

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 08 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de l'Ingénierie
Département des Sciences Exactes

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme

MAGISTER

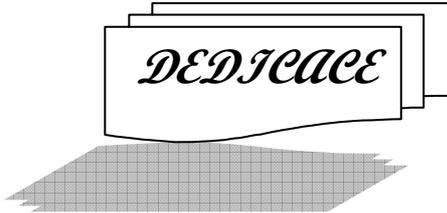
***Etude des défauts Structuraux dans les Composés TaN_x à partir des Mesures
Photométriques.***

Physique
Option : Physique de la Matière Condensée.
Année 2008
Par
M^{lle} Abid Souhila.

Directeur de mémoire : Pr. A. Meddour.

Devant le jury :

- | | | | |
|-----------------------|------------------|----------------------|-------------------|
| • M.Teguiche | Professeur | Université de Guelma | Président |
| • A. Meddour | professeur | Université de Guelma | Rapporteur |
| • N.Boukhrouba | M. de Conférence | Université de Guelma | Examineur |
| • N.Boucerredj | M.de Conférence | Université de Annaba | Examineur |



DEDICACE

*A mes chers parents qui m'ont encouragée,
supportée et aidée pour compléter mon carrière malgré tous,
Je suis adresse mes sincères remerciements.*

*A mes sœurs Sounia et sa gentil marie Samir et sa belle fille Nour,
Sihem et Fatiha.*

A mes chers frères Ahmed et Billel.

*A mes belles amies et sœurs : madame Akila boussaha
pour son aide et encouragement, Razika, Ismahane, Mounira, Sabrina, loubna,
Samai et Khadija.*



Souhila

Remerciements

*Dans le cadre de présentation de mon mémoire, je tiens tout d'abord à remercier particulièrement mon encadreur Monsieur **Athmane Meddour**, professeur à l'Université : 08 Mai 1945 - Guelma. Pour m'avoir accueilli, conseillé, assisté, et encadré dans ce travail.*

Je suis aussi très reconnaissant aux membres du jury :

*Je remercie particulièrement l'honneur que me fait Monsieur **M.Teguiche**, Professeur à l'Université 08 Mai 1945-Guelma, de présider ce jury et d'avoir examiné ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **N.Boukhrouba** Maître de Conférences à l'Université : 08 Mai 1945 - Guelma, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur **N.Boucerredj** Maître de Conférences à l'Université : Badji Mohktar _ Annaba, a porté à ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.*

*Je remercie également Monsieur : **M. Ben hamida** ; pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée en ce qui concerne le calcul par le « RefFIT ».*

Je remercie infiniment Mes chers parents.

Résumé

Nous avons étudié les propriétés optiques et structurales des composés de Nitrure de Tantale TaN_x . Nous avons utilisé leurs courbes de réflexion, mesurées par la méthode **Photométrique** sur un domaine d'énergie allant de «0.82 eV jusqu'à 6.2 eV». L'analyse de ces courbes de réflexion par le modèle de Drude-Lorentz a permis d'extraire les paramètres nécessaires au calcul des spectres d'absorption optique et de la résistivité électrique en courant continu de ces composés.

Chaque composé est caractérisé par les paramètres suivants : le temps de relaxation des **électrons de conduction**, la fréquence de plasma, la position de l'**oscillateur de Lorentz**, sa force et son ton de vie.

Les résultats obtenus à l'issue de cette étude ont montré une importante influence de l'azote sur les propriétés optiques et structurales de ce matériau.

Mots clés :

Nitrure de Tantale, Couches Minces, Calcul Numérique, modèle de Drude-Lorentz, Propriétés Optiques, défauts Structuraux.

Abstract

The Optical properties and defects structure of thin films in Tantalum nitride (TaN_x) are studied in domain of energy between "0.8eV and 6.2 eV".

The reflectivity spectra of compounds TaN_x measured by **Photometric** method are analyzed by **Drude- Lorentz model** in order to extract quantities important in our calculation of the optical absorption and electrical resistance in the direct current of TaN_x compounds.

Each compound is characterized by its quantities: plasma frequency, the time of relaxation of **conduction electrons**, plasma frequency and the time of relaxation, position and energy of **Lorentz oscillateur**.

This result shows important influence of nitrogen gaz flow on Optical Properties and defects structural.

Key Word:

TaN, Thin Films, Numeric calculation, Drude-Lorentz Model, Optical Properties, defects structural.

ملخص

قمنا بدراسة الخواص البصرية و بنية الطبقات الرفيعة المتشكلة من:

نيتريد التالسيوم (TaN_x)، مستعملين منحنيات الانعكاس الضوئي التي قيست المجال الطاقوي المحصور بين : " 0.8 إلكترون فولط و 6.2 إلكترون فولط ".
إن تحليل هذه المنحنيات بطريقة درود لورنتز مكنتنا من استخراج القيم الضرورية في حساب منحنيات الامتصاص الضوئي والمقاومة الكهربائية للتيار المستمر لمركبات (TaN_x) .

كل مركب من هذه المركبات يتميز بالقيم التالية : زمن الاسترخاء للإلكترونات الحرة و 'توتر بلازما' , زمن الاسترخاء, موضع والطاقة لاهتزاز لورنتز.
هذه النتائج تؤكد التأثير الكبير لغاز التروجين على الخواص البصرية و الاختلال (العيوب) الذي يحدثها في بنية هذه الطبقات.

كلمات مفتاحية :

نيتريد التنتال (TaN_x) ,الحساب الرقمي,الطبقات الرفيعة,نموذج:"درود لورنتز",الخواص البصرية , عيوب في البنية.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITR I. NITRURE DE TANTALE : *Caractéristiques et élaboration.*

<i>1.1. Introduction</i>	3
<i>1.2. Généralités</i>	3
1. <i>Caractéristiques notables</i>	3
2. <i>Propriétés du Tantale</i>	3
a. <i>Propriétés Atomiques</i>	3
b. <i>Structure Cristallographique</i>	4
c. <i>Propriétés Physiques</i>	4
d. <i>Caractéristiques Diverses</i>	4
e. <i>Isotopes stables du Tantale</i>	5
3. <i>Composés du Tantale</i>	5
4. <i>Domaines d'Application du Tantale</i>	5
5. <i>Effet du Tantale sur la santé</i>	6
<i>1.3. Nitrure de Tantale (TaN)</i>	6
1. <i>Introduction.</i>	6
2. <i>Nitrogène</i>	6
a. <i>Propriétés Atomiques</i>	6
b. <i>Caractéristiques</i>	7
3. <i>Nitrure de tantale TaN</i>	7
a. <i>Caractéristiques</i>	7
b. <i>Propriétés</i>	7
c. <i>Structure et différentes Phases de TaN</i>	8
<i>1.4. Techniques de dépôt de couches minces</i>	8
1. <i>Généralités</i>	8

2. Différentes techniques de dépôt	9
1. CVD (Chemical Vapor Deposition)	9
2. PVD (Physical Vapor Deposition).....	9
a. Evaporation Thermique	9
b. Pulvérisation cathodique (sputtering).....	9
3 .Pulvérisation cathodique DC magnétron réactive.....	10
a. Description de la Pulvérisation cathodique	10
b. Types de dépôts par pulvérisation	10
b1. Pulvérisation cathodique magnétron	11
b2. Pulvérisation cathodique réactive	11
 CHAPITRE II. <i>Théorie générale de l'électromagnétisme et Constante diélectrique</i> 	
<i>II.1. Introduction</i>	<i>13</i>
<i>II.2. Fonction diélectrique.....</i>	<i>13</i>
1. <i>Équations de Maxwell</i>	<i>15</i>
1. Introduction.....	15
2. Les équations de Maxwell	16
3. Fonction diélectrique.....	17
4. Lien avec l'optique.....	17
2. <i>Modélisation de la fonction diélectrique.....</i>	<i>18</i>
1. <i>Milieux non conducteurs.....</i>	<i>19</i>
2. <i>Milieux conducteurs</i>	<i>21</i>
<i>II.3. Analyse des spectres optiques Et la Calcul de la Constante Diélectrique</i>	<i>23</i>
1. <i>Introduction.....</i>	<i>23</i>
2. <i>Fonction Diélectrique.....</i>	<i>24</i>
3. <i>Propriétés Physiques</i>	<i>25</i>
4. <i>Modélisation de la fonction diélectrique</i>	<i>26</i>

a. Fonction Diélectrique Variationnelle (KK_contrainte)	26
b. Fonction Diélectrique Variationnelle (non KK_contrainte)	27
5. Modélisation de différents types simultanément	28
6. Fit du spectre optique	28
a. Par le modèle de DRUDE_ LORENTZ	28
b. Par la fonction diélectrique variationnelle	29
7. Résistivité	29
CHAPITRE III. <i>Approximation de l'Optique</i>	
<i>III.1. Introduction</i>	30
<i>III.2. Équation de continuité</i>	30
<i>III.3. Réfraction et Réflexion</i>	31
1. Introduction (dioptre)	31
2. Coefficients de Fresnel	32
1. Traverse Electrique (TE)	32
2. Traverse Magnétique(TM)	33
<i>III.4. Cas des Couches Minces</i>	34
1. Présentation de la Couche Mince	34
2. Réflectivité et Transmission en Amplitude	34
1. Expression de la réflexion (r)	34
2. Expression de la transmission (t)	35
3. Formules approximatives de la Réflexion, de la Transmission et du Déphasage à la Réflexion	
En Intensité en Incidence Normale	36
1. Expression de la Réflexion (R)	36
2. Expression de la Transmission (T)	36
3. Expression de déphasage (δ_r)	37
4. Approximation de la Couche Opaque	37

1. Expression de la réflexion (R).....	37
2. Expression de déphasage à la réflexion (δ_r).....	37
CHAPITRE IV : Résultats Expérimentaux	
IV.1.Introduction	38
IV.2. Conditions d'élaboration des couches TaN _x	38
IV.3. Techniques de caractérisation	39
IV.4. Résultats de l'étude Structurale	40
1. L'Effet du flux de Nitrogène sur :	40
a. La Concentration de nitrogène et l'épaisseur de la couche	40
b. Le Dépôt Des Couches	41
2. Structure Cristalline des couches TaN _x	42
3. Microstructure	43
IV.5. Propriétés optiques :.....	44
1. La Réflectivité des couches TaN.....	45
2. Analyse des spectres de Réflectivité des couches TaN	48
3. Les Résultats du Fit	52
a. Paramètres de Drude	52
b. Extraction de Fonction Diélectrique (modèle Drude_ Lorentz)	52
c. Les Indices optiques	55
d. Contributions intrabandes et interbandes	57
e. Courbes d'Absorption optique interbande	60
IV.6. Propriétés de transport :	67
.Effet de la pression partielle d'azote	67
Conclusion générale	70
Références.	71

LISTE DES FIGURES

<i>Figure I.1 : Maille de Ta.....</i>	4
<i>Figure I.2 : Prothèse</i>	6
<i>Figure I.3 : Structure Cubique à Faces Centrées de TaN.</i>	8
<i>Figure I.4 : Principe de la Pulvérisation Cathodique diode.</i>	12
<i>Figure II.1 : Exemple : Fonction diélectrique de l'argent.....</i>	14
<i>Figure II.2 : Transitions interbande et intrabande.</i>	14
<i>Figure II.3 : Courbe de permittivité ϵ.....</i>	22
<i>Figure II.4 : Parties Imaginaire et Réelle de la Fonction Diélectrique Lorentzien $\epsilon_i^{lor}(\omega)$</i>	27
<i>Figure II.5 : Fonction Diélectrique Variationnelle (non k-k) contrainte.</i>	28
<i>Figure III.1 : Réflexion et Transmission d'une Onde Lumineuse.</i>	31
<i>Figure III.2 : Champ Electrique polarisé Perpendiculairement</i>	32
<i>Figure III.3 : Champ Magnétique polarisé Perpendiculairement</i>	33
<i>Figure III.4 : Réflexion et Transmission d'une Couche Mince.....</i>	34
<i>Figure IV.1 : Variation Stœchiométrique du TaN_x en fonction du flux nitrogène.</i>	40
<i>Figure IV.2 : Taux de Déposition des couches TaN_x en fonction de flux de nitrogène.</i>	41
<i>Figure IV.3 : Courbes DRX des composés TaN_x.....</i>	43
<i>Figure IV.4 : Cliché réalisé par TEM sur l'échantillon TaN_4</i>	44
<i>Figure IV.5 : Schéma représentant une partie du Spectre électromagnétique.....</i>	45
<i>Figure IV.6 : Courbes de Réflectivité des composés TaN_x pour les différentes pressions de l'azote.....</i>	46
<i>Figure IV.7 : Comparaison des courbes de réflexion calculées et mesurées des composés TaN_x.....</i>	50
<i>Figure IV.8 : Parties réelle et imaginaire de la Fonction Diélectrique des composés TaN_x calculées à partir du modèle (Drude Lorentz).</i>	54
<i>Figure IV.9 : Indices de réfraction (n) et d'extinction (k) des composés TaN_x.....</i>	56
<i>Figure IV.10 : Courbes d'absorption optique totale, intrabande et intrabande des composés TaN_x.....</i>	59

Figure IV.11 : Courbes d'absorption Optique Interbande des échantillons de la première Série.....	61
Figure IV.12 : Courbes d'absorption Optique Interbande des échantillons de la deuxième Série.	62
Figure IV.13 : Courbes d'absorption Optique Interbande des échantillons représentées sur deux régions.....	64
Figure IV.14 : Courbes d'absorption optique interbande des composés : TaN _x représentés sur la deuxième région.	65
Figure IV.15 : Résistivité électrique (cal et mes) des composés TaN _x en fonction de la concentration atomique de l'azote	69

II. LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Propriétés Atomiques de Ta	3
Tableau I.2 : Propriétés Physiques de Ta.	4
Tableau I.3 : Caractéristiques Diverses de Ta.....	4
Tableau I.4 : Isotopes de Ta	5
Tableau I.5 : Propriétés Atomiques de N.....	7
Tableau I.6 : Propriétés Physiques de TaN	7
Tableau IV.1 : Paramètres Expérimentaux de dépôt	39
Tableau IV.2 : Concentration de N ₂ , épaisseur et Structure de chaque Couche TaN _x	41
Tableau IV.3 : Valeur de la Réflectivité à 0.8 eV dans les composés TaN _x en fonction de la pression de N ₂	47
Tableau IV.4 : Paramètres de Drude-Lorentz des composés TaN _x	51
Tableau IV.5 : Paramètres de Drude ω_p et Γ_p des composés TaN _x	52
Tableau IV.6 : Positions des différents pics existant dans les composés TaN _x	63
Tableau IV.7 : Caractéristiques du pic autour 6 eV dans les composés TaN _x , son amplitude, sa largeur à Mi-hauteur et son intensité relative.....	65
Tableau IV.8 : Comparaison des valeurs mesurées et des valeurs calculées de la résistivité électrique des composés TaN _x	69

Introduction

D'une manière générale les couches minces métalliques nitrurées à grand pouvoir de réflexion sont des matériaux qui présentent à une classe caractéristiques intéressantes. En effet, ces matériaux sous forme de couches minces sont stables et se caractérisent par une bonne *conductivité électrique* ; ils sont également utilisés comme *barrière thermique*. [12, 13,14]

Le Nitrure de Tantale (TaN), comme le nitrure de titane (TiN), présente un intérêt très particulier en terme de *résistance thermique* ; il est conçu pour diverses applications, il présente une bonne résistance à la corrosion, une bonne *résistance électrique* et s'adapte parfaitement comme prothèse en milieu biologique [19,20 ,26].

Plusieurs techniques sont utilisées pour la préparation de TaN , la plus sollicitée est la *pulvérisation cathodique réactive DC* [11, 12,13].

Dans cet actuel travail, nous nous intéressons exceptionnellement aux **propriétés optiques** des composés TaN_x élaborés par **pulvérisation cathodique réactive (DC)**, nous nous appuyerons essentiellement sur la mesure de **la réflexion** des couches minces à partir de laquelle nous calculerons certaines grandeurs physiques **par le fit** des courbes de réflexion à partir du modèle de Drude-Lorentz, ces grandeurs sont : le temps de relaxation des électrons de conduction et la fréquence de plasma (τ, ω_p).

Nous calculerons *les spectres d'absorption optique* des composés TaN_x et nous étudierons leur évolution en fonction de la teneur de nitrogène dans les composés, nous calculerons également leur *résistivité électrique en courant continu* tout en la comparant avec les valeurs expérimentales mesurées par la méthode des quatre pointes.

Nous tenterons enfin, à travers les résultats rencontrés, de sortir avec une idée sur les défauts structuraux liés à la stœchiométrie susceptibles d'apparaître dans les composés TaN_x et qui ont une relation étroite avec la teneur du nitrogène.

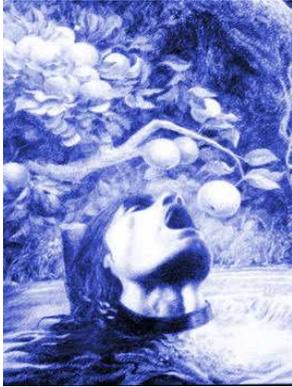
Le premier chapitre est présenté des généralités sur les caractéristiques de Tantale et de ses alliages, particulièrement le Nitrure de Tantale TaN_x . On trouve également des notions fondamentales sur les techniques de dépôt des couches minces, particulièrement la technique de pulvérisation cathodique magnétron réactive, utilisée dans l'élaboration de nos couches TaN_x .

Le deuxième chapitre est dédié à la théorie générale de l'électromagnétisme régie par les équations de Maxwell. La modélisation de la fonction diélectrique dans des milieux non conducteurs est présentée selon le modèle de Lorentz et selon le modèle de Drude dans des milieux conducteurs ; la relation entre les constantes optiques $(n; k)$ et le constant diélectrique est établie. Une bonne partie de ce chapitre est dédiée à l'analyse des spectres optiques par un logiciel dénommé **RefFIT**.

Dans le troisième chapitre on trouve l'essentiel sur la théorie des couches minces. Les formules de réflexion, de transmission et du déphasage à la réflexion sont présentées pour des couches minces (faibles épaisseurs) et pour des couches opaques (grandes épaisseurs).

Dans le quatrième chapitre sont présentés les spectres DRX des composés TaN_x ainsi que les résultats des différents calculs effectués sur les composés TaN_x ; nous présentons valeurs calculées des paramètres de Drude-Lorentz, les courbes calculées de la constante diélectrique, les courbes calculées de l'absorption optique ainsi que la séparation des contributions intrabandes et interbandes. Une partie de ce chapitre traite de la résistivité électrique des composées TaN_x .

Historique : Tantale



« Supplice de tantale »

Étymologie du nom vient de « Tantalos » tantale. Père de Niobe dans la mythologie grecque : roi régnait sur la Lydie(Phrygie) royaume situé dans les frontières de l'actuelle turquie.il subit de supplice en debout dans l'eau près des branches des fruitières a ne pas manger et boire jusqu'a la mort .Puisqu'il est plein d'arrogance de son fils (Pélops) pour le punir. [1,2,41]



Emplacement de la région traditionnelle de Phrygie en Asie Mineure (jaune) et expansion maximale du royaume Phrygien (orange).

Le tantale (Oxyde de tantale) a été découvert en 1802 par le chimiste minéralogiste suédois Anders Gustaf Ekeberg (1767-1813) en Finlande. Plus tard, il est apparu que le tantale découvert était constitué de deux éléments : le tantale et le niobium « columbium » (ainsi appelé par référence à la fille de Tantalus : Niobe) découvert par le chimiste anglais Charles Hatchett en 1801.

Des nombreux chimistes de cette époque pensaient que le Tantale et niobium étaient le même élément et ceci jusqu'en 1820, il a isolé par Berzelius-Jöns Jacob (son élève). [3, 4,5]

Néanmoins en 1844 Heinrich. Rose a établi qu'il s'agissait de deux éléments différents, il a proposé le nom « tantale » par allusion à la difficulté de le séparer du niobium principalement dans les minerais de tantalite, et d'en obtenir leurs composés chimiques

pourtant les acides et les solutions refluent en sa présence (sous sa forme Pentaoxyde de ditantale) empêchant la formation de cristaux « supplice de tantale ».

*En 1866, lorsque J.C.G. de Marignac est parvenu à séparer les sels des deux éléments, on a pu - de manière définitive - confirmer le fait qu'il s'agissait bien de deux éléments différents, et en 1903 le chimiste Allemand Werner Von Bolton qui produisit pour la première fois la forme pure du métal : par **réduction** de fluorotantalate de potassium avec du sodium.*



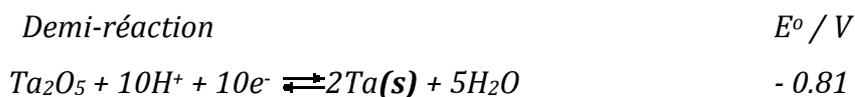
***Le tantale** provient de l'explosion de l'étoile dont les débris ont donné naissance au Soleil et à la Terre, il y a plus de cinq milliards d'années et par l'ordre d'importance est le 53ème élément constituant l'écorce terrestre ; cette dernière en contient $2,0 \cdot 10^{-4}$ % jusqu'à une profondeur de 16km.*

Ce métal est la onzième ressource non renouvelable amenée à disparaître du fait de l'exploitation humaine intensive ; L'épuisement du tantale serait définitif en 2038. La production mondiale s'élève à environ 300 tonnes par an.

Au début 1900, le tantale trouve sa première application comme filament à incandescence pour les ampoules jusqu'à l'arrivée du Tungstène. En 1940, le tantale commence à être utilisé pour faire des condensateurs. Deux ans plus tard la première exploitation de colombo-tantalite au Congo belge.

Les principaux dépôts du métal se trouvent (8 mines exploitent 52% de la production) en Australie, Scandinavie, le Canada, le Brésil, L'Australie, Les Etats -Unis et Les pays de centre Afrique pour lesquels ce minerai est à l'origine de guerres intestines qui défraient régulièrement l'actualité. [5,9,10]

La plupart des minerais du tantale contiennent du métal niobium, qui est séparé du tantale par des procédés d'extraction au solvant ou de cristallisation sélective :



*Commercialement, le tantale est préparé par électrolyse d'heptafluorotantalate de potassium ($K_2TaF_7^{2-}$) (préparation moderne) en fusion ou par **addition** de sodium, ou de composés de tantale dissous dans l'acide sulfurique dilué.*

Nitrure de Tantale, caractéristiques et élaboration

I.1- INTRODUCTION

Le Tantale possède des caractéristiques qui font de lui un matériau exceptionnel ; cependant, sa masse volumique et son coût d'ailleurs très élevés (comparé au Titane) font que son utilisation doit être rationnelle, pour ces raisons il est préparé sous forme de couches minces à partir de plaques métalliques et à l'état massif et est déposé sur des substrats ordinaires [11, 25,26].

I.2- GENERALITES

I.2.1- Caractéristiques Notables :

Le **Tantale** est un métal de transition rare de couleur gris _bleu analogue à celle de l'argent ou du platine, lourd, très dur mais aussi relativement ductile et se laisse facilement usiner, très résistant à la corrosion des acides et à l'usure. Il est presque résistant à toute attaque chimique par les acides en dessous de 150°C, ne réagit qu'avec l'acide fluorhydrique et les solutions acides contenant l'ion fluorure, très réfractaire et son point de fusion est très élevé.

Le Tantale est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. [1, 2, 3,4, 5, 6, 7]

I.2.2- Propriétés du Tantale :

a) Propriétés Atomiques

Le Tantale est un élément chimique du tableau périodique de symbole **Ta**. Ses propriétés atomiques sont données dans le tableau I.1. [3, 4, 8]

Numéro atomique	73
Masse atomique	180.9479 g.mol ⁻¹
Configuration électronique	[Xe] 4 f ¹⁴ 5d ³ 6 s ²
Rayon atomique (van der waals)	143 pm (0.1425 nm)
Masse volumique	16.69 g.cm ⁻³ à 20° c
Electrons par niveau d'énergie	2.8.18.32.11.2
Electronégativité de Pauling	1.5
Structure cristalline	Cubique centrée
Etat(s) (nombre) d'oxydation	+5

Tableau I.1 : Propriétés Atomiques de Ta.

b) Structure Cristallographique

Le Tantale cristallise dans la structure cubique à volume centré, sa maille est représentée sur la Figure I.1.

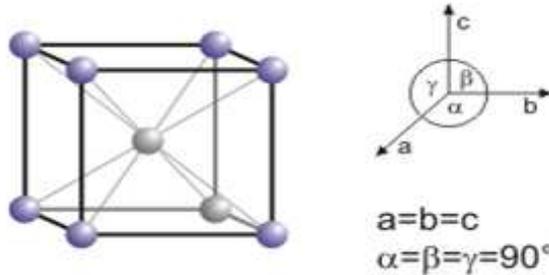


Figure I.1 : Maille de Ta.

c) Propriétés Physiques

Les propriétés physiques du tantale sont regroupées dans le tableau I.2. [9,10, 44, 45,46]

Etat ordinaire (20°C)	Solide
Température de fusion	3123 K à 3290 K
Température de vaporisation	5731 K à 6073 K
Température d'ébullition	5731 à 5800 K
Température critique	9977 °C
Volume molaire	$10.85 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Vitesse du son	3400 m/s à 20°C
Densité	166654 g.dm^{-3}
Pression de vapeur	0.776 Pa à 3369 K

Tableau I.2 : Propriétés Physiques de Ta.

d) Caractéristiques diverses

Il est intéressant également de donner certaines autres propriétés fondamentales du tantale telles que sa conductivité thermique et sa conductivité électrique. Cette dernière va nous servir de référence pour la comparer avec les valeurs que nous comptons calculer pour les cas des composés TaN_x .

Energie de 1 ^{ère} ionisation	$728.43 \text{ kJ mol}^{-1}$
Conductivité thermique	57.5 W/(m.k)
Conductivité électrique	$7.61 \times 10^6 \text{ S/m}$

Tableau I.3. Caractéristiques Diverses du Tantale.

e) Isotopes Stables du Tantale

Les isotopes les plus stables du tantale sont rangés dans le tableau I.4.

Isotope	Masse atomique relative (g.cm ⁻³)
¹⁷⁹ Ta	/
¹⁸⁰ Ta	179.947466
¹⁸¹ Ta	180.947996

Tableau I.4. Isotopes du Tantale.

I.2.3- Composés du Tantale :

On peut citer quelques exemples de composés du tantale avec leurs caractéristiques physiques et chimiques. Ces composés sont les suivants :

Ta₄HfC₅ (Tantale hafnium carbide) : C'est un composé réfractaire avec un point d'ébullition extrêmement élevé (4455 k).

