injection de réactif plus long.

Tableau 57 : Rapport atomique mesuré par analyse XPS des dépôts A29 et A30 sous un angle d'incidence de 90° et sans traitement plasma préalable.

Dépôts	A29	A30
O/Ta	1.54	3
N/Ta	1.03	2.07

La littérature sur les dépôts par ALD à partir de PDMAT et NH₃ mentionne une forte contamination des films de TaN avec des impuretés de C et O [Furuya2005, Wu2004] (chapitre1). Il n'est donc pas si étonnant de se retrouver avec un mélange de phases contenant à la fois du Ta-O et Ta-N. Des études similaires par XPS de dépôt de TaN par ALD sur des diélectriques mettent en évidence l'incorporation massive d'oxygène en début de croissance, sous la forme d'un oxyde de Ta₂O₅, suivi après une soixantaine de cycles du début de la formation de TaN [Volpi2008]. Ceci confirme donc nos conclusions.

Conclusion

L'étude de la vaporisation par spectrométrie de masse a révélé que le PDMAT - sous forme solide à température ambiante - se vaporise sous la forme de 3 espèces gazeuses Ta[N(CH₃)₂]₅, Ta[N(CH₃)₂]₄ et O-Ta[N(CH₃)₂]₄. L'étude du craquage thermique de ce précurseur a montré que :

- la molécule $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ reste de loin l'espèce gazeuse majoritaire stable jusqu'à 400 °C lors de la vaporisation et du craquage.

- les produits de décomposition, essentiellement le composé amine $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ sont issus du craquage du PDMAT en $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ ou $\text{TaN}_3\text{C}_6\text{H}_{18}$.

- les dépôts observés dans le craqueur sont des mélanges de Ta, O, N et C mais on ne peut certifier qu'il s'agit de composés définis ou de solution solide.

Tout ceci nous a permis d'effectuer quelques simulations thermodynamiques du procédé ALD. Il est alors apparu que l'amine $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ en question observée n'existe que parce que son étape de décomposition possède une cinétique lente ($>1\text{s}$) et qu'il s'agit donc d'une espèce de transition. Ces simulations restent encore incomplètes car il manque la prise en compte des espèces comme $\text{TaN}_3\text{C}_6\text{H}_{18}$ dans les calculs par manque de données thermodynamiques. Afin d'étudier les équilibres des espèces ne contenant pas d'oxygène entre elles, une idée serait d'injecter dans le craqueur ou la cellule d'évaporation un mélange avec H_2 connu, et ainsi de fixer le potentiel de H_2 . L'étude des équilibres entre les espèces oxygénées que nous n'avons pu étudier, pourrait être menée selon cette même idée mais en injectant un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, Ar/O_2 ou $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{H}_2$.

La géométrie actuelle du réacteur ALD donne une répartition hétérogène des apports de réactifs au cours des dépôts et entraîne l'élaboration de films minces inhomogènes en épaisseur. Cette géométrie reste à améliorer en vue de l'obtention de films minces parfaitement conformes (homogènes en épaisseur) typique des dépôts ALD. Malgré l'inhomogénéité en épaisseur des dépôts réalisés, ces derniers ont permis d'appréhender les questions techniques et chimiques liés à la mise en œuvre de procédés ALD. Des pistes sur l'optimisation des procédés ont été obtenues grâce aux dépôts à partir de PDMAT seul et à partir NH_3 et PDMAT. En effet, l'étude de ces deux types de dépôts a permis de mettre en évidence ces mécanismes en phase gazeuse mais également de comprendre l'incorporation systématique d'une quantité d'oxygène élevée dans les films minces obtenus jusqu'à une stoechiométrie Ta_2O_5 dans le cas de dépôt à partir du PDMAT seul. Pour les deux types de dépôt avec ou sans ammoniac, la pression dans une gamme de 1 à 25 mbar n'a pas d'effet sur les dépôts. De même, nous avons observé que si le débit du précurseur est doublé et son temps d'injection divisé par deux entre 2 dépôts, nous obtenions la même vitesse de croissance, c'est-à-dire que la même quantité de réactif est amenée à chaque cycle dans ces deux dépôts.

Conclusion et perspectives

La miniaturisation continue des composants des transistors confronte les scientifiques à des nœuds technologiques de plus en plus difficiles à résoudre. En particulier, l'intégration de la barrière de diffusion du cuivre dans les interconnexions impose, pour résoudre les problèmes de conformité, un changement de procédé associé à l'utilisation de précurseurs organométalliques, plus réactifs à basse température (de l'ordre de 250 °C). Ainsi, le présent travail visait à progresser dans la compréhension de la croissance des films de nitrure de tantale par ALD à partir du précurseur organométallique PDMAT, $Ta[N(CH_3)_2]_5$, et de l'ammoniac. L'ambition de comprendre les procédés de dépôts n'est pas nouvelle. Cette compréhension nécessite la connaissance des espèces gazeuses qui sont transportées à travers les lignes et aussi celles qui atteignent le substrat. De nombreuses études sur les précurseurs halogénés utilisés en ALD et CVD existent. La particularité du procédé ALD sur le procédé CVD classique est la non interaction des précurseurs entre eux, ce qui vise à « éliminer » les réactions en phase gazeuse entre précurseurs et facilite une partie de l'étude. Cependant, l'utilisation de précurseurs organométalliques comme le PDMAT complexifie notablement la compréhension des mécanismes de croissance en regard à la structure complexe du précurseur et au faible nombre d'études et donc de données reportées dans la littérature. Nous avons mené des actions parallèles de modélisation/ élaboration/ caractérisation alliant thermodynamique expérimentale, modélisation et expérimentation sur un réacteur ALD prototype.

Différents modèles – ab-initio, statistiques, dimensionnel – ont été testés et permettent dans certains cas d'estimer les données thermodynamiques manquantes pour les organométalliques. En particulier, la molécule $Ta[N(CH_3)_2]_4$ pourrait être étudiée plus sérieusement afin d'en déduire une enthalpie de formation de manière indépendante. Il faut aussi remarquer l'importance des mesures calorimétriques de l'enthalpie de formation des solides ou liquides à condition de pouvoir en même temps attester de leur « pureté » chimique et/ou de leur composition moléculaire. La thermodynamique est pleinement utile dans la compréhension des mécanismes et permet de connaître l'état d'équilibre. En effet, la vaporisation des précurseurs organométalliques s'effectuant dans des bulleurs est à l'équilibre thermodynamique. Cependant, étant donné les temps d'injection des réactifs utilisés dans les réacteur ALD, il peut exister des états intermédiaires dus à une cinétique de décomposition des gaz ou de précipitation des solides plus lente, non prédits par la thermodynamique.

Afin d'étudier le comportement du PDMAT précurseur en phase gazeuse en fonction de la température, nous avons utilisé le spectromètre de masse localisé au SIMAP. Le PDMAT étant une molécule extrêmement réactive au contact de l'atmosphère, un nouveau réacteur effusif étanche et adapté au spectromètre de masse a été mis au point. Ce réacteur permet l'étude des pressions de vapeur saturantes quand il est monté avec une seule cellule d'effusion. Il permet également l'analyse du craquage thermique des vapeurs du précurseur organométallique étudié lorsqu'il est monté avec des cellules « tandem », constituées d'une cellule d'évaporation et d'un craqueur. La particularité de la cellule d'effusion/évaporation est de pouvoir être chargée en précurseur sous boîte à gant (atmosphère contrôlée), d'être fermée et maintenue étanche pendant le montage du réacteur dans la configuration désirée et la mise sous vide du réacteur. La cellule est alors ouverte à distance et permet alors l'étude spectrométrique. Cette cellule peut également être pesée pour la calibration par perte de masse. Le fonctionnement du réacteur a été validé en effectuant des mesures de pression de vapeur saturante d'un organométallique bien connu de la littérature, $Y(tmhd)_3$ et des mesures spectrométriques avec le mercure dans les deux configurations confrontées aux modèles physiques d'écoulement.

La présente étude spectrométrique de la vaporisation et du craquage thermique du précurseur a montré que :

- le PDMAT sous forme solide à température ambiante se vaporise sous la forme de 3 espèces gazeuses $Ta[N(CH_3)_2]_5$, $Ta[N(CH_3)_2]_4$ et $O-Ta[N(CH_3)_2]_4$
- la molécule $Ta[N(CH_3)_2]_4$ reste de loin l'espèce gazeuse majoritaire stable jusqu'à 400 °C lors de la vaporisation et du craquage.
- les produits de décomposition, essentiellement le composé amine $HN(CH_3)_2$ sont issus du craquage du PDMAT en $Ta[N(CH_3)_2]_4$ ou $TaN_3C_6H_{18}$.
- les dépôts observés dans le craqueur sont des mélanges de Ta, O, N et C mais on ne peut certifier qu'il s'agit de composés définis ou de solution solide.

Tout ceci nous a permis d'effectuer quelques simulations thermodynamiques du procédé ALD. Il est alors apparu que l'amine $HN(CH_3)_2$ en question observée n'existe que parce que son étape de décomposition possède une cinétique lente ($>1s$) et qu'il s'agit donc d'une espèce de transition. Ces simulations restent encore incomplètes car il manque la prise en compte des espèces comme $TaN_3C_6H_{18}$ dans les calculs par manque de données thermodynamiques. Des perspectives pour améliorer le réacteur spectrométrique serait d'intégrer une introduction de gaz supplémentaire pour étudier des réactions spécifiques et ciblées. Un craqueur fonctionnant à l'équilibre thermodynamique, en augmentant par exemple

le temps de séjour serait appréciable pour étudier les réactions à l'équilibre thermodynamique. Des craqueurs avec des temps de séjour intermédiaires permettraient d'étudier les différents régimes cinétiques et en particulier les conséquences des temps de pulse utilisés dans les dépôts par ALD.

Cette thèse décrit également de manière détaillée le réacteur ALD conçu par AST, réacteur prototype assez complexe utilisant notamment une vanne virtuelle. La géométrie de ce réacteur entraîne l'élaboration de films minces hétérogène en épaisseur du fait d'une répartition inhomogène des apports de réactifs à la surface du substrat. Cette géométrie reste à améliorer en vue de l'obtention de films minces parfaitement conformes (homogènes en épaisseur) typique des dépôts ALD. Malgré l'inhomogénéité en épaisseur des dépôts réalisés, ces derniers ont permis d'appréhender les questions techniques et chimiques liés à la mise en œuvre de procédés ALD. Des pistes sur l'optimisation des procédés ont été obtenues grâce aux études spectrométriques, à des dépôts avec PDMAT seul et PDMAT et NH_3 et des simulations d'écoulement. Ainsi tout ceci explique les difficultés rencontrées pour le dépôt de TaN pur, l'incorporation difficilement évitable d'impuretés comme O et C. Il reste à évaluer l'effet négatif de cette contamination sur les performances de barrière de diffusion de ces couches. Des approches plus surfaciques – étude des réactions entre les précurseurs et le substrat – méritent d'être explorées plus en détail par des dépôts réalisés par ALD ou CVD, suivis in situ par microbalance ou/et par un suivi qualitatif spectrométrique quadripolaire des espèces réactives. Les résultats montrent tout l'intérêt de l'utilisation de l'outil spectrométrique pour appréhender la croissance de films minces par ALD à partir de précurseurs organométalliques. La simulation thermodynamique, les études spectrométriques et l'élaboration et caractérisation des dépôts sont des techniques parfaitement complémentaires pour la compréhension et le contrôle de ces procédés émergents et complexes.

Références

- [Adedeji1975] F.A. Adedeji, D.L.S. Brown, J.A. Connor, M.L. Leung, I.M. Paz-Andrade, H.A. Skinner, "Thermochemistry of arene chromium tricarbonyls and the strenghts of arene-chromium bonds", *J. Organomet. Chem.*, **97**, p. 221-228, 1975.
- [Adedeji1979] F.A. Adedeji, K.J. Cavell, S. Cavell, J.A. Connor, G. Pilcher, H.A. Skinner, M.T. Zafarani-Moattar, "Enthalpies of formation of homoleptic dimethylamido compounds of tantalum (V), molybdenum (III), molybdenum (IV), tungsten (III) and tungsten (VI)", *J. Chem. Soc.(G.B), Faraday Trans. I*, **75** (3), p. 603-613, 1979.
- [Agarwal1977] I.D. Agarwal, M.R. De Guire, A.H. Heuer. *Appl. Phys. Lett.* **71**, p. 891, 1977
- [Alen2001] P. Alen, M. Juppo, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, M. Leskela, "Atomic layer deposition of Ta(Al)N(C) thin films using trimethylaluminium as a reducing agent", *J. Electrochem. Soc.*, **418** (10), p. G566-G571, 2001.
- [Alen2002] P. Alen, M. Juppo, M. Ritala, M. Leskela, "Tert-butylamine and allylamine as reductive nitrogen sources in atomic layer deposition of TaN thin films", *J. Mater. Res.*, **17** (1), p. 107-114, 2002.
- [Anderbouhr1999] S. Anderbouhr, "Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces de (Ti,Al)N à composition variable", thèse de doctorat de l'INPG, juin 1999.
- [Armano1981] R. Amano, A. Sato, S. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, p. 1368, 1981.
- [Armentrout99] P. B. Armentrout, "Gas-phase organometallic chemistry", *Topics in Organometallic Chemistry*, **4**, p. 1-45, 1999.
- [Astruc2000] D. Astruc, "Chimie organométallique", *EDP Sciences*, Collection Grenoble, 2000.
- [Barber81] M. Barber, R. S. Bordoli, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler, "Fast atom bombardment of solids (F.A.B.): a new ion source for mass spectrometry", *J.C.S. Chem. Comm.*, p. 325-327, 1981.
- [Barin93] I. Barin, "Thermochemical data of pure substances", 2nd edition, *VCH Verlagsgesellschaft mbH*, Weinheim, 1993.
- [Batsanov1999] A.S. Batsanov, A.V. Churakov, J.A.K. Howard, A.K. Hugues, A.L. Johnson, A.J. Kingsley, I.S. Neretin, K. Wade, "Transition metal dicarbollide complexes: synthesis, molecular, crystal and electronic structures of $[M(C_2B_9H_{11})(NMe_2)_3]$ (M=Nb or Ta) and their insertion reactions with CO₂ and CS₂", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 3867-3875, 1999.
- [Behrens1980] R.G. Behrens, R.C. Feber, "Thermodynamic properties of gaseous tantalum-chlorine molecules", *Journal of the less-common metals*, **75**, p. 281-292, 1980.
- [Benson1976] S.W. Benson, "Thermochemical kinetics", 2nd edition, *Wiley-Interscience*: New York, London, Sydney, Toronto, 1976.
- [Berkowitz1962] J. Berkowitz, H.A. Tasman, W.A. Chupka, "Double-oven experiments with lithium halide vapors", *J. Chem. Phys.*, **36** (8), p. 2170-2179, 1962.
- [Bernard1976] C. Bernard, M. Ducarroir, "Thermodynamics domains of various solid deposits in B-C-H-Cl vapor system", *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1), p. 136-140, 1976.
- [Bernard2007] C. Bernard, E. Blanquet, M. Pons, "Chemical vapor deposition of thin films and coatings : evaluation and process modeling", *Surface and Coatings Technology*, **202** (4-7), p. 790-797, 2007.
- [Besling2004(1)] W.F.A. Besling, M-L. Ignacimouttou, A. Humbert, M. Mellier, J. Torres, "Continuity and morphology of TaN barriers deposited by Atomic Layer Deposition and comparison with physical vapor deposition", *Microelectron. Eng.*, **76**, p. 60-69, 2004.
- [Besling2004(2)] W.F.A. Besling, L.M. Michaelson, M. Harrison, X. Houziaux, T.Dao, Y. Tamminga, T. Guenther, J. Torres, "Growth behavior of ALD TaN films on CVD

SiOC substrates”, *Advanced Metallization Conference*, San Diego, USA, p. 757-62, 19-21 Oct 2004.

[Blanquet2003] E. Blanquet, B. Chenevier, E. Ramberg, C. Bernard, R. Madar, "Thermodynamic and experimental approaches of barrier materials synthesis for silicon IC technology", *International conference on CVD XVI et EuroCVD 14*, Paris, 27 avril-2 mai 2003, Proc. Of the international symposium, Eds. M.D. Allendorf, F. Maury, F. Teyssandier, PV 2003-08, p. 1212-1223, 2003.

[Blochl1994] P.E. Blochl, *Phys. Rev.*, **B50**, p. 17953, 1994.

[Bradley1959] D.C. Bradley, I.M. Thomas, "Dialkylamido-derivatives of titanium, zirconium, and tantalum", *Proceedings of the Chemical Society*, p. 225-226, 1959.

[Bradley1962] D.C. Bradley, I.M. Thomas, "Metallo-organic compounds containing metal-nitrogen bonds, part III. dialkylamino compounds of tantalum", *Can. J. Chem.*, **40**, p. 1355-1360, 1962.

[Bradley1968] D.C. Bradley, M.H. Gitlitz, "Metal-nitrogen infrared stretching frequencies in dialkylamido-transition Metal compounds", *Nature*, **218**, p. 353-354, 1968.

[Bradley1969] D.C. Bradley, M.H. Gitlitz, "Metallo-organic compounds containing Metal-nitrogen bonds. Part VI. Infrared and nuclear magnetic resonance of dialkylamido-derivatives of titanium, vanadium, zirconium, niobium, hafnium, tantalum, and thorium", *J. Chem. Soc. (A)*, **2**, p. 980-984, 1969.

[Briggs1983] D. Briggs, M.P. Seah, "Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy", John Wiley & sons, New York, 1983.

[Brunner1973] H.R. Brunner, B.J. Curtis. *J. of Thermal Analysis*, **5**, p. 111, 1973.

[Busch1993] H. Busch, A. Fink, A. Müller and K. Samwer, *Supercond. Sci. Technol.* **6**, p. 42, 1993

[Camin1955] D.L. Camin, F.D. Rossini, "Physical properties of 14 american petroleum institute research hydrocarbons, C₉ to C₁₅", *J. Phys. Chem.*, **59**, p. 1173-1179, 1955.

[Carta05] G. Carta, G. Rosetto, S. Sitran, P. Zanella, L. Crociani, K. V. Zherikova, N. B. Morozova, N. V. Gelfond, P. P. Semyannikov, L. V. Yakovkina, T.P. Smirnova, I. K. Igumenov, "Thermal properties of volatile organohafnium precursors for HfO₂ MOCVD processes", *Electrochemical Society Proceedings*, **2005-09**, p. 260-267, 2005.

[Cater90] E.D. Cater, "The effusion method at age 69: current state of the art", in "Characterization of High Temperature Vapors and Gases", Ed. J. Hastie, NBS Sp. pub. 561/1(Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, USA), p 3-38, 1979.

[Charalambous87] J. Charalambous, "Metal-containing and inorganic compounds investigated by mass spectrometry", *Mass Spectrometry*, **8**, p. 373-406, 1987.

[Chase1998] M.W.(Jr) Chase, "NIST-JANAF Thermochemical tables", 4th edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph No. **9**, New York, 1998.

[Chatillon76] C. Chatillon, M. Allibert et A. Pattoret, "High temperature thermodynamic studies by mass spectrometry : effect of the surface evaporation contribution on the representativity of molecular beam sampling", *High Temp. Sci.*, **8**, p. 233, 1976.

[Chatillon79] C. Chatillon, M. Allibert, A. Pattoret, "Thermodynamic and physico-chemical behavior of the interactions between Knudsen-effusion cells and the systems under investigation : analysis by high temperature mass spectrometry", in "Characterization of High Temperature Vapors and Gases", Ed. J. Hastie, NBS Sp. pub. 561/1(Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, USA), p.181-210, 1979.

[Chatillon90] C. Chatillon et J. Massies, "Practical aspects of molecular beam epitaxy", *Mat. Sci. Forum*, **59-60**, p. 229-286, 1990.

[Chen1999(1)] X. Chen, G.G. Peterson, C. Goldberg, G. Nuesca, H.L. Frisch, A.E. Kaloyeros, B. Arkles, J. Sullivan, "Low-temperature chemical vapor deposition of tantalum

nitride from tantalum pentabromide for integrated circuit copper metallization applications”, *J. Mater. Res.*, **14** (5), p. 2043-2052, 1999.

[Chen1999(2)] X. Chen, H.L. Frisch, A.E. Kaloyeros, B. Arkles, J. Sullivan, “Low temperature plasma assisted chemical vapor deposition of tantalum nitride from tantalum pentabromide for copper metallization”, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B17** (1), p. 182-185, 1999.

[Chisholm1980] M.H. Chisholm, A.H. Cowley, M. Latman, “A UV photoelectron spectroscopic investigation of the bonding in some tri-,tetra-, and pentacoordinated dialkylamino compounds of chromium, molybdenum, niobium, and tantalum”, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1), p. 46-50, 1980.

[Chiu1992(1)] H.T. Chiu, W.P. Chang, “Deposition of tantalum nitride thin films from ethylimidotantalum complex”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, p. 96-98, 1992.

[Chiu1992(2)] H.T. Chiu, W.P. Chang, “Effect of hydrogen of tantalum nitride thin films from ethylimidotantalum complex”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, p. 570-572, 1992.

[Cho1998] K.N. Cho, C.H. Han, K.B. Noh, J.E. Oh, S.H. Paek, C.S. Park, S.I. Lee, M.Y. Lee, J.G. Lee, “Remote plasma-assisted metal organic chemical vapor deposition of tantalum nitride thin films with different radicals”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, p. 6502-6505, 1998.

[Cho1999] S.L. Cho, K.B. Kim, S.H. Min, H.K. Shin, S.D. Kim, “Diffusion barrier properties of metallorganic chemical vapor deposited tantalum nitride films against Cu metallization”, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (10), p. 3724-3730, 1999.

[Choi1977] S.C. Choi, M.H. Cho, S.W. Whangdo, C.N. Whang. *Appl. Phys. Lett.* **71**, p.903, 1977

[Choi2003] K.I. Choi, B.H. Kim, S.W. Lee, J.M. Lee, W.S. Song, G.H. Choi, U.I. Chung, J.T. Moon, “Characteristics of ALD-TaN thin films using a novel precursors for copper metallization”, *Proceedings of the IEEE 2003 (International Interconnect Technology Conference Cat.)*, **03TH8695**, p. 129-131, 2003.

[Clausing71] P. Clausing, “The flow of highly rarefied gases through tubes of arbitrary length”, *J. Vac. Sci. and Technol.*, **8**, p. 636, 1971.

[Colominas2001] C.Colominas, K.H.Lau, D.L.Hildenbrand, S.Crouch-Baker, A. Sanjurjo, *J. Chem. Eng. Data*, **46**, p. 446, 2001.

[Cordray96] D.R. Cordray, L.R. Kaplan, P.M. Woyciesjes, T.F. Kozak, “Solid- liquid phase diagram for ethylene glycol + water”, *Fluid phase equilibria*, **117**, p. 146-152, 1996.

[Cox 1970] J.D. Cox, G. Pilcher, “Thermochemistry of organic and organometallic compounds”, Academic Press, London, 1970.

[Delafossé1961] J. Delafossé, G. Mongodin, “Les calculs de la technique du vide”, Société Française des Ingénieurs et Techniciens du Vide, 1961.

[Deloffre2005] E. Deloffre, “Fabrication et caractérisation physico-chimique et électrique d’empilements TiN/Ta₂O₅/TiN – Application aux capacités MIM pour les circuits intégrés analogiques et radiofréquences”, thèse de l’INPG, Grenoble, 2005.

[Drowart05] J. Drowart, C. Chatillon, J. Hastie, D. Bonnell, “High-temperature mass spectrometry : instrumental techniques, ionization, cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAC Technical Report)”, *Pure and Applied Chemistry*, **77** (4), p. 683-737, 2005.

[Durig1977] J.R. Durig, M.G. Griffin, P. Groner, “Analysis of torsional spectra of molecules with two internal C_{3v} rotors. 3. far-infrared and gaz phase raman spectra of dimethylamine -d₀, -d₃, and -d₆”, *J. Phys. Chem.*, **81** (6), p. 554-560, 1977.

[Dushman1962] S. Dushman, “Scientific Foundations of Vacuum Technique”, 2nd edition, John Wiley & sons, 1962.

[Engbrecht2002] E.R. Engbrecht, Y.M. Sun, S. Smith, K. Pfeiffer, J. Bennett, J.M. White, J.G. Ekerdt, “Chemical vapor deposition growth and properties of TaC_xN_y”, *Thin Solid Films*, **418**, p. 145-150, 2002.