TaC (Tantale carbide en poudre) : C'est aussi un réfractaire extrêmement dure utilisé comme outil de coupe.

Ta₂O₅ (Pentoxide de tantale en poudre) : C'est un réfractaire, faible absorbant de la lumière, il est utilisé comme revêtement dans la région UV-VIS et se décompose à plus de 1470°C [19].

TaAl₃ (Tantale aluminide) : c'est un composé non organique.

TaS₂ (Tantale sulfiride) : c'est un composé non organique.

TaBr₅ (Tantale bromide) : c'est aussi un composé non organique.

TaCl₅ (Chlorure de tantale ou penta_chlorure de tantale) : Existe sous forme de poudre blanche.

TaF₅ (Tantale fluoride) : c'est un composé chimique instable.

TaSi₂ (Tantale dicilide), Ta(OC₂H₅)₅ (Ethnocide de tantale), Fe⁺²Ta₂O₆ (la Tantalite), SbTaO₄ (La stibiotantalite) et TaN (Nitrure de tantale). [20, 21, 44,45]

I.2.4- Domaines d'Application du tantale :

Ce métal(Ta) est un solide possédant une bonne ductilité, il possède un point de fusion élevé ; il est utilisé dans la fabrication :

- 1- des appareils chirurgicaux : dentaires, prothèses (Figure 1.2), montures de lunettes et d'implants.
- 2- de lentilles d'appareils photos afin d'augmenter la réfraction.
- 3- des échangeurs, condensateurs, pompes, réservoirs, revêtement [22].
- 4- des outils de coupe ou de pièces d'usure (alliages à base de carbure de Tungstène) [14,15].

Le Tantale sous forme de poudre métallique (la plus grande utilisation), est un métal stratégique dans le domaine de l'industrie technologique de pointe (indispensable du fait de sa

haute résistibilité à la chaleur) ; micro_ informatique, la construction aéronautique et de l'armement (avions et des fusées), de l'électronique et micro _ électronique (condensateur au tantale dans les téléviseurs, les ordinateurs personnels et téléphones portables). [24, 25,26]



Figure I.2 : Prothèse.

I.2.5- Effets du Tantale sur la santé :

Le Tantale peut être nocif par inhalation, ingestion ou absorption de peau. Il cause des irritations de l'œil et de la peau. Le matériel irrite les muqueuses des membranes et la région respiratoire supérieure. Mais Il n'y a aucun rapport sur les effets défavorables de santé chez les ouvriers industriellement exposés. Les doses massives de tantale données rats ont produit des lésions de la région respiratoire. [7,35]

I.3- NITRURE DE TANTALE (TaN)

I-3-1. Introduction

Nitrure de Tantale (TaN) est l'une des formes de tantale la mieux stable du point vu thermodynamique. La plupart des expériences sont arrivées au résultat qui stipule que la barrière à base de tantale (Ta) augmente avec la teneur du nitrogène. [3, 14, 16,29]

I.3.2- Nitrogène

a) Propriétés Atomiques

L'azote est un élément chimique du tableau périodique de symbole N et de numéro atomique 7. Sous forme moléculaire (N_2), il constitue 78.11% de la composition globale de l'air. Ses propriétés atomiques sont données dans le tableau I.5. [13]

Numéro atomique	7
Masse atomique	14.0067 g.mol ⁻¹
Configuration électronique	[He] 2 s ² 2P ³
Rayon atomique (van der waals)	155 pm
Masse volumique	1.2506 g.cm ⁻³ à 0° c
Electrons par niveau d'énergie	2 ,5
Electronégativité de Pauling	3.04
Structure cristalline	Hexagonal
Etat(s) (nombre) d'oxydation	+3, 5, 4, 0,-3(acide fort)

Tableau I.5 : Propriétés Atomiques de N.

b) Caractéristiques

Le nitrogène est incolore, inodore, inerte et stable ; il conserve une pression constante même en cas d'échauffement intense [13].

I.3.3- Nitrure de tantale (TaN)**a) Caractéristiques**

Le Nitrure de Tantale (TaN) est un composé chimique non organique et insoluble dans l'eau. Il est utilisé dans la fabrication des circuits intégrés, possède une résistance très élevée et il est compatible avec le sang. Il est thermiquement stable et peut être utilisé comme barrière de diffusion à la différence des poudres industrielles. Les particules de TaN ont des dimensions réduites [12, 14, 15,16].

b) Propriétés

Les propriétés du TaN, très utiles à savoir pour rendre facile sa préparation et utiles dans l'interprétation de nos résultats. Ces propriétés sont présentées dans le tableau I.6.

Autre nom	Monotride de tantale
Formule molaire	TaN
Structure cristalline	Hexagonal
Densité, et phase	13.7 g/cm ³ , solide
Masse Molaire	194.955 g/mol
Point de fusion	3090°C

Tableau I.6 : Propriétés Physique de TaN.

c) Structure et différentes phases du TaN

Le TaN_x se présente sous plusieurs formes donc sous différentes phases car il contient des défauts structuraux causés par les écarts par rapport à la stoechiométrie. Ce composé binaire présente différents types de Nitrures avec un diagramme de phase complexe contenant des phases stables et des phases métastables ; les phases stables [3, 16,17] sont :

- la solution solide (α -Ta) de structure cfc. Figure (1.3)
- la phase Hexagonale (β - Ta_2N).
- la phase hexagonale (ϵ - TaN) stable à haute température (2000°C).
- la phase (δ - TaN_{1-x}) dont la structure est de type NaCl, stable à haute température.

La structure cristalline de TaN change avec la concentration du nitrogène et généralement elle peut être décrite par l'arrangement des atomes Ta en présence de N inséré entre ses sites. [3]

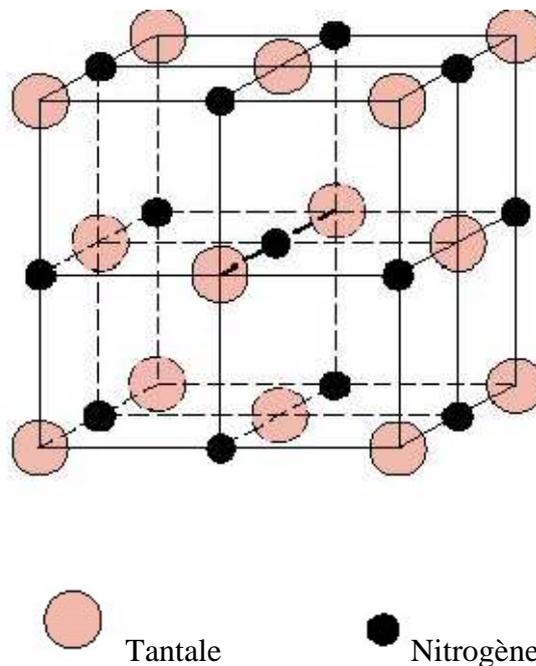


Figure I.3 : Structure Cubique à Faces Centrées de TaN.

I.4- TECHNIQUES DE DEPOT DE COUCHES MINCES

I.4.1- Généralités

Ce sont les techniques qui permettent de déposer une couche mince d'un matériau sur un substrat métallique ordinaire ou sur des couches déposées antérieurement. Elles sont utiles pour l'optique (revêtements réfléchissants) et pour l'électronique (couches isolantes, semi conducteurs, circuits intégrés), compte tenu de leurs faibles épaisseurs.

Leur dépôt s'effectue généralement selon trois étapes [12, 13, 23,29] :

- 1- Production d'espèce à déposer.
- 2- Transport de l'espèce de la source vers le substrat.
- 3- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

1.4.2- Différentes techniques de dépôt

Il y a quatre types de techniques pour déposer des couches minces métalliques :

(1) Mécanique, (2) Physique, (3) Chimique, (4) Electrochimique.

Le choix d'une technique dans ce cas dépend de certains critères qui sont :

La vitesse de dépôt souhaitée, les limitations imposées par le substrat (géométrie, dimension, température, compatibilité), la qualité et l'adhésion du dépôt sur le substrat, l'aspect économique, la disponibilité et l'amortissement de l'appareillage et le coût des produits.

On peut évoquer deux types de dépôt : [2, 3, 27, 28, 29]

1-CVD (Chemical Vapor Deposition)

C'est le dépôt chimique en phase vapeur effectué à partir de précurseurs gazeux pour former un film solide peu dense. Le substrat est chauffé à une température adéquate pour éviter la contamination ou la modification des caractéristiques du métal. [3,19]

2-PVD (Physical vapor deposition)

Ce procédé est relativement meilleur comparé au premier (CVD).

Les couches élaborées sont denses et peu contaminées. La préparation des couches s'effectue à basse température et sous pression réduite du gaz. On compte principalement les deux techniques suivantes : [2, 3, 18, 19, 23 ,29]

a) Evaporation Thermique

L'évaporation se fait sous vide poussé. La matière première sous forme de poudre, est déposée dans un creuset réfractaire qui est chauffé à une température qui permet l'évaporation de la poudre ; cependant, cette température doit toujours rester inférieure à la température de fusion du creuset. Le jet d'atomes est donc dirigé vers le substrat et se dépose pour former la couche mince. Ce procédé ne nécessite pas un plasma contrairement à la pulvérisation cathodique.

b) Pulvérisation cathodique (Sputtering)

Cette technique est très populaire dans l'industrie, elle permet de déposer n'importe quel matériau solide à température ordinaire surtout diélectrique.

Elle est également utilisée dans les dépôts difficiles à réaliser par évaporation thermique. Ce procédé nécessite l'utilisation d'un plasma (généralement le plasma d'argon) pour pulvériser une cible à l'état cristallin. [3, 19,29]

Les composés TaN_x qui font objet de cette actuelle étude sont élaborés par pulvérisation cathodique DC magnétron réactive, nous allons dans ce qui suit donner l'essentiel sur cette technique.

I.4.3- Pulvérisation cathodique DC magnétron réactive

a) Description de la pulvérisation cathodique

Une technique qui permet la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide sur un substrat (Figure I.4). Il s'agit dans ce cas de vaporiser un matériau constituant une la cible (cathode) par un bombardement à l'aide d'ions d'un gaz rare comme l'argon qui s'ionise dans un plasma froid produit par un gaz réactif (Azote, Méthane, Propane,...). Lors de collisions inélastiques, les ions d'argon acquièrent de l'énergie cinétique, tombent sur la cible et arrachent des atomes de sa surface ; ces atomes vont donc émigrer de la cible vers le substrat selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interaction entre le substrat et le film pour enfin former la couche mince. [2 ,29]

b) Types de dépôt par pulvérisation

*L'enceinte à vide dans laquelle s'effectue le dépôt est constitué d'un bâti (ALCATEL) équipé d'une génératrice Radiofréquence (RF) adaptée aux matériaux isolants et conducteurs sur lequel on trouve 3 lignes de gaz : l'argon, l'azote et l'oxygène pour éviter l'accumulation de charges sur des cibles isolantes dans laquelle le signe de la polarisation anode- cathode est changé à haute vitesse.

*L'enceinte à vide peut aussi recevoir un bâti (PLASSYS) équipé de deux générateurs à Courant Continu (DC). L'un de forte puissance et l'autre finement régulé en intensité, sur lequel on trouve une seule ligne d'argon, utile pour le dépôt de semi conducteurs.

Pour améliorer le rendement de pulvérisation, des cathodes magnétiques équipent les deux machines pour lesquelles les flux d'ions et d'électrons sont confinés à l'aide d'un champ magnétique.

b1) Pulvérisation cathodique magnétron

Afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible, celle-ci est équipée d'un dispositif magnétron, qui est constitué de deux aimants permanents de polarité inverse situés sous la cible. Ils créent un champ magnétique \vec{B} parallèle à la surface de la cible et orthogonal au champ électrique des électrons secondaires. La force de Lorentz induite provoque un mouvement hélicoïdal des électrons augmentant ainsi leur trajectoire et de ce fait, leur efficacité d'ionisation.

Ces deux types d'alimentation de cible permettent d'obtenir soit des couches minces contrôlées en épaisseur (gamme du nanomètre) à échauffement réduit, soient des films d'épaisseur plus importante (gamme du micromètre).

*Un troisième bâti Complete les deux premiers (RF) (DC) pour le dépôt de couches minces piézoélectriques, il s'agit du bâti de pulvérisation réactive.

b2) Pulvérisation réactive

Dans ces cas le film déposé est formé par réaction chimique entre le matériau de la cible et un gaz introduit dans la chambre à vide. Des films d'oxyde et de nitrure sont souvent fabriqués en utilisant la pulvérisation réactive. La composition du film peut être contrôlée en faisant varier les pressions relatives des gaz inertes et réactifs.

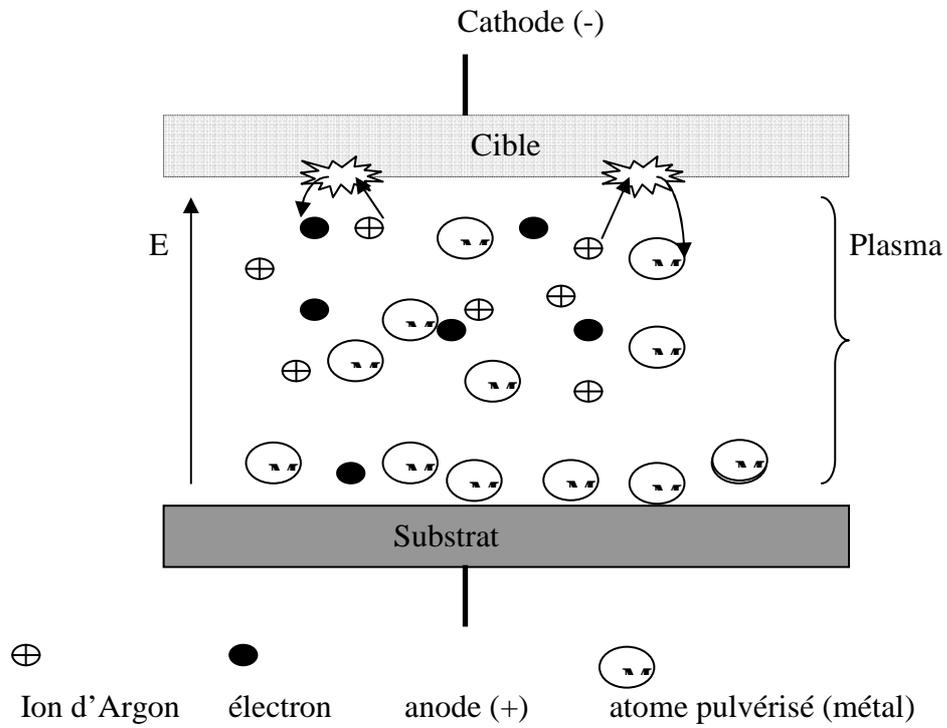


Figure I.4 : Principe de la Pulvérisation Cathodique diode

Théorie générale de l'électromagnétisme

Et

Constante diélectrique

II.1- Introduction

Malgré que la couche mince ait une faible épaisseur (de quelques micromètres), il y a toujours une petite variation à l'interface où le champ électromagnétique répartie de manière périodique induit un changement important des propriétés optiques, ce qui provoque le déplacement des électrons de conduction. Il en résulte une transmission exaltée dans certaines régions spectrales correspondant à l'excitation de plasmons polarisé de surface et ainsi les paramètres intrinsèques du matériau tels que l'énergie de l'exciton, la durée de vie des excitons ou des porteurs et la force de l'oscillateur vont être perturbés, induisant des changements dans la fonction diélectrique traduits par une forte variation du coefficient de réflexion.

Ce lien avec l'optique se fait par l'identification du carré de l'indice de réfraction avec la constante diélectrique du matériau. [20,22 ,23 ,25]

II.2- Fonction Diélectrique

- ❖ La fonction diélectrique ϵ (réponse optique) est l'image de la densité d'état électronique d'un milieu excité par une onde électromagnétique, et par conséquent elle liée directement aux spectres de transmission (et de réflexion) de la lumière. [18, 33,25]
- ❖ Elle contient à la fois les informations sur l'absorption des électrons de conduction et sur l'absorption des électrons de valence (Figure II.1) :

- L'absorption des électrons de **conduction** est due aux **transitions intrabandes**, autrement dit c'est les transitions qui se produisent entre deux états électroniques à l'intérieur d'une même bande (électrons et trous appartenant à la même bande (Figure II.2) qui peuvent être décrit approximativement par une fonction diélectrique donnée par le **modèle de Drude**.

- L'absorption des électrons de **valence** est due aux **transitions interbandes** provenant des transitions entre un état électronique occupé d'une bande en dessous du niveau de Fermi vers un état électronique vide (inoccupé) d'une bande située au dessus du niveau de Fermi (Figure II.2).

- ❖ L'expression de la fonction diélectrique est obtenue comme fonction de l'énergie de l'onde à partir des équations de Maxwell. [18, 25, 28,30]

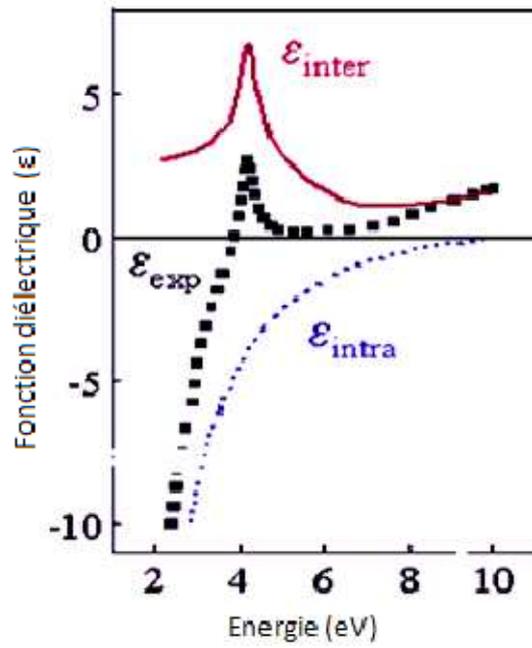
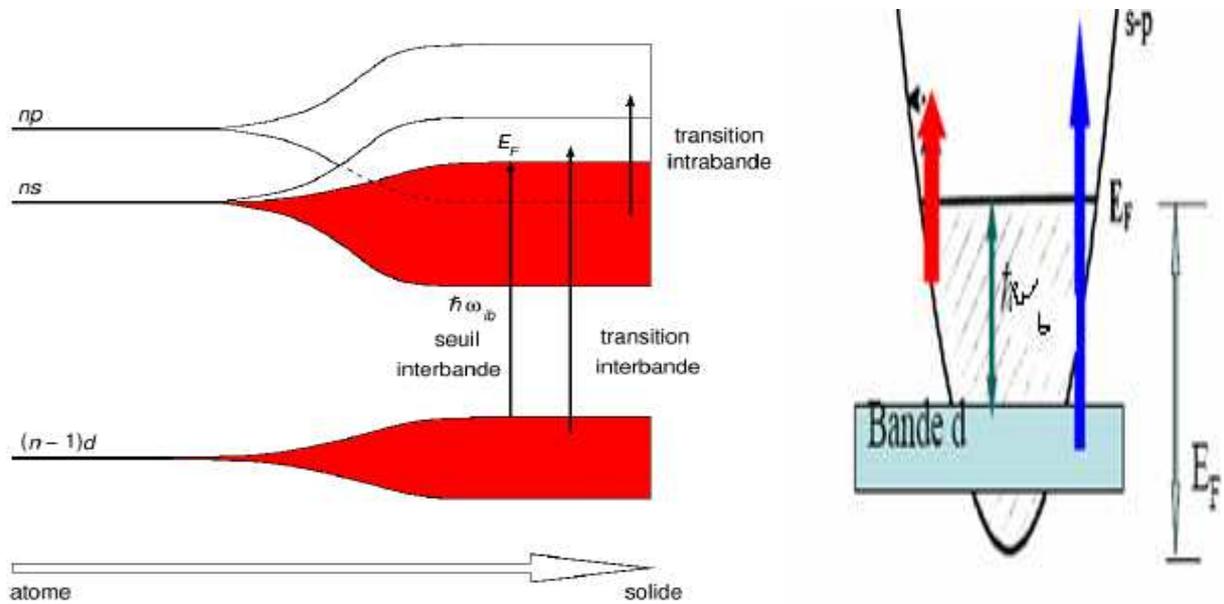


Figure II.1 : Fonction diélectrique de l'argent



Niveau électronique dans l'atome

- bande de conduction « parabolique »

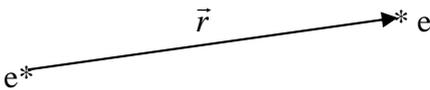
Figure II.2 : Transitions Interbande et Intrabandes.

II.2.1- Equations de Maxwell

II.2.1.1- Introduction

L'application d'un champ électrique externe crée un déséquilibre de charges au sein de la matière initialement neutre dû à la polarisation du milieu (apparition de dipôle électrique).

Ce phénomène peut être traduit par les équations suivantes :

$$\vec{P} = -Ne\vec{r} \dots \dots \dots (1)$$


Où \vec{P} est le vecteur polarisation, e est la charge de l'électron, \vec{r} le déplacement et N le nombre des électrons polarisables par unité de volume.

Cette polarisation est liée au déplacement de charges : $-Ne\vec{r}\vec{n}.ds \dots \dots (2)$

(Charges traversant la surface ds de vecteur unitaire \vec{n} normal.)

La charge totale perdue dans un volume (V) limité par une surface (S) est égale au flux sortant du vecteur \vec{P} à travers (S) :

$$Q = \int_{(S)} \vec{P} \cdot \vec{n} \cdot ds \dots \dots \dots (3)$$

Il en résulte que le volume(V) de matière a acquis une charge totale $-Q$, dite de polarisation, correspondant à une densité volumique ρ_p telle que :

$$-Q = \int_{(V)} \rho_p dv \dots \dots \dots (4)$$

Donc :

$$\int_{(S)} \vec{P} \cdot \vec{n} \cdot ds + \int_{(v)} \rho_p dv = 0 \dots \dots \dots (5)$$

Soit : $\rho_p = -div\vec{P} \dots \dots (6)$

➤ Ce qui se traduit par l'apparition :

En régime permanent : dépendant du temps, un courant dont le vecteur de densité est proportionnel avec \vec{E} , soit :

$$\vec{j}_p = -Ne \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \dots \dots \dots (7).$$

Le vecteur densité de courant vérifie l'équation de conservation de charge :

$$div\vec{j}_p + \frac{\partial \rho_p}{\partial t} = 0 \dots \dots \dots (8).$$

Ce courant agit dans tout l'espace sur les autres atomes (charges). Il en résulte un champ appelé souvent « induction magnétique » \vec{B} à flux conservatif ($div\vec{B}=0$) vérifiant le théorème d'Ampère : $rot\vec{B} = \mu_0\vec{j}_p$

En régime variable : $rot\vec{B} = \mu_0\vec{j}_p$ n'est pas compatible avec la conservation de charge ;

c'est pour ça Maxwell a proposé un terme supplémentaire $\epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ appelé :

Courant de déplacement qu'on ajoute à \vec{j}_p , on obtient alors l'équation suivante :

$$rot\vec{B} = \mu_0 \left[\vec{j}_p + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right] \dots\dots (*)$$

II.2.1.2- Equations de Maxwell

Les équations de Maxwell dans un milieu isotrope, linéaire et homogène (où il n'y a ni charges ni courants libres) s'écrivent :

$$\left. \begin{aligned} div\vec{E} = \frac{\rho_p}{\epsilon_0} = -\frac{div\vec{P}}{\epsilon_0} \quad . \quad div\vec{B} = \vec{0} \\ rot\vec{B} = \mu_0\vec{j}_p + \epsilon_0\mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad . \quad rot\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \end{aligned} \right| \dots\dots (9)$$

μ_0, ϵ_0 Sont respectivement la perméabilité magnétique et la constante diélectrique du vide.

Dans notre cas, on se limite aux milieux non magnétiques ($\mu \approx \mu_0$).

On introduit alors le champ de déplacement (excitation) électrique à partir (*) :

$$\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} \dots\dots\dots (10)$$

Les équations (9) deviennent :

$$\left. \begin{aligned} div\vec{D} = \vec{0} \quad \quad \quad div\vec{B} = \vec{0} \\ rot\vec{B} = \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \quad \quad rot\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \end{aligned} \right| \dots\dots\dots (11)$$

Dans un milieu polarisable où il y a des charges libres de densité ρ et de courants libres de densité \vec{j} , les équations fournies par le système (11) deviennent :

$$\left. \begin{aligned} div\vec{D} = \rho \quad * \quad \quad \quad div\vec{B} = \vec{0} \quad *' \\ rot\vec{B} = \mu_0\vec{j} + \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad ** \quad \quad \quad rot\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad **' \end{aligned} \right| \dots\dots\dots (12)$$

Le moment \vec{P} dipolaire induit par le champ \vec{E} lui est parallèle, donc les vecteurs \vec{E} et \vec{P} étant parallèles, on peut donc écrire :

$$\vec{D} = \epsilon\vec{E} \dots\dots\dots (13).$$

Où $\tilde{\epsilon}$ est la fonction diélectrique complexe de milieu.

Avec : $\tilde{\epsilon} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon}_r \dots (14)$.

$\tilde{\epsilon}_r$: est la constante diélectrique relative du matériau.

Et on peut écrit aussi : $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \dots (15)$

ϵ_1 et ϵ_2 , représentent respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

II.2.1.3- Fonction Diélectrique

On définit une grandeur dite excitation magnétique \vec{H} comme : $\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0}$

On introduit l'opérateur Nabla où : $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \text{div} \cdot \vec{v}, \vec{\nabla} \wedge \vec{v} = \text{rot} \vec{v}$

Dans notre cas $\vec{\nabla} = i\vec{k}$ et $\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega$.