- [FACT] www.factsage.com
- [Fix1993] R. Fix, R.G. Gordon, D.M. Hoffman, "Chemical vapor deposition of Vanadium, niobium, and tantalum nitride thin films", *Chem. Mater.*, **5**, p. 614-619, 1993.
- [Fowler1968] L. Fowler, W.N. Trump, C. Vogler, "Vapor pressure of naphthalene new measurements between 40° and 180°C", *J. Chem. Eng. Data*, **13** (2), p. 209-210, 1968.
- [Frurip1980] D.J. Frurip, M. Blander, "A dimensional model for the calculation of thermodynamic properties of gaseous molecules and ions", *Journal of Physical chemistry*, **73** (1), p. 509-518, 1980.
- [Frurip1982] D.J. Frurip, C. Chatillon, M. Blander, "Entropies and Free Energy Functions of the gaseous molecules MX_n ($3 \leq n \leq 6$), M_2X_4 , M_2X_6 , M_2SO_4 , and MOH calculated from a dimensional model", *The Journal of Physical Chemistry*, **86** (5), p. 647-653, 1982.
- [Fulem2004] M. Fulem, K. Ruzicka, V. Ruzicka, T. Simecek, E. Hulcius, J. Pangrac, J. Becker, J. Koch, A. Salzmann, *J. Chem. Eng. Data*, **50**, p. 1613, 2005.
- [Furuya2005] A.K. Furuya, H.T. Suda, S. Ogawa, "Ta-rich atomic layer deposition TaN adhesion layer for Cu interconnects by means of plasma-enhanced atomic layer deposition", *J. Vac. Sci. Technol., B, Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, **23** (3), p. 979-983, 2005.
- [Gamer1973] G. Gamer, H. Wolff, "Raman and infrared spectra of gaseous secondary aliphatic amines $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{ND}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_3$]", *Spectrochimica Acta A*, **29A**, p. 129-137, 1973.
- [Garg1996] Garg, Venkatraman, Krishnamurthy, Krishnan, "Phase Diagrams of binary Tantalum alloys", ed. *Indian Institut of Metals*, **12**, p. 46-49, Calcutta, 1996.
- [Gatterer1975] J. Gatterer, G. Dufek, P. Etmayer, R. Kieffer, "Das kubische tantalmonitrid (B1-typ) und seine mischbarkeit mit den isotypen Übergangsmetallnitriden und carbiden", *Monatshefte für Chemie* **106**, 1137-1147, 1975.
- [Glushko1974] V.P. Glushko, "Thermochemical constants of chemical substances", *Akad. Nauk, S.S.S.R.*, Moscou, Vol. **7**, 1974.
- [Grankin91] V. M. Grankin, P. P. Semyannikov, "Ion source and high-temperature molecular-beam source for MI-1201V mass spectrometer", *Instruments and Experimental Techniques*, **4**, p. 129-132, 1991.
- [Gurvich1974] L.V. Gurvich, G.V. Karachevtsev, V.N. Kondratiev, Y.A. Lebedev, V.A. Medvedev, V.K. Potapov, Y.S. Hodiev, "Energies of dissociation of chemical bonds", *Akad. Nauk. U.S.S.R.*, Moscou, 1974.
- [Gurvich1989] L.V. Gurvich, I.V. Veyts, C.B. Alcock, "Thermodynamic properties of individual substances", 4th edition, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1989.
- [Haase03] T. Haase, K. Kohse-Höinghaus, B. Atakan, H. Schmidt and H. Lang, "Gas phase study of systems for the CVD of silver", *Chem. Vap. Deposition*, **9**, p. 144-148, 2003.
- [Haase05] T. Haase, N. Bahlawane, J.T. Strong, A. Jakob, Y. Shen, H. Lang, K. Kohse-Höinghaus, "Mass spectrometry as a basis for the selection of CVD precursors", *Electrochemical society proceedings, EUROCVTD-15 fifteenth European conference on chemical vapour deposition, proceedings volume 2005-09*, p. 277-283, 2005.
- [Hagen1992] K. Hagen, C.J. Holwill, D.A. Rice, J.D. Runnacles, "Electron-diffraction study of gaseous pentakis(dimethylamido)tantalum(V), $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ ", *Inorganic Chemistry*, **31**, p. 4733-4736, 1992.
- [Hagihara1968] N. Hagihara, M. Kumada, R. Okawara, "Handbook of organometallic compounds", W.A. Benjamin, Inc, New York, 1968.
- [Hamada1975] K. Hamada, H. Morishita, "The vibrational spectra and structures of $\text{H}_3\text{C-X-CH}_3$ ($\text{X}=\text{O}$, CH_2 , NH)", *Z. phys. Chem., neue folge*, **97**, p. 295-299, 1975.
- [Han98] C.H. Han, K.N. Cho, J.E. Oh, S.H. Paek, C.S. Park, S.I. Lee, M.Y. Lee, J.G. Lee, "Barrier metal properties of amorphous tantalum nitride thin films between platinum and

silicon deposited using remote plasma metal organic chemical vapor method”, *Jpn. j. appl. phys., Part1, no. 5A*, **37**, p. 2646-2651, 1998.

[Hertz1882] H. Hertz, *Ann. Physik.*, **17**, p.177, 1882.

[Herzberg1960] G. Herzberg, “Molecular spectra and Molecular structure: II. Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules”, D. Van Nostrand company, New York, 1960.

[Heyrman2004] M. Heyrman, C. Chatillon, H. Collas and J.-L. Chemin, “Improvements and new capabilities for the multiple Knudsen cell device used in high-temperature mass spectrometry”, *Rapid Comm. in Mass Spectrom.*, **18**, p. 163-174, 2004.

[Heyrman2004 (1)] M. Heyrman, “Etude par spectrométrie de masse haute température du système Al_2O_3-C : application aux fours d’élaboration sous vide”, thèse à l’Institut National Polytechnique de Grenoble (France), 22 novembre 2004.

[Hieber1974] K. Hieber, “Structural and electrical properties of Ta and Ta nitrides deposited by chemical vapour deposition”, *Thin solid films*, **24**, p. 157-164, 1974.

[Hiltunen1988] I. Hiltunen, M. Leskela, M. Mäkela, L. Niinisto, E. Nykänen, P. Soininen, “Nitrides of titanium, niobium, tantalum and molybdenum grown as thin films by the atomic layer epitaxy method”, *Thin Solid Films*, **166**, p. 149-154, 1988.

[Hirschfelder1940] J.O. Hirschfelder, “Simple method for calculating moments of inertia”, *Journal of Chemical Physics*, **8**, p. 431, (1940).

[Hohenberg1964] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, *Physical Review*, **136** (3B), p. 864-871, 1964.

[Hultgren1963] R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson, K.K. Kelley, “Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys”, *John Wiley*, New York, 1963.

[ITRS2007] ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors), http://www.itrs.net/Links/20007ITRS/2007_chapters/2007_Interconnect.pdf.

[Jun1996] G.C. Jun, S.L. Cho, K.B. Kil, K.K. Shin, D.H. Kim, “Low temperature deposition of TaCN films using pentakis(diethylamido)tantalum”, *Advanced metallization for future ULSI*, édité par Materials research society symposium proceedings, **427**, p. 349-354, 1996.

[Jun1998] G.C. Jun, S.L. Cho, K.B. Kim, H.K. Sin, D.H. Kim, “Low temperature deposition of TaCN films using pentakis(diethylamido) tantalum”, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, n°1A/B*, **37**, p. L30-L32, 1998.

[Juppo2000] M. Juppo, M. Ritala, M. Leskela, “Use of 1,1-dimethylhydrazine in the atomic layer deposition of transition metal nitride thin films”, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (9), 2000.

[Kaloyeros1999] A.E. Kaloyeros, X. Chen, T. Stark, K. Kumar, S.C. Seo, G.G. Peterson, H.L. Frisch, B. Arkles, J. Sullivan, “Tantalum nitride films grown by inorganic low temperature thermal chemical vapor deposition”, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1), p. 170-176, 1999.

[Kim2002] H. Kim, A.J. Kellock, S.M. Rossnagel, “Growth of cubic-taN thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition”, *J. Appl. Phys.*, **92** (12), p. 7080-7085, 2002.

[Kim2004(1)] H. Kim, C. Lavoie, M. Copel, V. Narayanan, D.G. Park, S.M. Rossnagel, “The physical properties of cubic plasma-enhanced atomic layer deposition TaN films”, *J. Appl. Phys.*, **95** (10), p. 5848-5854, 2004.

[Kim2004(2)] J.Y. Kim, K.W. Lee, H.O. Park, Y.D. Kim, H. Jeon, “Barrier characteristics of TaN films deposited by using the remote plasma enhanced atomic layer deposition”, *J. Korean Phys. Soc.*, **45** (4), p. 1069-1073, 2004.

[Kim2005] H. Kim, C. Detavernier, O. Van Der Straten, S.M. Rossnagel, A.J. Kellock, D.G. Park, “Robust TaN_x diffusion barrier for Cu-interconnect technology with subnanometer thickness by metal-organic plasma-enhanced atomic layer deposition”, *J. Appl. Phys.*, **98** (014308), p. 1-8, 2005.

[Kim2006] K.C. Kim, T.J. Anderson, "Atomic layer deposition of ultra thin taN films using TBTDET and NH₃", Advanced matallization conference 2005, proceedings of the conference, Colorado Springs, CO, United States and Tokyo, Japan, *Materials Research Society*, p. 451-455, Sept 27-29 and Oct 13-14, 2006.

[Koyama1994] H. Koyama, S. Tanimoto, K. Kuroiwa, Y. Tarui, "Thermal properties of various Ta precursors used in chemical vapor deposition of tantalum pentoxide", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, p. 6291-6298, 1994.

[Kresse1993] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev.*, **B47**, R558, 1993.

[Kresse1996] G. Kresse, J. furthmuller, *Phys. Rev.*, **B54**, p. 11169, 1996.

[Kresse2005] G. Kresse, J. Furthmüller, "VASP the guide", <http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/>, 2005.

[Kuniya91] Y. Kuniya, Y. Deguichi et M. Ichida, "Physicochemical properties of dimethylzinc, dimethylcadmium and diethylzinc", *Applied Organometallic Chem.*, **5**, p. 337-347, 1991.

[Lebacq2006] O. Lebacq, P. Violet, E. Blanquet, "Density functional study of the stability and electronic properties of Ta_xN_y compounds used as copper diffusion barriers", *Microelectronic Engineering*, **83**, p. 2077-2081, 2006.

[Lehn2004] J.S.M. Lehn, P. Van der Heide, Y. Wang, S. Suh, D.M. Hoffman, "a new precursor for the chemical vapor deposition of tantalum nitride films", *J. Mater. Chem.*, **14**, p. 3239-3245, 2004.

[Leskela2002] M. Leskela, M. Ritala, "Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures", *Thin Solid Films*, **409**, p. 138-146, 2002.

[Lias1988] S.G. Lias, J.E. Bartness, J.F. Liebman, J.L. Holmes, et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data, Supplements*, **17** (1), 1988.

[Lide1996] D.R. Lide, "Handbook of chemistry and physics", 76^{ième} ed, *CRC Press* : Boca Raton, Florida, 8-23 à 8-26, 1996.

[Margrave1967] J.L. Margrave, "The characterization of high temperature vapors", John Wiley & sons, New York, 1967.

[Moffatt1976] W.G. Moffatt, "Binary phase diagrams handbook", ed. The general electric company, 1976

[Morland98] P. Morland, C. Chatillon et P. Rocabois, "High temperature mass spectrometry using the Knudsen effusion Cell. I-Optimization of sampling constraints on the molecular beam", *High Temp. Mater. Sci.*, **37**, p. 167-187, 1997.

[Motzfeldt1955] K. Motzfeldt, "The thermal decomposition of sodium carbonate by the effusion method", *Journal of Physical Chemistry*, **59**, p.139-147, 1955.

[Muller1987] Chantal Muller, "Logiciels de calcul de grandeurs thermodynamiques de molécules et de radicaux libres en phase gazeuse", thèse INPL, Nancy, 1987.

[Newport2004] A.C. Newport, J.E. Bleau, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, "Dual source APCVD synthesis of TaN and NbN thin films on glass from the reaction of MCl₅ (M=Ta, Nb) and 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane", *J. Mater. Chem.*, **14**, p. 3333-3336, 2004.

[Nist2008] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

[Ohshita2000] Y. Ohshita, A. Ogura, A. Hoshino, S. Hiio, H. Machida, "Low-pressure chemical vapor deposition of TaCN films by pyrolysis of ethylamido-tantalum", *J. Cryst. Growth*, **220**, p. 604-609, 2000.

[Okamoto93] H. Okamoto, "Phase diagrams of binary Iron alloys", *ASM International*, Monograph series on alloy phase diagrams, **9**, p. 395, 1993.

[Ostah95] N. Ostah, G. Lawson, "Mass spectrometry studies of organometallic Compounds : Part 1. Compounds of general Formula Ph_nGeCl_{4-n}", *Applied Organometallic Chemistry*, **9**, p. 609-615, 1995.

- [Park2002] J.S. Park, H-S. Park, S-W. Kang, "Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ta-N thin films", *J. Electrochem. Soc.*, **149** (1), p. C28-C32, 2002.
- [Pavia1996] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, "Introduction to spectroscopy", *Saunders Golden Sunburst Series*, Harcourt Brace College Publishers, USA, 1996.
- [Pons2000] M. Pons, C. Bernard, E. Blanquet, R. Madar, "Combined thermodynamic and mass transport modelling for material processing from the vapor phase", *Thin Solid Films*, **365**, p. 264-274, 2000.
- [Puruunen2004] R.L. Puruunen, W. Vandervorst, "Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: a phenomenological model", *J. Appl. Phys.*, **96** (12), 2004.
- [Ramqvist1969] L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, C. Nordling, « Charge transfer in transition metal carbides and related compounds studied by ESCA », *J. Phys. Chem. Solids*, **30** (7), p.1835-1847, 1969.
- [Reijnen2003(1)] : L. Reijnen, B. Meester, A. Goossens, J. Schoonman, « Atomic Layer Deposition of Cu_xS for solar energy conversion », *Chemical Vapor Deposition*, **9** (1), p. 15-20, 2003.
- [Reijnen2003(2)] : Thèse de L. Reijnen, « Gas-phase synthesis of sulfide absorbers for thin film and nanostructured solar cells », université de Delft, 2003.
- [Riley1999] P.N. Riley, J.R. Parker, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, "Formation of tantalum "tuck-in" complexes by activation of methyl C-H bonds in pentamethylcyclopentadiene groups by carbazole ligation", *Organometallics*, **18**, p. 3579-3583, 1999.
- [Ritala1999] M. Ritala, P. Kalsi, D. Riihelä, K. Kukli, M. Leskela, J. Jokinen, "controlled growth of TaN, Ta₃N₅, and TaO_xN_y thin films by atomic layer deposition", *Chem. Mater.*, **11**, p. 1712-1718, 1999.
- [Rivail1989] J.L Rivail, "Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes", savoirs actuels interéditons/éditions du CNRS, Paris, 1989.
- [Roboz68] J. Roboz, "Introduction to Mass Spectrometry – Instrumentation and Techniques", Ed. John Wiley and sons, New York, 1968.
- [Rossnagel2003] S.M. Rossnagel, H. Kim, Diffusion barrier properties of very thin TaN with high nitrogen concentration, *J. Vac. Sci. Technol., B, Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, **21** (6), p. 2550-2554, 2003.
- [Rusworth2005] S.A. Rushworth, L.M. Smith, A.J. Kingsley, R. Odedra, R. Nickson, P. Hughes, "Vapour pressure measurement of low volatility precursors", *Microelectron. Reliab.*, **45**, p. 1000-1002, 2005.
- [Santeler1986] D. Santeler, "New concepts in molecular gas flow", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4** (n°3), 338-343, May/June 1986.
- [SGTE] Scientific Group Thermodata Europ, www.sgte.com
- [Sloan1999] D.W. Sloan, P.M. Blass, J.M. White, "Surface chemistry of precursors for film growth: pentakisdimethylamido tantalum", *Appl. Surf. Sci.*, **143**, p. 142-152, 1999.
- [Song2003] H. Song, Y. Jiang, C. Xia, G. Meng, D. Peng, *Journal of Crystal Growth*, **250**, p. 423, 2003.
- [Spalding79] T. R. Spalding, "Organometallic, co-ordination, and inorganic compounds", *Mass Spectrometry*, **5**, p.312-346, 1979.
- [Springborg2000] M. Springborg, "Methods of electronic structure calculations from molecules to solids", *Wiley Series in Theoretical Chemistry*, p. 187-217, 2000.
- [Stewart1959] J.E. Stewart, "Vibrational spectra of primary and secondary aliphatic amines", *J. Chem. Phys.*, **30** (5), p. 1259-1265, 1959.
- [Straten2004] O. van der Straten, Y. Zhu, J. Rullan, K. Topol, K. Dunn, A. Kaloyeros, "Atomic layer deposition of tantalum nitride on organosilicate and organic polymer based low dielectric constant materials", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **812**, p. 165-170, 2004.

- [Stull1969] D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke, "Chemical thermodynamics of organic compounds", *John Wiley*, New York, 1969.
- [Sun1995(1)] S.C. Sun, M.H. Tsai, C.E. Tsai, H.T. Chiu, "Properties of metalorganic chemical vapor deposited tantalum nitride thin films", *International conference on solid state and integrated circuit technology, 4th*, Beijing, p. 547-549, oct 24-28, 1995.
- [Sun1995(2)] S.C. Sun, M.H. Tsai, C.E. Tsai, H.T. Chiu, "Performance of MOCVD tantalum nitride diffusion barrier for copper metallization", *Symposium on VLSI Technology, Digest of technical papers, 15th*, Kyoto, édité par Business Center for academic societies japan, p. 29-30, 1995.
- [Suntola1994] T. Suntola, "Atomic Layer Epitaxy", *Handbook of Crystal Growth*, **3**, chap. 14, p. 601-663, 1994.
- [Tabuchi1991] T. Tabuchi, Y. Sawado, K. Uematsu, S. Koshiba, "Application of penta-di-methyl-amino-tantalum to a tantalum source in chemical vapor deposition of tantalum oxide films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (11B), p. L1974-L1977, 1991.
- [Tarasenko85] N. A. Tarasenko, V. V. Volkova, V. G. Zaikin, A. A. Tishenkov, V. G. Avakyan, L. E. Gusel'nikov, M. G. Voronkov, S. V. Kirpichenko et E. N. Suslova, "A thermochemical study of dissociative ionization of 4,4-dimethyl-1-thia-4-silacyclohexane and 2,3,3-trimethyl-1-thia-3-silacyclopentane. Decomposition pathways to produce a dimethylsilanethione ion-radical $[\text{Me}_2\text{Si}=\text{S}]^+$ ", *J. of Organometallic Chem.*, **288**, p. 27-33, 1985.
- [Tereo71] S.M. Rossnagel, H. Kim, "Diffusion barrier properties of very thin TaN with high nitrogen concentration", *J. Vac. Sci. Technol., B, Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, **21** (6), p. 2550-2554, 2003.
- [Tobaly1993] P. Tobaly, G. Lanchec, *J. Chem. Thermodyn.*, **25**, p. 503, 1993.
- [Tsai1995(1)] M.H. Tsai, S.C. Sun, H.T. Chiu, C.E. Tsai, S.H. Chuang, "Metalorganic chemical vapor deposition of tantalum nitride by tertbutylimidotris(diethylamido)tantalum for advanced metallisation", *Appl. Phys. Lett.*, **67** (8), p. 1128-1130, 1995.
- [Tsai1995(2)] M.H. Tsai, S.C. Sun, C.P. Lee, H.T. Chiu, C.E. Tsai, S.H. Chuang, S.C. Wu, "Metal-organic chemical vapor deposition of tantalum nitride barrier layers for ULSI applications", *Thin Solid Films*, **270**, p. 531-536, 1995.
- [Tsai1996] M.H. Tsai, S.C. Sun, C.E. Tsai, S.H. Chuang, H.T. Chiu, "Comparison of the diffusion barrier properties of chemical vapor deposited TaNN and sputtered taN between Cu and Si", *J. Appl. Phys.*, **79** (9), p. 6932-6938, 1996.
- [Vahlas2007] C. Vahlas, B. Caussat, F. Senocq, W.L. Gladfelter, L. Aloui, T. Moersch, "A delivery system for precursor vapors based on sublimation in a fluidized bed", *Chem. Vac. Deposition*, **13**, p.123-129, 2007.
- [Violet2008] P. Violet, I. Nuta, C. Chatillon, E. Blanquet, "Special Knudsen reactor coupled to high temperature mass spectrometer adapted to the investigation of organometallic compounds vapours and thermal cracking", *Rapid communications in Mass Spectrometry*, en cours de publication.
- [Volpi2008] F. Volpi, L. Cadix, G. Berthomé, E. Blanquet, N. Jourdan, J. Torres, "XPS studies of the ALD-growth of TaN diffusion barriers: Impact of the dielectric surface chemistry on the growth mechanism", *Microelectronics Engineering*, article soumis en 2008.
- [Vosko1980] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, p.1200, 1980.
- [Waffenschmidt1992] E. Waffenschmidt, J. Musolf, M. Heuken, K. Heime, *J. Supercond.* **5**, p. 119, 1992.
- [Wagman1968] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow, S.M. Baily, R.H. Schumm, "Selected values of chemical thermodynamic properties", *Tech. Note 270-3*, Nat. Bur. Stand., Washington, D.C., 1968.
- [Wahlbeck71] P. G. Wahlbeck, "Effusion. VII. The failure of isotropy of a gas in an effusion cell and the transition region", *J. of Chem. Phys.*, **55**, p. 1709-1715, 1971.

[Ward1968] J.W. Ward, M.V. Fraser, "Some of the parameters affecting Knudsen effusion. IV. Monte Carlo calculations of effusion probabilities and flux gradients for Knudsen cells", *J. chem. phys.*, **49**, 9, p. 3743-3750, 1968.

[Wu2004] Y.Y. Wu, A. Kohn, M. Eizenberg, "Structures of ultra-thin atomic-layer-deposited TaN_x films", *J. Appl. Phys.*, **95** (11), p. 6167-6174, 2004.

[Yuhya1990] S. Yuhya, K. Kikuchi, M. Yoshida, K. Sugawara, Y. Shiohara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **184**, p. 231, 1990.

[Zhang2004] D. Zhang, T. Yund, C.A. Hoover, "Preparation and characterization of TaN ALD precursors", *Semiconductor Technology*, **29** (7), p. 82-91, 2004.

Annexes

**Annexe 1 : Coordonnées cartésiennes des molécules gazeuses
Ta[N(CH₃)₂]₅ (PDMAT), Ta[N(CH₃)₂]₄ et OTa[N(CH₃)₂]₄.**

**Annexe 2 : Programme (Visual Basic sur Excell) de résolution des
flux pour l'ensemble des cellules en tandem.**

Annexe 3 : Fichiers isotopes.

**Annexe 1 : Coordonnées cartésiennes des molécules gazeuses
Ta[N(CH₃)₂]₅ (PDMAT), Ta[N(CH₃)₂]₄ et OTa[N(CH₃)₂]₄.**

PDMAT			
Atome	X (Angströms)	Y (Angströms)	Z (Angströms)
C	-2.28392	-1.99466	0.29922
C	-1.44548	2.66971	-1.25871
C	-2.8327	1.13929	-0.15231
C	1.29901	1.30206	-2.68016
C	2.14665	2.00149	-0.55728
C	-0.79995	0.49787	2.74919
C	1.52661	0.02656	2.47696
C	2.68261	-1.28843	-1.18861
C	1.31986	-2.54485	0.29677
C	-1.39004	-1.58351	-1.89607
H	3.57666	-1.70866	-0.67948
H	2.94132	-0.27402	-1.51849
H	2.53136	-1.90631	-2.10024
H	0.57806	-2.45902	1.10873
H	0.93713	-3.32571	-0.39851
H	2.26678	-2.92336	0.73863
H	-0.47492	-1.19356	-2.40151
H	-2.26173	-1.07321	-2.36175
H	-1.44723	-2.66094	-2.16214
H	-2.19401	-1.69301	1.36174
H	-2.20608	-3.10536	0.26054
H	-3.31852	-1.72751	-0.02042
H	-0.41117	2.97248	-1.46872
H	-1.95383	3.50437	-0.7282
H	-1.98045	2.55792	-2.22873
H	-2.90081	0.2723	0.52596
H	-3.31979	1.99096	0.36694
H	-3.4575	0.89988	-1.0397
H	2.33087	1.03611	-2.99871
H	1.08715	2.31658	-3.07806
H	0.60691	0.60441	-3.17834
H	2.05889	1.83874	0.5361
H	3.19102	1.73513	-0.84334
H	2.02476	3.09356	-0.73868
H	-1.77053	0.60603	2.23053
H	-0.90172	-0.31219	3.50454
H	-0.61308	1.43942	3.30581
H	2.27828	-0.29943	1.74513
H	1.46967	-0.72782	3.28592
H	1.86073	0.98109	2.93554
N	1.53111	-1.271	-0.34436
N	-1.29215	-1.36134	-0.49501
N	-1.47655	1.45488	-0.50086
N	1.17227	1.23608	-1.26682
N	0.25458	0.18693	1.82938
Ta	0.0177	0.08641	-0.12286