L'équation (**) de (12) s'écrit :

$$i\vec{k} \wedge \vec{H} = \vec{j} - i\epsilon_0 \omega \vec{E} - i\omega \vec{p} = \vec{\sigma} \vec{E} - i\epsilon_0 \omega \vec{E} - i\omega(\epsilon - \epsilon_0) \vec{E}. \quad (\vec{j} = \vec{\sigma} \vec{E})$$

$$= [\sigma - i\omega(\epsilon - \epsilon_0)] \vec{E} - i\omega \epsilon_0 \vec{E}$$

$$= \vec{\sigma} \vec{E} - i\omega \epsilon_0 \vec{E} \quad \sigma \text{ Est la conductivité optique complexe du milieu. [18]}$$

$$= -i\omega \left(\epsilon_0 + i \frac{\sigma}{\omega} \right) \vec{E}$$

La loi d'Ohm permet de réécrire cette équation : [18,20]

$$i\vec{k} \wedge \vec{H} = -i\tilde{\epsilon} \omega \vec{E}$$

La constante Diélectrique complexe s'écrit alors : $\tilde{\epsilon} = \epsilon_0 + \frac{i\sigma}{\omega} \dots (16)$

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon_0 + \frac{i(\sigma_1 + i\sigma_2)}{\omega} = \left(\epsilon_0 - \frac{\sigma_2}{\omega} \right) + i \frac{\sigma_1}{\omega}$$

On tire facilement :

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 - \frac{\sigma_2}{\omega} \dots \dots \dots (17)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\sigma_1}{\omega} \dots \dots \dots (18)$$

II.2.1.4- Lien avec l'optique (Indice de réfraction)

En effet, la constante diélectrique complexe qui dépend de la fréquence du rayonnement électromagnétique considéré est directement liée à l'indice optique complexe à partir du quel est défini le coefficient de réflexion du milieu ; elle s'écrit [22 ,38] :

$$\tilde{\epsilon}_r = \tilde{n}^2 = (n + ik)^2 \dots \dots \dots (19)$$

n : L'indice de réfraction traduisant la vitesse de propagation d'une onde dans le milieu.

k : Le coefficient d'extinction correspondant à l'atténuation de l'onde qui traverse le milieu.

D'une manière plus générale, on exprime l'indice de réfraction sous une forme complexe :

$$\hat{n} = n_r - in_i \quad \text{où } n_r \text{ est l'indice de réfraction réel lié à la déviation de la lumière.}$$

n_i est lié à l'absorption de la radiation par le milieu de propagation.

La combinaison des équations (14), (15), (19) permet d'exprimer ϵ_1, ϵ_2 en fonction de n et de k

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 (n^2 - k^2) = \epsilon_0 - \frac{\sigma_2}{\omega} \dots\dots (20)$$

$$\epsilon_2 = 2nk\epsilon_0 = \frac{\sigma_1}{\omega} \dots\dots\dots (21)$$

σ_1 : Conductivité optique du milieu [18,33]

Il devient claire que l'équation (21) traduit la réponse optique d'un milieu excité par un champ électromagnétique.

$$\sigma_1 = \omega\epsilon_2 = \frac{2\pi c}{\lambda} \epsilon_2 = 2\pi c \left(\frac{\epsilon_2}{\lambda} \right) = A \left(\frac{\epsilon_2}{\lambda} \right)$$

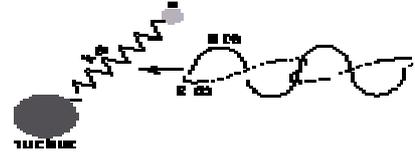
Le terme $\left(\frac{\epsilon_2}{\lambda} \right)$ représente l'absorption optique de la matière. [18,33]

II.2.2- Modélisation de la Fonction diélectrique

- ✓ La fonction diélectrique d'un matériau constituant sa réaction lorsqu'il subit les effets d'un champ électromagnétique prend des expressions différentes selon le mode d'absorption ; en effet, on peut distinguer deux types d'excitation liés directement à la nature des électrons responsables de l'absorption.
- ✓ Dans le cas général, la fonction diélectrique peut contenir plus de deux termes si on s'intéresse à l'absorption des électrons même les plus profonds (*niveaux de cœur*).
- ✓ Dans notre étude, les mesures optiques sont effectuées sur une gamme restreinte de longueurs d'ondes appartenant à la région *IR, VIS et UV* du spectre de la lumière, ce domaine fait intervenir l'absorption des *électrons de conduction* dont l'absorption se situe généralement dans l'*infrarouge* et dépend bien évidemment du matériau et l'absorption des *électrons liés* ou presque liés dont l'absorption se situe dans la région du *visible et du proche UV*.
- ✓ Le spectre de lumière constituant le domaine où se situe notre étude s'étale entre : 0.8 eV et 6.2 eV. Ce n'est que sur ce domaine restreint d'énergie du spectre de la lumière qu'on va écrire l'expression de la constante diélectrique, elle contient deux termes interprétant l'absorption des électrons de conduction celle des électrons liés. [37]

II.2.2.1- Milieux non conducteurs (Model de Lorentz)

Soit une onde plane monochromatique polarisée rectilignement. Dans ce modèle, chaque atome du milieu matériel est considéré comme étant formé d'un noyau fixe et d'un électron assimilé à un oscillateur harmonique amorti (on peut généraliser au cas de plusieurs électrons par atomes). L'électron est déplacé par rapport à sa position d'équilibre sous l'effet du champ électromagnétique réduit au champ électrique local E_{loc} .



$$\left(\frac{f(B)}{f(E)} = \frac{evB}{ecE} = \frac{v}{c} \leq 1; v : \text{Vitesse de l'électron faible devant celle de la lumière } c \text{ dans le vide.}\right)$$

Il soumit à : 1-Force de rappel $\vec{F}_r = -K\vec{r}$ du noyau de l'atome auquel appartient l'électron.

2-Force de frottement $\vec{F}_f = -f\dot{\vec{r}}$ qui traduit la dissipation de l'énergie.

La deuxième loi de Newton donne l'équation du mouvement de l'électron lié suivante :

$$m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -e\vec{E}_{LOC} - K\vec{r} - f \frac{d\vec{r}}{dt} \dots\dots\dots (22)$$

m et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron.

$$m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \Gamma \frac{d\vec{r}}{dt} + \omega_0^2 \vec{r} = -\frac{e}{m} \vec{E}_{LOC} \dots\dots\dots (23)$$

Avec $\Gamma = \frac{f}{m}, \omega_0^2 = \frac{K}{m}$

C'est une équation différentielle du second ordre. Elle admet des solutions sinusoïdales de la forme $\vec{r} = \vec{r}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$ de même type que celle du champ électrique $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$

\vec{r}_0 Vérifie l'équation : $-\omega^2 \vec{r}_0 - i\omega\Gamma \vec{r}_0 + \omega_0^2 \vec{r}_0 = -\frac{e}{m} \vec{E}_0 \dots\dots\dots (23)'$

D'où : $\vec{r}_0 = \frac{e\vec{E}_0}{m[\omega^2 - \omega_0^2 - i\omega\Gamma]} \dots\dots\dots (24)$

Et : $\vec{r} = \frac{e\vec{E}_{loc}}{m[\omega^2 - \omega_0^2 - i\omega\Gamma]} \dots\dots\dots (25)$

Si N est le nombre d'électrons par unité de volume, le vecteur de polarisation \vec{P} s'écrit alors :

$$\vec{P} = -Ne\vec{r} = \frac{Ne^2\vec{E}_{loc}}{m[\omega^2 - \omega_0^2 - i\omega\Gamma]} = N\tilde{\alpha}(\omega)\vec{E}_{loc} \dots\dots\dots (26)$$

Où : $\tilde{\alpha}(\omega)$ est la polarisabilité qui s'écrit :

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{e^2}{m[\omega^2 - \omega_0^2 - i\omega\Gamma]} \dots\dots\dots (27)$$

Ces considérations s'appliquent aux atomes d'un gaz où les forces d'interaction entre les atomes sont négligées à cause de l'importante distance les séparant.

L'action du champ électrique \vec{E}_{LOC} existant dans le diélectrique est celle du champ électrique de l'onde mais il faut tenir compte la force supplémentaire due à la polarisation qui lie le champ électrique à la permittivité électrique par :

$$\vec{P} = N\langle\vec{P}\rangle = N\tilde{\alpha}\langle\vec{E}_{loc}\rangle = \chi_e \epsilon_0 \vec{E} \dots\dots\dots (28)$$

Avec:
$$\chi_e = \frac{Ne^2}{m[\omega^2 - \omega_0^2 - i\omega\Gamma]} \dots\dots\dots (29)$$

Pour le cas d'un diélectrique [18 ,25 ,40] :

$$\vec{D} = \hat{\epsilon}\vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + 4\pi\vec{P} \dots\dots\dots (31)$$

Substituant (28) dans (31) on obtient :

$$\vec{D} = \hat{\epsilon}\vec{E} = [\epsilon_0 \vec{E} + 4\pi\chi_e \epsilon_0 \vec{E}] \dots\dots\dots (32)$$

On déduit :

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_0 + 4\pi\chi_e \epsilon_0 \dots\dots\dots (33)$$

La fonction diélectrique ($\hat{\epsilon} = \epsilon_0 \hat{\epsilon}_r$) est donc :

$$\tilde{\epsilon}_r = \frac{\tilde{\epsilon}}{\epsilon_0} = 1 + 4\pi Ne^2 \frac{1}{m[\omega^2 - \omega_0^2 - i\omega\Gamma]} = \epsilon_1 + \epsilon_2 \dots\dots\dots (34)$$

Où :

$$\epsilon_1 = 1 + 4\pi Ne^2 \frac{\omega^2 - \omega_0^2}{m[(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2\Gamma^2]} \dots\dots\dots (35)$$

et
$$\epsilon_2 = 4\pi Ne^2 \frac{\omega\Gamma}{m[(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2\Gamma^2]} \dots\dots\dots (36)$$

En effet l'électron lié qui interagit avec l'onde électromagnétique appartient à une couche atomique bien définie, il est caractérisé par sa fréquence de résonance ω_{0k} et par son coefficient de freinage Γ_k . Et par conséquent :

$$\tilde{\epsilon} = 1 + 4\pi Ne^2 \sum_k N_k \frac{1}{m[\omega^2 - \omega_{0k}^2 - i\omega\Gamma_k]} \dots\dots\dots (37)$$

$N_k = Nf_k$ Est la densité des électrons liés, N est le nombre de l'électron par unité de volume et f_k est la force de l'oscillateur de type k.

II.2.2- Milieux conducteurs (Modèle de Drude)

Le modèle de Drude repose sur deux approximations. On considère que les électrons sont libres et indépendants et que les interactions $e - e$ et e - phonons sont négligeables.

Dans ces conditions, la fonction diélectrique du métal peut être calculée de façon classique par l'équation du mouvement d'un électron libre sous l'effet d'une onde plane ($e^{-i\omega t}$).

On suppose que l'électron [20 ,21] :

- se déplace entre les ions sous l'action d'un champ électrique obéissant à l'équation :

$$-e\vec{E} = m \frac{d\vec{v}}{dt}$$

- est freiné par des collisions sur les cœurs d'atomes et les impuretés du réseau où l'électron cède au réseau une partie de son énergie qu'il avait reçue du champ électrique,

ce qui nécessite l'ajout d'un terme $\alpha = -\frac{v}{\tau}$

(v : vitesse de l'électron et τ : le temps moyen entre deux collisions consécutives).

L'équation du mouvement devient alors :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - \frac{v}{\tau} \dots\dots\dots (38)$$

* En régime permanent la vitesse (la solution) est : $\vec{v} = \frac{-e\vec{E}\tau}{m} \dots\dots (39)$

La substitution de (39) dans (7) fournit le vecteur densité de courant :

$$\vec{j} = -Ne\vec{v} = \frac{Ne^2\tau}{m} \vec{E} \dots\dots\dots (40)$$

D'autre part, on a la loi d'Ohm : $\vec{j} = \sigma\vec{E} \dots\dots (41)$

On arrive à la fin à l'expression de la conductivité à fréquence nulle :

$$\sigma_0 = \frac{Ne^2\tau}{m} \dots\dots\dots (42). \text{ (Ou conductivité en courant continu)}$$

** En régime sinusoïdal ($e^{-i\omega t}$), l'équation de mouvement devient :

$$-mi\omega\vec{v} = -e\vec{E} - \frac{m}{\tau} \vec{v} \dots\dots\dots (43)$$

$$\frac{-eE\tau}{m}$$

D'où :
$$\vec{v} = \frac{m}{1-i\omega\tau} \dots\dots (44)$$

La densité de courant :
$$\vec{j} = \frac{Ne^2\tau}{m} \frac{1}{1-i\omega\tau} \vec{E} \dots\dots (45)$$

Conduit à une forme de la loi d'Ohm concernant la conductivité complexe :

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \dots\dots\dots (46)$$

Ainsi la résistivité en courant continu qui n'est autre que l'inverse de la conductivité s'écrira :

$$\rho = \frac{\Gamma}{\omega_p^2} \dots\dots\dots (47)$$

C'est cette relation (47) que nous allons utiliser pour calculer la résistivité électrique des couches TaN_x .

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m} \text{ Est le carré de la fréquence de plasma (Figure II.3) [24]}$$

Et $\Gamma = \frac{1}{\tau}$ est le terme d'amortissement.

Revenant à l'expression de la constante diélectrique :

$$\tilde{\epsilon}_r = \frac{\tilde{\epsilon}}{\epsilon_0} = 1 - 4\pi Ne^2 \frac{1}{m[\omega^2 + i\omega\Gamma]} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \dots\dots\dots (48)$$

Avec :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{[1 + \omega^2 \Gamma^2]} \dots\dots\dots (49)$$

$$\epsilon_2 = 2nk = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega [1 + \omega^2 \Gamma^2]} \dots\dots\dots (50)$$

Les équations (49) et (50) expriment respectivement les parties réelle et imaginaire de la constante d'électricité interprétant l'absorption des électrons de conduction.

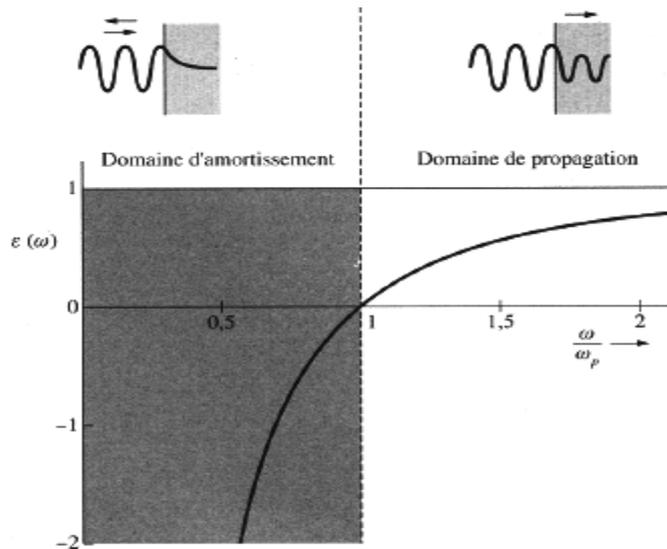


Figure II.3 : Courbe de permittivité ϵ

II.3- ANALYSE DES SPECTRES OPTIQUES ET CALCUL DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE

II.3.1- Introduction :

Les spectres optiques sont multiples, on compte les spectres de la réflexion, de la transmission, du déphasage, de l'indice de réfraction, de l'absorption, de la conductivité, etc.... Chacune des grandeurs physiques citées ci-dessus est mesurable sur un domaine du spectre de la lumière, la mesure constitue le spectre optique.

Quand on parle de l'analyse des spectres optiques ceci revient à parler de l'analyse de la grandeur optique, cette analyse permet d'accéder à un certain nombre de paramètres physiques qui dépendent bien évidemment du matériau sur lequel on a effectué la mesure.

Notre objectif étant la connaître de la constante diélectrique d'un matériau sachant qu'elle fournit des renseignements sur les transitions électroniques qui prennent part dans le processus de conduction suite à l'excitation du matériau par la lumière, nous allons donc analyser les spectres optiques dans une perspective ciblant la détermination de la constante diélectrique. Nous reviendrons sur ces paramètres dans ce qui suit.

- Les grandeurs physiques de l'optique dépendent essentiellement de la fréquence de la lumière incidente.
- La réflectivité d'un matériau quelconque étant une grandeur mesurable directement, il existe aussi des grandeurs dérivées qu'on peut obtenir après une analyse spectrale de la grandeur fondamentale qui est la réflexion $R(\omega)$.
- A la fréquence de la lumière, d'autres paramètres tels l'angle d'incidence de la lumière et l'épaisseur de la couche mince, influent considérablement sur la valeur de la grandeur.
- Aux côtés de la réflexion, on peut mesurer la transmission de la couche mince ou son déphasage à la réflexion par Ellipsométrie [2] ; ces grandeurs sont aussi exploitables pour la détermination de la constante diélectrique comme cela est valable pour le cas de la réflexion.

Ainsi, on peut conclure :

Qu'il existe plusieurs expériences optiques réalisables et plusieurs méthodes pour analyser la grandeur mesurée. Il suffit donc de choisir une grandeur physique mesurable et une méthode d'analyse adéquate pour ressortir la constante diélectrique. [33]

Dans le cas de notre étude, la seule grandeur dont nous disposons est la réflexion mesurée pour le cas de couches à haut pouvoir de réflexion, donc de *transmission nulle*. Le moyen d'analyse auquel nous avons recouru, pour analyser de cette grandeur, est un logiciel qui modélise le coefficient de réflexion d'un matériau en couche mince en s'appuyant sur le modèle de Drude Lorentz.

Il est conçu pour traité les spectres optiques de la réflexion, de la transmission, des coefficients de Fresnel en mode TE et TM avec le modèle de Lorentz pour l'extraction de la fonction diélectrique.

C'est un logiciel basé sur l'analyse de Kramers-Kronig non seulement de la réflexion en incidence normale mais aussi de la transmission et d'autres grandeurs [18 ,33].

L'objectif de l'analyse spectrale est d'avoir des informations sur la **fonction diélectrique complexe** de la matière étudiée. Ces informations sont obtenues par le fit des spectres en utilisant le modèle «Drude-Lorentz». A l'issue de l'analyse, on détermine le libre par cours moyen (τ) et la fréquence de plasma « ω_p ».

II.3.2- Fonction Diélectrique

Il y a Plusieurs formules qui définissent la fonction diélectrique dans les différents modèles. L'exemple le plus connu est le **Modèle de Drude-Lorentz (D-L)** qui décrit la réponse optique d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques (atténués). La formule de la fonction diélectrique dans ce cas est dominée par deux contributions faisant intervenir l'absorption des différents électrons de l'atome constituant la matière. Elle s'écrit comme :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{i=0} \left[\frac{\omega_{pi}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 + i\gamma_i\omega} \right] \dots \dots \dots (51)$$

Où ϵ_{∞} : est la constante diélectrique due à la contribution des oscillateurs intervenant à haute fréquence.

ω_{pi} : est la fréquence de Plasma du i^{eme} Oscillateur de Lorentz.

ω_{0i} : est la fréquence transverse du i^{eme} Oscillateur de Lorentz.

γ_i : est le temps de Relaxation de i^{eme} Oscillateur de Lorentz.

Pour le terme de Drude, qui décrit la réponse des porteurs de charges libres, il est défini par la valeur $\omega_{0i} = 0$, correspondant aux électrons de conduction ; ce terme est associé au processus optique intrabande (Électrons appartenant à la même bande).

II.3.3- Propriétés physiques

Il est nécessaire que chaque Fonction Diélectrique pratique doit satisfaire les propriétés suivantes :

1. $\epsilon_1(\omega) = \epsilon_1(-\omega)$ et $\epsilon_2(\omega) = -\epsilon_2(-\omega)$

Ce qui fait, on modélise $\epsilon(\omega)$ pour $\omega \geq 0$ seulement.

2. $\epsilon_2(\omega > 0) > 0$

Ce qui signifie que l'intensité lumineuse ne peut augmenter dans les directions de la propagation.

3. A haute fréquence, les propriétés optiques de la matière sont les mêmes dans le vide :

$$\epsilon_1(\omega \rightarrow \infty) = 1; \epsilon_2(\omega \rightarrow \infty) = 0$$

4. A cause du principe de la causalité, les parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ ne sont pas indépendantes mais couplées par les relations de Kramers-Kronig (KK) :

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \epsilon_2(x) dx}{x^2 - \omega^2} \dots\dots\dots (52)$$

Ces relations de Kramers-Kronig sont très utiles pour l'étude des propriétés optiques des solides puisqu'elles établissent une connexion entre la partie dissipative et la partie dispersive des constantes optiques) [3].

Quand l'intégrale à un singulier au point $x = \omega$, la valeur principale de l'intégrale doit être portée. L'équation (52) a une contrainte un peu forte ; la connaissance de $\epsilon_2(\omega)$ conduit à la connaissance de $\epsilon_1(\omega)$ dans la rangée spectrale.

La Fonction Diélectrique, pour un système physique, est souvent exprimée par la somme de toutes les contributions constituant la réponse optique de chaque type d'électrons dans le solide, elle peut être exprimée comme :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \epsilon^A(\omega) + \epsilon^B(\omega) + \dots\dots\dots (53)$$

Dans ces conditions, les relations de Kramers-Kronig s'écrivent :

$$\epsilon_1^A(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \epsilon_2^A(x) dx}{x^2 - \omega^2}, \quad \epsilon_2^B(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \epsilon_1^B(x) dx}{x^2 - \omega^2} \dots\dots\dots (54)$$

Quelle est la valeur pratique des relations KK ? Et comment les utiliser ?

En réalité, elles sont exploitées sur les régions de spectre de la lumière mais en dehors de la région où se fait la mesure. Pour plusieurs cas, si l'intervalle de mesure est très limité, les relations de KK perdent leur sens dans l'investigation de la fonction $\epsilon(\omega)$. Si, par contre, l'intervalle de mesure est suffisamment large alors les relations de KK deviennent essentielles.

II.3.4- Modélisation de la fonction diélectrique

Il y a deux méthodes pour modéliser la fonction diélectrique :

Modèle Mathématique : Le nombre de paramètres introduits dans les formules de la fonction diélectrique est limité.

Ce modèle s'adapte bien avec la Réflectivité, modélisée par Drude-Lorentz.

Variationnelle [Free Shape] : Dans ce cas, on peut varier les paramètres indépendamment à chaque point de fréquence.

Cette méthode est rare et implicite dans l'analyse de données. Un exemple peut être donné en Ellipsométrie, les grandeurs ε_1 et ε_2 sont indépendantes à chaque fréquence pour les deux angles ellipsométriques mesurés Ψ et Δ , c'est la même chose que nous voulons faire avec le logiciel, ou le fit de $\varepsilon(\omega)$ est effectuée avec la contrainte non KK.

a) Fonction diélectrique variationnelle (k-k contrainte) :

Cette méthode est relativement nouvelle et populaire car elle ne dépend pas trop des calculs. Elle consiste à appliquer la transformation KK sur l'algorithme de Réflectivité complexe $R(\omega)$ d'un spectre mesuré en incidence normale dans l'intervalle $[\omega_{Max}, \omega_{Min}]$ du spectre optique afin d'extraire la fonction diélectrique (FD). Ceci est limité au cas du calcul numérique effectué dans le cas de l'incidence normale et avec échantillon isotrope. Si l'angle d'incidence est assez grand, le **fit de $R(\omega)$ se fera avec $FDV (K-K)$** .

- Le fit du spectre de Réflexion est effectué en utilisant une fonction diélectrique répondant au modèle D-L en ajoutant des oscillateurs avec des termes nécessaires : $\omega_{pi}, \omega_{0i}, \gamma_i$ que nous varierons d'une manière continue jusqu'à l'obtention d'un meilleur ajustement.
- On utilise ensuite les relations de Fresnel entre $\varepsilon(\omega)$ et $R(\omega)$ qui tient compte des conditions expérimentales particulières [angle d'incidence, l'épaisseur de la couche].

En réalité, l'approche est bonne et très pratique mais il faut faire attention aux cas où le nombre d'oscillateurs est très grand.

On note deux inconvénients du logiciel *RefFIT*

- ✓ La difficulté d'estimer les valeurs initiales ; en effet et à titre d'exemple, le nombre d'oscillateurs nécessaires à injecter dans l'expression de la fonction diélectrique pour converger rapidement les calculs doit être très proche du nombre réel, sinon le fit obtenu est forcément mauvais.

- ✓ Si on varie tous les paramètres, le fit devient incontrôlable. Afin d'y remédier, on fixe au départ quelques paramètres, ensuite on introduit les autres paramètres et on essaye de fiter tout doucement jusqu'à l'obtention d'un bon résultat.

Pour améliorer la méthode du fit à multi oscillateurs (M FDV), on propose des oscillateurs aux fréquences fixes $\omega_{0i}(i = 1,2, \dots, N)$, on ajuste leurs γ_i également pour une valeur fixe qui est de l'ordre de la distance entre les points de fréquences adjacent $\gamma_i = \frac{\omega_{i+1}-\omega_i}{2}$.

L'idée est que le i^{eme} oscillateur est localement responsable du pic observé près de ω_i (Figure : II.4)

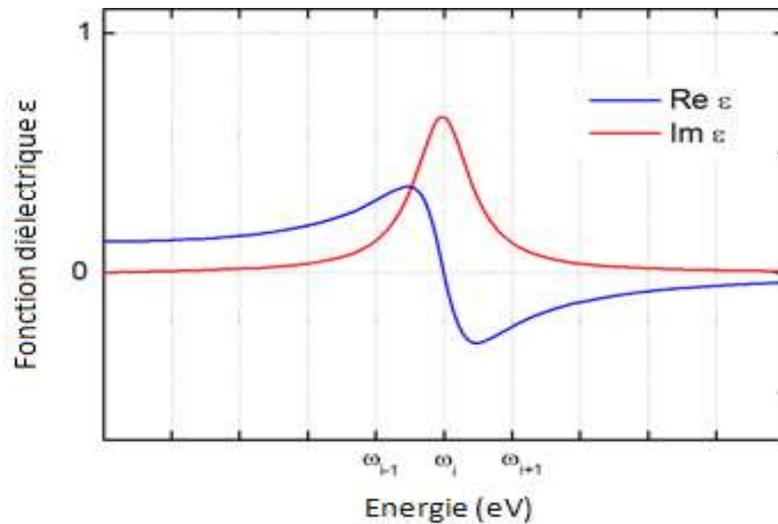


Figure II. 4 : Parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique lorentzien $\epsilon_i^{lor}(\omega)$

b) Fonction diélectrique variationnelle (non k-k contrainte) :

Dans ce cas $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ sont complètement indépendantes (Figure : II.5).

Le fit de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ ne passe pas forcément par les relations KK.