Ta[NMe2]4			
Atome	X (Angströms)	Y (Angströms)	Z (Angströms)
C	2.6348	1.24136	
C	2.6348	-1.24136	
C	-2.3924	1.66112	
C	-0.24235	2.9025	
C	-0.24237	-2.9025	
C	-2.39246	-1.66113	
C	1.267	0	3.700
C	-1.267	0	3.700
H	3.754	1.24136	
H	2.6348	2.36	
H	2.6348	1.24136	-1.119
H	3.754	-1.24136	
H	2.6348	-2.36	
H	2.6348	-1.24136	-1.119
H	-2.952	2.634	
H	-0.802	3.872	
H	-3.3612	1.1018	
H	0.7264	3.4618	
H	-2.3924	1.661	-1.119
H	-0.2423	2.9025	-1.119
H	-0.805	-3.8735	
H	-2.95225	-2.63055	
H	0.7264	-3.462	
H	-3.361	-1.102	
H	-0.2423	-2.9024	-1.119
H	-2.3925	-1.661	-1.119
H	2.387	0	3.700
H	1.267	0	4.820
H	1.267	-1.12	3.700
H	-1.267	0	4.820
H	-2.387	0	3.700
H	-1.267	1.12	3.700
N	-0.959065	-1.66115	
N	1.91813	0	
N	-0.959065	1.66115	
N	0	0	2.974
Ta	0	0	0.991

OTa[NMe2]4			
Atome	X (Angströms)	Y (Angströms)	Z (Angströms)
C	-2.28392	-1.99466	0.29922
C	-1.44548	2.66971	-1.25871
C	-2.8327	1.13929	-0.15231
C	1.29901	1.30206	-2.68016
C	2.14665	2.00149	-0.55728
C	-0.79995	0.49787	2.74919
C	1.52661	0.02656	2.47696
C	-1.39004	-1.58351	-1.89607
H	-0.47492	-1.19356	-2.40151
H	-2.26173	-1.07321	-2.36175
H	-1.44723	-2.66094	-2.16214
H	-2.19401	-1.69301	1.36174
H	-2.20608	-3.10536	0.26054
H	-3.31852	-1.72751	-0.02042
H	-0.41117	2.97248	-1.46872
H	-1.95383	3.50437	-0.7282
H	-1.98045	2.55792	-2.22873
H	-2.90081	0.2723	0.52596
H	-3.31979	1.99096	0.36694
H	-3.4575	0.89988	-1.0397
H	2.33087	1.03611	-2.99871
H	1.08715	2.31658	-3.07806
H	0.60691	0.60441	-3.17834
H	2.05889	1.83874	0.5361
H	3.19102	1.73513	-0.84334
H	2.02476	3.09356	-0.73868
H	-1.77053	0.60603	2.23053
H	-0.90172	-0.31219	3.50454
H	-0.61308	1.43942	3.30581
H	2.27828	-0.29943	1.74513
H	1.46967	-0.72782	3.28592
H	1.86073	0.98109	2.93554
N	-1.29215	-1.36134	-0.49501
N	-1.47655	1.45488	-0.50086
N	1.17227	1.23608	-1.26682
N	0.25458	0.18693	1.82938
Ta	0.0177	0.08641	-0.12286
O	0.995	-1.271	-0.34436

Annexe 2 : Programme (Visual Basic sur Excell) de résolution des flux pour l'ensemble des cellules en tandem

Public fm0, fd0, fm1, fd1, fm2, fd2, fm3, fd3, fm4, fd4, fm5, fd5, fm6, fd6, fm7, fd7, fm8, fd8, fm9, fd9, Feff

Public MHg, Rgaz, Pi, alpha1, alpha2

Public C0, C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9

Public s0, s1, s2, s3, s4, s5, s6, s7, s8, s9, a, x

Public l0, l1, l2, l3, l4, l5, l6, l7, l8, l9

Public r0, r1, r2, r3, r4, r5, r6, r7, r8, r9

Public p0, pc

Public T1, T2, T0, T0bis 'T0=Tevaporateur, T1=Tcraqueur bas, T2=Tcraqueur haut, Temin, Pas, k, fbis, n

Sub constantes() 'Définition des dimensions (longueur, rayon) des différentes parties constituant le réacteur organométallique

Pi = 4 * Atn(1)

Rgaz = 8.3145 'J.mol-1.K-1

MHg = 0.20059 'Masse molaire du mercure en kg/mol

l0 = 36 * 10 ^ -3 'longueur en m de la cellule d'évaporation

r0 = 15 * 10 ^ -3 'rayon en m de la cellule d'évaporation

l1 = 4 * 10 ^ -3 'orifice d'effusion de la cellule d'évaporation

r1 = 1 * 10 ^ -3

l2 = 55 * 10 ^ -3 'tube de raccordement

r2 = 2.5 * 10 ^ -3 'rayon tube raccordement

l3 = 0 'orifice du tube dans la chambre = orifice idéal

r3 = r2

l4 = 7.3 * 10 ^ -3 'cellule de craquage thermique avant les premières chicanes

r4 = 20 * 10 ^ -3

l5 = 1 * 10 ^ -3 ' chicane (1 trou)

r5 = 4 * 10 ^ -3

l6 = 7.37 * 10 ^ -3 'cellule de craquage thermique entre les deux séries de chicanes

r6 = r4

l8 = 28 * 10 ^ -3 'cellule de craquage thermique après les 2ndes chicanes

r8 = r4

l9 = 2 * 10 ^ -3 'orifice d'effusion de la cellule de craquage thermique

r9 = 1 * 10 ^ -3

End Sub

Sub clausing() 'Calcul des coefficients de Clausing et des sections des différentes parties constituant le réacteur organométallique

'Coefficient de Clausing de la cellule d'évaporation (indice (0))

$l_{0bis} = l_0 + (l_0 / (3 + (3 * l_0 / (7 * r_0))))$ 'l_{0bis} est la longueur équivalente définie par Santeler

$$C_0 = 1 / (1 + (3 * l_{0bis} / (8 * r_0)))$$

$$s_0 = \pi * r_0^2$$

'Coefficient de Clausing de l'orifice d'effusion de la cellule d'évaporation (indice (1))

$$l_{1bis} = l_1 + (l_1 / (3 + (3 * l_1 / (7 * r_1))))$$

$$C_1 = 1 / (1 + (3 * l_{1bis} / (8 * r_1)))$$

$$s_1 = \pi * r_1^2$$

'Coefficient de Clausing du tube de raccordement(indice (2))

$$l_{2bis} = l_2 + (l_2 / (3 + (3 * l_2 / (7 * r_2))))$$

$$C_2 = 1 / (1 + (3 * l_{2bis} / (8 * r_2)))$$

$$s_2 = \pi * r_2^2$$

'Calcul coefficient de Clausing de l'orifice du tube de raccordement(indice (3))

$$l_{3bis} = l_3 + (l_3 / (3 + (3 * l_3 / (7 * r_3))))$$
 'ici l₃=0 car l'orifice est idéal

$$C_3 = 1 / (1 + (3 * l_{3bis} / (8 * r_3)))$$

$$s_3 = \pi * r_3^2$$

'Calcul coefficient de Clausing du craqueur avant les 1eres chicanes (indice (4))

$$l_{4bis} = l_4 + (l_4 / (3 + (3 * l_4 / (7 * r_4))))$$

$$C_4 = 1 / (1 + (3 * l_{4bis} / (8 * r_4)))$$

$$s_4 = \pi * r_4^2$$

'Calcul coefficient de Clausing des premières chicanes (indice (5))

$$l_{5bis} = l_5 + (l_5 / (3 + (3 * l_5 / (7 * r_5))))$$

$$C_5 = 3 / (1 + (3 * l_{5bis} / (8 * r_5)))$$

$$s_5 = \pi * r_5^2$$

$C_7 = C_5$ '2ième série de chicanes (trois trous) (indice (7))

$$s_7 = 3 * s_5$$

'Calcul coefficient de Clausing du craqueur entre les deux séries de chicanes (indice (6))

$$l_{6bis} = l_6 + (l_6 / (3 + (3 * l_6 / (7 * r_6))))$$

$$C_6 = 1 / (1 + (3 * l_{6bis} / (8 * r_6)))$$

$$s_6 = \pi * r_6^2$$

'Calcul coefficient de Clausing du craqueur après les 2ndes chicanes (indice (8))

$$l_{8bis} = l_8 + (l_8 / (3 + (3 * l_8 / (7 * r_8))))$$

$$C_8 = 1 / (1 + (3 * l_{8bis} / (8 * r_8)))$$

$$s_8 = \pi * r_8^2$$

'Calcul coefficient de Clausing de l'orifice d'effusion du craqueur (indice (9))

$$l_{9bis} = l_9 + (l_9 / (3 + (3 * l_9 / (7 * r_9))))$$

$$C_9 = 1 / (1 + (3 * l_{9bis} / (8 * r_9)))$$

$$s_9 = \pi * r_9^2$$

End Sub

Sub effuse() 'calcul de la pression d'évaporation p0 en fonction du flux d'effusion f mesuré par le spectromètre à partir de pc la pression de Hg fixée dans le craqueur, T la température dans le craqueur et T0 la température d'évaporation'

constantes

clausing

k = 0

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 1).Value = "Tcraq"

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 2).Value = "Pcraq"

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 3).Value = "Tcraq-b"

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 4).Value = "Feff"

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 5).Value = "ecart9" 'les écarts sont les bilans de flux à

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 6).Value = "ecart8" 'chaque plan correspondant à l'indice

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 7).Value = "ecart7" 'Ils sont égaux au flux d'effusion pour

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 8).Value = "ecart6" 'notre état stationnaire

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 9).Value = "ecart5"

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 10).Value = "ecart4"

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 11).Value = "ecart3"

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 12).Value = "ecart2"

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 13).Value = "ecart1"

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 14).Value = "ecart0"

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 15).Value = "T0"

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 16).Value = "T0bis"

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 17).Value = "T0bis-T0"

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 18).Value = "P0"

Worksheets("feuille1").Cells(1 + k, 19).Value = "pcell/Pcraq"

T0 = 79.2 + 273.15 'Température expérimentale de la cellule d'évaporation en K

pc = 4.3 'pression du craqueur juste en dessous de l'orifice d'effusion en Pa. Plan de niveau 9

T = 251 'Température expérimentale de la cellule de craquage thermique en °C

T2 = T + 273.15 'Température de la cellule de craquage thermique en K

For i = 1 To 20

Feff = pc * C9 * s9 / (Sqr(2 * Pi * MHg * Rgaz * T2)) ' Flux d'effusion (contient T2 et le flux d'évaporation T0 et donc l'effet thermomoléculaire)

'Détermination du flux montant 9

fm9 = (1 - x) * Feff * s8 / (s9 * C9)

'Détermination du flux descendant 9

fd9 = fm9 * (1 - s9 * C9 / s8)

ecart9 = fm9 - fd9

'Détermination du flux montant 8

fm8 = fm9 / C8 - fd9 * (1 - C8) / C8

'Détermination du flux descendant 8

fd8 = fd9 * C8 + fm8 * (1 - C8)

ecart8 = fm8 - fd8

'Détermination du flux montant 7

fm7 = s6 / (s7 * C7) * (fm8 - fd8 * (1 - s7 * C7 / s8))