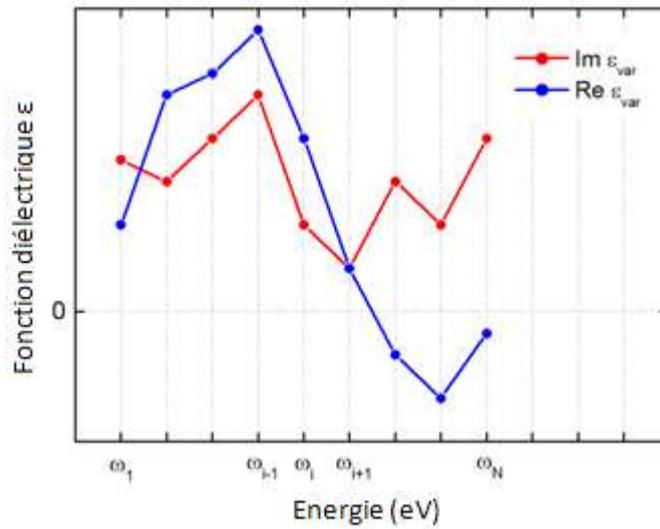


Figure II.5 : Fonction diélectrique variationnelle (non k-k) contrainte.

II.3.5- Modélisation des différents types simultanément

Pour une bonne extraction de $\epsilon(\omega)$, il est utile de Fiter d'autres grandeurs simultanément, ce qui exige d'ajouter à la mesure de Réflectivité d'autres mesures telles que les mesures éllipsométriques ou les mesures de transmission.

L'utilisateur du logiciel peut à le choisi parmi les modèles qui lui sont proposés ; il choisira, par conséquent, ceux qui l'arrangent le mieux.

II.3.6- Fit du spectre optique :

a) Par le modèle Drude _Lorentz :

Comme nous l'avons dit précédemment, le logiciel fite la réflectivité $R(\omega)$ avec la fonction diélectrique du modèle de Drude-Lorentz (DL) dans le cas de l'incidence normale. La réflectivité, en fonction de la fonction diélectrique (FD) $\epsilon(\omega)$ est donnée par la relation de Fresnel :

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - \sqrt{\epsilon}}{1 + \sqrt{\epsilon}} \right|^2 \dots \dots \dots (55)$$

C'est l'une des analyses de données la plus connue et la plus utilisable dans la spectroscopie de l'infrarouge de l'état solide satisfaisant la relation de Kammer _Kronig qui remplace le fit.

b) Par la fonction diélectrique variationnelle

Le fit par le modèle de Drude-Lorentz (DL) du spectre de la réflectivité a déjà été expliqué dans la partie qui a traité la Fonction diélectrique variationnelle (k-k contrainte).

II.3.7- Résistivité :

*La résistance électrique se note \mathcal{R} d'un matériau est sa faculté d'empêcher le passage du courant. Cette valeur est indépendante du circuit dans lequel se trouve ce matériau et elle se mesure en Ohm (Ω) pour un conducteur filiforme si sa section est constante est : proportionnelle à sa longueur l ; inversement proportionnelle à sa section s ; Cette loi se traduit par la formule :

$$\mathcal{R} = \rho \cdot \frac{l}{s}$$

ρ (Prononcer rho) Étant un coefficient de proportionnalité qui exprime le pouvoir conducteur d'un matériau. S'appelle **la résistivité**. Plus cette valeur est faible, plus le matériau est conducteur. Elle se mesure en Unité SI est l'ohmmètre ($\Omega \cdot m$, $kg \cdot m^3 s^{-3} A^{-2}$).

*La résistance est aussi responsable d'une dissipation d'énergie sous forme de chaleur. Cette propriété porte le nom d'effet Joule. Cette production de chaleur est parfois un effet souhaité (résistances de chauffage), parfois un effet néfaste (pertes Joule).

Un des problèmes majeurs pour les ingénieurs est que la résistivité, et son inverse conductivité, dépendent fortement de la température. Lorsqu'un dipôle est traversé par un courant électrique, sa résistance provoque un échauffement qui modifie sa température. La résistance d'un dipôle dépend donc fortement des conditions d'utilisation.

*Pour les semi-conducteurs, elle décroît fortement avec la température, la résistivité peut aussi dépendre de la quantité de rayonnement (lumière visible, infrarouge, etc.), absorbé par le composant.

- La résistivité en courant continu est l'inverse de conductivité, sa valeur est déterminée expérimentalement soit à partir des paramètres de Drude ($\tau; \omega_p$) caractérisent conductivité qu'on calcule (II.47) à partir d'une mesure optique telle que la réflexion comme c'est le cas des couches TaN_x

*Le vase de Tantale est un exemple classique d'oscillations de relaxation. C'est un dispositif constitué d'une arrivée continue d'eau et d'un vase qui se vide périodiquement à l'aide d'un siphon. C'est donc un exemple de transformation d'un courant continu en courant "alternatif", transposé au domaine mécanique plutôt qu'électrique.

Approximation de l'Optique

III.1- Introduction

Une onde électromagnétique de longueur d'onde située dans le spectre visible (380 nm et 780 nm) est une onde lumineuse se propageant en lignes droites dans un milieu homogène et isotrope. A la rencontre d'un obstacle, elle subit une réflexion et une réfraction (Figure III.1), cet obstacle peut être une interface séparant deux milieux continus, homogènes et isotropes d'indices de réfraction différents, cette interface à pouvoir de réflexion est appelée **dioptré**.

Dans ces conditions, on peut calculer les coefficients de réflexion (**r**) et de transmission (**t**) à l'aide des formules de Fresnel. Les couches minces sur lesquelles nous travaillons étant opaques (transmission nulle), nous allons donc nous limiter aux expressions de la réflexion mesurée en incidence normale [18,22 ,23 ,29].

III.2- Equations de continuité

Soit une surface Σ de vecteur unitaire normal \vec{n}_{12} et de densité surfacique de courant \vec{j}_s et de densité surfacique de charge σ séparant deux milieux 1 et 2.

A l'interface, les composantes du champ électromagnétique peuvent être décomposées en composantes : Tangentielles (\vec{E}_t, \vec{B}_t) et Normales (\vec{E}_n, \vec{B}_n) .

L'application des équations de Maxwell donne à la frontière des deux milieux [40] :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{n2} - D_{n1} = \sigma \\ B_{n2} = B_{n1} \end{array} \right\} \text{et} \left\{ \begin{array}{l} E_{t2} = E_{t1} \\ \vec{H}_{t2} - \vec{H}_{t1} = \vec{j}_s \wedge \vec{n}_{12} \end{array} \right\} \dots (1).$$

On observe donc une continuité de la composante tangentielle du champ électrique et de la composante normale du champ magnétique lors du passage de l'onde électromagnétique entre les deux milieux. En revanche, les composantes, normale du champ électrique et tangentielle du champ magnétique sont discontinues.

Le champ magnétique est continu uniquement dans le cas d'une densité de charge σ et d'une densité de courant \vec{j}_s nulles (conditions aux limites).

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{t2} = E_{t1} \\ \vec{H}_{t2} - \vec{H}_{t1} = \vec{0} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (1)'$$

III.3- Réfraction et Réflexion

III.3.1- Introduction (dioptré)

Soit une onde incidente monochromatique plane $\vec{E}_i = \vec{E}_{0i} e^{i(\vec{K}_i \vec{r} - \omega t)}$ de vecteur d'onde \vec{K}_i . Elle rencontre la surface supposée plane qui sépare par les deux milieux M_1 et M_2 linéaires, homogènes, transparents et isotropes d'indices de réfractifs n_1 et n_2 (Figure III.1) et donne naissance à deux ondes planes :

- Une onde transmise $\vec{E}_t = \vec{E}_{0t} e^{i(\vec{K}_t \vec{r} - \omega t)}$ de vecteur \vec{K}_t .
- Une onde réfléchie, perpendiculaire à l'onde transmise $\vec{E}_r = \vec{E}_{0r} e^{i(\vec{K}_r \vec{r} - \omega t)}$ et contenue dans le plan d'incidence du vecteur \vec{K}_i .

Avec θ_1 et θ_2 sont les angles d'incidence et de réfraction de l'onde, ils sont liés par la loi de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2)$$

Les quantités transmise et réfléchie sont liées par la relation : $r = 1 - t$ (2)

$|\vec{E}_{0i}|, |\vec{E}_{0r}|$ et $|\vec{E}_{0t}|$ Sont respectivement les amplitudes des ondes : incidente, réfléchie et transmise.

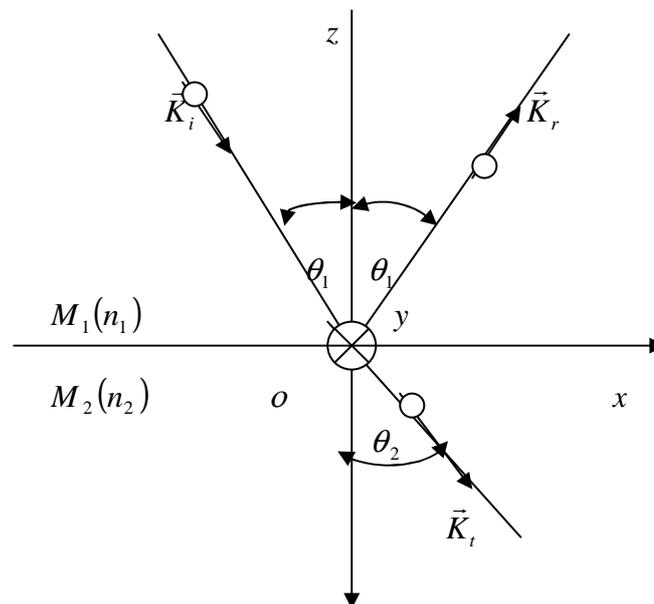


Figure III.1 : Réflexion et Transmission d'une onde lumineuse

III.3.2- Coefficients de Fresnel

Les mesures optiques qui fournissent l'information la plus complète sur un système électronique sont les coefficients de réflexion et de transmission (coefficients de Fresnel) du faisceau incident à la traversée des différentes interfaces. Ils expriment les liens entre les amplitudes des ondes réfléchies r et des ondes transmises t par rapport à la l'amplitude de l'onde incidente tels que :

$$r = \frac{E_r}{E_i} \quad \text{Et} \quad t = \frac{E_t}{E_i} \dots (3)$$

Ils dépendent de la polarisation du champ électromagnétique. En considérant les relations de continuité à l'interface des composantes tangentielles des champs \vec{E} et \vec{H} , on écrit dans notre cas :

$$\begin{aligned} \vec{E} &= E e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{i} \\ \vec{H} &= \frac{n}{i \mu c} (\vec{k} \wedge \vec{E}) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (4)$$

On constate alors deux cas :

III.3.2.1- Traverse Electrique (TE)

Le champ électrique incident est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence (Figure III.2)

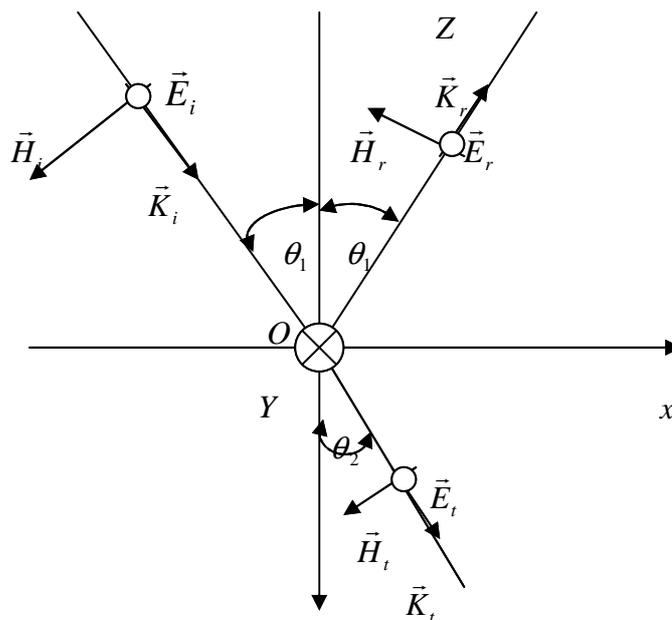


Figure III.2 : Champ électrique polarisé Perpendiculairement.

Les relations de continuités, (1)'avec (3) et (4) donnent :

$$\begin{aligned} E_i + E_r &= E_t \Rightarrow 1 + r_{TE} = t_{TE} \\ (1 - r_{TE})n_1 \cos \theta_1 &= n_2 \cos \theta_2 E_t t_{TE} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (5)$$

Les solutions de ce système sont :

$$r_{TE} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad t_{TE} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

r_{TE} et t_{TE} sont les coefficients de Fresnel.

III.3.2.2- Traverse Magnétique (TM)

Le champ magnétique incident est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence (Figure II.3)

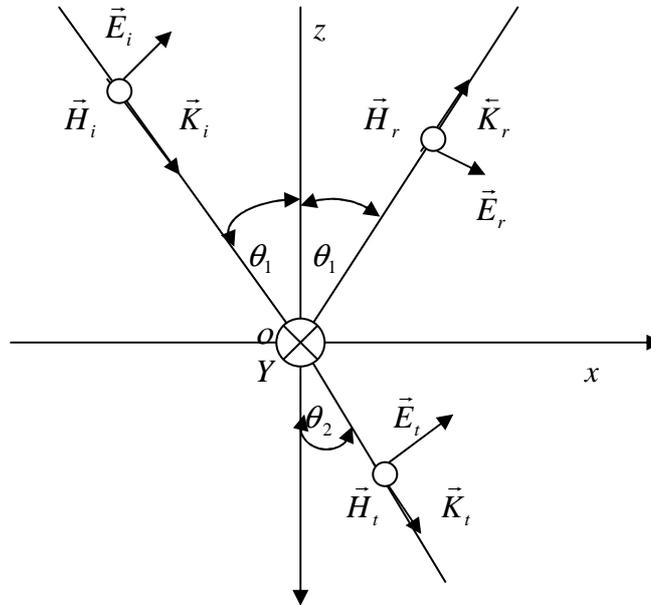


Figure III.3 : Champ Magnétique polarisé Perpendiculairement

La condition de continuité s'interprète par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} (E_i + E_r) \cos \theta_1 &= E_t \cos \theta_2 \\ (E_i - E_r)n_1 &= E_t n_2 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (7)$$

D'où l'on tire les coefficients de Fresnel :

$$r_{TM} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad t_{TM} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad \dots\dots\dots (8)$$

4- Cas des Couches Minces

1- Présentation de la couche mince

Notre couche mince est absorbante d'épaisseur d , déposée sur un substrat transparent (Figure III.4) On dénombre trois interfaces :

- air _ couche avec indice réel n_0
- couche _substrat avec indice complexe $\hat{n} = n - ik$
- substrat _air d'indice réel n_1

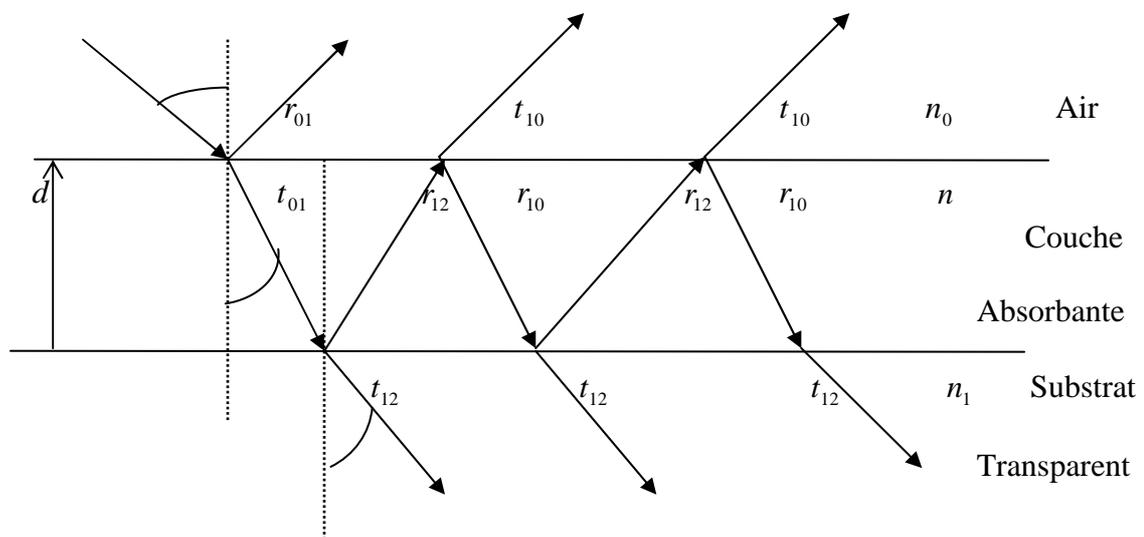


Figure III.4 : Réflexion et Transmission d'une Couche Mince

La réflexion sur la première face se fait à l'interface d'un milieu d'indice de réfraction plus élevé. La réflexion sur la deuxième face se fait à l'interface d'un milieu d'indice de réfraction plus faible. Dans ce cas, il faut calculer les coefficients de réflexion de Fresnel de l'onde incidente.

2-Réflexion (r) et Transmission (t) en amplitude

Note système constitué de trois milieux (air, couche, substrat) est traité dans le cas de l'incidence normale.

Les coefficients de Fresnel peuvent être déduits de la continuité des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique à l'interface de la façon suivante [18,26, 27, 28,29]:

1. Expression de (r)

Le coefficient de réflexion en amplitude r est défini comme étant le rapport de l'amplitude réfléchie et de l'amplitude incidente, il s'écrit :

$$\widehat{r}_{012} = \frac{r_{01} + r_{12} e^{-2i\beta}}{1 + r_{01} r_{12} e^{-2i\beta}} \dots\dots\dots (9)$$

Où :

$$\widehat{r}_{01} = \frac{(n_0 - n) + ik}{(n_0 + n) - ik} \dots\dots\dots (10) \quad : \text{Coefficient de réflexion de l'interface air-couche.}$$

$$\widehat{r}_{12} = \frac{(n - n_1) - ik}{(n + n_1) - ik} \dots\dots\dots (11) \quad : \text{Coefficient de réflexion de l'interface couche-substrat}$$

$$2\beta = \frac{4\pi \widehat{n} d}{\lambda} \dots\dots\dots (12) \quad : \quad \text{Déphasage entre les deux milieux. } \lambda : \text{Longueur d'onde.}$$

Si on pose :

$$\beta = a - ib \dots\dots\dots (13)$$

$$\widehat{r}_{01} = r_1 e^{i\theta_1} \dots\dots\dots (14)$$

$$\widehat{r}_{12} = r_2 e^{i\theta_2} \dots\dots\dots (15)$$

L'équation (9) devient :

$$\widehat{r}_{012} = \frac{r_1 e^{i\theta_1} + r_2 e^{i(\theta_2 - a)} e^b}{1 + r_1 r_2 e^{i(\theta_1 + \theta_2 - a)} e^{-b}} \dots\dots\dots (16)$$

On pose : $x = \theta_2 - a$
 $y = \theta_1 + \theta_2 - b$

(15) devient :

$$\widehat{r}_{012} = \frac{[r_1 \cos \theta_1 + r_2 e^{-b} \cos x] + i[r_1 \sin \theta_1 + r_2 e^{-b} \sin x]}{[1 + r_1 r_2 e^{-b} \cos y] + i r_1 r_2 e^{-b} \sin y} \dots\dots\dots (17)$$

2. Expression de (t)

Le coefficient de transmission t est défini comme étant le rapport de l'amplitude transmise à l'amplitude incidente, il s'écrit :

$$\widehat{t}_{012} = \frac{t_{01} t_{12} e^{-i\beta}}{1 + r_{10} r_{12} e^{-2i\beta}} \dots\dots\dots (18)$$

Où : $t_{01} = \frac{2n_0}{(n_0 + n) - ik}$ (19) Coefficient de transmission de l'interface air-couche

$t_{12} = \frac{2(n - ik)}{(n + n_1) - ik}$... (20) Coefficient de transmission de l'interface couche-substrat.

Si on pose :

$$\beta = a' - ib'$$

$$\hat{t}_{01} = \tau_1 e^{i\phi_1} \dots\dots\dots (21)$$

$$\hat{t}_{12} = \tau_2 e^{i\phi_2} \dots\dots\dots (22)$$

On aura :

$$\hat{t}_{012} = \frac{\tau_1 \tau_2 e^{-2b'} e^{i(\phi_1 + \phi_2 - a')}}{1 + \rho_1 \rho_2 e^{-2b'} e^{i(\theta_1 + \theta_2 - 2a')}}$$

$$\hat{t}_{012} = \frac{\tau_1 \tau_2 e^{-b'} [(\cos(\phi_1 + \phi_2 - a')) + i \sin(\phi_1 + \phi_2 - a')]}{[1 + \rho_1 \rho_2 e^{-2b'} \cos(\theta_1 + \theta_2 - 2a')] + i e^{-2b'} \sin(\theta_1 + \theta_2 - 2a')} \dots\dots\dots (23)$$

3-Formules approximatives de la réflexion (R), de la transmission (T) et du déphasage à la réflexion en intensité, en incidence normale.

1-Expression de (R)

La réflexion d'un système à trois interfaces est donnée par :

$$R_{012} = \hat{r}_{012} \hat{r}_{021}^* \dots\dots\dots (24)$$

Où \hat{r}_{012}^* est le complexe conjugué de \hat{r}_{012}

Substituant \hat{r}_{012} et \hat{r}_{012}^* dans l'expression (24) on obtient :

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 e^{-2b} \cos(\theta_1 + \theta_2 + a)}{1 + r_1^2 r_2^2 e^{-2b} + 2r_1 r_2 e^{-b} \cos(\theta_1 + \theta_2 - a)} \dots\dots\dots (25)$$

2-Expression de (T)

La transmission d'un système à trois interfaces est donnée par :

$$T = \frac{n_2}{n_0} \hat{t}_{012} \hat{t}_{012}^* \dots\dots\dots (26)$$

Où \hat{t}_{012}^* est le complexe conjugué de \hat{t}_{012}

Substituant \hat{t}_{012} et \hat{t}_{012}^* dans l'expression (26), on obtient :

$$T = \left(\frac{n_2}{n_0} \right) \frac{\tau_1^2 \tau_2^2}{1 + r_1^2 r_2^2 e^{-2b'} + 2 r_1 r_2 \cos(\theta_1 + \theta_2 - 2a')} \dots\dots\dots (27)$$

3- Expression du déphasage (δ_r)

On sait que le Coefficient de réflexion est un nombre complexe de la forme : $\hat{r} = \rho_1 + i\rho_2$

Le déphasage à la réflexion est par définition :

$$tg \delta_r = \frac{\rho_2}{\rho_1} \dots\dots\dots (28)$$

De l'expression (17) on tire ρ_1 et ρ_2 comme suit :

$$\rho_1 = r_1 r_2^2 e^{-2b} \cos(\theta_1 + a - b) + r_1^2 r_2 \cos(\theta_2 - b) + r_1 \cos \theta_1 + r_2 e^{-b} \cos x \dots\dots\dots (29)$$

$$\rho_2 = -r_1^2 r_2 e^{-b} \cos(\theta_2 - b) - r_1 r_2^2 e^{-2b} \cos(\theta_1 + \theta_2 - b) + r_1 \sin \theta_1 + r_2 e^{-b} \sin x \dots\dots\dots (30)$$

4- Approximation de la Couche Opaque

La couche est opaque si on considère son épaisseur très grande, ceci est interprète par une transmission nulle et par une réflexion maximale. Dans ces conditions, les formules d'expressions de la réflexion et du déphasage sont :

1- Expression de (R)

$$R = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n^2) + k^2} \dots\dots\dots (31).$$

2-Expression de déphasage (δ_r)

$$\delta_r = arctg \frac{2k}{1 - (n^2 + k^2)} \dots\dots\dots (32).$$

À partir des équations (31), (32) on peut tirer les constantes optiques (n, k) de la couche.

Résultats Expérimentaux

IV.1- INTRODUCTION

Avant de présenter les résultats expérimentaux de notre étude, nous allons tout d'abord présenter les résultats qui concernent les conditions expérimentales d'élaboration des échantillons TaN_x , les techniques de caractérisation ainsi que quelques résultats concernant l'étude de la structure atomique des différents échantillons de la série. Nous rappelons à ce stade que les résultats de *DRX* obtenus sur les composés TaN_x n'ont pas encore été publiés jusqu'à aujourd'hui et sont réalisés au laboratoire :

IPCMS, UMR 7504 ULP-CNRS, 23 r. du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2, France.

IV. 2- CONDITIONS D'ELABORATION DES COUCHES TaN_x

Les couches TaN_x ont été déposées sur un substrat de silicium Si (100) type (n) par pulvérisation cathodique DC magnétron réactive. Les couches sont déposées à une température fixe (température du substrat) et leurs épaisseurs sont de l'ordre de 200 nm. Les substrats sont préalablement nettoyés à l'acétone et à l'éthanol successivement et ceci 10 minutes avant le dépôt, ils sont ensuite séchés sous divers flux du gaz N_2 pur (99.9%) comme un gaz réactif contrôlé par un floremeter. Le vide à l'intérieur de la chambre de pulvérisation est de l'ordre de 2×10^{-8} mbar. Une cible de tantale pure (99.95%) de diamètre 82.5 mm et d'épaisseur 3 mm est pulvérisée dans une atmosphère d'argon pur (99.9%) à flux constant (20 sccm) ; quant à la durée du dépôt, elle est de 30 minutes. [16]

Dans de telles conditions expérimentales, la variation du flux de N_2 entre 0 et 9 sccm permet la formation d'une large gamme d'échantillons que nous présentons sous forme d'une série allant de TaN_0 à TaN_9 où à chaque échantillon, on affecte une pression bien déterminée de N_2 .

Dans le Tableau IV.1 ci-dessous, on trouve pour chaque échantillon de la série les paramètres expérimentaux à partir desquels il a été élaboré.

Échantillon	TaN ₀	TaN ₁	TaN ₂	TaN ₃	TaN ₄	TaN ₅	TaN ₆	TaN ₇	TaN ₈	TaN ₉
Flux de N ₂ (sccm)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pression total (10 ⁻³ mbar)	5.30	5.49	5.78	5.91	6.04	6.24	6.43	6.63	6.82	7.08
Pression de N ₂ (10 ⁻³ mbar)	0	0.39	0.58	0.78	0.97	1.2	1.4	1.62	1.85	2.08
Temp de Depôt (s)	90	100	100	130	150	185	190	200	210	220

Tableau IV.1 : Paramètres Expérimentaux de Dépôt.