'Détermination du flux descendant 7

fd7 = fm7 * (1 - s7 * C7 / s6) + fd8 * (s7 * C7 / s8)

ecart7 = fm7 - fd7

'Détermination du flux montant 6

fm6 = fm7 / C6 - fd7 * (1 - C6) / C6

'Détermination du flux descendant 6

$$fd6 = fd7 * C6 + fm6 * (1 - C6)$$

$$ecart6 = fm6 - fd6$$

'Détermination du flux montant 5

$$fm5 = s4 / (C5 * s5) * (fm6 - fd6 * (1 - s5 * C5 / s6))$$

'Détermination du flux descendant 5

$$fd5 = fm5 * (1 - C5 * s5 / s4) + fd6 * C5 * s5 / s6$$

$$ecart5 = fm5 - fd5$$

'Détermination du flux montant 4

$$fm4 = (1 / C4 * (fm5 - (1 - C4) * fd5))$$

'Détermination du flux descendant 4

$$fd4 = fd5 * C4 + fm4 * (1 - C4)$$

$$ecart4 = fm4 - fd4$$

'Détermination du flux montant 3

$$fm3 = s2 / (s3 * C3) * (fm4 - fd4 * (1 - s3 * C3 / s4))$$

'Détermination du flux descendant 3

$$fd3 = fm3 * (1 - s3 * C3 / s2) + fd4 * s3 * C3 / s4$$

$$ecart3 = fm3 - fd3$$

'Détermination du flux montant 2

$$fm2 = (fm3 / C2 - fd3 * (1 - C2) / C2)$$

'Détermination du flux descendant 2

$$fd2 = fd3 * C2 + fm2 * (1 - C2)$$

$$ecart2 = fm2 - fd2$$

'Détermination du flux montant 1

$$fm1 = s0 / (s1 * C1) * (fm2 - fd2 * (1 - s1 * C1 / s2))$$

'Détermination du flux descendant 1

$$fd1 = fm1 * (1 - s1 * C1 / s0) + fd2 * s1 * C1 / s2$$

$$ecart1 = fm1 - fd1$$

'Détermination de la pression d'évaporation p0

$$fm0 = 1 / C0 * (fm1 - fd1 * (1 - C0))$$

$$fd0 = fd1 * C0 + fm0 * (1 - C0)$$

$$ecart0 = fm0 - fd0$$

$$p0 = (fm0) * \text{Sqr}(2 * \text{Pi} * \text{MHg} * \text{Rgaz} * \text{T0}) / s0$$

'Détermination de la température d'évaporation T0bis calculée à partir des tables JANAF

$$T0bis = (3.2017 * 1000) / (10.147 - \text{Log}(p0) / \text{Log}(10))$$

$$ecart = \text{Abs}(T0bis - T0)$$

$$k = k + 1$$

$$\text{Worksheets("feuille1").Cells}(1 + k, 1).Value = T2$$

$$\text{Worksheets("feuille1").Cells}(1 + k, 2).Value = pc$$

$$\text{Worksheets("feuille1").Cells}(1 + k, 3).Value = T1$$

$$\text{Worksheets("feuille1").Cells}(1 + k, 4).Value = \text{Feff}$$

$$\text{Worksheets("feuille1").Cells}(1 + k, 5).Value = \text{ecart9}$$

$$\text{Worksheets("feuille1").Cells}(1 + k, 6).Value = \text{ecart8}$$

$$\text{Worksheets("feuille1").Cells}(1 + k, 7).Value = \text{ecart7}$$

$$\text{Worksheets("feuille1").Cells}(1 + k, 8).Value = \text{ecart6}$$

$$\text{Worksheets("feuille1").Cells}(1 + k, 9).Value = \text{ecart5}$$

$$\text{Worksheets("feuille1").Cells}(1 + k, 10).Value = \text{ecart4}$$

$$\text{Worksheets("feuille1").Cells}(1 + k, 11).Value = \text{ecart3}$$

$$\text{Worksheets("feuille1").Cells}(1 + k, 12).Value = \text{ecart2}$$

$$\text{Worksheets("feuille1").Cells}(1 + k, 13).Value = \text{ecart1}$$

$$\text{Worksheets("feuille1").Cells}(1 + k, 14).Value = \text{ecart0}$$

```
Worksheets("feuille").Cells(1 + k, 15).Value = T0
Worksheets("feuille").Cells(1 + k, 16).Value = T0bis
Worksheets("feuille").Cells(1 + k, 17).Value = ecart
Worksheets("feuille").Cells(1 + k, 18).Value = p0
Worksheets("feuille").Cells(1 + k, 19).Value = p0 / pc
If ecart < 10 ^ -2 Then
GoTo line1:
End If
T0 = T0bis
Next i
line1:
k = k + 2
End Sub
```

```
Static Function Log10(x)
    Log10 = Log(x) / Log(10#)
End Function
```

Annexe 3 : Fichiers isotopes

Pouvoir séparateur: 600

Nom de la molécule		masse	apparente	masse	probabilité
H1	1	1.00783	.99985500		
H1	2	2.01410	.00014500		
H2	2	2.01565	.99971000		
H2	3	3.02193	.00028996		
H2	4	4.02820	.00000002		
C1	12	12.00000	.98888000		
C1	13	13.00336	.01112000		
H1C1	13	13.00782	.9887366		
N1	14	14.00307	.99633000		
H1C1	14	14.01410	.01126178		
H2C1	14	14.01565	.98859320		
N1	15	15.00011	.00367000		
H1N1	15	15.01090	.99618550		
H1C1	15	15.01746	.00000161		
H2C1	15	15.02193	.01140350		
H3C1	15	15.02348	.98844980		
O1	16	15.99491	.99759000		
H1N1	16	16.01717	.00381394		
H2N1	16	16.01872	.99604110		
H2C1	16	16.02820	.00000325		
H3C1	16	16.02975	.01154520		
H4C1	16	16.03130	.98830650		
O1	17	16.99913	.00037400		
H1O1	17	17.00274	.99744530		
H1N1	17	17.01421	.00000053		
H2N1	17	17.02500	.00395783		
H3N1	17	17.02655	.99589660		
H3C1	17	17.03603	.00000490		
H4C1	17	17.03758	.01168685		
O1	18	17.99916	.00203900		
H1O1	18	18.00902	.00051860		
H2O1	18	18.01056	.99730070		
H2N1	18	18.03128	.00000109		
H3N1	18	18.03283	.00410168		
H4C1	18	18.04385	.00000657		
H1O1	19	19.01324	.00203876		
H2O1	19	19.01684	.00066315		
H3N1	19	19.03910	.00000166		
H1O1	20	20.01326	.00000030		
H2O1	20	20.02312	.00203854		
H2O1	21	21.02109	.00000059		
C1N1	26	26.00307	.98525080		
C1N1	27	27.00643	.01470838		
H1C1N1	27	27.01090	.98510800		
H3C2	27	27.02348	.97745820		
C1N1	28	28.00346	.00004081		

N2	28	28.00615	.99267350
H1C1N1	28	28.01717	.01484910
H2C1N1	28	28.01872	.98496500
H3C2	28	28.02975	.02240838
H4C2	28	28.03130	.97731650
N2	29	29.00318	.00731306
H1C1N1	29	29.02053	.00004294
H2C1N1	29	29.02500	.01498980
H3C1N1	29	29.02655	.98482220
H3C2	29	29.03603	.00013323
H4C2	29	29.03758	.02254687
H5C2	29	29.03913	.97717470
N2	30	30.00022	.00001347
H2C1N1	30	30.03128	.00004508
H3C1N1	30	30.03282	.01513044
H4C1N1	30	30.03437	.98467940
H3C2	30	30.03646	.00000005
H4C2	30	30.04385	.00013646
H5C2	30	30.04540	.02268530
H6C2	30	30.04695	.97703300
H2C1N1	31	31.02539	.00000001
H3C1N1	31	31.03910	.00004725
H4C1N1	31	31.04065	.01527104
H4C2	31	31.04429	.00000007
H5C2	31	31.05168	.00013971
H6C2	31	31.05323	.02282370
O2	32	31.98983	.99518580
H3C1N1	32	32.03321	.00000002
H4C1N1	32	32.04693	.00004944
H5C2	32	32.05211	.00000009
H6C2	32	32.05950	.00014297
O2	33	32.99405	.00074620
H4C1N1	33	33.04104	.00000002
H6C2	33	33.05994	.00000011
O2	34	33.99827	.0040683
O2	35	34.99829	.00000153
O2	36	35.99832	.00000416
H3C2N1	41	41.02655	.97387100
H3C2N1	42	42.03282	.02591342
H4C2N1	42	42.03437	.97372980
H3C2N1	43	43.03910	.00021498
H4C2N1	43	43.04065	.02605087
H5C2N1	43	43.04220	.97358850
H3C2N1	44	44.03954	.00000054
H4C2N1	44	44.04693	.00021870
H5C2N1	44	44.04848	.02618827
H6C2N1	44	44.05002	.97344730
H4C2N1	45	45.04736	.00000057
H5C2N1	45	45.05475	.00022245
H6C2N1	45	45.05630	.02632565
H7C2N1	45	45.05785	.97330620

H5C2N1	46	46.05518	.00000060
H6C2N1	46	46.06258	.00022621
H7C2N1	46	46.06413	.02646298
O1N1C1H5	47	47.03711	.98216390
H6C2N1	47	47.06301	.00000063
H7C2N1	47	47.07040	.00023000
O1N1C1H5	48	48.04338	.01574269
H7C2N1	48	48.07084	.00000066
O1N1C1H5	49	49.04966	.00206475
O1N1C1H5	50	50.04763	.00003147
O1N1C1H5	51	51.05099	.00000010
H9C3N1	59	59.07350	.96220380
H9C3N1	60	60.07977	.03726022
O1N1C2H7	61	61.05275	.97096060
H9C3N1	61	61.08605	.00053230
O1N1C2H7	62	62.05903	.02676322
H9C3N1	62	62.08941	.00000337
O1N1C2H7	63	63.06531	.00222391
O1N1C2H7	64	64.06574	.00005469
O1N1C2H7	65	65.06664	.00000046
C1N4	68	68.01229	.97444310
C1N4	69	69.01565	.02531517
C1N4	70	70.01268	.00024078
C1N4	71	71.00971	.00000109
H12C4N2	88	88.10004	.94759970
H12C4N2	89	89.10632	.05125328
H12C4N2	90	90.11260	.00113345
H12C4N2	91	91.11596	.00001314
H12C4N2	92	92.11347	.00000005
Ta1	180	179.94740	.00012000
Ta1	181	180.94790	.99988000
N1Ta1	194	193.95050	.00011956
N1Ta1	195	194.95090	.99621090
H1N1Ta1	195	194.95830	.00011954
N1Ta1	196	195.94800	.00366956
H1N1Ta1	196	195.96460	.99606640
H1N1Ta1	197	196.96500	.00381348
H1N1Ta1	198	197.96210	.00000053
H1C1N1Ta1	207	206.95830	.00011821
H1C1N1Ta1	208	207.96460	.98499160
H2C1N1Ta1	208	207.96620	.00011820
H1C1N1Ta1	209	208.96500	.01484732
H2C1N1Ta1	209	208.97240	.98484860
H3C1N1Ta1	209	208.97400	.00011818
H1C1N1Ta1	210	209.96840	.00004293
H2C1N1Ta1	210	209.97290	.01498800
H3C1N1Ta1	210	209.98030	.98470590
H2C1N1Ta1	211	210.97910	.00004508
H3C1N1Ta1	211	210.98070	.01512862
H2C1N1Ta1	212	211.97330	.00000001
H3C1N1Ta1	212	211.98700	.00004725

H3C1N1Ta1	213	212.98110	.00000002
H4C2N1Ta1	222	221.98180	.00011685
H4C2N1Ta1	223	222.98810	.97361610
H5C2N1Ta1	223	222.98960	.00011683
H4C2N1Ta1	224	223.98850	.02604775
H5C2N1Ta1	224	223.99590	.97347470
H6C2N1Ta1	224	223.99750	.00011681
H4C2N1Ta1	225	224.99480	.00021868
H5C2N1Ta1	225	224.99630	.02618515
H6C2N1Ta1	225	225.00370	.97333370
H4C2N1Ta1	226	225.99520	.00000057
H5C2N1Ta1	226	226.00260	.00022242
H6C2N1Ta1	226	226.00420	.02632251
H5C2N1Ta1	227	227.00310	.00000060
H6C2N1Ta1	227	227.01040	.00022619
H6C2N1Ta1	228	228.01090	.00000063
O1N1C2H4Ta1	238	237.97670	.00011657
O1N1C2H4Ta1	239	238.98300	.97126980
O1N1C2H5Ta1	239	238.98450	.00011655
O1N1C2H4Ta1	240	239.98340	.02634935
O1N1C2H5Ta1	240	239.99080	.97112890
O1N1C2H6Ta1	240	239.99240	.00011653
O1N1C2H4Ta1	241	240.98970	.00221309
O1N1C2H5Ta1	241	240.99130	.02648636
O1N1C2H6Ta1	241	240.99860	.97098810
O1N1C2H7Ta1	241	241.00020	.00011652
O1N1C2H4Ta1	242	241.99010	.00005376
O1N1C2H5Ta1	242	241.99750	.00221659
O1N1C2H6Ta1	242	241.99910	.02662334
O1N1C2H7Ta1	242	242.00650	.97084720
O1N1C2H8Ta1	242	242.00800	.00011650
O1N1C2H4Ta1	243	242.99100	.00000044
O1N1C2H5Ta1	243	242.99800	.00005407
O1N1C2H6Ta1	243	243.00530	.00222011
O1N1C2H7Ta1	243	243.00690	.02676027
O1N1C2H8Ta1	243	243.01430	.97070650
O1N1C2H9Ta1	243	243.01580	.00011648
O1N1C2H5Ta1	244	243.99890	.00000045
O1N1C2H6Ta1	244	244.00580	.00005438
O1N1C2H7Ta1	244	244.01320	.00222365
O1N1C2H8Ta1	244	244.01470	.02689717
O1N1C2H9Ta1	244	244.02210	.97056580
O1N1C2H10Ta1	244	244.02370	.00011646
O1N1C2H6Ta1	245	245.00670	.00000045
O1N1C2H7Ta1	245	245.01360	.00005469
O1N1C2H8Ta1	245	245.02100	.00222720
O1N1C2H9Ta1	245	245.02260	.02703401
O1N1C2H10Ta1	245	245.02990	.97042500
O1N1C2H7Ta1	246	246.01450	.00000046
O1N1C2H8Ta1	246	246.02440	.00005501
O1N1C2H9Ta1	246	246.02880	.00223078