IV.3 - TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Les techniques utilisées pour la caractérisation des couches TaN_x d'épaisseurs comparables (entre 70.6 nm et 110.3 nm) (épaisseurs de même ordre de grandeur) sont :

- (WDS) : *Spectroscopie de l'onde dispersée* pour déterminer la concentration du nitrogène et ceci à l'aide de l'appareil JEOL JSM 5900-LV d'énergie 4 KeV.
- (XRD) : *Diffraction des rayons X* pour l'étude de la structure atomique à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000 travaillant avec une radiation monochromatique (raie K α_1 du Cuivre : tension du tube = 35 kV, courant=25 mA) dans une géométrie symétrique $\theta/2\theta$.
- (TEM) : *Microscopie électronique à transmission* pour suivre l'évolution des couches.
- (AFM) : *Microscopie à force atomique* pour déterminer la morphologie des couches déposées.
- (XRR) : *Réflexion des rayons X* aux angles rasants pour déterminer l'épaisseur de la couche déposée à l'aide d'un appareil X'Pert Philips qui utilise aussi une radiation Monochromatique K α de Cu₁ (40 kV, 50 mA).
- *Technique de quatre points* : pour mesurer la Résistivité électrique des couches.

IV.4- RESULTATS DE L'ETUDE STRUCTURALE :

IV .4.1 - Effet du flux de Nitrogène

a) Sur la concentration du nitrogène et sur l'épaisseur des couches TaN_x

Les techniques susmentionnées ont permis de fournir le rapport entre N et Ta à partir duquel la concentration du nitrogène de la couche considérée est estimée. La Figure (IV.1) montre l'évolution du rapport N/Ta (nombre d'atomes de type N sur le nombre d'atomes de type Ta) dans les composés TaN_x en fonction de l'augmentation du flux du gaz nitrogène N_2 (0 à 9 sccm). De la Figure (IV.1), on peut tirer les remarques suivantes :

- 1- Entre 0 et 1 sccm, la variation est importante et presque linéaire, la concentration de N_2 est située entre 0 et 24 at. %.
- 2- A partir de 7sccm, on arrive à la saturation en N_2 ; dans cette zone, à titre d'exemple, la concentration des échantillons en N_2 atteint 50 at. % pour 8 sccm.

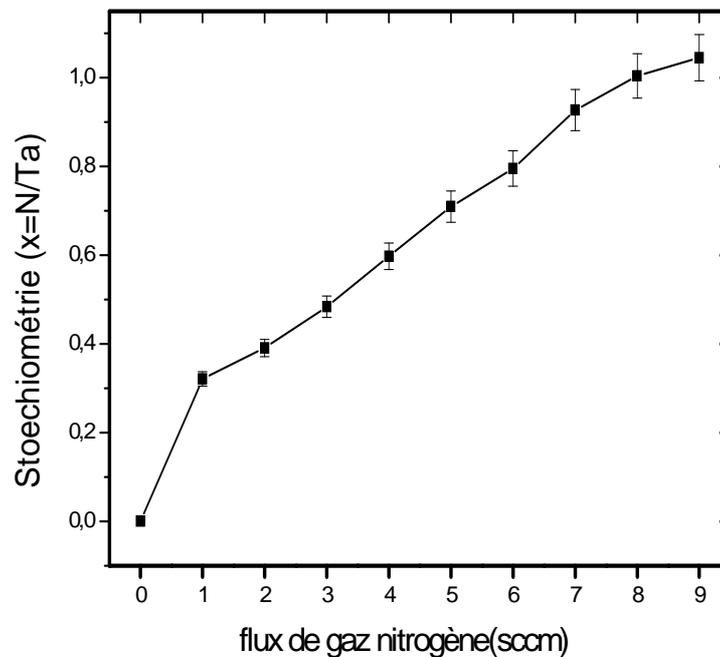


Figure IV.1 : Variation de la Stœchiométrie de TaN_x en fonction du Flux Nitrogène.

Dans le Tableau (IV.2) sont données quelques informations sur les couches déposées de la série des échantillons TaN_x . Chaque échantillon TaN_x est numéroté (x variant de 0 à 9) où x désigne la concentration en N_2 . A côté de ça, on trouve pour chaque composé l'épaisseur de sa couche ainsi que le nombre de phases qu'il contient. Certains échantillons sont monophasés, d'autres biphasés. Les deux seules phases identifiées sont **Ta₂N** et **TaN** existant chacune sous deux formes structurales : **δ-TaN** (structure cristalline de type NaCl) et **β-Ta₂N** (structure cristalline de type hexagonale). [14,16]

Échantillon	Flux du gaz (sccm)	concentration atomique du Nitrogène (%)	Stichométrie (x=N/Ta)	épaisseur (nm)	Structure
TaN ₀	0	0	0	70.6	β-Ta
TaN ₁	1	24	0.31	72.5	β-Ta ₂ N+β-TaN
TaN ₂	2	28	0.39	68.1	β-Ta ₂ N
TaN ₃	3	32	0.47	84.9	β-Ta ₂ N
TaN ₄	4	37	0.58	96.3	β-Ta ₂ N
TaN ₅	5	41	0.69	112.5	δ-TaN
TaN ₆	6	44	0.78	110.3	δ-TaN
TaN ₇	7	48	0.92	110.3	δ-TaN + β-TaN
TaN ₈	8	50	1	110.3	ε-TaN
TaN ₉	9	51	1.04	111.7	ε-TaN + δ-TaN

Tableau IV.2 : Concentration en N₂, épaisseur et Structure de chaque Couche TaN_x.

b) Sur le dépôt des couches

La Figure (IV.2) montre le taux de dépôt (vitesse de dépôt) en fonction de la concentration de N₂ dans l'enceinte. Il est clair que ce taux subit une décroissance continue avec l'augmentation du taux de N₂. Cette décroissance est corrélée avec la décroissance du taux de pulvérisation de la cible.

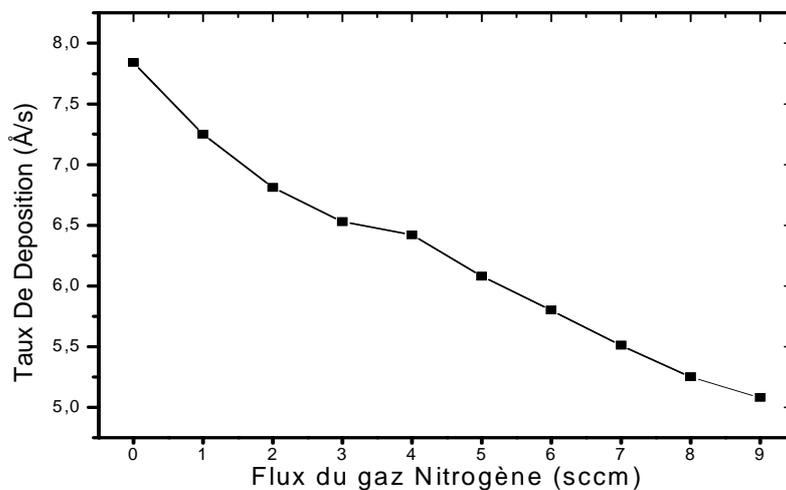


Figure IV.2 : Taux de Dépôt des couches TaN_x en fonction de flux de gaz de Nitrogène.

IV .4.2 - Structure Cristalline des Couches TaN_x

La Figure (IV.3) contient les courbes de diffraction des rayons x des couches TaN_x ($x= 0, 2, 3, 6, 8, 9$). L'identification de la structure cristalline des couches TaN_x s'est avérée difficile car plusieurs phases attribuées sont dissimulées. En effet, l'apparition de pics très intenses d'une ou de deux phases dissimule les pics de faibles intensités appartenant à d'autres phases. Il est donc évident que la structure cristalline des couches TaN_x change considérablement avec le taux de N_2 si on observe de près les courbes de *DRX* ; ces changements peuvent être traduits par un nouvel arrangement atomique qui fait que N est introduit dans le réseau de *Ta* par insertion entre ses sites [14]. Nous allons, pour chaque échantillon, décrire les phases existantes :

- 1- Pour $x=0$ (0 % de N) : la couche contient uniquement le tantale qui peut cristalliser dans deux structures différentes, soit *cfc* soit *Tétragonale centrée* (β -Ta) qui est une phase métastable.
- 2- Pour $x=1$: dans ce cas la couche TaN contient deux phases, la phase la plus probable est (β -TaN) présentant un pic singulier à $2\theta=36.8^\circ$.
- 3- Pour $x=2$ et $x=3$: dans les échantillons TaN_2 et TaN_3 , seule la phase β - Ta_2N existe ; il y a également la possibilité de présence de la phase amorphe dans cette étape.
- 4- Pour $x=4$: l'échantillon TaN_4 contient la phase (β -TaN).
- 5- Pour $x= 5$ et $x=6$: les échantillons TaN_5 et TaN_6 sont monophasés et contiennent uniquement la Phase (δ - TaN_{1-x}).
- 6- Pour $x=7$: l'échantillon TaN_7 est aussi monophasé et contient la phase (β - Ta_2N) dont la croissance se fait selon la direction préférentielle (101).
- 7- Pour $x=8$ et $x=9$: les échantillons TaN_8 et TaN_9 sont biphasés, on note la présence d'une phase dominante (ε - TaN) et une deuxième phase (δ - TaN_{1-x}) présente en faible fraction.

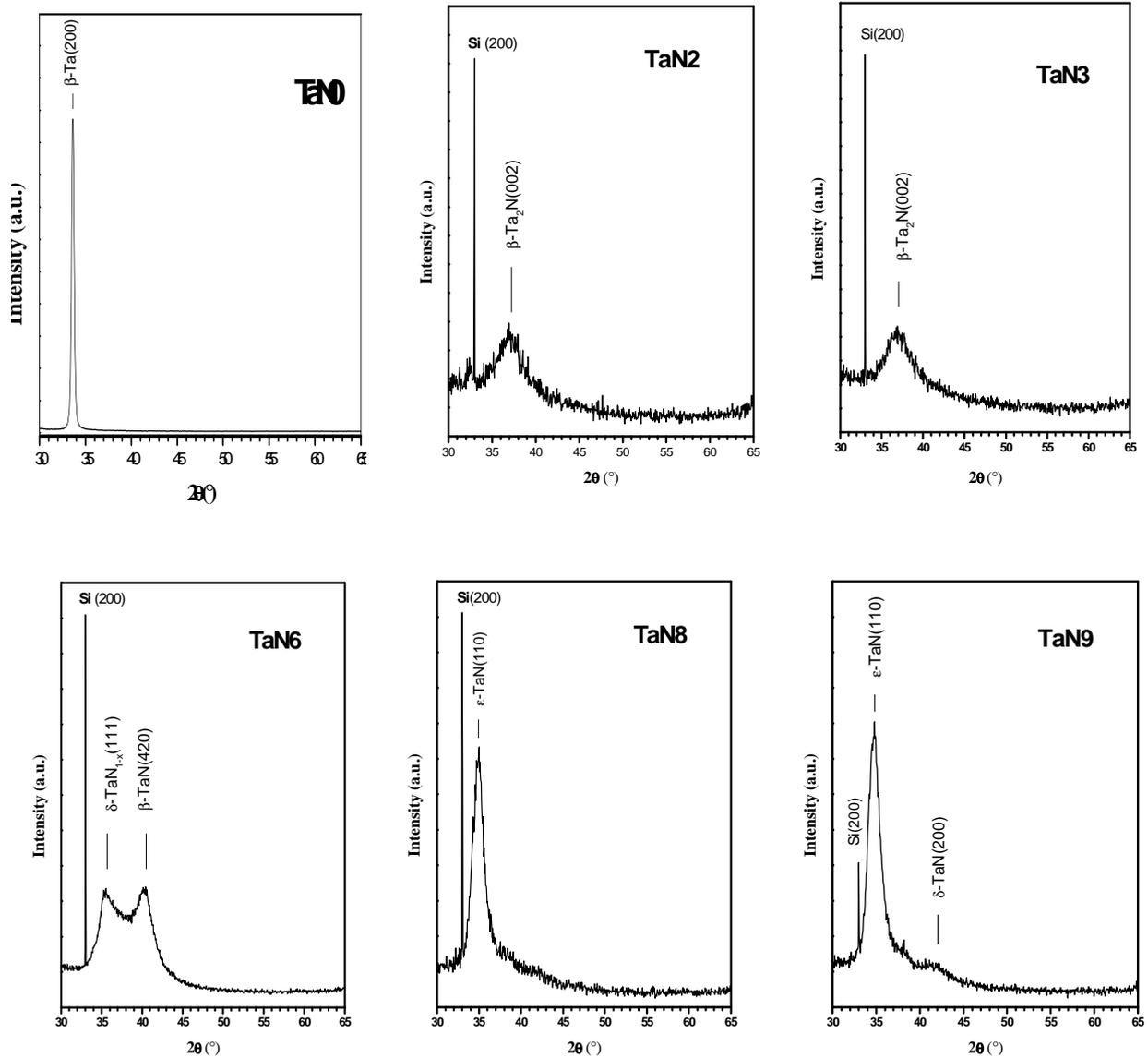


Figure IV.3 : Courbes de DRX des composés TaN_x

IV.4.3 – Microstructure

La microstructure des échantillons TaN_x est réalisée par microscopie électronique à transmission (TEM).

Nous présentons à titre d'illustration une seule image réalisée sur l'échantillon TaN₄ (Figure IV.4). Nous rappelons que la courbe de DRX de cet échantillon n'a pas été présentée antérieurement. On constate la formation de la phase (β-Ta N) et de la phase (β-Ta₂ N).

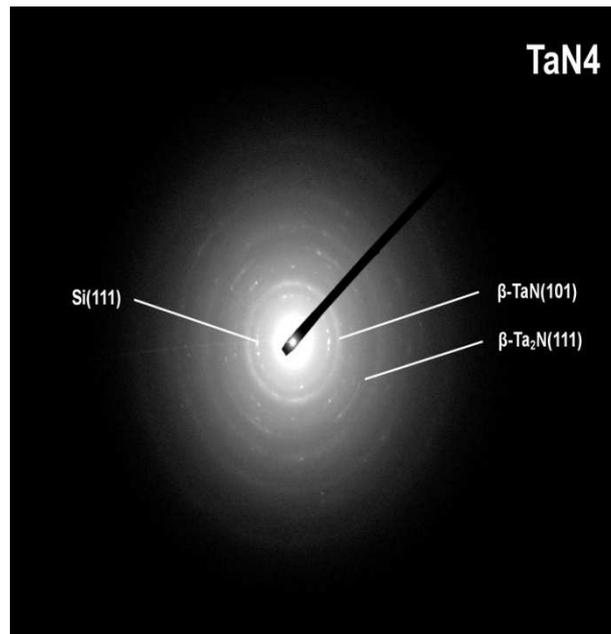


Figure IV.4 : Cliché réalisé par TEM sur l'échantillon TaN_4 .

IV. 5 - PROPRIETES OPTIQUES

L'étude des propriétés optiques des composés TaN_x passe dans notre cas par la mesure des spectres de leur réflectivité optique dans un intervalle d'énergie allant de "0.82 eV à 6.2 eV " couvrant le domaine infrarouge (IR), visible (VIS) et ultraviolet (UV) du spectre de la lumière (Figure IV.5). C'est la seule mesure optique sur laquelle repose notre étude sur les composés TaN_x dans la suite de ce chapitre.

Notre contribution à l'étude des composés TaN_x consiste à analyser leurs spectres de réflexion mesurés par **Photométrie** en utilisant le modèle de Drude-Lorentz. Cette analyse permet à partir du calcul des paramètres de Drude-Lorentz de calculer les spectres d'absorption optique, elle permet également leur séparation en termes d'absorption intrabande et interbande et aboutit sur le calcul de la résistivité électrique en courant continu ce qui permet d'avoir une idée sur les défauts structuraux infligés à la matrice hôte de Ta suite à l'introduction de l'azote. Comme nous l'avons mentionné auparavant, cette analyse se fait en se servant du logiciel « **RefFIT** » qui est doté de toutes les capacités lui permettant d'effectuer avec succès cette analyse. Nous rappelons que ce logiciel, en plus de la réflectivité, peut utiliser d'autres grandeurs optiques mesurables telles que la transmission en énergie des couches, les coefficients de Fresnel en modes (S) et (P) et le déphasage à la réflexion. [18, 33]

Le nombre de composés TaN_x que nous allons analyser est de neuf (9), nous comptons également le tantale seul ($x=0$) comme un composé, donc au total nous avons à considérer dix (10) composés.

En raison de ce nombre assez important de composés, nous allons dans ce qui suit constituer deux séries d'échantillons contenant chacune cinq (5) composés : la première série contient les échantillons allant de TaN_0 à TaN_4 et la deuxième série contient les échantillons allant de TaN_5 à TaN_9 . Nous allons aussi inclure dans chaque série le composé stœchiométrique pour servir de référence lorsqu'on étudie les propriétés des différents échantillons. Le composé stœchiométrique correspond à l'échantillon TaN_8 pour lequel le rapport $N/Ta=1$.

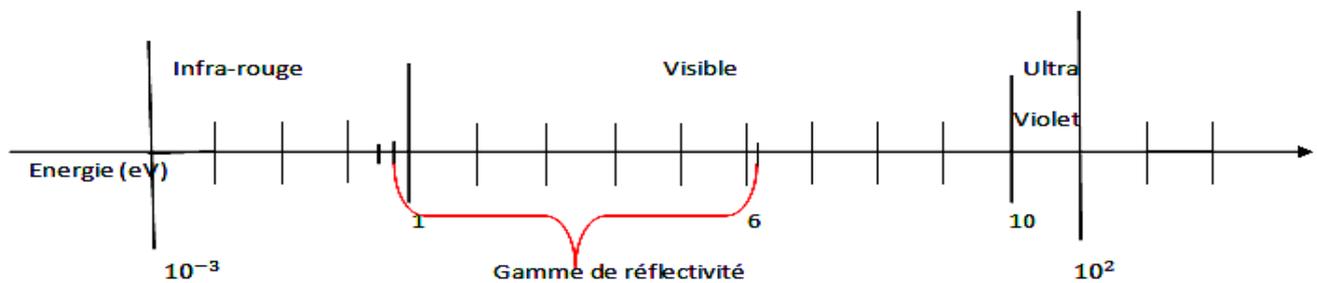


Figure IV.5 : Schéma représentant une partie du Spectre électromagnétique.

IV.5.1 - Réflectivité des couches TaN_x

Les courbes de réflexion des composés TaN_x appartenant aux deux séries d'échantillons TaN_x définies antérieurement sont représentées sur les figures (IV.6.a) et (IV.6.b) entre « 0.82 eV et 6.2 eV ». On peut relever les remarques suivantes :

Première remarque : elle concerne l'amplitude de la réflectivité qui diminue au fur et à mesure que l'énergie de l'onde augmente, cette remarque est valable pour les deux séries d'échantillons.

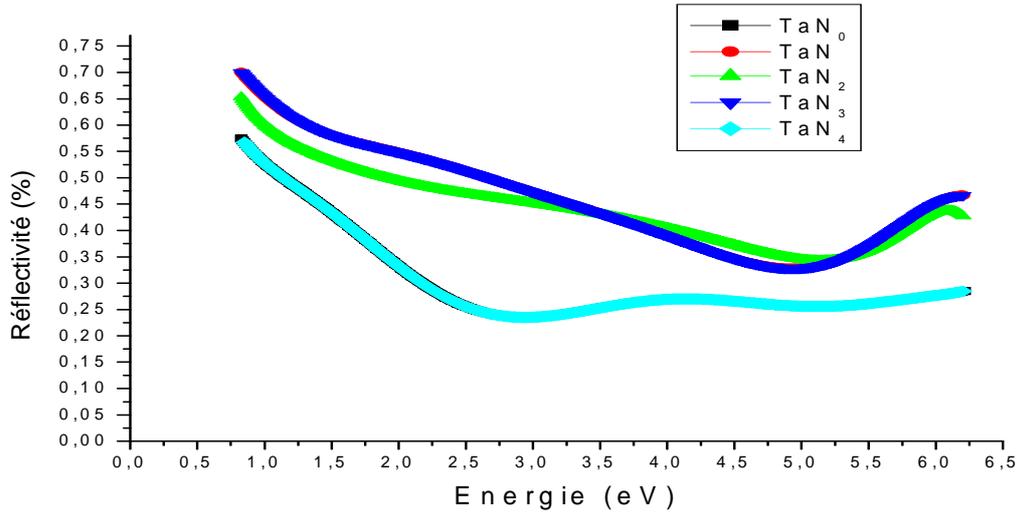
Deuxième remarque : on constate l'existence de **deux minimums** sur chaque courbe de réflexion, sensibles à la variation du taux d'azote dans les composés. Dans le composé stœchiométrique, ils sont situés autour de 2.75 eV et 5.3 eV.

Troisième remarque : aux basses énergies, les courbes de réflectivité traduisent le **comportement métallique** des composés TaN_x ; en effet, la réflectivité des couches augmente avec la diminution de l'énergie de l'onde.

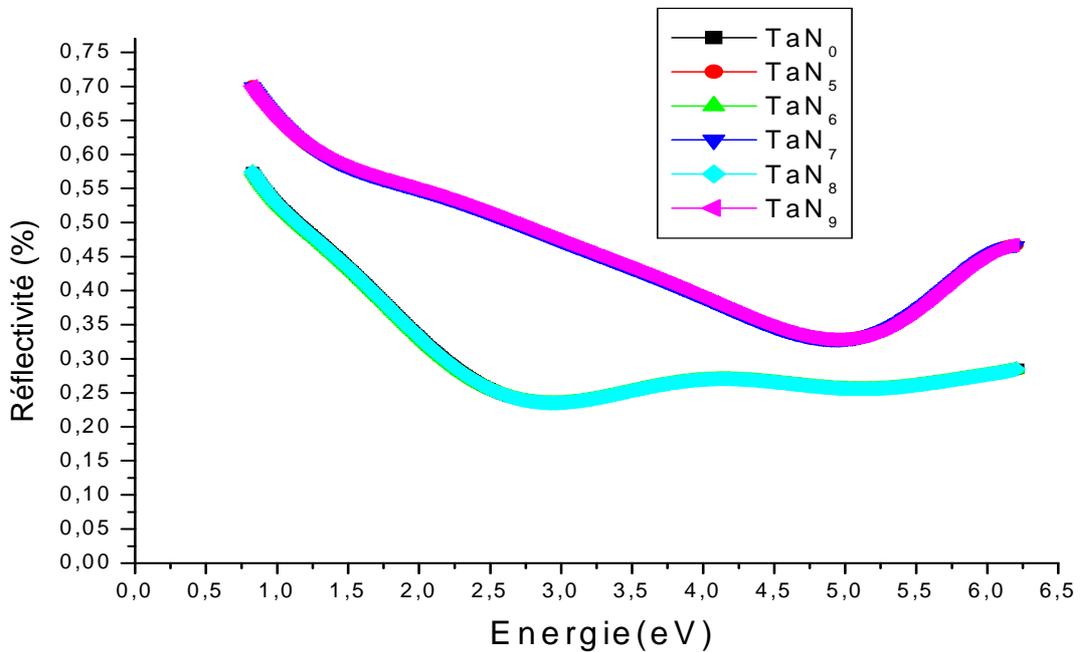
Quatrième remarque : aux grandes énergies, on remarque l'apparition de **structures optiques** sur lesquelles nous reviendrons intensivement dans ce qui suit après qu'on aurait calculé les

courbes d'absorption optique, effectué l'analyse spectrale des courbes de réflexion et enfin séparé l'absorption optique intrabande de l'absorption optique interbande.

Cinquième remarque : certaines courbes des deux séries sont très identiques et même superposées pour le cas de certains composés ; c'est le cas des composés TaN_0 et TaN_4 ou TaN_3 et TaN_1 de la série1 et TaN_5 , TaN_7 et TaN_9 ou TaN_6 et TaN_8 de la série2.



a) : Courbes de Réflectivité de la première Série des Composés TaN_x .



b) : Courbes de Réflectivité de la deuxième Série des Composés TaN_x .

Figure IV.6 : Courbes de Réflectivité des Composés TaN_x pour différentes Pressions partielles de L'Azote.

Afin de mieux voir le comportement métallique des composés TaN_x , nous avons suivi la variation de l'amplitude de la réflexion des échantillons relevée à une énergie constante (0.8 eV) et ceci en fonction du taux d'azote. Nous rappelons que la valeur de la réflexion est sensible à l'épaisseur de la couche dans cette région spectrale si bien sur la transmission de la couche est non nulle. Sachant que les couches TaN_x sont opaques (transmission nulle), il demeure possible de faire la comparaison pour les différentes couches sans tenir compte de l'effet de l'épaisseur. Dans le tableau (IV.3) ci-dessous, nous avons reporté la valeur de la réflexion à 0.8 eV des différents composés en fonction du taux d'azote. En examinant de près les valeurs de la réflexion, on s'aperçoit que certaines se répètent pour différentes concentrations de l'azote. La valeur la plus élevée de la réflexion indique un rôle important des électrons de conduction dans le processus d'absorption aux faibles énergies ou du moins à 0.8 eV tel que le montre les valeurs de ce Tableau IV.3.

Energie (eV)	Taux d'azote (%)	Epaisseur de la couche (nm)	Valeur de la réflexion (%)
0.82	0	70.6	0.574
0.82	0.31	72.5	0.700
0.82	0.39	68.1	0.652
0.82	0.47	84.9	0.700
0.82	0.58	96.3	0.567
0.82	0.69	112.5	0.700
0.82	0.78	110.3	0.574
0.82	0.92	110.3	0.700
0.82	1	110.3	0.574
0.82	1.04	111.7	0.700

Tableau IV.3 : Valeur de la Réflexion à 0.8 eV dans les Composés TaN_x en fonction de la Pression partielle de N_2 .

IV.5.2- Analyse des spectres de Réflectivité des composés TaN_x

Il est plus judicieux d'interpréter les spectres d'absorption optique au lieu des spectres de réflectivité car ils donnent une image directe sur les transitions électroniques qui ont eu lieu dans les échantillons suite à leur excitation par l'onde électromagnétique. Cependant, le passage par une analyse spectrale des courbes de réflectivité via le modèle de Drude-Lorentz s'avère nécessaire. Cette analyse consiste à fiter les courbes de réflexion expérimentales par une fonction extraite du modèle Drude-Lorentz. Ce fit consiste à rapprocher le plus possible la courbe expérimentale de la courbe théorique calculée en injectant des paramètres tel que ça été décrit dans le chapitre II. L'ajustement continu des paramètres permet de superposer les deux courbes. Arriver à ce stade, les paramètres ajustés sont arrêtés et utilisés pour extraire les indices optiques (indices de réfraction (n) et d'extinction (k)), pour calculer la constante diélectrique, pour calculer les courbes d'absorption optique totale et les courbes d'absorption optique intrabande et interbande et d'autres grandeurs tel que le déphasage à la réflexion. La procédure à suivre est la suivante :

- * On extrait le modèle pour le fit et on propose les valeurs initiales des paramètres : $(\omega_{0i}, \gamma_i, \omega_{pi})$.
- * On varie sensiblement et judicieusement ces paramètres jusqu'à l'obtention d'un meilleur fit (superposition entre la courbe calculée et la courbe expérimentale).

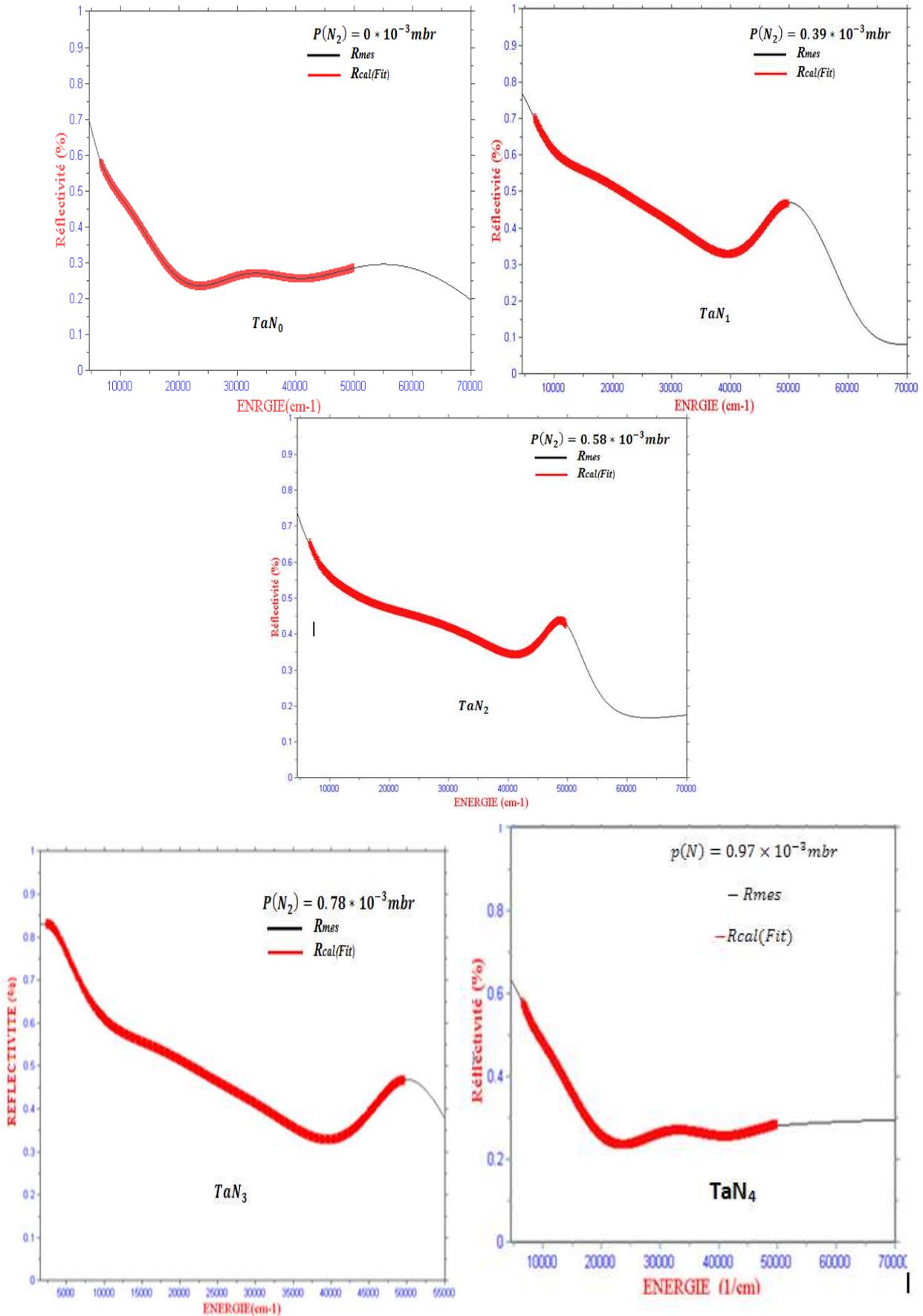
Le problème crucial qui s'oppose à une convergence rapide concernant l'optimisation de l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe théorique réside dans le nombre d'oscillateurs proposés au départ. En effet, si on s'écarte grossièrement du nombre réel d'oscillateurs existant sur ce domaine spectral alors l'optimisation de l'écart ne sera pas atteinte et on observe toujours un écart entre les deux courbes théorique et expérimentale ce qui veut dire que les valeurs ajustés des paramètres ne sont pas non plus bonnes. Il est donc conseillé dans le cas où le problème de convergence est posé de penser à rajouter des oscillateurs mais pas en nombre infini ; il s'agit de proposer un oscillateur dans une région où on soupçonne son existence en attendant de voir l'impact de ce choix sur l'écart entre les courbes calculée et expérimentale et ceci avant de confirmer son existence.

Nous avons donc procéder au fit des courbes de réflexion des composés TaN_x , les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure IV.7.

Il est évident de remarquer sur ces courbes que les écarts sont très faibles ce qui permet l'obtention de valeurs fiables pour les paramètres $(\omega_{0i}, \omega_{pi}$ et γ_i) de Drude-Lorentz ; ces dernières sont rangées dans le tableau IV.4 où il est claire que le nombre d'oscillateurs nécessaires pour fiter nos courbes de réflexion est de 4.

Remarque :

Le logiciel donne les valeurs des paramètres en cm^{-1} , elles sont transformées ensuite en eV.



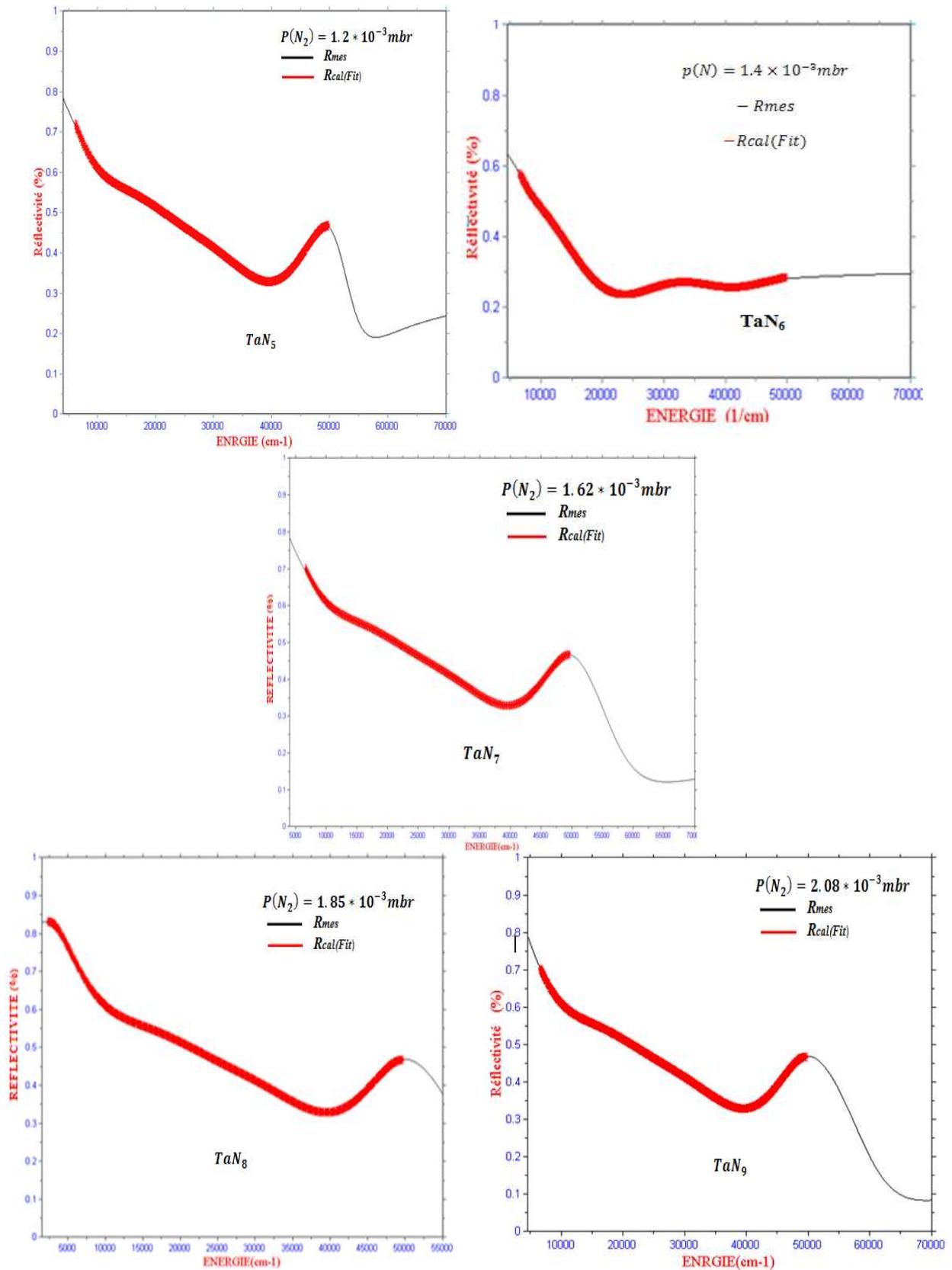


Figure IV.7 : Comparaison des courbes de Réflexion calculées et mesurées des Composés TaN_x

$P(N_2) \times 10^{-3} \text{ mbar}$	0	0,39	0,58	0,78	0,97	1,2	1,4	1,62	1,85	2,08
$\omega_{01}(\text{eV})$	1,34E-4	0,016	2,14E-4	0,31	0,004	3,45E-7	1,28E-6	0,001	2,28E-5	0,82
$\omega_{p1}(\text{eV})$	5,92	7,232	5,53	6,15	4,66	9,97	4,06	11,83	4,79	4,95
$\gamma_1(\text{eV})$	1,89	0,82	3,74	0,50	1,39	2,71	0,74	3,11	0,77	1,215
$\omega_{02}(\text{eV})$	1,75	2,14	1,64	2,24	0,71	2,581	1,56	2,20	1,57	2,145
$\omega_{p2}(\text{eV})$	2,12	10,13	8,12	13,90	4,04	9,84	5,82	4,28	5,54	10,33
$\gamma_2(\text{eV})$	2,662	3,06	3,36	4,46	1,54	2,914	2,24	1,94	2,30	3,088
$\omega_{03}(\text{eV})$	4,022	3,98	3,95	4,03	1,77	4,004	4,25	3,48	4,51	3,99
$\omega_{p3}(\text{eV})$	5,39	8,26	12,81	4,58	3,66	5,35	1,62	8,98	3,88	8,29
$\gamma_3(\text{eV})$	2,24	3,79	4,87	3,02	1,81	2,47	0,64	3,86	1,56	3,78
$\omega_{04}(\text{eV})$	5,96	5,95	5,97	5,96	4,50	6,10	4,75	5,99	7,98	5,96
$\omega_{p4}(\text{eV})$	7,13	8,11	6,25	8,02	2,39	8,19	1,60	7,98	12,14	8,14
$\gamma_4(\text{eV})$	3,07	1,16	0,832	1,12	0,95	0,75	0,61	0,99	2,54	1,15

Tableau IV.4 : Paramètres de Drude-Lorentz des composés TaN_x **Identification :**

ω_{0i} : signifier la position de l'oscillateur i (1,...,4), ω_{pi} : la force de l'oscillateur et γ_i : l'inverse du temps de relaxation (temps de vie de l'oscillateur autour du ou autrement dit le terme d'amortissement).

IV.5.3- Résultats du fit

a. Paramètres de Drude

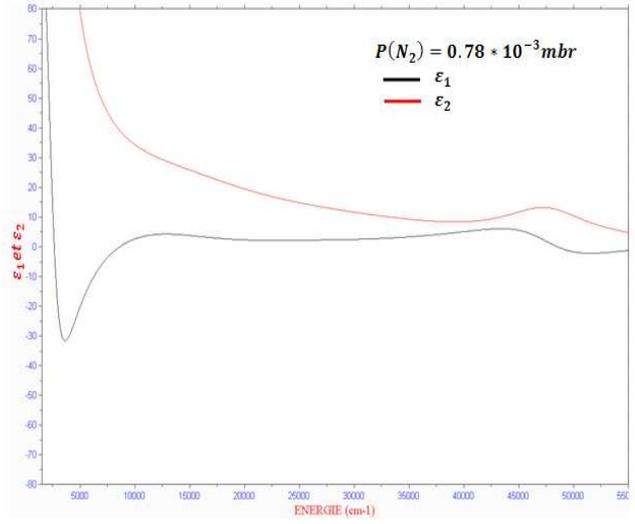
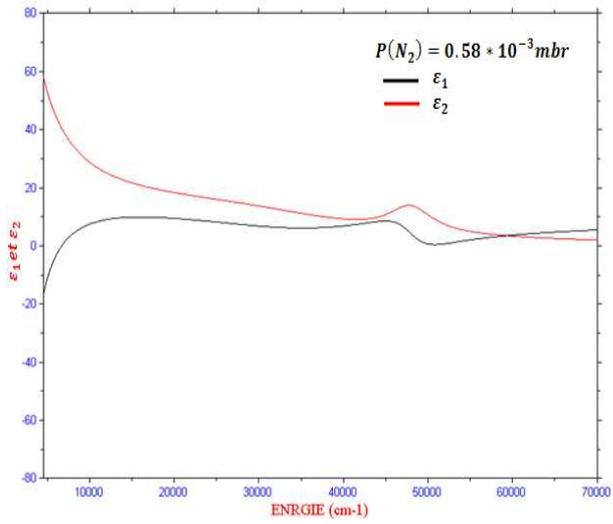
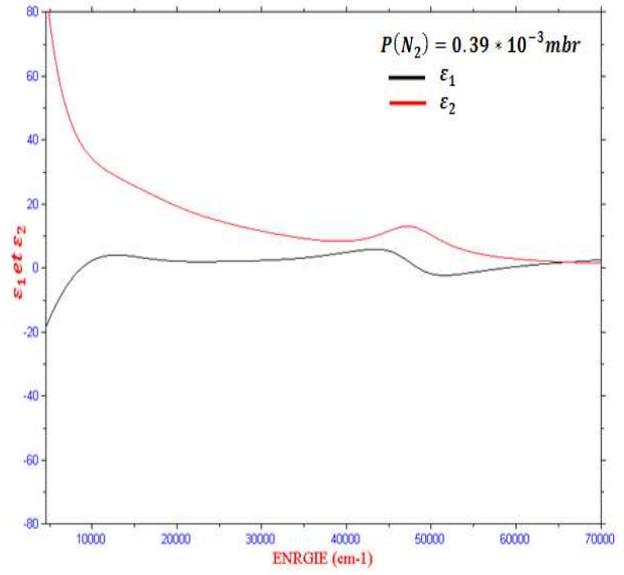
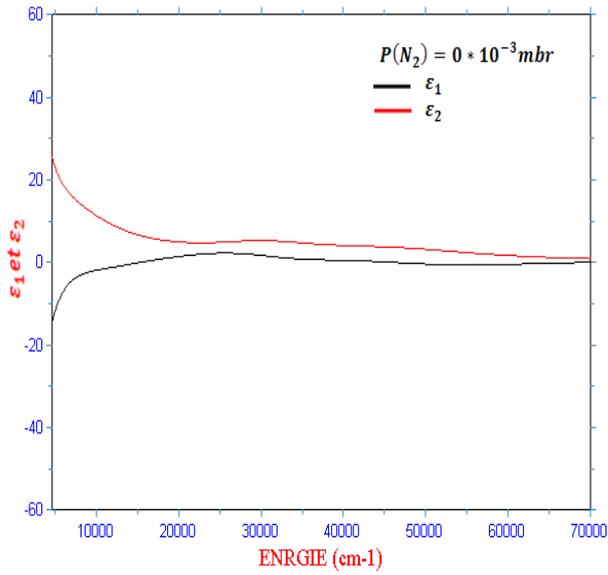
Le Tableau IV.5 contient les paramètres de Drude ω_p (fréquence des oscillations du plasma) et Γ_D (l'inverse du temps de relaxation des électrons de conduction τ_p) en fonction de la pression partielle de l'azote. Ces paramètres sont les résultats du fit effectué pour tous les composés TaN_x .

$P(N_2)$ $\times 10^{-3} mbar$	$\omega_p (eV)$	$\Gamma (eV)$
0	1,57625	2,29988
0,39	1,57074	2,33978
0,58	4,96456	0,2265
0,78	0,7875	0,62375
0,97	1,47	2,20001
1,2	4,33611	0,19185
1,4	2,63972	0,4384
1,62	2,83642	0,09044
1,85	0,77144	0,91516
2,08	5,5807	0,0568

Tableau IV.5 : Paramètres de Drude ω_p et Γ_D des composés TaN_x

b. Extraction de la Fonction diélectrique (modèle de Drude Lorentz) :

Après avoir calculé avec une bonne précision les valeurs des paramètres de Drude-Lorentz, on passe au calcul des parties réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique. L'utilité de ces deux grandeurs apparaît dans le calcul des parties intrabande et interbande de l'absorption optique. Les courbes calculées sont présentées sur la Figure IV.8 en fonction de la pression de l'azote dans les échantillons ; l'abscisse représentant l'énergie de l'onde est exprimée en cm^{-1} et non en eV. Pour chaque composé, nous avons représenté les deux courbes ϵ_1 et ϵ_2 . Les courbes ϵ_2 ont une allure type Drude *aux basses énergies* interprétant le comportement métallique des échantillons. *Aux grandes énergies*, certains composés présentent une structure indiquant la présence d'un oscillateur, cette structure est importante ou moins importante selon la concentration de l'azote dans l'échantillon. Pour les courbes ϵ_1 , elles sont tantôt négatives et tantôt positives selon l'énergie de l'onde, ce comportement est typiquement attribué aux métaux.



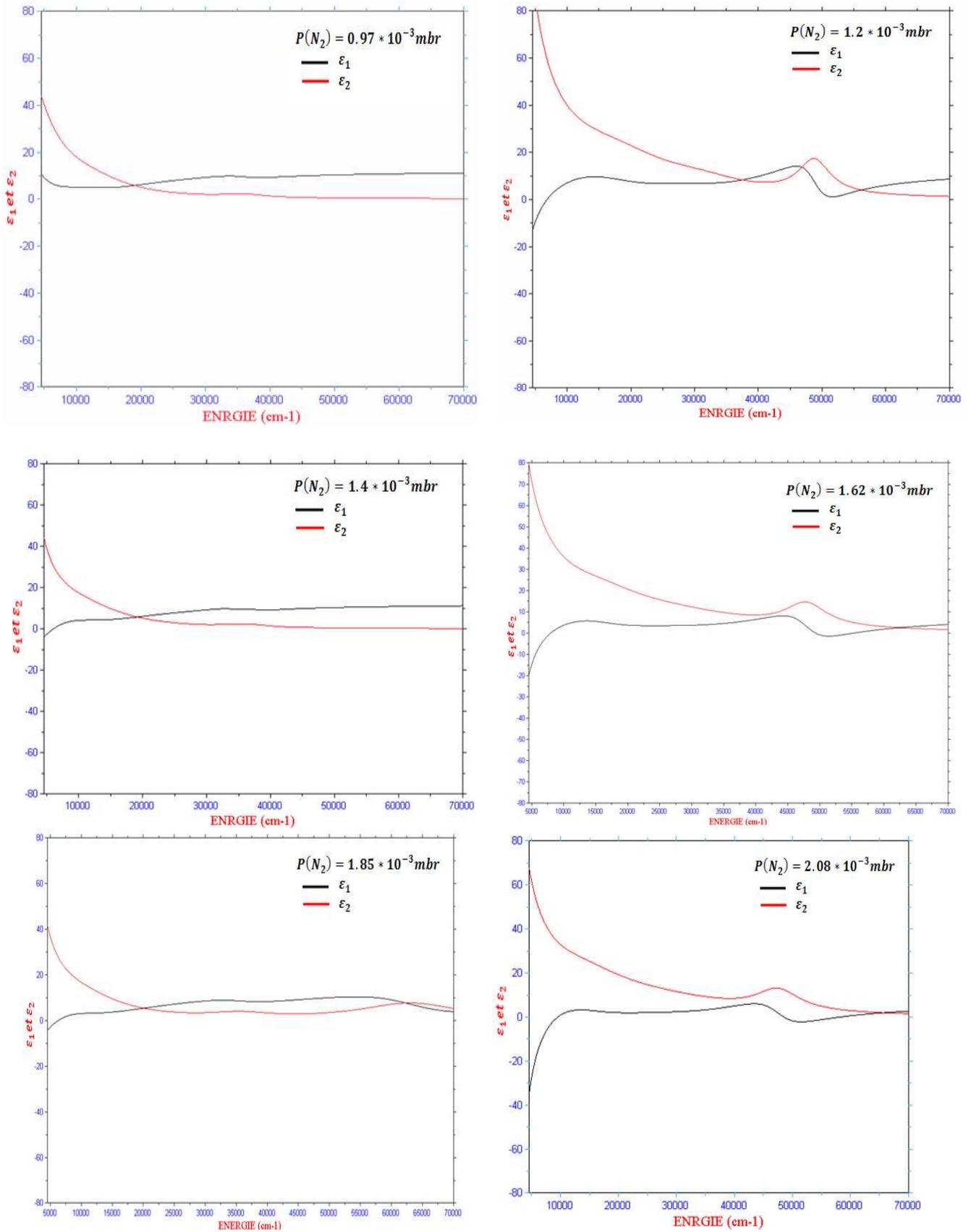
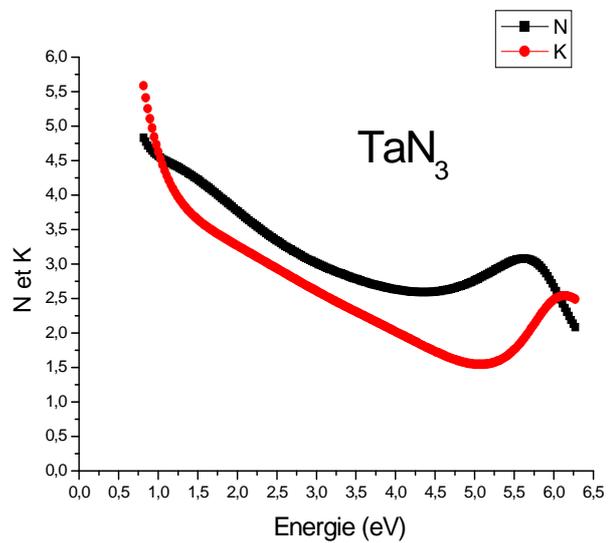
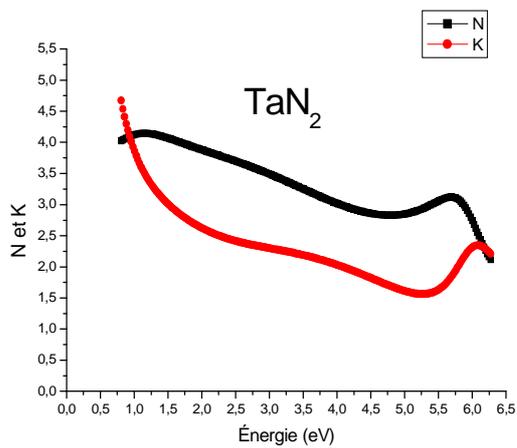
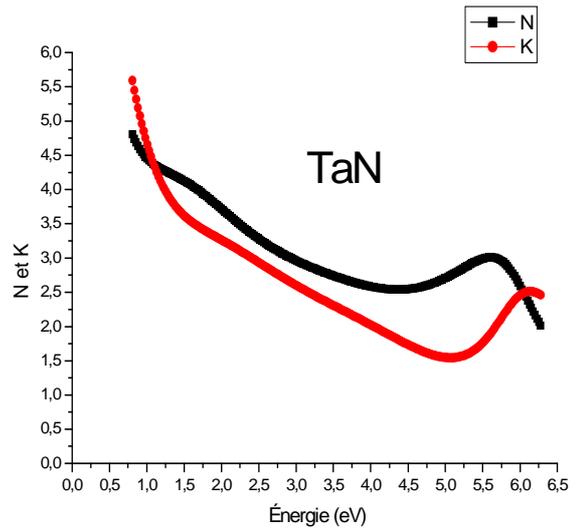
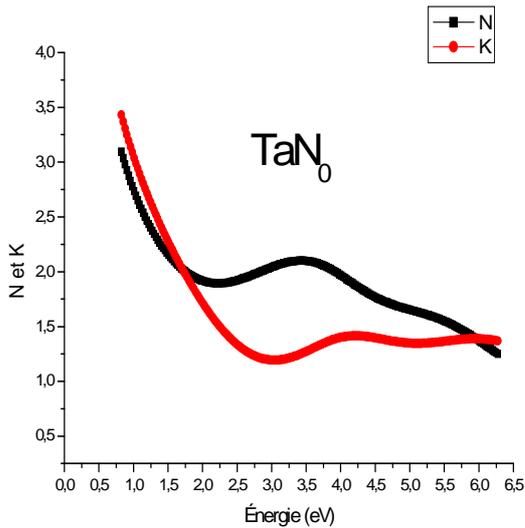


Figure IV.8 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des composés TaN_x calculées à partir du modèle Drude-Lorentz.

c. Indices Optiques :

Les courbes relatives aux indices de réfraction (n) et d'extinction (k) des différents composés TaN_x sont représentées sur la Figure IV.9 entre 0.82 eV et 6.2 eV. Les expressions de ϵ_1 et de ϵ_2 en fonction de (n) et de (k) étant inversibles, on peut donc aisément obtenir les valeurs de (n) et de (k).