O1N1C2H10Ta1	246	246.03040	.02717082
O1N1C2H8Ta1	247	247.02230	.00000047
O1N1C2H9Ta1	247	247.03220	.00005533
O1N1C2H10Ta1	247	247.03660	.00223438
O1N1C2H9Ta1	248	248.03020	.00000047
O1N1C2H10Ta1	248	248.04000	.00005565
O1N1C2H10Ta1	249	249.03800	.00000049
H8C3N2Ta1	252	252.01620	.00011506
H8C3N2Ta1	253	253.02250	.95870140
H9C3N2Ta1	253	253.02400	.00011504
H8C3N2Ta1	254	254.02290	.04051683
H9C3N2Ta1	254	254.03030	.95856240
H8C3N2Ta1	255	255.02920	.00066124
H9C3N2Ta1	255	255.03070	.04064997
H8C3N2Ta1	256	256.03250	.00000521
H9C3N2Ta1	256	256.03700	.00066701
H8C3N2Ta1	257	257.02370	.00000001
H9C3N2Ta1	257	257.04030	.00000531
H9C3N2Ta1	258	258.03150	.00000001
H10C4N2Ta1	266	266.03180	.00011375
H10C4N2Ta1	267	267.03810	.94776700
H11C4N2Ta1	267	267.03970	.00022746
H10C4N2Ta1	268	268.03850	.05098723
H11C4N2Ta1	268	268.04590	1.89525900
H12C4N2Ta1	268	268.04750	.00022742
H10C4N2Ta1	269	269.04480	.00111884
H11C4N2Ta1	269	269.04640	.10223450
H12C4N2Ta1	269	269.05380	1.89498400
H13C4N2Ta1	269	269.05530	.00011370
H10C4N2Ta1	270	270.04820	.00001282
H11C4N2Ta1	270	270.05260	.00225214
H12C4N2Ta1	270	270.05420	.10249450
H13C4N2Ta1	270	270.06160	.94735490
H14C4N2Ta1	270	270.06310	.00011368
H10C4N2Ta1	271	271.04570	.00000005
H11C4N2Ta1	271	271.05600	.00002597
H12C4N2Ta1	271	271.06050	.00226663
H13C4N2Ta1	271	271.06200	.05137720
H14C4N2Ta1	271	271.06940	.94721750
H11C4N2Ta1	272	272.05350	.00000011
H12C4N2Ta1	272	272.06380	.00002628
H13C4N2Ta1	272	272.06830	.00114058
H14C4N2Ta1	272	272.07280	.05150713
H12C4N2Ta1	273	273.06130	.00000011
H13C4N2Ta1	273	273.07170	.00001331
H14C4N2Ta1	273	273.07610	.00114787
H17C4N2Ta1	273	273.08660	.00011363
H13C4N2Ta1	274	274.07210	.00000007
H14C4N2Ta1	274	274.07950	.00001348
H17C4N2Ta1	274	274.09290	.94680550
H14C4N2Ta1	275	275.07990	.00000008

H17C4N2Ta1	275	275.09630	.05189664
H17C4N2Ta1	276	276.09960	.00116983
H7C4N3Ta1	277	277.01140	.00011338
H17C4N2Ta1	277	277.10290	.00001397
H7C4N3Ta1	278	278.01770	.94470010
H17C4N2Ta1	278	278.10340	.00000008
H7C4N3Ta1	279	279.01810	.05389101
H9C4N3Ta1	279	279.02710	.00011334
H7C4N3Ta1	280	280.02440	.00127891
H9C4N3Ta1	280	280.03340	.94442610
H10C4N3Ta1	280	280.03490	.00011333
H7C4N3Ta1	281	281.02780	.00001633
H9C4N3Ta1	281	281.03380	.05414931
H10C4N3Ta1	281	281.04120	.94428910
H11C4N3Ta1	281	281.04270	.00011331
H7C4N3Ta1	282	282.02530	.00000010
O1N2C4H10Ta1	282	282.02680	.00011347
H9C4N3Ta1	282	282.04010	.00129419
H10C4N3Ta1	282	282.04160	.05427840
H11C4N3Ta1	282	282.04900	.94415220
H12C4N3Ta1	282	282.05050	.00011329
O1N2C4H10Ta1	283	283.03310	.94548300
O1N2C4H11Ta1	283	283.03460	.00011345
H9C4N3Ta1	283	283.04340	.00001670
H10C4N3Ta1	283	283.04790	.00130185
H11C4N3Ta1	283	283.04940	.05440746
H12C4N3Ta1	283	283.05680	.94401520
O1N2C4H10Ta1	284	284.03350	.05121904
H9C4N3Ta1	284	284.04090	.00000011
O1N2C4H11Ta1	284	284.04090	.94534590
O1N2C4H12Ta1	284	284.04240	.00011344
H10C4N3Ta1	284	284.05120	.00001688
H11C4N3Ta1	284	284.05570	.00130954
H12C4N3Ta1	284	284.05730	.05453647
O1N2C4H10Ta1	285	285.03970	.00306771
O1N2C4H11Ta1	285	285.04130	.05134870
O1N2C4H12Ta1	285	285.04870	.94520880
H10C4N3Ta1	285	285.04880	.00000012
O1N2C4H13Ta1	285	285.05030	.00011342
H11C4N3Ta1	285	285.05910	.00001708
H12C4N3Ta1	285	285.06350	.00131723
O1N2C4H10Ta1	286	286.04310	.00011717
O1N2C4H11Ta1	286	286.04760	.00307469
O1N2C4H12Ta1	286	286.04910	.05147834
O1N2C4H13Ta1	286	286.05650	.94507180
H11C4N3Ta1	286	286.05660	.00000012
O1N2C4H14Ta1	286	286.05810	.00011341
H12C4N3Ta1	286	286.06690	.00001726
O1N2C4H10Ta1	287	287.04110	.00000233
O1N2C4H11Ta1	287	287.05090	.00011759
O1N2C4H12Ta1	287	287.05540	.00308169

O1N2C4H13Ta1	287	287.05700	.05160792
H12C4N3Ta1	287	287.06440	.00000012
O1N2C4H14Ta1	287	287.06440	.94493480
O1N2C4H15Ta1	287	287.06590	.00011339
O1N2C4H10Ta1	288	288.04150	.00000002
O1N2C4H11Ta1	288	288.04890	.00000235
O1N2C4H12Ta1	288	288.05870	.00011802
O1N2C4H13Ta1	288	288.06320	.00308870
O1N2C4H14Ta1	288	288.06770	.05173749
O1N2C4H15Ta1	288	288.07220	.94479760
O1N2C4H11Ta1	289	289.04930	.00000002
O1N2C4H12Ta1	289	289.05670	.00000236
O1N2C4H13Ta1	289	289.06660	.00011846
O1N2C4H14Ta1	289	289.07100	.00309574
O1N2C4H15Ta1	289	289.07550	.05186699
O1N2C4H12Ta1	290	290.05720	.00000002
O1N2C4H13Ta1	290	290.06700	.00000239
O1N2C4H14Ta1	290	290.07440	.00011889
O1N2C4H15Ta1	290	290.07890	.00310279
O1N2C4H13Ta1	291	291.06500	.00000002
O1N2C4H14Ta1	291	291.07490	.00000241
O1N2C4H15Ta1	291	291.08220	.00011932
H10C5N3Ta1	292	292.03490	.00011207
O1N2C4H14Ta1	292	292.07280	.00000002
O1N2C4H15Ta1	292	292.08270	.00000243
H10C5N3Ta1	293	293.04120	.93379000
O1N2C4H15Ta1	293	293.08070	.00000002
H10C5N3Ta1	294	294.04160	.06417532
H12C5N3Ta1	294	294.05060	.00011203
H10C5N3Ta1	295	295.04790	.00189095
H12C5N3Ta1	295	295.05680	.93351910
H10C5N3Ta1	296	296.05120	.00003117
H12C5N3Ta1	296	296.06020	.06442747
H14C5N3Ta1	296	296.06620	.00022400
H10C5N3Ta1	297	297.05170	.00000031
H12C5N3Ta1	297	297.06350	.00190903
H14C5N3Ta1	297	297.07250	1.86649700
H15C5N3Ta1	297	297.07400	.00022397
H12C5N3Ta1	298	298.06690	.00003172
H14C5N3Ta1	298	298.07580	.12935900
H15C5N3Ta1	298	298.08030	1.86622600
H12C5N3Ta1	299	299.06730	.00000032
H14C5N3Ta1	299	299.07920	.00385436
H15C5N3Ta1	299	299.08370	.12961080
H14C5N3Ta1	300	300.08260	.00006453
H15C5N3Ta1	300	300.08700	.00387255
H14C5N3Ta1	301	301.08300	.00000065
H15C5N3Ta1	301	301.09040	.00006508
H15C5N3Ta1	302	302.09080	.00000065
H11C6N3Ta1	305	305.04270	.00011080

H11C6N3Ta1	306	306.04900	.92327350
H11C6N3Ta1	307	307.05240	.07396863
H13C6N3Ta1	307	307.05840	.00011077
H11C6N3Ta1	308	308.05570	.00259388
H13C6N3Ta1	308	308.06460	.92300580
H11C6N3Ta1	309	309.05910	.00005223
H13C6N3Ta1	309	309.06800	.07421488
H15C6N3Ta1	309	309.07400	.00011074
H11C6N3Ta1	310	310.05950	.00000066
H13C6N3Ta1	310	310.07140	.00261460
H15C6N3Ta1	310	310.08030	.92273830
H16C6N3Ta1	310	310.08180	.00011072
H13C6N3Ta1	311	311.07470	.00005296
H15C6N3Ta1	311	311.08370	.07446099
H16C6N3Ta1	311	311.08810	.92260430
H17C6N3Ta1	311	311.08970	.00011071
H13C6N3Ta1	312	312.07510	.00000067
H15C6N3Ta1	312	312.08700	.00263538
H16C6N3Ta1	312	312.09150	.07458398
H17C6N3Ta1	312	312.09590	.92247050
H18C6N3Ta1	312	312.09750	.00011069
H15C6N3Ta1	313	313.09040	.00005371
H16C6N3Ta1	313	313.09480	.00264579
H17C6N3Ta1	313	313.09930	.07470695
H18C6N3Ta1	313	313.10380	.92233680
H15C6N3Ta1	314	314.09080	.00000068
H16C6N3Ta1	314	314.09820	.00005408
H17C6N3Ta1	314	314.10270	.00265622
H18C6N3Ta1	314	314.10710	.07482988
H16C6N3Ta1	315	315.09860	.00000069
H17C6N3Ta1	315	315.10600	.00005446
H18C6N3Ta1	315	315.11050	.00266667
H17C6N3Ta1	316	316.10640	.00000069
H18C6N3Ta1	316	316.11380	.00005483
H18C6N3Ta1	317	317.11430	.00000070
O1N3C6H16Ta1	326	326.07680	.00011046
O1N3C6H16Ta1	327	327.08310	.92038080
O1N3C6H17Ta1	327	327.08470	.00011044
O1N3C6H16Ta1	328	328.08640	.07474951
O1N3C6H17Ta1	328	328.09090	.92024740
O1N3C6H18Ta1	328	328.09250	.00011043
O1N3C6H16Ta1	329	329.08980	.00454850
O1N3C6H17Ta1	329	329.09430	.07487213
O1N3C6H18Ta1	329	329.09880	.92011400
O1N3C6H19Ta1	329	329.10030	.00011041
O1N3C6H16Ta1	330	330.09310	.00020701
O1N3C6H17Ta1	330	330.09760	.00455868
O1N3C6H18Ta1	330	330.10210	.07499471
O1N3C6H19Ta1	330	330.10660	.91998060
O1N3C6H16Ta1	331	331.09360	.00000608
O1N3C6H17Ta1	331	331.10100	.00020764