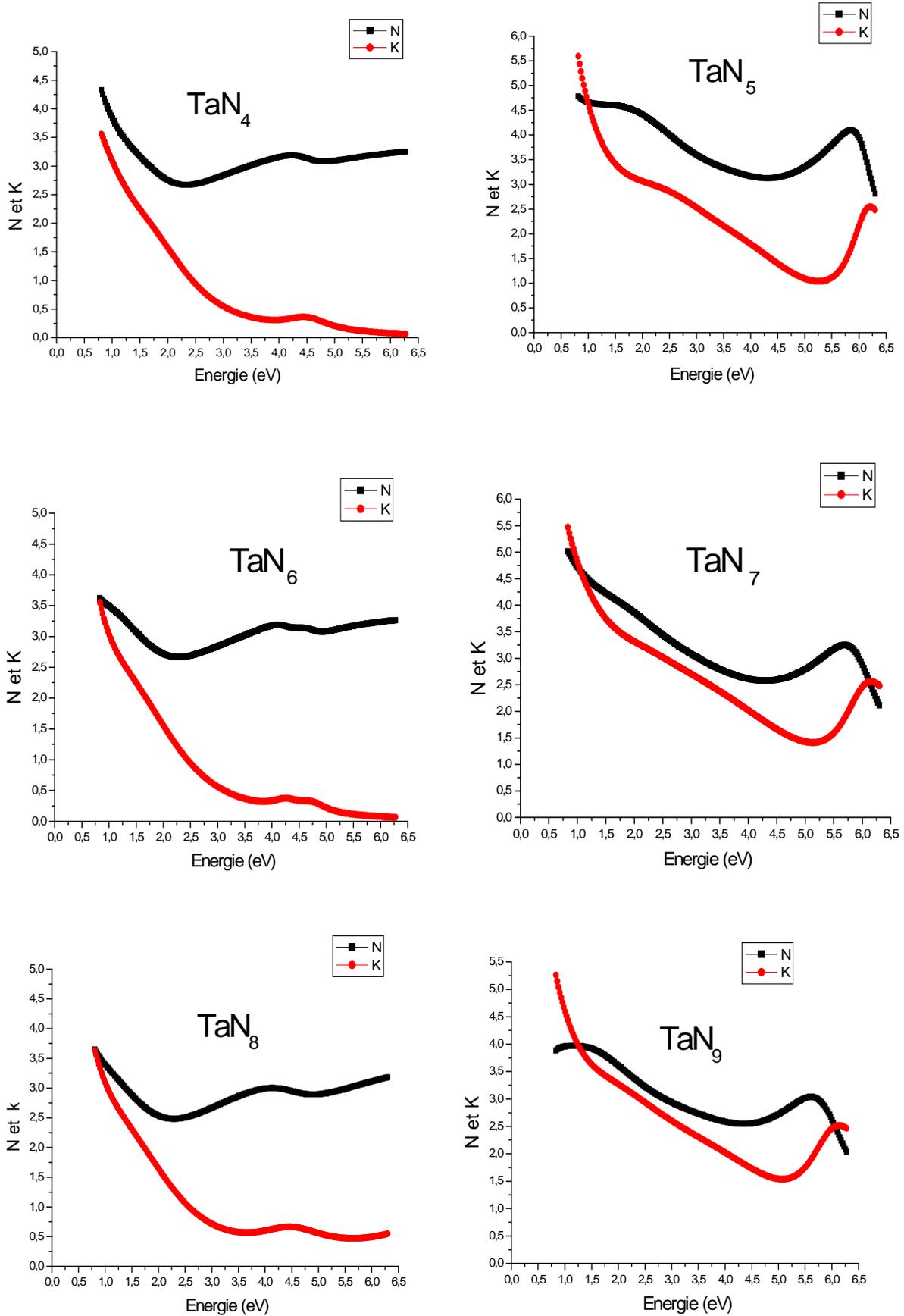


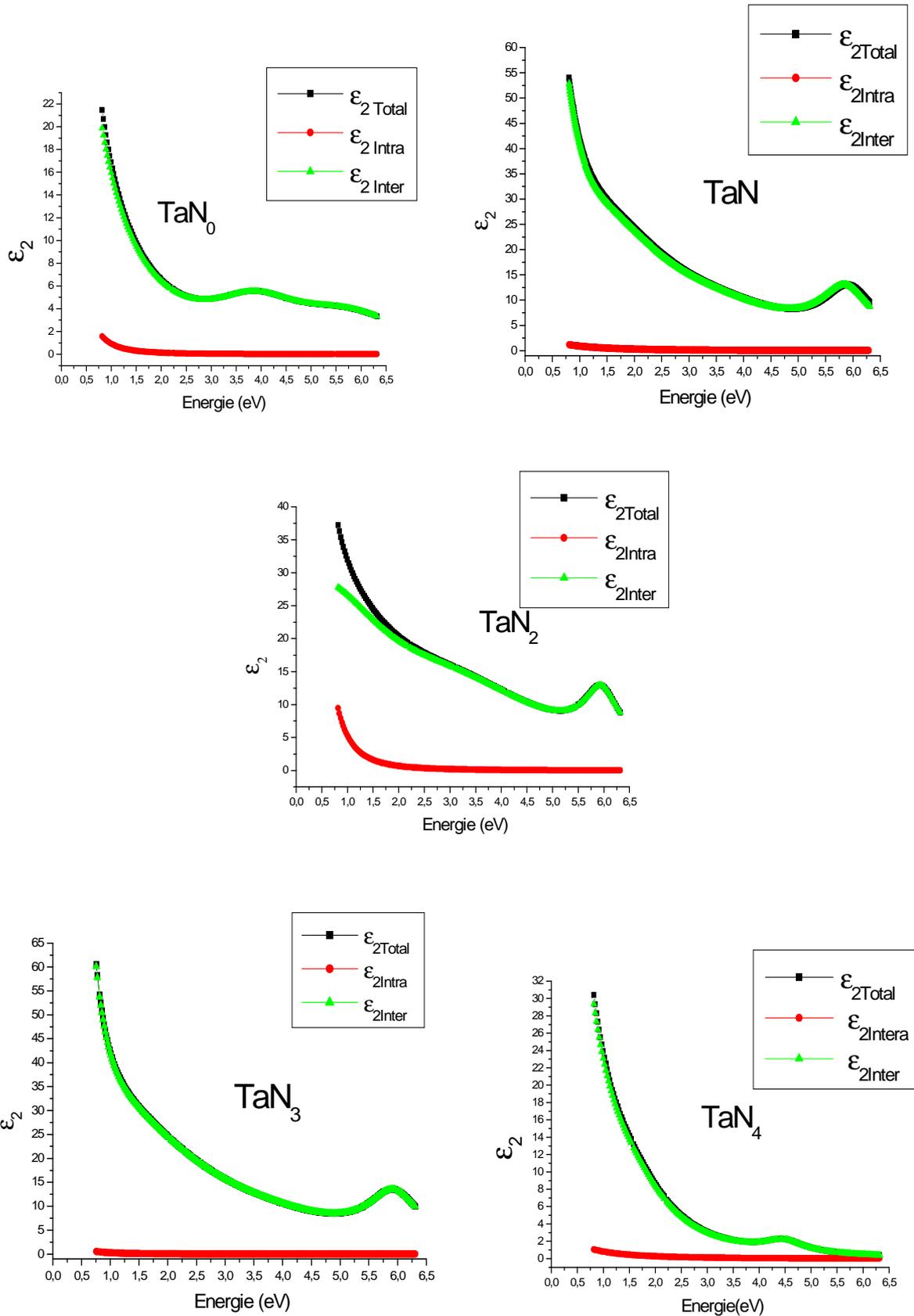
Figure IV.9 : Indices de réfraction (n) et d'extinction (k) des Composés TaN_x.

d- Contributions Intrabande et Interbande :

Les paramètres de Drude figurant dans le Tableau IV.5 permettent la séparation des courbes d'absorption optique en deux courbes : l'une intrabande (*Modèle de Drude*) due à l'absorption des électrons de conduction mettant en jeu les transitions électroniques à l'intérieur d'une même bande d'énergie et l'autre due à l'absorption des électrons liés (*Modèle de Lorentz*) mettant en jeu les transitions électroniques entre un état occupé d'une bande inférieure et un état électronique non occupé dans une bande supérieure. Pour calculer les deux contributions, on se sert des valeurs des paramètres de Drude du Tableau IV.5. Ces paramètres permettent le calcul de l'absorption optique intrabande à travers le calcul de ε_1 et ε_2 . Une fois que cette contribution est calculée, il devient facile de calculer l'absorption optique interbande par une simple soustraction qui consiste à retrancher l'absorption optique intrabande de l'absorption optique totale en utilisant les équations (49 et 50) du chapitre II.

Les résultats concernant tous les composés TaN_x , obtenus en termes de courbes pour les deux contributions intrabande et interbande se trouvent dans la Figure IV.10. Nous avons représenté séparément pour chaque composé les courbes d'absorption totale, intrabande et interbande. L'observation des différentes courbes a permis de relever quelques remarques liées principalement aux deux types de contributions ; en effet, la séparation des deux contributions a sorti l'ampleur de chacune d'elles dans chaque composé. Nous avons, en effet, constaté pour les composés TaN_8 , TaN_7 , TaN_3 , TaN_1 et TaN_0 que l'absorption des électrons de conduction est faible ce qui fait que l'absorption optique totale est approximée à l'absorption optique interbande sur ce domaine d'énergie et par conséquent leurs courbes se montrent superposables; pour les composés TaN_9 , TaN_6 , TaN_4 , TaN_5 et TaN_2 l'absorption des électrons de conduction n'est pas négligeable surtout vers le début du spectre (aux basses énergies), dans ce cas là, il est nécessaire de tenir compte de l'existence de cette quantité si on veut observer à part l'absorption interbande car les courbes d'absorption optique totale de ces composés sont toutes les deux importantes ; dans ce cas là les courbes du même composé ne sont pas superposées et présentent un écart d'amplitude variant avec l'énergie. Les courbes dues à l'absorption intrabande dans les composés ont une allure type Drude en raison de leur comportement métallique où, en effet, cette absorption est d'autant plus importante qu'on s'approche du zéro des énergies et tend vers zéro au-delà d'une certaine énergie située dans la région des ultraviolets. Les courbes dues à l'absorption interbande dans les composés sont structurées, on observe des pics représentant des oscillateurs que nous interprétons par le modèle de Lorentz. L'ampleur des deux types d'absorption optique intrabande et interbande dépend fortement de la quantité d'azote dans les

composés ; afin de mettre en évidence cet effet, nous allons dans ce qui suit étudier les courbes d'absorption optique interbande des composés et voir leur évolution en fonction du taux d'azote.



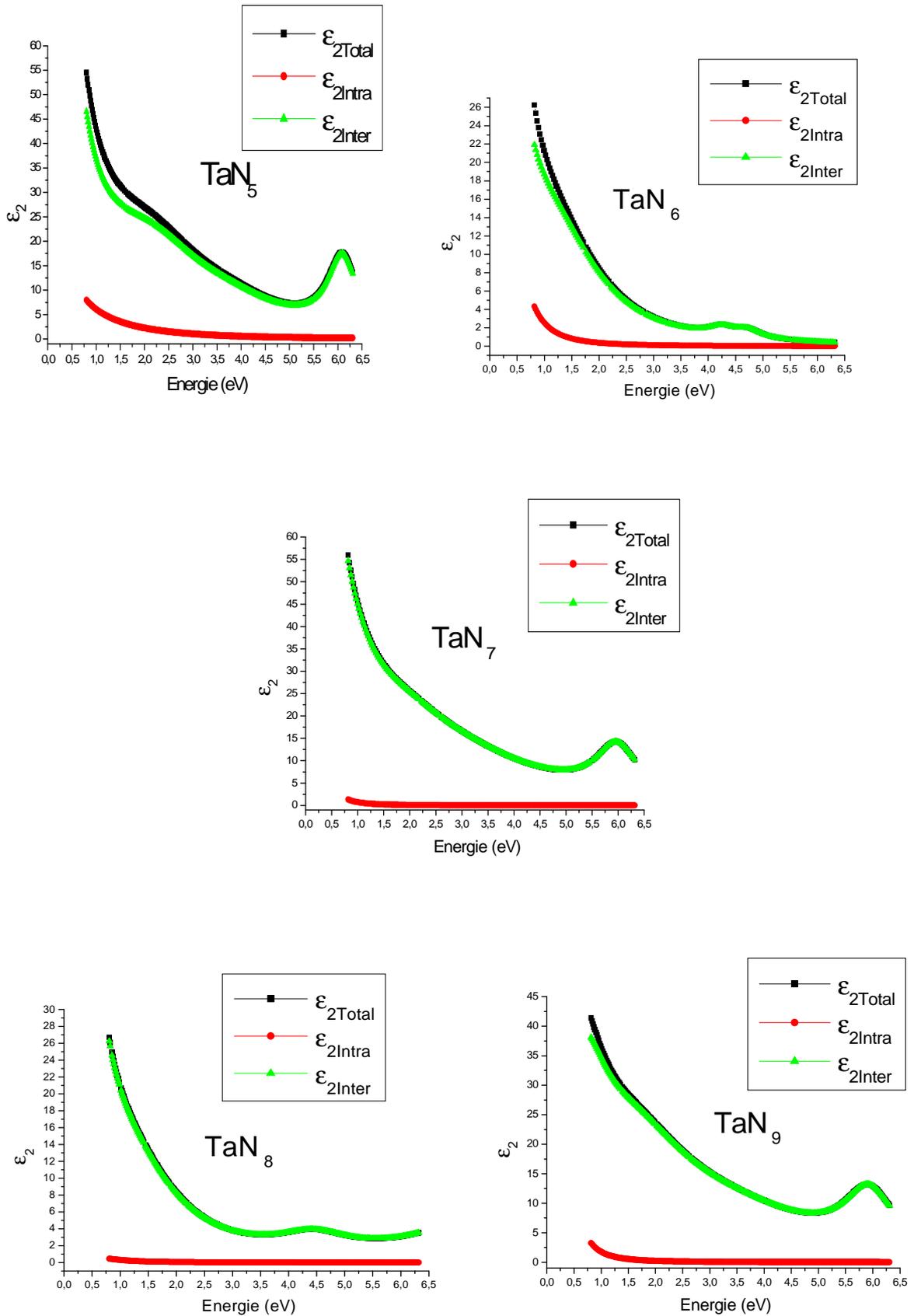


Figure IV.10 : Courbes d'absorption Optique totale, intrabande et interbande des composés TaN_x.

e. Courbes d'absorption Optique interbande

Comme nous l'avons décrit auparavant, les courbes d'absorption optique interbande sont obtenues par soustraction de l'absorption optique des électrons de conduction à l'absorption optique totale. Pour un meilleur suivi de l'évolution de la structure électronique des composés TaN_x , nous allons analyser ces courbes qui présentent des structures aux grandes énergies au-delà de 1 eV évoluant sous l'influence du taux de l'azote dans les composés. Il serait mieux d'analyser les courbes d'absorption optique interbande des composés TaN_x selon les deux séries de composés que nous avons proposées auparavant ; nous rappelons que tous les composés sont sous-stœchiométriques ($N/Ta < 1$) à l'exception du composé TaN_9 qui est sur-stœchiométriques ($N/Ta > 1$) et que l'absorption optique n'est autre que la quantité (ϵ_2/λ) [18,33].

Composés de la première série

Sur la Figure IV.11 sont représentées, entre 0.8 eV et 6.2 eV, les courbes d'absorption optique interbande des composés de la première série ; le taux d'azote pour ces composés varie entre 0 et 0.58. La courbe d'absorption optique interbande du tantale (Ta) pur renferme visiblement trois structures centrées aux environs de 1 eV (pic1), 4 eV (pic3) et 6 eV (pic4) ; ces structures existent aussi dans TaN_2 sauf que leurs formes ne sont pas similaires. Les courbes des composés TaN et TaN_3 sont identiques dans l'amplitude et dans la forme ; on voit clairement l'existence de deux oscillateurs centrés autour de 2 eV (pic2) et 6 eV (pic4). L'amplitude de l'absorption optique interbande du composé TaN_4 est la plus faible comparée à celles des autres composés de la série autour de 4 eV. La remarque fondamentale à faire sur les courbes de cette série concerne la structure observée à 6 eV dont la position est à priori insensible à la fluence de l'azote dans les composés TaN_x contrairement à son amplitude qui augmente considérablement, nous remarquons aussi l'absence de cette structure dans le composé TaN_4 (voir le tableau IV.7 et Voir le Figure (IV.13.b₁)). Au-delà de 6 eV, le profil des courbes est préservé avec des différences parfois insignifiantes observées au niveau des amplitudes ; les comportements aux basses énergies (<1 eV) ne sont pas identiques où pour certains composés l'amplitude de l'absorption optique semble se diriger vers le sens de l'augmentation alors que pour certains autres elle donne l'impression d'aller dans le sens de la diminution. (Voir le Figure IV.13.a₁)

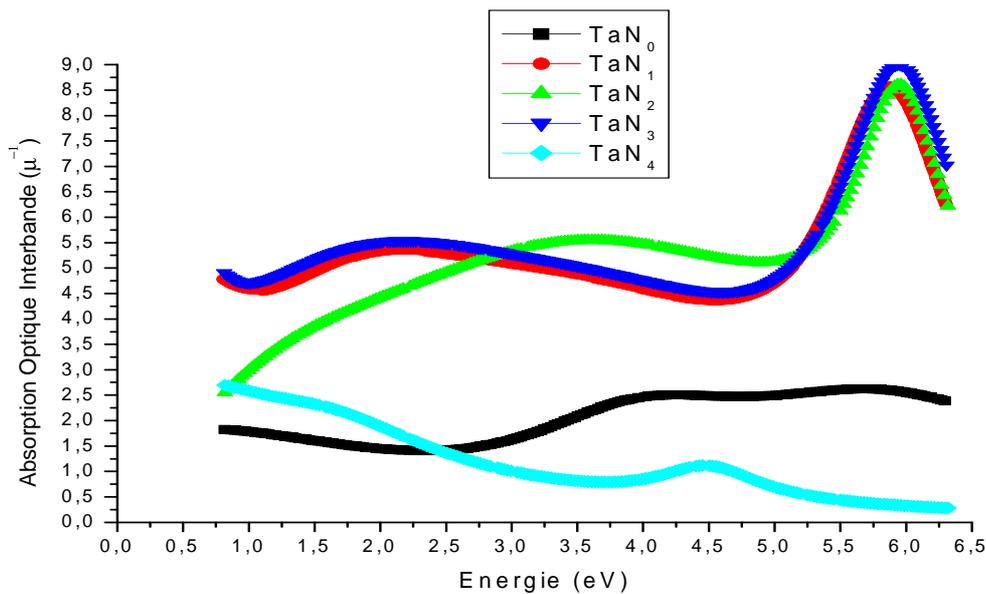


Figure IV.11 : Courbes d'absorption optique interbande des échantillons de la première série.

Composés de la deuxième série

Les courbes d'absorption optique interbande des composés formant la deuxième série sont présentées sur la Figure IV.12. L'analyse de ces courbes est identique à celle que nous avons adoptée pour analyser les courbes relatives aux composés de la première série. La référence est toujours la courbe d'absorption optique du tantale (Ta) pur à trois (3) structures centrées autour de 1eV, 4 eV et 6 eV. Nous pouvons à priori remarquer, que les courbes d'absorption optique interbande des composés TaN_6 et TaN_8 sont similaires dans la forme et dans l'amplitude jusqu'à la valeur de 4.7 eV, elles ressemblent plus à la courbe du tantale pur.

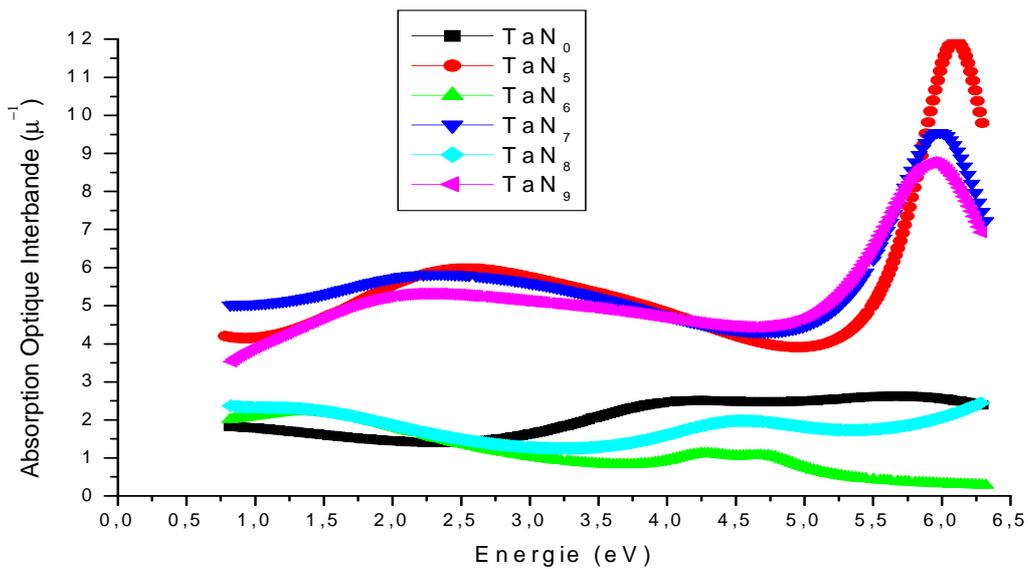


Figure IV.12 : Courbes d'absorption optique interbande des échantillons de la deuxième série

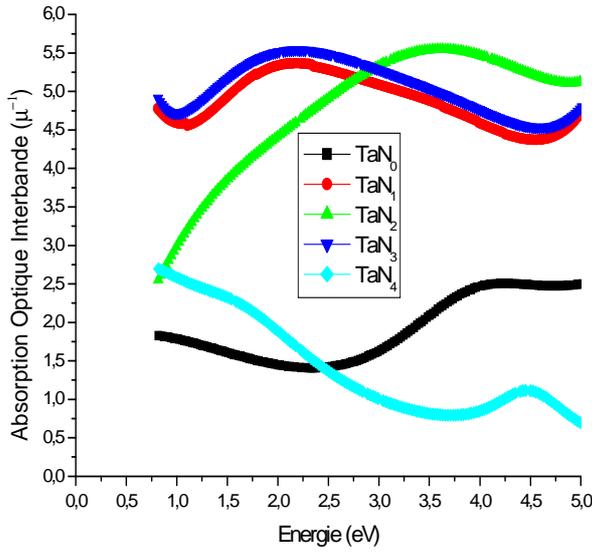
Les courbes des composés TaN_6 et TaN_8 présentent deux structures centrées aux environs de 1.5 eV et 4.5 eV ; à partir de 4.5 eV les courbes divergent : l'absorption optique de TaN_6 diminue jusqu'à s'annuler alors que celle de TaN_8 continue à augmenter (Voir Figure IV.13.b₂). Les courbes d'absorption optique des composés TaN_5 , TaN_7 et TaN_9 se rapprochent dans la forme et dans l'amplitude, elles sont dominées par deux structures situées à des différences près autour de 2.7 eV et 6.2 eV. On constate que le centre de chaque structure subit un déplacement en fonction du taux d'azote ; cependant, le déplacement du pic à 6.2 eV n'est pas trop significatif malgré le changement que subit le rapport N/Ta, par contre son amplitude a considérablement changée. Pour une meilleure identification des pics appartenant aux différentes courbes d'absorption optique des composés TaN_x , nous avons relevé leurs positions et nous les avons rangées dans le tableau IV.6 ; nous avons reporté en même temps les phases apparaissant dans chaque composé.

Échantillon	Les Phases existantes	Position du pic autour de 1 eV	Position du pic autour de 2eV	Position du pic autour de 4 eV	Position du pic autour de 6 eV
TaN ₀	β -Ta	0.946	/	4.246	5.628
TaN	β -Ta ₂ N+ β -TaN	/	2.435	/	5.875
TaN ₂	β -Ta ₂ N	/	3.607	/	5.961
TaN ₃	β -Ta ₂ N	/	2.435	/	5.953
TaN ₄	β -Ta ₂ N+ β -TaN	0.9456	/	4.451	/
TaN ₅	δ - TaN _{1-x}	/	2.541	/	6.089
TaN ₆	β -TaN + δ - TaN _{1-x}	1.355	/	4.272	/
TaN ₇	ε -TaN + β -Ta ₂ N	/	2.507	/	5.986
TaN ₈	ε -TaN+ β -Ta ₂ N	1.350	/	4.550	6.28
TaN ₉	ε -TaN + δ -TaN	/	2.279	/	5.930

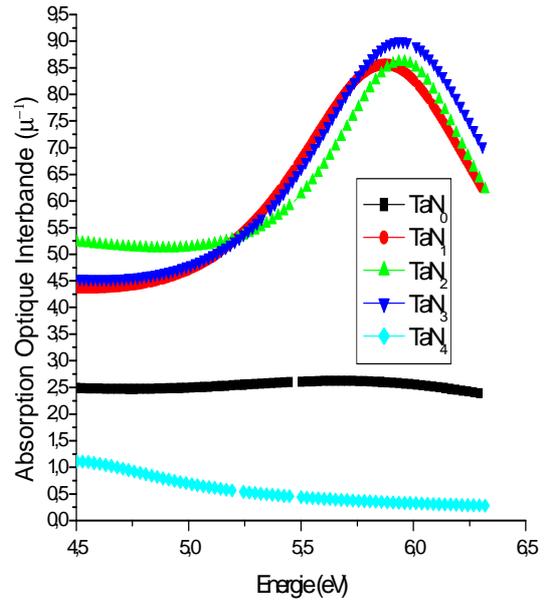
Tableau IV.6 : Positions des différents pics existant dans les composés TaN_x.

Pour mettre en évidence l'effet de la concentration de l'azote sur l'évolution des spectres d'absorption optique interbande des composés TaN_x, nous avons choisi la représentation de la figure IV.13 qui consiste à diviser le spectre optique selon deux régions spectrales, la première entre 0.82 eV et 5 eV et la seconde entre 4.5 eV et 6.2 eV. Cette représentation permet de suivre indépendamment l'évolution des structures dominant le spectre d'absorption optique des composés TaN_x de la première et de la seconde série. Nous allons nous intéresser particulièrement au spectre délimité par l'intervalle entre 4.5 eV et 6.2 eV ; dans cette région la seule structure observée est celle située autour de 6 eV, elle existe dans les composés TaN, TaN₂, TaN₃, TaN₅, TaN₇, TaN₉.

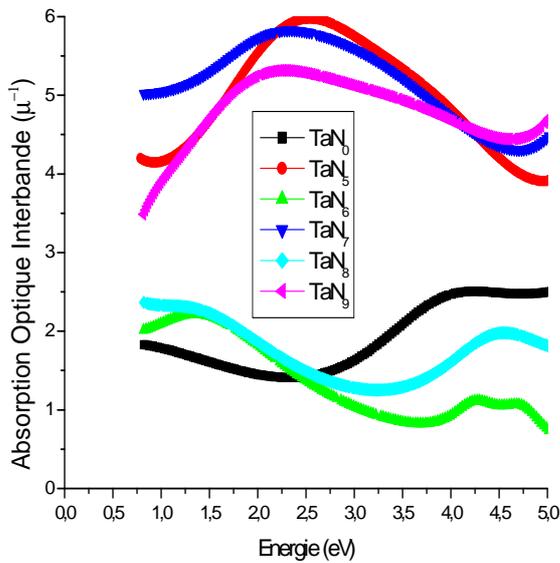
Sur la figure IV.14, nous avons représenté les courbes d'absorption optique interbande des composés susmentionnés, comparées à celle du tantale (Ta) pur dans le but de voir l'effet de l'azote sur leur évolution. Les effets observés sur la structure à 6 eV figurant dans la région délimitée par l'intervalle allant de 4.5 eV jusqu'à 6.2 eV sont illustrant. L'évolution des courbes est spectaculaire, un apport d'azote conduit, en effet, à un déplacement du pic, un changement de son amplitude et aussi un changement de sa largeur à mi-hauteur. Nous remarquons sur la courbe d'absorption optique du tantale pur (Ta) que la structure à 6 eV n'apparaît pas d'une façon aussi importante comme cela a été observé dans les composés, sa forme est aplatie, son centre se situe en-dessous de 6 eV et son amplitude est faible.



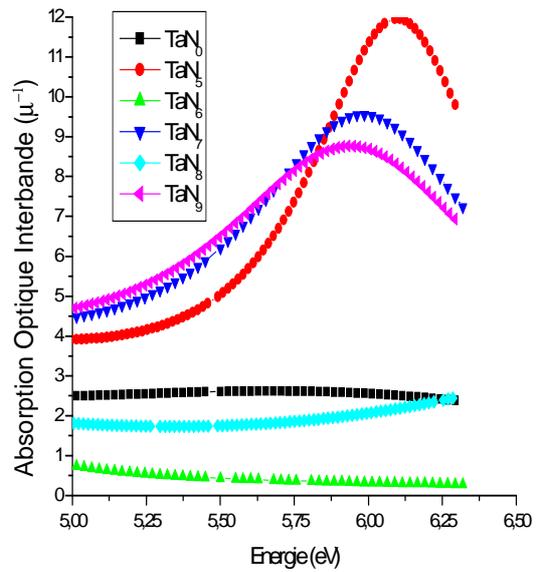
a₁) Série1, région1



b₁) Série1, région2



a₂) Série 2, région 1



b₂) Série 2, région 2

Figure IV.13 : Courbes d'absorption optique interbande des composés TaNx représentés sur deux régions.

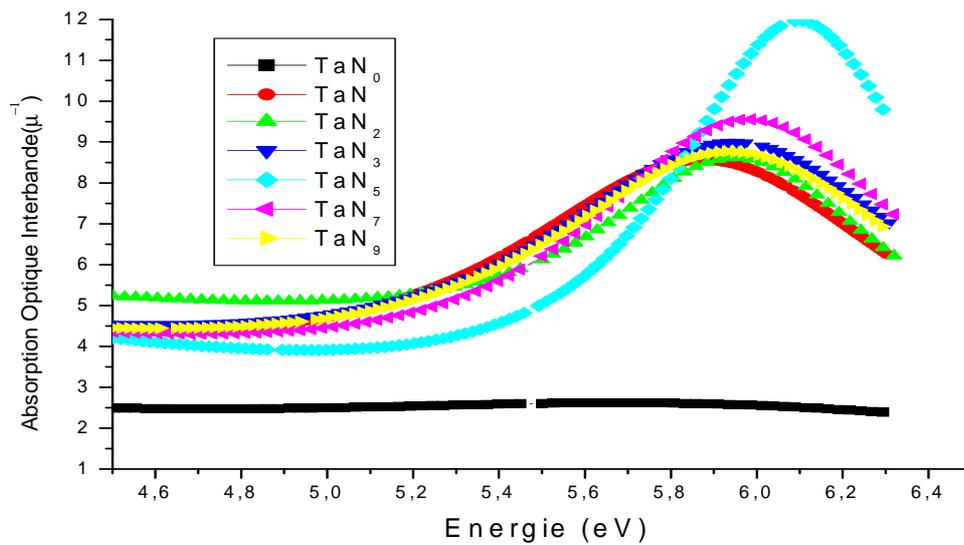


Figure IV.14 : Courbes d'absorption optique interbande des composés TaN_x représentés sur deux régions.

Dans le tableau IV.7 sont rapportées les informations liées à l'évolution du pic existant dans la région 4.5 eV et 6.2 eV ; il s'agit de sa position, de son amplitude, de sa largeur à mi-hauteur et de son intensité relative. Les trois paramètres susmentionnés décrivant l'évolution de la structure ne changent pas significativement dans les composés du tableau IV.7 quand la concentration de l'azote augmente, à l'exception du composé TaN_5 dont la position ainsi que l'intensité ont considérablement changées.

Échantillon	Concentration atomique en azote (%)	Position (eV)	Amplitude (μm^{-1})	Largeur à mi-hauteur (eV)	Intensité relative I/I_0
TaN_0	0	5.628	2.621	/	0.219
TaN	24	5.875	8.565	2.63	0.716
TaN_2	28	5.961	8.613	2.162	0.720
TaN_3	32	5.953	8.998	2.638	0.752
TaN_5	41	6.089	11.960	2.25	1
TaN_7	48	5.986	9.553	2.66	0.798
TaN_9	51	5.930	8.762	2.638	0.732

Tableau IV.7 : Caractéristiques du pic autour de 6 eV dans les composés TaN_x : sa position, son amplitude, sa largeur à mi-hauteur et son intensité relative.

Remarque :

- Le signe (/) indique l'absence du pic dans le composé ou la difficulté du calcul de la largeur à mi-hauteur ; en résumé, cette remarque concerne : le pic relevé à 4eV dans TaN₆ et le pic à 6eV dans TaN₈.

- La grandeur I_0 désigne l'intensité maximale de l'absorption optique (hauteur maximale du pic) pour un composé donné et le rapport I/I_0 désigne l'intensité d'un pic quelconque divisée par l'intensité maximale.

Pour voir l'évolution des propriétés optiques du tantale sous l'effet de l'azote, il est commode de comparer sa courbe d'absorption optique interbande avec celles des composés TaN_x ; la comparaison consiste à suivre l'évolution des trois structures appartenant au tantale pur dans les composés.

La première structure centrée aux alentours de 1 eV dans Ta pur semble avoir subi, sous l'effet de l'azote, un déplacement vers les grandes énergies ; ce déplacement est moins significatif dans les composés TaN₄, TaN₆ et TaN₈ que dans les composés TaN, TaN₂, TaN₃, TaN₅, TaN₇ et TaN₉ (voir tableau IV.6).

Le même raisonnement peut être fait sur la structure autour de 4 eV de Ta pur. Sous l'effet de l'azote, cette structure paraît stable dans les composés TaN₄, TaN₆ et TaN₈ ; par contre, elle est significativement déplacée vers les grandes énergies dans les composés TaN, TaN₂, TaN₃, TaN₅, TaN₇, TaN₈ et TaN₉. Nous remarquons que le déplacement de cette deuxième structure se fait dans le même sens que le déplacement de la première structure dans les composés TaN_x.

Quant à la structure à environ 5.628 eV dans Ta pur, elle doit être repoussée vers les grandes énergies dans les composés TaN_x, le déplacement des deux premières structures étant de l'ordre de 2 eV, elle doit par conséquent se situer au-delà de 7 eV dans les composés si on suppose que cette structure est affectée de la même manière que les deux premières sous l'effet de l'azote.

Il demeure nécessaire pour faire une interprétation correcte concernant le déplacement des structures optiques sous l'influence de l'azote de disposer des courbes de densité d'états électronique (DOS) de Ta pur et celles des composés.

IV.6- PROPRIETES DE TRANSPORT

La résistivité électrique est une grandeur physique très importante pour la caractérisation des matériaux, elle est très significative et renseigne surtout sur la nature des défauts induits dans une matrice hôte par l'intrusion d'un élément étranger. En effet, les défauts provoqués sont interprétés par une variation de la résistivité électrique ; elle résulte généralement de trois contributions :

- la première contribution ρ_{th} est due à la diffusion des électrons thermiques, elle augmente linéairement avec la température en raison des chocs entre les atomes vibrants et les électrons.
- la seconde contribution $\rho_{déf}$ est due à la diffusion des électrons par des défauts structuraux.
- la troisième contribution ρ_{imp} est due à la diffusion des électrons par les impuretés (dans notre cas il s'agit de l'introduction de l'azote dans le Tantale), ces impuretés perturbent le potentiel périodique du réseau. Au total, l'expression de la résistivité électrique s'écrit comme :

$$\rho = \rho_{th} + \rho_{déf} + \rho_{imp}$$

Les mesures de résistivité des composés TaN_x ayant été effectuées à température ambiante, le premier terme ρ_{th} est donc soustrait de l'expression totale ; l'expression de la résistivité qui correspond aux couches TaN_x est la suivante :

$$\rho = \rho_{déf} + \rho_{imp}$$

La résistivité électrique que nous calculons à partir des paramètres de Drude (temps de relaxation des électrons de conduction et fréquence de plasma), résultant de l'analyse des courbes de réflexion des composés TaN_x , est équivalente à la résistivité électrique mesurée par la méthode des quatre points en courant continu. Nous allons dans ce qui suit calculer cette grandeur à partir de la relation (II.47) du chapitre II et suivre son évolution en fonction du taux d'azote dans les composés. [18, 19,33].

Effet de la pression partielle d'azote

La Figure IV.15 représente la résistivité électrique en fonction du taux d'azote des différents composés TaN_x , calculée par voie optique. Les calculs ont été effectués en se servant des paramètres de Drude ω_{pD} et Γ_D du tableau IV.5, obtenus du fit des courbes de réflexion.

Nous avons, pour valider nos résultats de calculs, représenté sur la même figure les valeurs expérimentales de cette grandeur, obtenue par la méthode des quatre points [18, 19,33].

Une concordance spectaculaire entre les valeurs mesurées et celles que nous avons calculées est notée.

Pour chaque composé, les points sont superposés sauf pour le cas du tantale pur où un écart peu significatif est observé.

La courbe de la figure IV.15 montre à priori une augmentation de la résistivité électrique avec le taux d'azote depuis le tantale (Ta) arrivé aux composés riches en azote ; ceci est vrai pour tous les points de la courbe à l'exception du troisième. Afin de voir clairement l'accord entre les valeurs mesurées de la résistivité électrique et celles que nous avons calculées, nous avons relevé et reporté leurs valeurs numériques ainsi que l'écart entre elles dans le tableau IV.8.

Sur la figure IV.15, nous avons découpé l'intervalle des concentrations en plusieurs intervalles selon les phases susceptibles d'apparaître en fonction du taux d'azote dans les composés TaN_x .

On note quatre intervalles :

- le premier entre 0 et 25% : dans cet intervalle la seule phase existante est la phase (β - Ta) de Ta, la résistivité électrique vaut $115.7 \mu\Omega.cm$.
- le deuxième entre 25 et 37.5% : dans cet intervalle, la croissance de la phase (β - Ta_2N) est favorisée, les composés contenant cette phase sont TaN_1 , TaN_2 , TaN_3 , TaN_4 , la résistivité électrique varie dans ce cas entre 114.8 et $127.2 \mu\Omega.cm$.
- le troisième entre 37.5 et 47.5% : cet intervalle permet la croissance de la phase (δ - TaN_{1-x}), les composés renfermant cette phase sont TaN_5 et TaN_7 , la résistivité électrique se situe dans ce cas entre $127.5 \mu\Omega.cm$ et $140.1 \mu\Omega.cm$.
- le quatrième intervalle correspond aux concentrations supérieures à 47.5%, la phase observée dans ces conditions est (ϵ - TaN), les composés contenant cette phase sont TaN_8 et TaN_9 et la résistivité électrique varie dans ce cas entre 192.2 et $228.07 \mu\Omega.cm$.

L'augmentation de la Résistivité est interprétée en termes de défauts causés par l'intrusion de l'azote dans la matrice du tantale pur. La diffusion des électrons de conduction par ces défauts a conduit à une augmentation de la valeur de la résistivité électrique dans les composés TaN_x . Ces défauts constituent des pièges pour les électrons qui sont captés à leur niveau. Le désordre dans les composés TaN_x est d'autant plus (Figure IV.15) important que la concentration de l'azote est importante. Jusqu'à 47 %, la variation de la résistivité n'est pas assez grande, par contre, au de là de cette valeur, elle augmente considérablement indiquant l'ampleur du désordre.

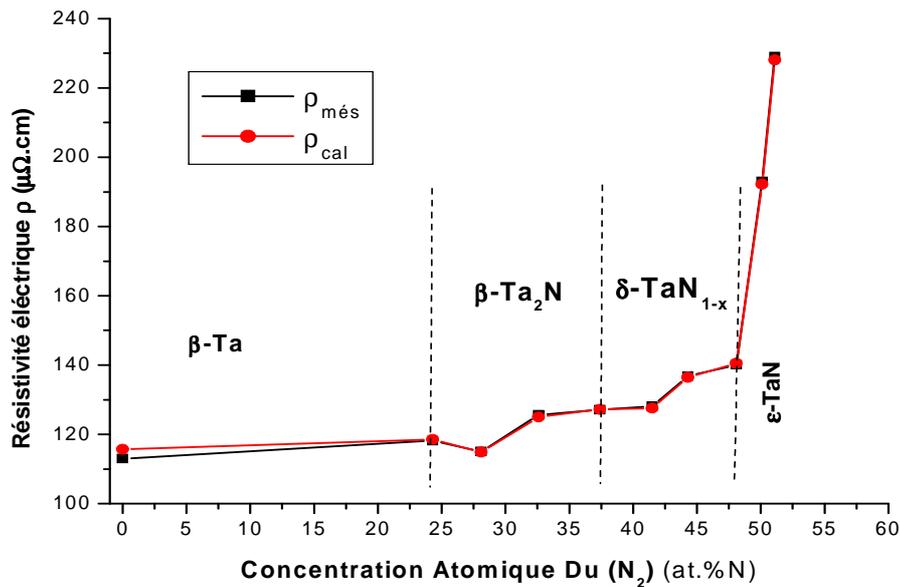


Figure IV.15 : Résistivité électrique (cal et mes) des composés TaN_x en fonction du taux d'azote.

Echantillon	Concentration	Résistivité	Résistivité	Ecart ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$) (valeur absolue)
	du N_2 (at. %N)	calculée ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	mesurée ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	
TaN_0	0	115,708	113	2.708
TaN_1	24,3	118,5444	118,2	0.5444
TaN_2	28,1	114,871	115	0.129
TaN_3	32,6	125,005	125,6	0.595
TaN_4	37,4	127,262	127,1	0.162
TaN_5	41,5	127,545	128,2	0.655
TaN_6	44,3	136,445	136,8	0.355
TaN_7	48,1	140,514	140,1	0.414
TaN_8	50,1	192,223	193	0.777
TaN_9	51,1	228,074	229	0.926

Tableau IV.8 : Comparaison des valeurs mesurées et des valeurs calculées de la résistivité électrique des composés TaN_x .

Conclusion Générale

Le but de ce travail a été orienté principalement sur la compréhension des défauts structuraux susceptibles de se produire dans le tantale lorsque ce dernier est allié à l'azote. Nous nous sommes, à cet effet, intéressés aux composés TaN_x dont la concentration atomique en azote varie entre 0.39 et 1.03 ; sur cette plage de concentrations, nous avons un composé stœchiométriques, un composé sur stœchiométriques et le reste des composés sont sous stœchiométriques. En tout, nous avons étudié neuf composés. Les composés sont des couches minces préparées par pulvérisation cathodique réactive magnétron DC, leurs épaisseurs sont de même ordre de grandeur et sont suffisamment grandes de façon à ce que leur transmission sur le domaine du visible est nulle.

La caractérisation structurale des couches à été faite principalement par diffraction des rayons x (DRX), l'analyse des spectres a montré que les couches pouvaient contenir, pour certaines concentrations, plus d'une phase ; les deux phases identifiées dans les couches minces TaN_x sont TaN et Ta_2N .

Notre contribution à l'étude de ces composés consistait à extraire des mesures Photométriques effectuées sur les couches minces TaN_x certaines grandeurs physiques à partir desquelles on peut aboutir à des informations concernant les défauts structuraux infligés au tantale pur par l'intrusion de l'azote dans sa matrice. Les mesures sur lesquelles notre étude repose sont les mesures de réflexion effectuées sur un domaine d'énergie allant de 0.82 eV jusqu'à 6.2 eV.

Nous avons utilisé le modèle de Drude-Lorentz pour l'analyse des spectres de réflexion ; nous avons simplement fité les courbes de réflexion expérimentales par une fonction à plusieurs variables. La variable principale est le nombre d'oscillateurs de Lorentz qu'on doit injecter dans cette fonction ; pour chaque oscillateur on choisit d'autres variables qui sont : le temps de relaxation des électrons de conduction, la fréquence du plasma (oscillations collectives des électrons de conduction), la position de l'oscillateur, sa force et son temps de vie. Le travail consiste à calculer à l'aide de ces paramètres une courbe de réflexion sur le domaine d'énergie de la mesure et la comparer avec la courbe mesurée ; les valeurs des paramètres sont continuellement variées jusqu'à ce que l'écart entre les deux courbes est minimisé ; à l'issue de ce calcul les valeurs des paramètres sont retenus pour servir au calcul d'autres grandeurs telles que l'absorption optique et la résistivité électrique des couches minces TaN_x .

Les paramètres de Drude-Lorentz ont permis le calcul des indices de réfraction (n) et d'extinction (k) pour tous les composés. Ces paramètres ont servi au calcul de l'absorption optique totale des composés et ont permis également de la séparer en deux contributions : intrabande et interbande. Cette séparation est utile pour suivre l'évolution des structures optiques propres aux électrons liés dans les composés TaN_x sous l'effet de l'azote. Les paramètres de Drude ont permis, quant à eux, de calculer la résistivité électrique en courant continu, grandeur généralement mesurée par la méthode des quatre points.

Les spectres d'absorption optique calculés des composés TaN_x sont dominés par deux structures dont l'évolution avec la concentration de l'azote s'est avérée importante et significative. Une première interprétation, en l'absence des courbes de densité d'états électroniques des composés TaN_x , fait croire que les deux structures qui dominent les spectres d'absorption optique des composés sont celles du tantale (Ta) pur (0.946 eV et 4.246 eV) mais ayant subi un déplacement vers les grandes énergies sous l'effet de l'azote. Ces structures sont fortement influencées par l'azote dans les composés, ceci a été observé sur la position, l'amplitude et la largeur à mi-hauteur surtout du pic observé autour de 6 eV.

La variation de la résistivité électrique en courant continu en fonction du taux d'azote dans les composés TaN_x a été étudiée. Nous avons constaté dans la quasi-majorité des composés que l'augmentation du taux d'azote conduit à une élévation de la valeur de la résistivité électrique, ces résultats sont en très bon accord avec les résultats obtenus par la méthode des quatre points et reflètent bien le degré du désordre créé au niveau de la maille de Ta par le fait de l'existence de l'azote.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) David, R, Lide. (2007-2008). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Chief: David, R, Lide.
- 2) David, Heiserman. (1991). *Exploring Chemical Elements and Their Compounds*. New York: Paperback.
- 3) Norman, Greenwood. A, Earnshaw. (2001). *Chemistry of the Elements*. New York: Paperback.
- 4) Albert, Stwertka. (1998). *A Guide to the Elements*. New York: Oxford University Press.
- 5) J. Emsley. (2000). *the Elements*. New York: Oxford University Press.
- 6) Encyclopedia Britannica (2004). *Encyclopedia Britannica Ultimate 2008*.
- 7) Neil, G Connelly., Ture, Damhus., Richard, M Hartshorn et Alan, T Hutton. (2005). *Nomenclature of Inorganic Chemistry*. IUPAC. New York: Springer-Verlag.
- 8) Vladimir, Simeon., G,J Legh. (1996). *Hrvatska nomenklatura anorganske kemije*. Zagreb :Školska knjiga.
- 9) Lj, Kovačević., I,Žugaj . (1996). *Kemijski elementi*. Media Sci: Zagreb.
- 10)JR de Laeter., Böhlke JK.P.DeBièvre.,H,Hidad.,HS,Peiser., KJR,Rosman et Taylor PDP. (2006). Atomic Weights of the Elements . *Pure & Appl. Chem*, 78(11), 2051-2066pp.
- 11) Jean, Claude Chervin et Jean, Peyronneau. (2005). *Technologie des hautes Pressions* .42023 Saint Etienne : université Sait Etienne.
- 12) Olivier, Bonnaud. Module Pédagogique d'initiation à la Microélectronique .*Tutorial on Microelectronics Technology*.
- 13) François Cardalli. (1987). *Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse*.
- 14) Yoon,D-S., Roh, JS.(2002). *Solid State Mat.Sci. Critical Rev.* 27- 143p.
- 15) LUFT, Robert. (1987). Dictionnaire des corps purs simples de la chimie. *Cultures et Techniques*. Nantes, 391 p.
- 16) Alfa, Aesar. *Research Chemicals. Metals and Materials, a Johnson Matthey Company, 1999-2000*.
- 17) Emsley, John.(2001). "*Tantalum*", *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford, England, UK: Oxford University Press, 420.
- 18) (2008). Expert: Thierry Laguionie, Tantalum « Thin but protective films », *Article published in CEA Technology(s) (89)*.
- 19) Médecins, D.,Nicole, Motsch.(Déc 2001). *Surveillance Médicale Renforcée, Bossons Futé N°38*.
- 20) D, Lide. (1990-1991). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71th ed*. CRC Press: Boston. 4-109 p.
- 21) EMSLEY, John. (1993). *Les éléments chimiques*, Paris : Polytechnica, 253 p.

- 22) D, Delaplanche., *Durut and E, Munier*. (2002). Identification du comportement mécanique de liaisons soudées hétérogènes Ta/TA6V, *J. Phys. IV France* 12.
- 23) J,R Postgate. (1978). Evolution within nitrogen-fixing systems. *Symposia of the Society for General Microbiology*, 107 (1978), 59-64, 263-292 p.
- 24) Ducrocq, Albert. (1976). *Les éléments au pouvoir*. Paris : Julliard.
- 25) L.E, Toth. (1992). Transition Metal Carbides and Nitrides. *Academic Press, New York*, 15,176-200pp.
- 26) Starck, H CINC. (2001). procédé d'obtention des poudres de nitrure de tantale. *brevet US, EP066 5302 (A2)*, 27-33.
- 27) Ben Hamida, M. (2006). *Mémoire de magister*, Université de Guelma.
- 28) Salah, Zerkout. (2003). *Thèse de doctorat d'état*. Université Mentouri –Constantine.
- 29) Julien, Bok et N.Hulin-Jung. (oct1979). *Ondes Electromagnétiques et Relativité*, Hermann Collection ,2^{eme} tirage. Paris : Hermann.
- 30) A.F, Ben Habib et A.HAdjadj. (1993). *Electromagnétisme et Relativité Restreinte .Tome1.Université d'Oron-Es-Sénia*. OPU : Ben Aknoun, Alger.
- 31) Erlangen des akademischen Grades eines.(2004).Doktors der Naturwissenschaften.(Dr. rer. nat.), Fakultät für Chemie und Biowissenschaften.Universität Karlsruhe (TH), Spectroscopic Ellipsometry of Interfacial Phase Transitions in Fluid Metallic Systems: K_xKCl_{1-x} and $Ga_{1-x}Bi_x$, Dipl.-Phys. Chem. Stanislav Dogel, aus Bryansk, Tag der mündlichen Prüfung: 10.
- 32) Jean Marc Frigerio. (septembre2004). *Cours d'Optiques des solides*. Institut des Nanosciences de Paris : Roussillon.
- 33) R.Petit. (1993). *Ondes électromagnétiques en radioélectricité et en optique*, Masson.
- 34) Hichem ibn El Ahrach. (juin2002). *DEA Physique de la matière condensée IPCMS*. Université Louis Pasteur : Strasbourg.
- 35) M, Brogly. (Fev2001). Etude des effets de structuration au sein de films minces polymères adsorbés, *Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces - CNRS UPR 9069*, Université de Haute Alsace Mulhouse, *Rev de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, (2) ,175-184.
- 36) Bona, N, Rossi, E., Venturi, C., Capaccioli, S., Lucchesi, M., & Rolla, P. (1998). Characterization of Rock Wettability through Dielectric Measurements. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 53(6), 771–783pp.
- 37) G, Rebmann. (2008).polarisation introduction aux milieux biréfringents Elément d'optique non-linéaire .*Optique Ondulatoire*. Paris : Université Denis Diderot.

- 38) Frédéric, Ott. (novembre 1998). *Thèse de Doctorat*. Orsay : Université de Paris XI Sud.
- 39) IUPA. (1997). Names and Symbols of Transfermium Elements, *Pure & Appl. Chem.*, **69**(12), 2471-2473 pp.
- 40) Hayes, Karen., Burge, Richard. (1993). *Coltan mining in the Democratic Republic of Congo: How tantalum-using industries can commit to the reconstruction of the DRC*. Fauna & Flora International.
- 41) Daulzat, Albert. *Dictionnaire étymologique de la langue française*, Larousse, Paris, 1937, 774 p.
- 42) Alexy Kuzmenko. (2006). *Guide to RefFIT*. université de Genève.
- 43) Turchanin, A. A.; Dogel, S. A.; Tomilin, I. A.; Inoue, A. "Experimental investigation of the formation enthalpies of the Zr-Cu-Al amorphous alloys", *Materials Science Forum* 1999, 312-314p.
- 44) Cohen, R. (2006). Applications of porous tantalum in total hip arthroplasty. *Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons* 14, pp 646-655.
- 45) L, Chekour, J. Krier, R. Halirni et A, Cornet. (juillet 1996). Analyse de dCp8ts PVD de tantale par diffraction X, Colloque C4, *supplkment au Journal de Physique*, 6(111).
- 46) R, Ouahes et B, Dévallez. (1981). *Chimie générale*. Alger : SNED.
- 47) Raul Arenal de la Concha. (février 2005). *Synthèse de Nanotubes de Nitrure de bore : Etude de la structure et des propriétés optiques vibrationnelles et électroniques*. Thèse de doctorat. Université d'Orsay Paris_Sud XI.
- 48) Olivier, Darrigol. (19 avril 2005). *Les Équations de Maxwell - de Mac Cullagh à Lorentz*. Berlin : Belin.
- 49) Saint-Blanquet, Claude. (2002). *Synophysique*. France : Université de Nantes.