O1N3C6H18Ta1	331	331.10540	.00456887
O1N3C6H19Ta1	331	331.10990	.07511726
O1N3C6H16Ta1	332	332.09160	.00000009
O1N3C6H17Ta1	332	332.10140	.00000610
O1N3C6H18Ta1	332	332.10880	.00020827
O1N3C6H19Ta1	332	332.11330	.00457908
O1N3C6H17Ta1	333	333.09940	.00000009
O1N3C6H18Ta1	333	333.10930	.00000613
O1N3C6H19Ta1	333	333.11660	.00020891
O1N3C6H18Ta1	334	334.10720	.00000009
O1N3C6H19Ta1	334	334.11710	.00000616
O1N3C6H19Ta1	335	335.11510	.00000009
H20C7N4Ta1	340	340.11620	.00010903
H20C7N4Ta1	341	341.12250	.90847120
H21C7N4Ta1	341	341.12400	.00010901
O2N3C6H16Ta1	342	342.07170	.00011019
H20C7N4Ta1	342	342.12590	.08753047
H21C7N4Ta1	342	342.13030	.90833940
O2N3C6H16Ta1	343	343.07800	.91816280
O2N3C6H17Ta1	343	343.07960	.00011018
H20C7N4Ta1	343	343.12920	.00378984
H21C7N4Ta1	343	343.13370	.08764949
O2N3C6H16Ta1	344	344.08140	.07491382
O2N3C6H17Ta1	344	344.08580	.91802970
O2N3C6H18Ta1	344	344.08740	.00011016
H20C7N4Ta1	344	344.13260	.00009737
H21C7N4Ta1	344	344.13700	.00380198
O2N3C6H16Ta1	345	345.08470	.00644215
O2N3C6H17Ta1	345	345.08920	.07503608
O2N3C6H18Ta1	345	345.09370	.91789660
O2N3C6H19Ta1	345	345.09520	.00011014
H20C7N4Ta1	345	345.13300	.00000164
H21C7N4Ta1	345	345.14040	.00009790
O2N3C6H16Ta1	346	346.08810	.00036062
O2N3C6H17Ta1	346	346.09250	.00645208
O2N3C6H18Ta1	346	346.09700	.07515832
O2N3C6H19Ta1	346	346.10150	.91776350
O2N3C6H20Ta1	346	346.10300	.00011013
H21C7N4Ta1	346	346.14370	.00000166
O2N3C6H16Ta1	347	347.08850	.00001542
O2N3C6H17Ta1	347	347.09590	.00036150
O2N3C6H18Ta1	347	347.10030	.00646202
O2N3C6H19Ta1	347	347.10490	.07528050
O2N3C6H20Ta1	347	347.10930	.91763040
O2N3C6H16Ta1	348	348.08940	.00000051
O2N3C6H17Ta1	348	348.09680	.00001548
O2N3C6H18Ta1	348	348.10370	.00036238
O2N3C6H19Ta1	348	348.10820	.00647198
O2N3C6H20Ta1	348	348.11270	.07540267
O2N3C6H17Ta1	349	349.09720	.00000051
O2N3C6H18Ta1	349	349.10460	.00001553

O2N3C6H19Ta1	349	349.11150	.00036327
O2N3C6H20Ta1	349	349.11600	.00648196
O2N3C6H18Ta1	350	350.10500	.00000053
O2N3C6H19Ta1	350	350.11240	.00001557
O2N3C6H20Ta1	350	350.11940	.00036415
O2N3C6H19Ta1	351	351.11290	.00000053
O2N3C6H20Ta1	351	351.12020	.00001562
O2N3C6H20Ta1	352	352.12070	.00000053
H22C8N4Ta1	354	354.13190	.00010778
H22C8N4Ta1	355	355.13810	.89810970
H23C8N4Ta1	355	355.13970	.00010777
H22C8N4Ta1	356	356.14150	.09689175
H23C8N4Ta1	356	356.14600	.89797950
H24C8N4Ta1	356	356.14750	.00010775
H22C8N4Ta1	357	357.14480	.00474771
H23C8N4Ta1	357	357.14930	.09700795
H24C8N4Ta1	357	357.15380	.89784930
H22C8N4Ta1	358	358.14820	.00013976
H23C8N4Ta1	358	358.15260	.00476107
H24C8N4Ta1	358	358.15720	.09712409
H22C8N4Ta1	359	359.15160	.00000275
H23C8N4Ta1	359	359.15600	.00014042
H24C8N4Ta1	359	359.16050	.00477445
H22C8N4Ta1	360	360.14280	.00000001
H23C8N4Ta1	360	360.15940	.00000277
H24C8N4Ta1	360	360.16380	.00014109
H23C8N4Ta1	361	361.15060	.00000001
H24C8N4Ta1	361	361.16720	.00000279
H24C8N4Ta1	362	362.15840	.00000001
H23C8N5Ta1	369	369.14280	.00010737
H23C8N5Ta1	370	370.14900	.89468430
H24C8N5Ta1	370	370.15060	.00010736
H23C8N5Ta1	371	371.15240	.09994753
H24C8N5Ta1	371	371.15690	.89455460
H25C8N5Ta1	371	371.15840	.00010734
O1N4C8H24Ta1	372	372.14250	.00010749
H23C8N5Ta1	372	372.15570	.00509961
H24C8N5Ta1	372	372.16020	.10006280
H25C8N5Ta1	372	372.16470	.89442490
O1N4C8H24Ta1	373	373.14880	.89568550
O1N4C8H25Ta1	373	373.15030	.00010748
H23C8N5Ta1	373	373.15910	.00015738
H24C8N5Ta1	373	373.16360	.00511337
H25C8N5Ta1	373	373.16800	.10017790
O1N4C8H24Ta1	374	374.15210	.09722602
O1N4C8H25Ta1	374	374.15660	.89555560
H23C8N5Ta1	374	374.16240	.00000327
H24C8N5Ta1	374	374.16690	.00015810
H25C8N5Ta1	374	374.17140	.00512713
H23C8N5Ta1	375	375.15360	.00000002
O1N4C8H24Ta1	375	375.15550	.00662997

O1N4C8H25Ta1	375	375.16000	.09734179
H24C8N5Ta1	375	375.17030	.00000329
H25C8N5Ta1	375	375.17470	.00015882
O1N4C8H24Ta1	376	376.15880	.00034057
H24C8N5Ta1	376	376.16150	.00000002
O1N4C8H25Ta1	376	376.16330	.00664311
H25C8N5Ta1	376	376.17810	.00000331
O1N4C8H24Ta1	377	377.16220	.00001256
O1N4C8H25Ta1	377	377.16670	.00034148
H25C8N5Ta1	377	377.16930	.00000002
O1N4C8H24Ta1	378	378.16020	.00000029
O1N4C8H25Ta1	378	378.17000	.00001261
O1N4C8H25Ta1	379	379.16800	.00000029
H26C9N5Ta1	384	384.16620	.00010613
H26C9N5Ta1	385	385.17250	.88435180
H27C9N5Ta1	385	385.17410	.00010612
H26C9N5Ta1	386	386.17580	.10912240
H27C9N5Ta1	386	386.18030	.88422350
H26C9N5Ta1	387	387.17920	.00619901
H27C9N5Ta1	387	387.18370	.10923480
O1N5C8H26Ta1	388	388.16130	.00010707
H26C9N5Ta1	388	388.18260	.00021493
H27C9N5Ta1	388	388.18700	.00621394
O1N5C8H26Ta1	389	389.16750	.89214000
H26C9N5Ta1	389	389.18590	.00000508
H27C9N5Ta1	389	389.19040	.00021579
O1N5C8H26Ta1	390	390.17090	.10038610
H26C9N5Ta1	390	390.18340	.00000007
H27C9N5Ta1	390	390.19370	.00000511
O1N5C8H26Ta1	391	391.17420	.00698950
H27C9N5Ta1	391	391.19130	.00000007
O1N5C8H26Ta1	392	392.17760	.00036557
O1N5C8H26Ta1	393	393.18090	.00001387
O1N5C8H26Ta1	394	394.17890	.00000034
H28C10N5Ta1	398	398.18190	.00010492
H28C10N5Ta1	399	399.18820	.87426530
H29C10N5Ta1	399	399.18970	.00010491
H28C10N5Ta1	400	400.19150	.11796240
H29C10N5Ta1	400	400.19600	.87413870
H30C10N5Ta1	400	400.19750	.00010489
H28C10N5Ta1	401	401.19490	.00737556
H29C10N5Ta1	401	401.19930	.11807210
H30C10N5Ta1	401	401.20380	.87401180
O1N5C9H28Ta1	402	402.17690	.00010585
H28C10N5Ta1	402	402.19820	.00028352
H29C10N5Ta1	402	402.20270	.00739159
H30C10N5Ta1	402	402.20720	.11818170
O1N5C9H28Ta1	403	403.18320	.88196470
H28C10N5Ta1	403	403.20160	.00000749
H29C10N5Ta1	403	403.20610	.00028455
H30C10N5Ta1	403	403.21050	.00740764

O1N5C9H28Ta1	404	404.18650	.10941450
H28C10N5Ta1	404	404.20200	.00000014
H29C10N5Ta1	404	404.20940	.00000753
H30C10N5Ta1	404	404.21680	.00028559
O1N5C9H28Ta1	405	405.18990	.00805742
H29C10N5Ta1	405	405.20980	.00000014
H30C10N5Ta1	405	405.21720	.00000757
O1N5C9H28Ta1	406	406.19320	.00044143
H30C10N5Ta1	406	406.21770	.00000014
O1N5C9H28Ta1	407	407.19660	.00001790
O1N5C9H28Ta1	408	408.19450	.00000051

TITRE/TITLE

Etudes thermodynamique et expérimentale du dépôt ALD (Atomic Layer Deposition) de TaN et de son précurseur organométallique PDMAT, Ta[N(CH₃)₂]₅, utilisé en microélectronique.

Thermodynamic and experimental studies of ALD (Atomic Layer Deposition) of TaN and of its organometallic precursor PDMAT, Ta[N(CH₃)₂]₅, used in microelectronics.

RESUME

L'étude de la vaporisation et de la décomposition thermique du PDMAT sous vide a été réalisée par spectrométrie de masse avec cellule d'effusion et cellules tandem respectivement. La conception et la validation du réacteur, spécifique à l'étude par spectrométrie de masse des molécules organométalliques très réactives au contact de l'air, réalisé au cours de cette thèse, sont exposées. En parallèle des premiers dépôts ALD de TaN à partir de PDMAT et NH₃ ont été réalisés sur le réacteur ALD en cours d'optimisation et caractérisés par microscopie électronique et XPS. La confrontation de ces deux résultats permet de proposer des schémas de réactions se produisant lors du dépôt de TaN dans un réacteur ALD et de déterminer les propriétés structurales et thermodynamiques des molécules identifiées. Ces données sont utilisées dans différentes approches de modélisations thermodynamiques du procédé de croissance à partir de la phase gazeuse.

ABSTRACT

The study of PDMAT vaporization and thermal cracking under vacuum of has been performed by using respectively Knudsen cell and tandem cells mass spectrometric method. The design and the validation of the reactor, specific to the study by mass spectrometry of the very reactive organometallic molecules in contact with the air, carried out during this thesis, are exposed. In parallel first TaN ALD starting from PDMAT and NH₃ were realized in ALD new reactor in progress of optimization and were characterized by electronic microscopy and XPS. The confrontation of these two results makes it possible to propose reactions diagrams occurring at the time of the deposit of TaN in ALD reactor and to determine the structural and thermodynamic properties of identified molecules. These data are used in the various approaches of thermodynamic modeling of processes of growth starting from a gas phase.

MOTS-CLES/ KEYWORDS

Spectrométrie de masse, cellule d'effusion, cellules tandem, pressions de vapeur, ALD, TaN, thermodynamique, vaporisation, décomposition thermique, organométallique, PDMAT.

Mass spectrometry, effusion cell, tandem cells, vapor pressure, ALD, TaN, thermodynamic, vaporization, thermal cracking, metalorganique, PDMAT, tantalum.

Laboratoire : Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés, 1130 rue de la piscine, BP 75, 38402 St Martin d'hères.